

JOM 23574

Polysulfonylamine

XLIII. * Trimethylgermanium(IV)- und Trimethylblei(IV)-dimesylamid: Synthese und Festkörperstrukturen

Armand Blaschette, Thomas Hamann, Axel Michalides und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Januar 1993)

Abstract

The new compounds $\text{Me}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**3**) and $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**) were prepared from the corresponding chlorides Me_3ECl and $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in MeCN solution. The crystallographic data at -95°C are for **3**: triclinic, space group $P\bar{1}$, a 771.7(2), b 1204.1(4), c 1388.4(5) pm, α 66.75(3), β 84.12(3), γ 74.15(2)°, V 1.1401 nm³, Z = 4; for **4**: monoclinic, space group $P2_1/c$, a 751.1(3), b 1065.5(4), c 1493.9(5) pm, β 100.99(3)°, V 1.1738 nm³, Z = 4. The crystal structure of **3** consists of two crystallographically independent, monomeric molecules with tetrahedral Ge atoms and trigonal-planar N atoms (average angle values: C–Ge–C 112.7, C–Ge–N 106.0, Ge–N–S 121.1, S–N–S 117.3°). The most striking features of the molecular structure are the extremely long Ge–N bond distances of 198.2(2) and 198.5(2) pm, which are equal to the uncorrected sum of the covalent single bond radii. In the crystal structure of **4**, $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ units are linked by an intermolecular Pb–O interaction (265.3(6) pm) to form infinite parallel chains. The Pb atom has a distorted trigonal-bipyramidal arrangement (N–Pb–O 169.3; average values: C–Pb–C 119.2, C–Pb–N 95.5, C–Pb–O 84.8°), in which the N atom is trigonal-planar (S–N–S 119.2, mean Pb–N–S 119.8°). The Pb–N distance is 248.4(6) pm, *i.e.* 30 pm longer than the sum of the covalent radii, suggesting a mainly ionic bond character. In both structures secondary intramolecular 1,4-interactions with Ge \cdots O distances of 295.8 and Pb \cdots O of 328 pm, respectively, are observed.

Zusammenfassung

Die neuen Verbindungen $\text{Me}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**3**) und $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**) wurden aus den entsprechenden Chloriden Me_3ECl und $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in MeCN-Lösung erhalten. Die bei -95°C ermittelten kristallographischen Daten sind für **3**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 771.7(2), b 1204.1 (4), c 1388.4(5) pm, α 66.75(3), β 84.12(3), γ 74.15(2)°, V 1.1401 nm³, Z = 4; für **4**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 751.1(3), b 1065.5(4), c 1493.9(5) pm, β 100.99(3)°, V 1.1738 nm³, Z = 4. **3** bildet einen Molekülkristall mit zwei kristallographisch unabhängigen, monomeren Molekülen. Das Ge-Atom ist tetraedrisch, das N-Atom trigonal-planar koordiniert (Winkelmittelwerte: C–Ge–C 112.7, C–Ge–N 106.0, Ge–N–S 121.1, S–N–S 117.3°). Hervorstechendes Strukturmerkmal sind die extrem langen Ge–N-Bindungsabstände von 198.2(2) bzw. 198.5(2) pm, die der unkorrigierten Summe der Einfachbindungsradien entsprechen. In der Kristallstruktur von **4** sind $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ -Einheiten über eine intermolekulare Pb–O-Wechselwirkung (265.3(6) pm) zu unendlichen, parallel angeordneten Ketten verknüpft. Das Pb-Atom besitzt eine verzerrte trigonal-bipyramidale Umgebung (N–Pb–O 169.3; Mittelwerte: C–Pb–C 119.2, C–Pb–N 95.5, C–Pb–O 84.8°), das N-Atom ist trigonal-planar gebunden (S–N–S 119.2, Mittelwert Pb–N–S 119.8°). Der Pb–N-Abstand ist mit 248.4(6) pm um 30 pm größer als die Summe der Kovalenzradien, entsprechend einer Bindung mit überwiegend ionischem Charakter. In beiden Strukturen wird ein intramolekularer 1,4-Sekundärkontakt mit Ge \cdots O 295.8 bzw. Pb \cdots O 328 pm beobachtet.

Correspondence to: Prof. Dr. A. Blaschette or Prof. Dr. P.G. Jones.

* XLII. Mitteilung siehe Lit. 1.

