

## DIE KRISTALLSTRUKTUR DES TRIMETHYLBLEIAZIDS, $\text{Me}_3\text{PbN}_3$

RUDOLF ALLMANN, ALICJA WASKOWSKA, RÜDIGER HOHLFELD und  
 JÖRG LORBERTH \*

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, Lahnberge, D-3550  
 Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Mai 1980)

### Summary

$\text{Me}_3\text{PbN}_3$  crystallizes as colourless needles in the space group  $P3_121$  (or  $P3_221$ ) with  $a$   $664.6 \pm 5$  pm;  $c$   $1378 \pm 1$  pm;  $V$   $527.2 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 3$ ;  $d_c$   $2.781 \text{ g cm}^{-3}$ . With 122 independent reflections (7 non-observed by  $I < \sigma(I)$ ) and anisotropic temperature factors for the lead atom the structure was refined to a conventional  $R$ -value (without hydrogen atoms)  $R = 0.042$ . Planar  $\text{Me}_3\text{Pb}$  groups are linked by linear  $\text{N}_3$  groups in a  $3_1$  (or  $3_2$ ) screw, rendering the lead atoms an almost perfect trigonal bipyramidal coordination sphere (Pb–N 258 pm; Pb–C 225 pm). The  $\text{Me}_3\text{Pb}$  units are ordered in a skew conformation; since the lead atoms are positioned 65 pm away from the screw axes the packing of the methyl groups is not influenced (Pb...Pb 474 pm).

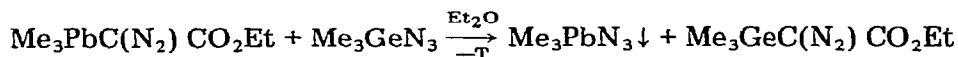
### Zusammenfassung

$\text{Me}_3\text{PbN}_3$  kristallisiert in farblosen Nadeln in der Raumgruppe  $P3_121$  (oder  $P3_221$ ) mit  $a$   $664.6 \pm 5$  pm;  $c$   $1378 \pm 1$  pm;  $V$   $527.2 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 3$ ;  $d_c$   $2.781 \text{ g cm}^{-3}$ . Mit 122 unabhängigen Reflexen (davon 7 unbeobachtet mit  $I < \sigma(I)$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren für das Bleiatom konnte der Strukturvorschlag bis auf einen konventionellen  $R$ -Wert = 0.042 verfeinert werden (ohne H-Atome).

Planare  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Gruppen werden in einer  $3_1$ -Schraube (oder  $3_2$ -Schraube) durch lineare  $\text{N}_3$ -Gruppe verknüpft, wobei die Bleiatome fast ideal trigonal-bipyramidale Koordination aufweisen (Pb–N 258 pm, Pb–C 225 pm). Die  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Einheiten sind in verdeckter Konformation angeordnet; da aber die Pb-Atome 65 pm von der Schraubenachse entfernt sind, wird die Packung der Methylgruppen dadurch nicht gestört (Pb...Pb 474 pm).

## A. Experimentelles

Trimethylbleiazid wurde nach Lorberth [1] aus verdünnter etherischer Lösung in prächtigen Nadeln erhalten:



Die aus obiger Spaltungsreaktion erhaltenen Kristalle waren ohne weitere Reinigung durch Umkristallisation bereits analysenrein.

Ein farbloser, nadelförmiger, in Richtung der *c*-Achse gestreifter Kristall von ungefähr 0.2 mm  $\phi$  wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Messmethode,  $\theta_{\text{max}}$  16°, Messbreite 1.2° in  $\omega$ ). Dabei ergab sich eine trigonale Zelle mit  $a = b = 644.6 \pm 5$  pm und  $c = 1378 \pm 1$  pm;  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 527.2 \text{ \AA}^3$ . Mit  $Z = 3$  Formeleinheiten pro Zelle ergibt sich eine Dichte von  $2.781 \text{ g cm}^{-3}$ . Trotz eines relativ kleinen Durchmessers von 0.2 mm wichen die Intensitätswerte symmetriegleicher Reflexe bis zu 50% voneinander ab, ausserdem zersetzte sich der Kristall im Laufe der Messung, so dass die Messung bei  $\theta_{\text{max}} = 16^\circ$  abgebrochen wurde. Wegen grosser Intensitätsunterschiede wurden bei der Mittelung von meist 6 symmetriegleichen Messwerten nur jeweils die 3 stärksten berücksichtigt. Die einzige Auslöschung (001 nur mit  $l = 3n$ ) führte zu den beiden enantiomorphen Raumgruppen  $P3_121$  oder  $P3_221$ , von denen die erstere zur weiteren Berechnung ausgewählt wurde, ohne damit die absolute Konfiguration festgelegt zu haben.

