

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XIX *. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON TRIMETHYLBLEIDIAZOESSIGESTER, $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$

MATTHIAS BIRKHAHN, EBERHARD GLOZBACH, WERNER MASSA und JÖRG
 LORBERTH *

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

(Eingegangen den 12. November 1979)

Summary

$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ was obtained as yellow crystals melting at 58°C from the reaction of $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ with $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$; the compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$; d_c 2.155 g cm^{-3} ; a $752.1(4)$; b $755.0(5)$; c $1020.4(5)$ pm; α $97.30(5)$; β $100.80(4)$; γ $92.52(4)^\circ$. 1106 unique non-zero reflections ($I > \sigma(I)$) were obtained at 223 K; refining the structure with anisotropic temperature factors for the lead atoms led to a conventional R -value of 0.058.

In $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ the diazoacetic ester group is fixed in the Z -(1)-conformation with almost linear CNN grouping. A relatively long N—N distance of 117 pm corresponds to a normal C—N distance of 133 pm. The lead atoms of a molecule and the O(1) oxygen atom of a neighbouring molecule are linked by intermolecular bonding: earlier models of five-coordinated lead atoms with trigonal-bipyramidal arrangement of ligands are herewith confirmed.

Zusammenfassung

$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ wurde aus der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ in Form hellgelber Kristalle vom Fp. 58°C erhalten; die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$; d_c 2.155 g cm^{-3} ; a $752.1(4)$; b $755.0(5)$; c $1020.4(5)$ pm; α $97.30(5)$; β $100.80(4)$; γ $92.52(4)^\circ$. Bei 223 K wurden 1106 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ gemessen; eine Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Bleiatome führte zu einem konventionellen R -Wert von 0.058.

* Teil XVIII. siehe Ref. 8.

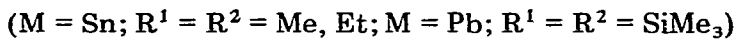
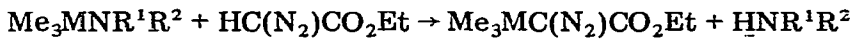
In $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ liegt die Diazoessigestergruppe in der *Z*-(1)-Konformation mit nahezu linearer CNN-Anordnung vor. Einem relativ langen N—N-Abstand von 117 pm steht ein fast normaler C—N-Abstand von 133 pm gegenüber. Zwischen dem Bleiatom eines Moleküls und dem O(1)-Sauerstoffatom eines Nachbarmoleküls findet intermolekulare Verknüpfung statt: frühere Vorstellungen von fünffach koordinierten Bleiatomen mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden werden hiermit bestätigt.

Einführung

Der erste Vertreter metallorganischer Diazoalkane, Quecksilberbis-diazoessigester $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$, wurde 1895 von Buchner aus HgO und $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ erhalten und in Form rhombischer Kristalle isoliert und charakterisiert [1].

Erst in diesem Jahr, fast 100 Jahre später, gelang die erste Röntgenstrukturaufklärung eines Uebergangsmetall-diazoessigesterkomplexes, $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [2]: Charakteristika dieser Struktur sind (a) die Planarität der Diazoessigestergruppierung, (b) die Festlegung der Carbonyl- und Diazogruppen in der *Z*-Isomerenform (c) die (nahezu) lineare C(1)—N(1)—N(2) Anordnung mit 177° und (d) eine Verlängerung des N(1)—N(2) bzw. Verkürzung des C(1)—N(1) Bindungsabstandes im Vergleich zum CH_2N_2 .

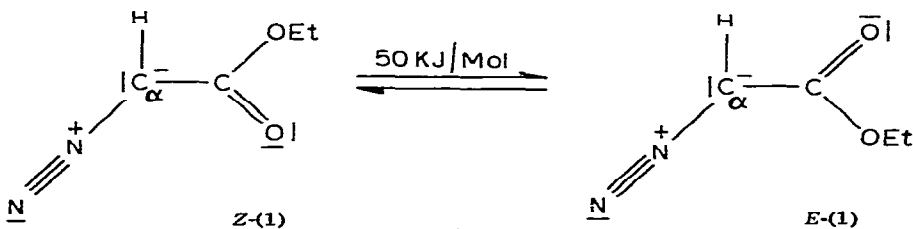
In früheren Arbeiten berichteten wir über Synthesen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [3] und $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [4], denen wir aufgrund der aus diesen Methoden erhaltenen Argumente jeweils eine Fünffachkoordination am Metallatom zusprachen:



Die Keto-Carbonylsauerstoffatome sollten dabei in intermolekularer Verknüpfung die fünfte Koordinationsstelle einnehmen.