1. Einleitung

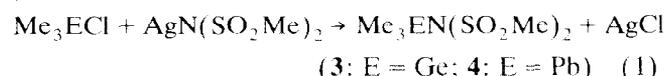
In früheren Mitteilungen berichteten wir über die Synthese und die Festkörperstrukturen der Trimethylelement(IV)-dimesylamide $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**1**) [2–4] und $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**2**) [5,6]. **1** bildet einen Molekülkristall, in welchem die monomere N-Silyl-Form der Moleküls vorliegt; charakteristisch sind das sp^3 -tetrakoordinierte Siliciumatom, das trigonal-planar koordinierte Stickstoffatom und die extrem lange Si–N-Bindung mit Abständen von 185.0(2) bzw. 185.3(2) pm für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle [3]. Lösungen von **1** in chlorierten Kohlenwasserstoffen lieferten hingegen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Evidenz für ein N,O-Silylotropie-Gleichgewicht [4]. Der Kristall von **2** besteht aus kettenpolymeren Molekülen, in welchen trigonal-planare Me_3Sn -Gruppen über (α -O, ω -O)-verbrückende Dimesylamid-Liganden miteinander verknüpft sind; die Sn–O-Abstände betragen 227.5(24) und 230.1(39) pm [6]. Auf diese Weise erreicht das Zinnatom die für Organozinnverbindungen des Typs R_3SnX charakteristische trigonal-bipyramidale Pentakoordination.

Wir haben jetzt die zu **1** und **2** elementhomologen Verbindungen $\text{Me}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**3**) [7] und $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**) [8] dargestellt und ihre Festkörperstrukturen ermittelt. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

$\text{Me}_3\text{CN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$, das Anfangsglied der homologen Reihe, bleibt vorerst unbekannt. Unabhängig vom Syntheseverfahren — Metathese von tertButylchlorid(bromid) mit $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ bzw. **1** oder zweifache Mesylierung von tertButylamin mit MeSO_2Cl /Base, jeweils unter breiter Abwandlung der Reaktionsbedingungen — entzog es sich der Isolierung stets über einen Eliminierungsprozeß unter Bildung von Isobuten und Dimesylamin $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$.

2. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

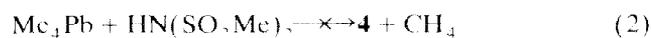
Die neuen Verbindungen **3** und **4** werden am besten aus den entsprechenden Trimethylelementchloriden durch Silbersalz-Metathese in Acetonitril-Lösung gewonnen:



Von anderer Seite wurde die mit **3** verwandte Substanz $\text{Et}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_2$ auf einem ähnlichen Weg erhalten [9]. Analoga zu **4** sind unseres Wissens noch nicht beschrieben; lediglich Triorganobleisulfonamide des Typs $\text{R}^1_3\text{PbN}(\text{R}^2)\text{SO}_2\text{R}^3$ mit $\text{R}^2 = \text{Alkyl/ Aryl}$ [10,11] bzw. Cl [12] sind seit längerem bekannt.

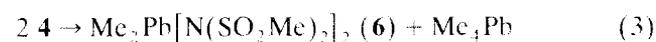
Versuche, **4** durch Acidolyse von Tetramethylblei mit der NH-Säure Dimesylamin in Anlehnung an die

entsprechende Reaktion von Me_4Pb mit HCl [13] zu erzeugen, blieben ohne Ergebnis. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen zum Rückfluß in Acetonitril war kein Umsatz zu verzeichnen:



3 und **4** sind farblose, bei 100–102 bzw. bei 126°C schmelzende Festkörper. **3** ist wie **1** extrem hydrolyseempfindlich und kann nur unter trockenem Inertgas bzw. in völlig wasserfreien aprotischen Solventien ohne Zersetzungerscheinungen gehandhabt werden. **4** hingegen ist völlig inert gegenüber Feuchtigkeit. Dementsprechend kann die Silbersalz-Metathese (1) mit $\text{E} = \text{Pb}$ auch in wäßriger Lösung erfolgen. Ferner entsteht **4** bei der Neutralisation von Trimethylbleihydroxid mit Dimesylamin in wäßrigem Medium. In beiden Fällen erhält man nach Abziehen des Wassers zunächst Hydrate variabler Zusammensetzung, die im Feinvakuum bei 50–60°C zu **4** dehydratisiert werden. In dieser Hinsicht ähnelt **4** seinem leichteren Nachbarhomologen **2** [6].