Die Zelldimensionen und die Fixierung der  $\text{Me}_3\text{Pb}$ - und  $\text{N}_3$ -Gruppen auf 2-zähligen Achsen weisen eine enge Verwandtschaft zum pseudo-hexagonalen  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  [2] auf mit  $a' = 677.6$  und  $c' = 437.8$  pm ( $c/3$  von  $\text{Me}_3\text{PbN}_3 = 459.3$  pm); jedoch liegt in  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  eine  $2_1$ -Achse mit  $c = 2c'$  vor, während in  $\text{Me}_3\text{PbN}_3$  eine  $3_1$ -Achse mit  $c = 3c'$  vorliegt. Da die Reflexe mit  $l = 3n$  im Mittel nicht stärker waren als die übrigen Reflexe, konnte das Bleiatom nicht direkt auf oder neben der  $3_1$ -Achse liegen. Deshalb wurde für die Pb-Lage in  $x, 0, 1/3$  ein Startwert von  $x = 0.05$  angenommen, der sich allein mit diesem einen Atom bis zu einem *R*-Wert von 18.3% verfeinern liess. Eine anschliessende Differenz-Fouriersynthese ergab dann die Lagen der C- und N-Atome. Mit anisotropen

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON  $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}_3$  (Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle)

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )		
Pb	0.1008 ± 4	0	1/3	(3.91 ± 18)		
C(1)	-0.239 ± 15	0	1/3	5.0 ± 18		
C(2)	0.416 ± 9	0.295 ± 9	0.263 ± 3	4.5 ± 12		
N(1)	0.795 ± 13	0	5/6	5.5 ± 13		
N(2)	0.614 ± 12	0	5/6	5.0 ± 14		
N(3)	0.442 ± 13	0	5/6	7.8 ± 15		
für Pb: $B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$	$\overline{\sigma}(B)$
3.81	4.19	3.72	$\frac{1}{2}B_{22}$	$\frac{1}{2}B_{23}$	0.16	0.18 Å <sup>2</sup>

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE (in pm) UND BINDUNGSWINKEL (in °) IN  $\text{Me}_3\text{PbN}_3$  (Die Standardabweichungen sind jeweils auf die letzte Stelle bezogen)

	Pb—C(1)	226 ± 10	2x	C(1)—Pb—C(2)	119.7 ± 19
2x	Pb—C(2)	225 ± 5		C(2)—Pb—C(2')	120.6 ± 19
2x	Pb—N(1)	258 ± 5		N(1)—Pb—N(1')	179.5 ± 22
				N(1)—Pb—C(1)	90.3 ± 16
	N(1)—N(2)	120 ± 7		N(1)—Pb—C(2)	87.7 ± 14
	(N2)—N(3)	114 ± 8		N(1)—Pb—C(2')	92.1 ± 17
				Pb—N(1)—Pb	133.1 ± 35
	N(1) ... C(1)	344 ± 9		Pb—N(1)—N(2)	113.5 ± 18
	N(1) ... C(2)	336 ± 8			
	N(1) ... C(2')	349 ± 6			
	N(2) ... C(2')	335 ± 5			

Temperaturfaktoren für Pb und isotropen für C und N liess sich dieser Strukturvorschlag bis zu einem konventionellen  $R$ -Wert von  $R = 4.8\%$  verfeinern (individuelle Gewichte für die Reflexe, Atomformfaktoren der "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV. Verfeinerungsprogramme des X-Ray-Systems 1970). Die endgültigen Atom-Parameter sind in Tab. 1, die sich daraus ergebenden Atomabstände und Bindungswinkel in Tab. 2 aufgeführt.

## B. Strukturbeschreibung

In  $c$ -Richtung erstrecken sich längs der  $3_1$ -Achsen Ketten mit den Einheiten  $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}\cdots\text{N}_3\cdots(\text{CH}_3)_3\text{Pb}\cdots\text{N}_3\cdots$ , in denen das Blei-Koordinationspolyeder fast eine ideale trigonale Bipyramide ergibt (mit Pb—C = 225 pm (3x) und Pb—N = 258 pm (2x)).

Aus Symmetriegründen ist die  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Gruppe exakt eben und die  $\text{N}_3$ -Gruppe exakt gestreckt. Die C—Pb—C-Winkel weichen nur innerhalb der Fehlergrenzen von  $120^\circ$  ab, ebenso der Winkel N—Pb—N von  $180^\circ$ . Die N—Pb—C-Winkel liegen zwischen  $88$  und  $92^\circ$ , die  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Gruppe ist um  $25^\circ$  gegen die  $x,y$ -Ebene geneigt. Wegen der grossen Standardabweichungen für die leichten Atome unterscheiden sich die (N(1)—N(2))- und (N(2)—N(3))-Abstände mit  $120 \pm 7$  bzw.  $114 \pm 8$  ppm nicht signifikant voneinander.