Gestützt wurde unsere Argumentation an der Zinnverbindung durch ^{119}Sn -Mössbaueruntersuchungen: die Isomerieverschiebung $\Delta(I_s)$ 1.26 mm und die Quadrupolaufspaltung $\Delta(E^Q)$ 2.36 mm lagen eindeutig im Bereich fünffachkoordinierter Zinn(IV)-Verbindungen [5]. Zu diesem Bild passen auch die ^{207}Pb - und ^{119}Sn -NMR-Spektren: $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$: 114.0 ppm; $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$:

Z,*E*-Isomerie



87.0 ppm; [gegen ext. Me_4Pb] und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$: 37.8 ppm; $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$: 23.6 ppm [gegen ext. Me_4Sn].

Durch intermolekulare $\text{O} \rightarrow \text{Metall}$ -Koordination werden die Metallatome stärker abgeschirmt, ihre Resonanzsignale erscheinen gegenüber den Bis-(organylmetall)diazomethanen bei höherem Feld.

Nach ^{15}N -NMR-Messungen liegt Diazoessigester im Temperaturbereich von 20 bis -50°C in zwei Konformationsisomeren, Z -(1) und E -(1), etwa in gleichem Verhältnis, vor. Die freie Aktivierungsenthalpie für Z - E -Isomerisierung ist relativ niedrig [6]; gefundene Werte sind ca. 36–48 kJ/mol (Berechnete Werte: ca. 56 kJ/mol) verglichen mit Werten für Diazoketone, die bei höheren Energien um ca. 60–72 kJ/mol gefunden werden [7].

Durch eine Röntgenstrukturbestimmung am Trimethylbleidiazooessigester sollte dieses Konformationsproblem, die Frage der Koordination am Bleiatom und die Bindungsverhältnisse in der Diazogruppe geklärt bzw. abgesichert werden.

Strukturbestimmung

Ein hellgelber Kristall von $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ in Form eines rautenförmigen Blättchens von ca. 0.004 mm^3 Volumen wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz (Enraf-Nonius, CAD4) bei -50°C vermessen. Aus 24 Reflexen wurde folgende triklin Elementarzelle ermittelt: a 752.1(4) pm, b 755.0(5) pm, c 1020.4(5) pm; α $97,30(5)^\circ$, β $100,80(4)^\circ$, γ $92,52(4)^\circ$; $Z = 2$; d_c 2.155 g cm^{-3} .

Unter Verwendung monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung wurden insgesamt 1701 Reflexe im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus vermessen. Nach Eliminierung von 441 nicht beobachteten Reflexen ($I < \sigma$) und Mittelung in der $0kl$ -Zone blieben 1112 unabhängige Reflexe, von denen im späteren Verlauf 6 starke wegen offensichtlicher Intensitätsschädigung unterdrückt wurden.

Eine nach der üblichen LP-Korrektur mit diesen Daten gerechnete dreidimensionale Patterson-Synthese erlaubte die Festlegung der Raumgruppe $P\bar{1}$ und lieferte die Lage des Pb-Atoms. Die anschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte bereits das komplette Restmolekül. Eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotroper Behandlung der Temperaturfaktoren für das Pb-Atom führte auf einen konventionellen R -Wert von 0.061, der sich durch Einführung einer Gewichtung nach $1/[\sigma^2 + 0.01 F^2]$ (σ = Standardabweichung von F_o aus der Zählstatistik) auf 0.058 erniedrigte*.

Da wegen Zersetzung des Kristalls nach der Messung keine Absorptionskorrektur angebracht werden konnte, erschien die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Leichtatome trotz einer Verbesserung des R -Werts auf 0.057 (ohne Gewichtung) nicht sinnvoll. Die Wasserstofflagen konnten nicht lokalisiert werden.

Die Berechnungen wurden an der TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg unter Benutzung der Programmsysteme SHELX und ORTEP

* F_o/F_c -Listen werden von den Autoren auf Verlangen zugesandt.