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden bei **3** durch Umkristallisation aus Trichlormethan/Petrolether (1/1), bei **4** aus einer Lösung in Aceton durch Eindiffusion von Petrolether über die Gasphase bei Raumtemperatur erhalten. Bei einem Versuch, Einkristalle von **4** durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril zu erzeugen, erwies sich ein für die Strukturanalyse ausgewählter Kristall als Blei(II)-bis(dimesylamid) $\text{Pb}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_2$ (**5**) [14]. Ein plausibler Bildungsweg für dieses Sekundärprodukt wird durch die nachstehende Reaktionsfolge beschrieben, die sich an das bekannte Redistributions- und Zersetzungsverhalten anderer Alkylblei(IV)-Verbindungen des Typs $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ (X = anionischer Rest) [15] anlehnt:



Allerdings scheint die Neigung von **4** zur Redistribution nach (3) unter den genannten Bedingungen nicht groß zu sein. Das ^1H -NMR-Spektrum der Rekrystallisate (Solvens: CD_2Cl_2) zeigte keine signifikante Abweichung von den für **4** zu erwartenden Integralverhältnissen; ferner war das charakteristische ^1H -Signal der N-Methylgruppe von **7** [16] weder im Spektrum der Kristalle noch in dem der Mutterlauge zu erkennen. Demnach dürften die Zersetzungsprodukte **5** und **7** nur in geringen Mengen (< 3%) entstanden sein.

3. Festkörperstruktur von $\text{Me}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**3**)

Die Kristalldaten finden sich in Tabelle 1, die Atomkoordinaten in Tabelle 2. Die Verbindung bildet

TABELLE 1. Zusammenfassung der röntgenographischen Daten

Verbindung	3	4
Formel	C ₅ H ₁₅ GeNO ₄ S ₂	C ₅ H ₁₅ PbNO ₄ S ₂
M _r	289.9	424.5
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.8 × 0.7 × 0.7	0.3 × 0.3 × 0.25
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten:		
a (pm)	771.7(2)	751.1(3)
b (pm)	1204.1(4)	1065.5(4)
c (pm)	1388.4(5)	1493.9(5)
α (°)	66.75(3)	90
β (°)	84.12(3)	100.99(3)
γ (°)	74.15(2)	90
V (nm ³)	1.1401	1.1738
Z	4	4
D _x (Mg m ⁻³)	1.689	2.402
F(000)	582	792
μ (mm ⁻¹)	2.99	14.81
2 θ_{\max} (°)	55	50
Durchlässigkeiten	0.54–0.80	0.55–0.76
Zahl der Reflexe:		
gemessen	6115	4563
unabhängig	5250	2061
R _{int}	0.013	0.040
beob. (> 4 σ (F))	4847	1624
R	0.025	0.028
wR	0.033	0.034
g	0.0002	0.0005
Zahl der Parameter	265	119
S	1.7	0.9
Max. Δ/σ	0.002	0.001
Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	0.56	1.25

einen Molekülkristall mit zwei kristallographisch unabhängigen Me₃Ge–N(SO₂Me)₂-Molekülen A und B, die sich in ihren Bindungsabständen und -winkeln nicht auffallend unterscheiden (Abb. 1 und Tabelle 3). Die Molekülstruktur ähnelt sehr stark der des Silicium-Homologen **1** [3], die beiden Verbindungen sind aber nicht isostrukturell.

Der Bindungsabstand Germanium–Stickstoff entspricht mit einem Mittelwert von 198.4 pm fast genau der nicht korrigierten Summe der Kovalenzradien von Ge (122 pm) und N (75 pm). Verglichen mit den Werten im Bereich 180–190 pm, wie sie bisher für Ge–N-Bindungen an tetrakoordinierten Germaniumatomen gefunden wurden [17–21], handelt es sich also hier — wie bei der Si–N-Bindung in **1** — um eine extrem lange Bindung. Die Germaniumatome weisen eine leicht verzerrte tetraedrische Bindungsgeometrie mit normalen Ge(sp³)–C(sp³)-Abständen auf. Entsprechend der zu erwartenden isovalenten Rehybridisierung sind die C–Ge–C-Winkel etwas größer und die C–Ge–N-Winkel etwas kleiner als 109.5°; der Mittelwert der Valenzwinkel beträgt 109.4° an beiden Germaniumatomen.