In Tab. 3 sind die Strukturen der homologen Azide  $\text{Me}_3\text{PbN}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$  [2] miteinander verglichen: im Gegensatz zur Zinnverbindung sind in  $\text{Me}_3\text{PbN}_3$  die Trimethylblei-Gruppen in verdeckter Form angeordnet; die kürzeste Abstand zwischen übereinanderliegenden  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Gruppen beträgt C(1)···C(2') = 377 pm, alle anderen C···C-Abstände sind grösser als 380 pm.

TABELLE 3

VERGLEICH DER STRUKTUREN  $\text{Me}_3\text{XN}_3$  MIT X = Pb BZW. Sn. (Abstände in pm; alle Fehler bezogen auf die letzte Stelle)

X	$\overline{\text{X}-\text{C}}$	X—N(1)	N(1)—N(2)	N(2)—N(3)	$\overline{\text{N(1)-C}}$	N(1)—X—N(1')	X—N(1)—X'
Pb	225 ± 7	258 ± 5	120 ± 7	114 ± 7	343 ± 7	179.5 ± 22°	133.1 ± 35°
Sn	213.7 ± 7	238.6 ± 3	121.8 ± 9	114.5 ± 10	320 ± 1	178.0 ± 3°	133.1 ± 3°

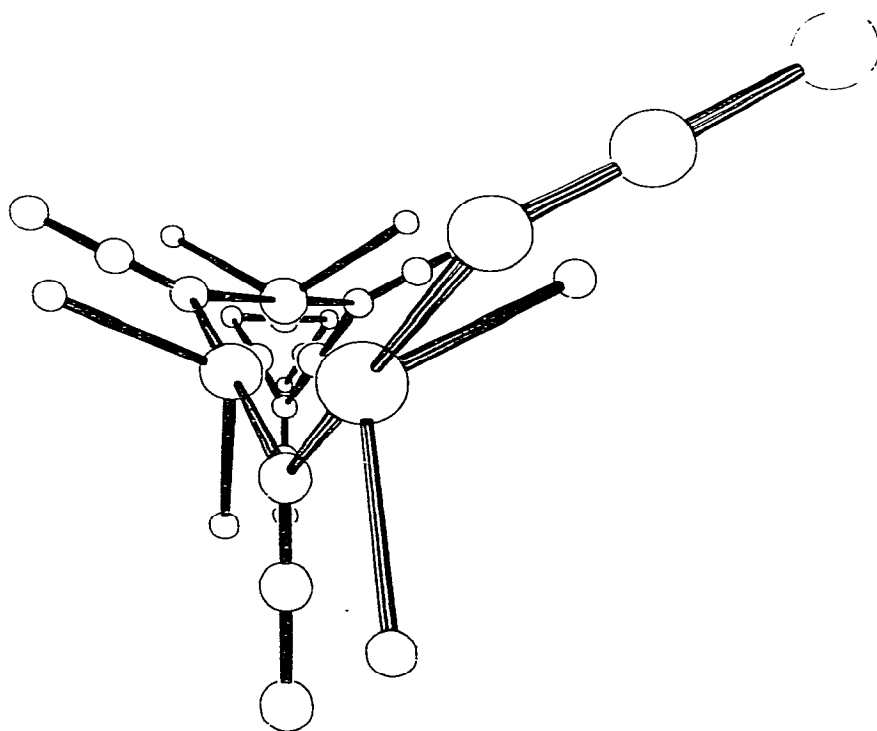
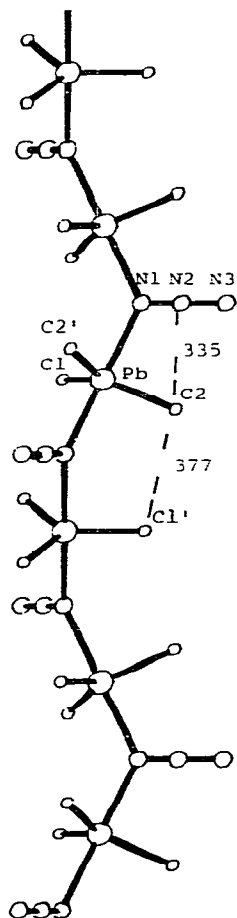


Fig. 1.  $1\frac{1}{2}$  Windungen einer Schraube von  $(\text{Me}_3\text{PbN}_3)_\infty$ .

Fig. 2. Blick in Richtung der Schraubenachse von  $(\text{Me}_3\text{PbN}_3)_\infty$ . Grosse Kugeln: Pb; mittlere: N; kleine: C. Die in das Schraubeninnere weisenden C(1)-Methylgruppen sind der Uebersichtlichkeit halber wegge-  
lassen.

## Literatur

- 1 J. Lorberth, unveröffentlicht.
- 2 R. Allmann, A. Waskowska, R. HohlfeId and J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 1980, im Druck.