TABELLE 1a

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ^a FÜR Pb; STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atom	x	y	z
Pb	0.3419(1)	0.2618(2)	0.2003(1)
	U_{11}	U_{22}	U_{33}
	0.0224(5)	0.0625(7)	0.0292(5)
	U_{23}	U_{13}	U_{12}
	0.0140(4)	0.0118(3)	0.0082(4)

TABELLE 1b

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ^a FÜR Me₃PbC(N₂)CO₂Et AUSSER Pb; STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atome	x	y	z	U
O(1)	-0.2460(25)	0.2535(24)	0.2539(18)	0.0497(46)
O(2)	0.0299(24)	0.2494(23)	0.3935(17)	0.0425(43)
N(1)	-0.0569(35)	0.2655(32)	0.0532(25)	0.0579(63)
N(2)	-0.1273(47)	0.2780(43)	-0.0574(34)	0.0891(93)
C(1)	0.0364(29)	0.2625(28)	0.1773(21)	0.0264(48)
C(2)	-0.0761(32)	0.2567(30)	0.2763(23)	0.0329(54)
C(3)	-0.0786(38)	0.2561(37)	0.5062(28)	0.0487(67)
C(4)	0.0655(44)	0.2606(42)	0.6362(32)	0.0623(81)
C(5)	0.4044(39)	0.0445(37)	0.3231(28)	0.0502(68)
C(6)	0.4294(42)	0.5344(39)	0.3056(30)	0.0563(74)
C(7)	0.3679(43)	0.2224(41)	-0.0164(31)	0.0594(78)

^a Die Temperaturfaktoren sind definiert nach $\exp[-2\pi^2(U_n h^2 a^{*2} \dots + 2U_{12} h l a^* b^*)]$ bzw. isotrop $\exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

TABELLE 2

BINDUNGSWINKEL IM MOLEKÜL Me₃PbC(N₂)CO₂Et; STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

C(5)—Pb—C(1)	102.0(0.9)	C(3)—O(2)—C(2)	111.3(1.8)
C(6)—Pb—C(1)	101.5(1.0)	C(1)—N(1)—N(2)	174.3(3.1)
C(6)—Pb—C(5)	115.2(1.0)	C(2)—C(1)—N(1)	113.6(2.1)
C(7)—Pb—C(1)	100.3(1.0)	O(2)—C(2)—O(1)	126.0(2.1)
C(7)—Pb—C(5)	119.6(1.1)	C(1)—C(2)—O(1)	125.9(2.1)
C(7)—Pb—C(6)	114.1(1.1)	C(1)—C(2)—O(2)	108.1(2.0)
N(1)—C(1)—Pb	116.3(1.7)	C(4)—C(3)—O(2)	104.7(2.1)
C(2)—C(1)—Pb	120.1(1.6)		

TABELLE 3

ABWEICHUNGEN VON DER FÜR DIE PbC(N₂)COOC₂-GRUPPIERUNG BERECHNETEN BESTEN EBENE (in pm)

Pb	1.0	C(1)	-1.0	C(5)	-157.0
O(1)	-4.7	C(2)	-3.0	C(6)	205.3
O(2)	-6.4	C(3)	1.1	C(7)	-32.3
N(1)	-1.1	C(4)	6.9		
N(2)	6.4				

durchgeführt. Es wurden Atomformfaktoren für Neutralatome verwandt und die anomale Dispersion berücksichtigt. In Tab. 1 sind die erhaltenen Atomparameter und Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Diskussion der Struktur

Die Struktur von $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ zeigt, dass im festen Zustand, wie in dem kürzlich aufgeklärten Pd-Komplex $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, die *Z*-(1)-Konformation ausgebildet ist (Fig. 1). Wie dort ist auch in der Bleiverbindung bei nahezu linearer $\text{C}(1)\text{—N}(1)\text{—N}(2)$ -Anordnung (Bindungswinkel an $\text{N}(1)$: $174(3)^\circ$) ein mit 117 pm relativ langer N—N -Abstand zu beobachten, der $\text{C}(1)\text{—N}(1)$ -Abstand ist jedoch mit 133 pm fast "normal".

Auffällig ist zudem die Planarität des grössten Teils des Moleküls: Einschliesslich der Ethylgruppe und des Pb-Atoms liegen alle Atome ausser den Methylgruppen ($\text{C}(5)\text{—C}(7)$) recht gut in einer Ebene (Tab. 3). Wie in der Stereozeichnung (Fig. 2) zu sehen ist, sind die einzelnen Moleküle in parallelen Schichten übereinander gepackt.