TABELLE 2. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²) für Verbindung 3

Atom	x	y	z	U _{eq} ^a
Ge	3085.2(3)	1997.2(2)	461.8(1)	180(1)
S(1)	7045.4(7)	1775.1(5)	1207.7(7)	251(2)
S(2)	5998.7(7)	3242.7(5)	−917.3(4)	266(2)
C(1)	6683(3)	3001(3)	1644(2)	351(10)
C(2)	7491(3)	2302(3)	−1499(2)	386(10)
C(3)	2962(3)	727(2)	1828(2)	285(8)
C(4)	2799(3)	1414(2)	−609(2)	308(9)
C(5)	1517(3)	3594(2)	341(2)	289(8)
N	5544(2)	2260(2)	258(1)	214(6)
O(1)	6599(2)	729(2)	2036(1)	390(7)
O(2)	8812(2)	1592(2)	767(1)	364(7)
O(3)	4331(2)	3752(2)	−1481(1)	388(7)
O(4)	6894(3)	4088(2)	−818(1)	410(7)
Ge'	3988.8(3)	2869.9(2)	4915.2(1)	187(1)
S(1')	1021.9(7)	3018.1(5)	3472.2(4)	241(2)
S(2')	−52.7(7)	2558.9(5)	5579.9(4)	252(2)
C(1')	−420(3)	4525(2)	2910(2)	390(10)
C(2')	316(4)	928(2)	6090(2)	422(10)
C(3')	5629(3)	1483(2)	4656(2)	311(9)
C(4')	4156(3)	2611(2)	6369(2)	320(9)
C(5')	4135(3)	4512(2)	3962(2)	275(8)
N'	1512(2)	2846(2)	4671(1)	211(6)
O(1')	88(2)	2115(2)	3526(1)	343(7)
O(2')	2702(2)	3009(2)	2926(1)	346(7)
O(3')	−1794(2)	3110(2)	5088(1)	343(7)
O(4')	304(2)	2947(2)	6371(1)	412(8)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Die Stickstoffatome sind verzerrt trigonal-planar koordiniert. Für Molekül A (B) beträgt die Bindungswinkelsumme 359.1 (359.8)°, die Auslenkung des N-Atoms aus der GeS₂-Ebene 9.4 (4.3) pm. Der in beiden Molekülen auftretende Unterschied von ca. 8° in den Ge–N–S-Winkeln beruht auf einer in Abb. 1 nicht eingezeichneten intramolekularen 1,4-Wechselwirkung zwischen dem Germanium- und einem Sauerstoff-

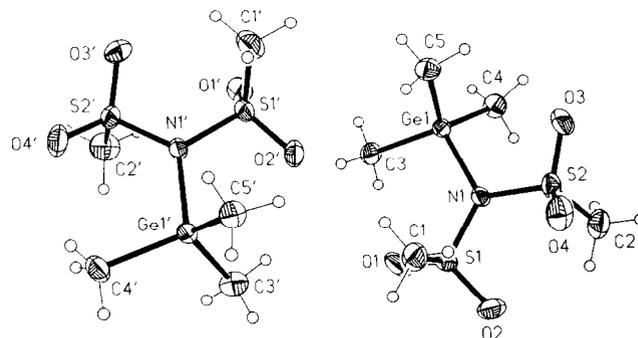


Abb. 1. Die zwei unabhängigen Moleküle von Verbindung 3 im Kristall (rechts Molekül A, links Molekül B). Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffradien sind willkürlich.

TABELLE 3. Bindungsparameter von $\text{Me}_3\text{GeN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**3**) bei -95°C (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$)

	Molekül A	Molekül B
Ge–C(3)	192.3(2)	193.6(3)
Ge–C(4)	193.1(3)	192.9(2)
Ge–C(5)	192.5(2)	192.3(2)
Ge–N	198.2(2)	198.5(2)
N–S(1)	166.1(2)	166.4(2)
N–S(2)	166.4(2)	165.6(2)
S(1)–O(1)	142.9(2)	143.5(2)
S(1)–O(2)	143.3(2)	143.3(2)
S(2)–O(3)	142.9(2)	143.4(2)
S(2)–O(4)	143.1(2)	142.8(2)
S(1)–C(1)	175.2(3)	176.0(2)
S(2)–C(2)	175.5(3)	175.4(3)
C(3)–Ge–C(4)	110.0(1)	109.3(1)
C(3)–Ge–C(5)	111.9(1)	116.1(1)
C(4)–Ge–C(5)	115.7(1)	113.3(1)
C(3)–Ge–N	108.7(1)	107.2(1)
C(4)–Ge–N	105.0(1)	107.3(1)
C(5)–Ge–N	104.9(1)	102.9(1)
Ge–N–S(1)	125.0(1)	117.1(1)
Ge–N–S(2)	116.7(1)	125.5(1)
S(1)–N–S(2)	117.4(1)	117.2(1)
N–S(1)–O(1)	106.6(1)	110.4(1)
N–S(1)–O(2)	108.4(1)	104.5(1)
N–S(2)–O(3)	105.1(1)	109.0(1)
N–S(2)–O(4)	110.7(1)	107.1(1)
N–S(1)–C(1)	105.7(1)	106.1(1)
N–S(2)–C(2)	105.4(1)	104.4(1)
O(1)–S(1)–C(1)	108.5(1)	108.9(1)
O(2)–S(1)–C(1)	109.0(1)	108.0(1)
O(3)–S(2)–C(2)	108.2(1)	108.5(1)
O(4)–S(2)–C(2)	108.3(1)	109.6(1)
O(1)–S(1)–O(2)	117.9(1)	118.2(1)
O(3)–S(2)–O(4)	118.3(1)	117.4(1)

stoffatom [22]. Die zugehörigen Abstände betragen 295.7 pm für $\text{Ge} \cdots \text{O}(3)$ und 295.8 pm für $\text{Ge}' \cdots \text{O}(2')$; alle anderen intra- und intermolekularen $\text{Ge} \cdots \text{O}$ -Abstände sind größer als 325 pm.

Die Schwefel–Stickstoff-Bindungen sind ziemlich kurz. Ihr Mittelwert von 166.1 pm entspricht einer Pauling-Bindungsordnung von 1.30. Für **1** beträgt der S–N-Abstandsmittelwert 167.3 pm [3]. Beide Werte unterscheiden sich nicht signifikant von dem in der kovalenten Verbindung $\text{Me–N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (166.7 pm [23]). Im Rahmen eines einfachen ($p \rightarrow d$) π -Rückbindungsmodells kann somit angenommen werden, daß das vierte Elektronenpaar des Stickstoffs in die S–N-Bindungen von **1** bzw. **3**, nicht jedoch in die Si–N- bzw. die Ge–N-Bindung delokalisiert ist.

4. Festkörperstruktur von $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**)

Die Kristalldaten sind in der Tabelle 1, die Atomkoordinaten in der Tabelle 4, die Bindungsparameter in

TABELLE 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **4**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Pb	7112.0(4)	1416.5(3)	3741.6(2)	141(1)
N	3870(8)	1936(6)	3690(4)	134(20)
S(1)	3371(3)	3412(2)	3706(2)	198(7)
C(1)	2946(13)	3686(9)	4797(7)	333(32)
O(1)	5006(8)	4074(5)	3631(4)	277(20)
O(2)	1771(8)	3729(6)	3065(5)	327(21)
S(2)	2234(3)	907(2)	3442(1)	176(6)
C(2)	1648(12)	843(10)	2251(6)	303(29)
O(3)	658(7)	1321(5)	3790(4)	232(19)
O(4)	2985(8)	–282(5)	3757(4)	274(20)
C(3)	7129(12)	–616(8)	3962(6)	264(28)
C(4)	8053(11)	2582(8)	4936(5)	213(27)
C(5)	6940(13)	2063(9)	2332(5)	298(30)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

der Tabelle 5 aufgeführt. Abbildung 2 zeigt die Koordination des Bleiatoms und die Molekülstruktur des Dimesylamid-Liganden, Abb. 3 vermittelt einen Eindruck von der Kristallpackung.

Die Struktur besteht aus $\text{Me}_3\text{Pb–N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ -Einheiten, die über relativ schwache Pb–O Wechselwirkungen zu Ketten in Richtung der a-Achse assoziiert sind. Außerdem existiert innerhalb der Repeitereinheit eine (in Abb. 2 nicht eingezeichnete) sehr schwache 1,4-Wechselwirkung $\text{Pb} \cdots \text{O}(1)$ [22], deren Abstand von 328 pm die Summe der van der Waals-Radien von Blei (202 pm) und Sauerstoff (152 pm) um 7% unterschreitet. Abgesehen von diesem Sekundär-

TABELLE 5. Bindungsparameter von $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**4**) bei -95°C (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$)^a