Innerhalb dieser Schichten finden wir intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Blei- und dem $\text{O}(1)$ -Atom der Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküls, die einen Abstand von 305 pm voneinander haben. Dieser relativ niedrige Wert wie auch die Aufweitung der Winkel zwischen $\text{C}(5)\text{—C}(7)$ am Bleiatom und entsprechender Erniedrigung der Winkel $\text{C}(1)\text{—Pb—C}(5\text{—}7)$ (Tab. 2) gegenüber einem idealen Tetraederwinkel zeigen, dass auch in der vorliegenden Verbindung von einer trigonal-bipyramidalen Koordination am Pb-Atom gesprochen werden kann, wie sie aufgrund der spektroskopischen Befunde postuliert worden war.

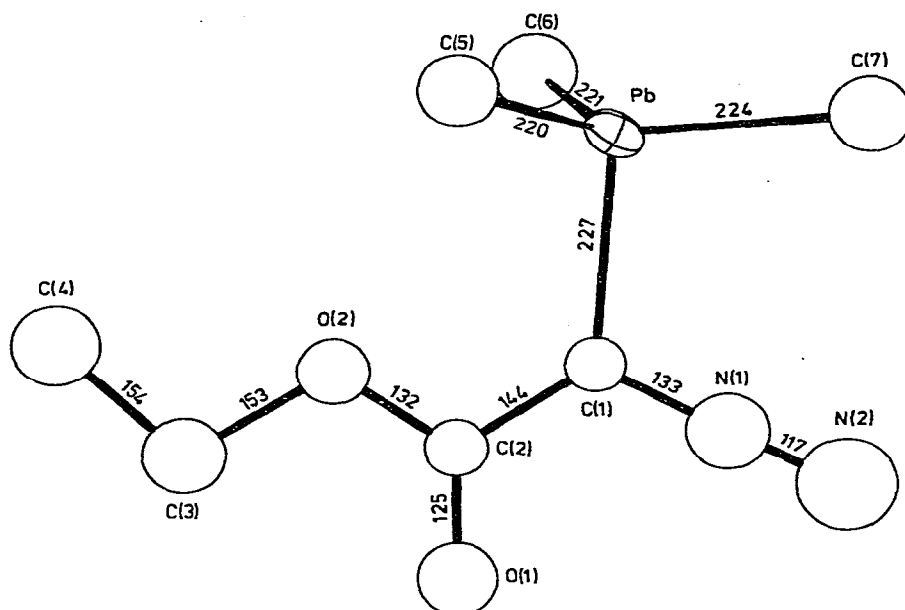


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ -Moleküls (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Bindungsabständen (in pm). Standardabweichungen 2–4 pm.

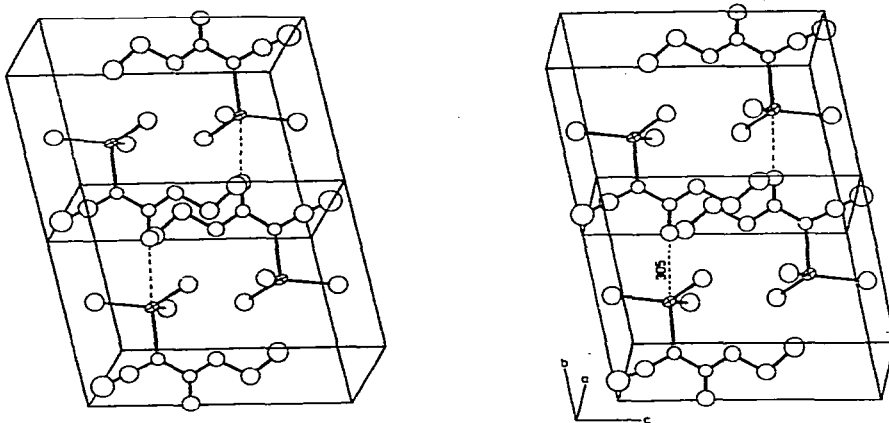


Fig. 2. Stereoprojektion der verdoppelten Elementarzelle von $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$; gestrichelte Linie (305 pm) Abstand zwischen Bleiatom und Carbonylsauerstoffatom einer Nachbarmolekel.

Dank

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V., danken wir für grosszügige Forschungsbeihilfen.

Literatur

- 1 E. Buchner, Ber., 28 (1895) 215, 218.
- 2 S.-I. Murahashi, Y. Kitani, T. Hosokawa, K. Miki und N. Kasai, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979) 450.
- 3 J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 27 (1971) 303.
- 4 J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 251.
- 5 A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 149 (1978) 297.
- 6 R.L. Lichter, P.R. Srinivasan, A.B. Smith, R.K. Dieter, C.T. Denny und J.M. Schulman, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 366.
- 7 F. Kaplan und G.K. Meloy, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 950.
- 8 E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 163.