Pb–C(3)	219.0(9)	S(1)–O(1)	143.9(6)
Pb–C(4)	217.9(8)	S(1)–O(2)	142.7(6)
Pb–C(5)	219.6(8)	S(2)–O(3)	144.9(6)
Pb–N	248.4(6)	S(2)–O(4)	142.9(6)
Pb–O(3i)	265.3(6)	S(1)–C(1)	174.4(11)
N–S(1)	161.9(7)	S(2)–C(2)	175.2(9)
N–S(2)	163.6(6)		
C(3)–Pb–C(4)	116.7(3)	S(1)–N–S(2)	119.2(4)
C(3)–Pb–C(5)	116.9(3)	N–S(1)–O(1)	105.7(3)
C(4)–Pb–C(5)	123.9(3)	N–S(1)–O(2)	112.8(3)
N–Pb–O(3i)	169.3(2)	N–S(2)–O(3)	110.2(3)
C(3)–Pb–N	101.7(3)	N–S(2)–O(4)	106.7(3)
C(4)–Pb–N	93.5(3)	N–S(1)–C(1)	105.1(4)
C(5)–Pb–N	91.3(3)	N–S(2)–C(2)	106.8(4)
C(3)–Pb–O(3i)	88.9(3)	O(1)–S(1)–C(1)	107.6(4)
C(4)–Pb–O(3i)	80.4(3)	O(2)–S(1)–C(1)	107.9(4)
C(5)–Pb–O(3i)	85.0(3)	O(3)–S(2)–C(2)	108.1(4)
Pb(ii)–O(3)–S(2)	152.5(3)	O(4)–S(2)–C(2)	107.9(4)
Pb–N–S(1)	116.4(3)	O(1)–S(1)–O(2)	117.0(4)
Pb–N–S(2)	123.2(3)	O(3)–S(2)–O(4)	116.8(4)

^a Symmetrieparameter: (i) $1+x, y, z$; (ii) $-1+x, y, z$.

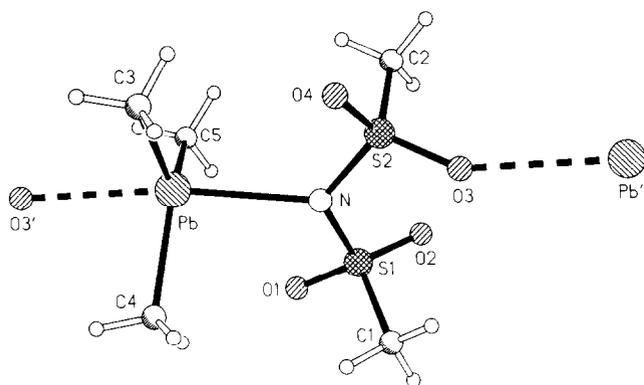


Abb. 2. Die asymmetrische Einheit von Verbindung 4 im Kristall. Radien sind willkürlich. Bindungen zu symmetrieäquivalenten Atomen sind als gebrochene Linien dargestellt.

kontakt besitzt das Bleiatom eine mäßig verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination mit dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom O(3) in den axialen Positionen. Die hier beobachtete Donor-Funktionalität des zweizähligen Dimesylamid-Liganden unterscheidet sich also ganz wesentlich von der im Nachbar-Homologen 2, wo das Zinnatom eine C_3O_2 -Pentakoordination aufweist (siehe Einleitung).

Mit einem Mittelwert von 219 pm entsprechen die Blei-Kohlenstoff-Abstände der Erwartung für kovalente Bindungen (Summe der Kovalenzradien [24]: 219 pm). Die Blei-Stickstoff-Bindungslänge von 248.4(6) pm liegt zwischen den Pb-N-Abständen in Triphenylbleiisocyanat (238(1) pm [25]) und Trimethylbleiazid (258(5) pm [26]), wo trigonal-planare R_3Pb -Einheiten zu $[Ph_3Pb-NCO-]_n$ - bzw. $[Me_3Pb-N(N_2)-]_n$ -Ketten verknüpft sind. Anders als die Ge-N Bindung in 3, die als kovalent anzusehen ist, ist der Pb-N-Abstand in 4 um mehr als 30 pm größer als die Summe der Kovalenzradien (215 pm [24]), was auf einen überwiegend

TABELLE 6. Vergleich der S-N-Abstände (pm) und der S-N-S-Winkel ($^\circ$) in kovalenten und ionischen Derivaten des Dimesylamins

Verbindung ^a	S-N ^b	S-N-S	Lit.
H-A	164.8	126.6	[27]
Me-A	166.7	120.3	[23]
MeSe-A	168.7	119.3	[28]
Ph ₂ P-A	170.3	117.5	[29]
Me ₃ Si-A (1)	167.3	117.2 ^c	[3]
Me ₃ Ge-A (3)	166.1	117.3 ^c	diese Arbeit
Me ₂ P(S)-A	171.1	115.4	[29]
1-Adamantyl-A	169.6	114.8	[30]
Me ₃ Pb-A (4)	162.8	119.2	diese Arbeit
$[^+Pr_3PCl]^- A^- \cdot CH_2Cl_2$	159.0	120.6	[31]
$[Ph_4Sb]^+ A^- \cdot CHCl_3$	158.4	121.4	[32]
$[1-Acetyl-DMAP]^+ A^-$ ^d	159.5	121.6	[33]
$[1-Cl_3CS-DMAP]^+ A^-$ ^d	159.6	120.8	[34]
$[Me_3Sn(NH_3)_2]^+ A^-$	159.5	120.1	[35]
$[Me_2Sn(DMSO)_4]^{2+} (A^-)_2$	159.6	120.6	[35]

^a A = N(SO₂Me)₂. ^b Mittelwerte. ^c Mittelwert für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. ^d DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

ionischen Bindungscharakter hindeutet. Ein Vergleich relevanter Bindungsparameter der Dimesylamid-Gruppe in 4 mit denen kovalenter und ionischer Dimesylamin-Derivate erhärtet diese Annahme. Die Zusammenstellung in Tabelle 6 zeigt, daß der S-N-S-Winkel N-substituierter kovalenter Dimesylamine systematisch kleiner wird, wenn die Sperrigkeit des Substituenten zunimmt. 4 paßt sich dieser Tendenz überhaupt nicht ein; vielmehr liegt sein relativ großer S-N-S-Winkel von 119.2° nahe an der unteren Grenze des Bereichs 120.0–121.5° für das diskrete, nichtkoordinierende Dimesylamid-Anion in ionischen Kristallen. Ferner fällt auf, daß die S-N-Abstände in 4 gegenüber denen der kovalenten Verbindungen um 3–8 pm verkürzt sind und sich den entsprechenden Abständen von ca. 159 pm des diskreten Anions annähern.

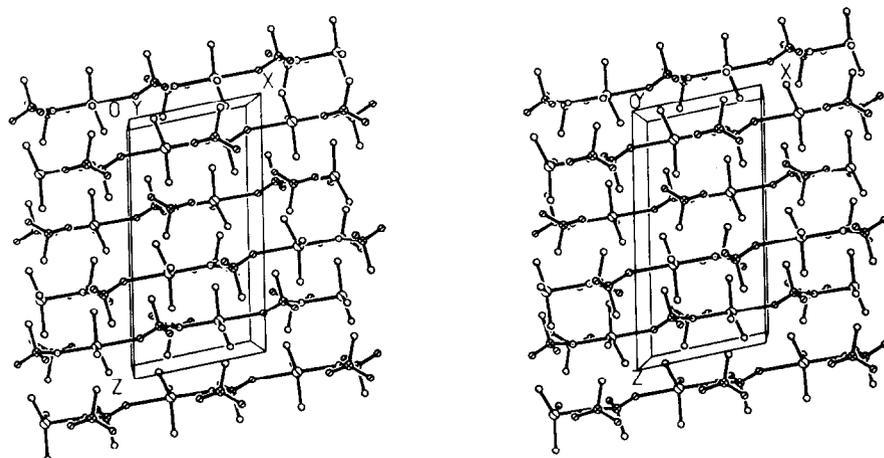


Abb. 3. Stereographisches Packungsbild von Verbindung 4 (ohne H-Atome).

Der Abstand des Bleiatoms zum axialen Sauerstoffatom O(3) ist mit 265.3(6) pm rund 17 pm größer als der Pb–N-Abstand, unterschreitet den van der Waals-Abstand jedoch um 25%. Er ähnelt dem Pb(tbp)–O-Abstand in $[\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{NCO}]_n$ (265 pm [25]), ist aber deutlich länger als beispielsweise die Pb(tbp)–O-Abstände in $\text{Ph}_3\text{PbBr} \cdot \text{OPPh}_3$ (256 pm [36]), $[\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{O}(\text{H})]_n$ (237/244 pm [37]) oder $[\text{Me}_3\text{Pb}-\text{OC}(\text{Me})\text{O}]_n$ (238/256 pm [38]).

Die Summe der C–Pb–C-Winkel beträgt 357.5°, das Bleiatom ist um 20.4 pm aus der C_3 -Ebene in Richtung auf den Stickstoff ausgelenkt. Die Spreizung des C(4)–Pb–C(5)-Winkels auf 124° und die Verkleinerung der beiden anderen C–Pb–C-Winkel auf ca. 117° dürften auf den oben erwähnten Sekundärkontakt $\text{Pb} \cdots \text{O}(1)$ zurückzuführen sein. Die Achse N–Pb–O(3') weicht um ca. 10° von der Linearität ab. Die C–Pb–N-Winkel sind größer (Mittelwert 96°), die C–Pb–O-Winkel hingegen kleiner (Mittelwert 85°) als der Idealwert von 90°. Offensichtlich induziert die Blei-Stickstoff-Bindung als die stärkere der beiden axialen Wechselwirkungen eine leichte Deformation des PbNC_3 -Gerüsts in Richtung auf eine tetraedrische Anordnung.

Der Stickstoff ist annähernd trigonal-planar koordiniert mit einer Bindungswinkelsumme von 358.8° und einem Abstand von 11.4 pm zur PbS_2 -Ebene. Die Differenz von 7° zwischen den beiden Pb–N–S-Winkeln ist eine Folge des $\text{Pb} \cdots \text{O}(1)$ -Sekundärkontakts [22]. Der Winkel am Sauerstoff O(3) ist vermutlich aus sterischen Gründen auf 153° aufgeweitet (Erwartungswert ca. 120° für sp^2 -hybridisierten Sauerstoff). Weitere Besonderheiten bei den Bindungsparametern des Dimesylamid-Liganden sind die oben diskutierten kurzen S–N-Abstände (Pauling-Bindungsordnung 1.47) sowie eine möglicherweise signifikante Abstufung der S–O Bindungslängen in Abhängigkeit von der Donorfunktion des jeweiligen Sauerstoffatoms gegenüber dem Bleiatom: $\text{S}(2)\text{--O}(3) > \text{S}(1)\text{--O}(1) > \text{S}(1)\text{--O}(2) = \text{S}(2)\text{--O}(4)$.

5. Experimentelles

5.1. Synthesen

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ wurde nach Lit. 39 erhalten.

5.1.1. Trimethylgermanium(IV)-dimesylamid (3)

Zu 3.00 g (10.7 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 50 ml MeCN tropft man 1.64 g (10.7 mmol) Me_3GeCl in 10 ml MeCN. Es scheidet sich sofort AgCl aus. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das AgCl wird abfiltriert, das Lösemittel bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand aus CHCl_3 /Petrolether (1/1) umkristallisiert. (Alle Operationen

unter striktem Feuchtigkeitsausschluß.) Ausbeute 1.70 g (55%); Fp. 100–102°C.

$\delta(\text{H})$ (60 MHz; $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$): 0.72 (9 H, s, Me–Ge); 3.14 (6 H, s, Me–S); $\delta(^{13}\text{C})$ (50 MHz; $\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$): 5.03 (Me–Ge); 44.88 (Me–S). Elementaranalyse: Gef.: C, 20.69; H, 5.33; N, 4.84; S, 22.03. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{GeNO}_4\text{S}_2$ (289.91) ber.: C, 20.72; H, 5.22; N, 4.83; S, 22.12%.

5.1.2. Trimethylblei(IV)-dimesylamid (4)

Zu 1.96 g (7.00 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 30 ml MeCN werden im Verlauf von 20 min 2.00 g (7.00 mmol) Me_3PbCl in 35 ml MeCN getropft. Die AgCl-Ausscheidung setzt sofort ein. Nach Beendigung der Zugabe wird einige Minuten zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Entfernung des Lösemittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand aus MeCN umkristallisiert und das Produkt bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.65 g (89%); Fp. 126°C. Gut löslich in MeCN, DMSO, Aceton.

$\delta(\text{H})$ (200 MHz; 0.2 M in CDCl_3): 1.70 (9 H, s, $^2J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb})$ 73 Hz, Me–Pb); 3.03 (6 H, s, Me–S); $\delta(^{13}\text{C})$ (50 MHz; 0.2 M in CDCl_3): 22.12 ($^1J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$ 252 Hz, Me–Pb); 43.04 (Me–S). Elementaranalyse: Gef.: C, 13.85; H, 3.53; N, 3.18; S, 15.08. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PbNO}_4\text{S}_2$ (424.5) ber.: C, 14.15; H, 3.56; N, 3.30; S, 15.11%.

5.2. Röntgenstrukturanalysen

5.2.1. Datensammlung und -reduktion

Die Kristalle wurden mit Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom (–95°C) des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten nach ψ -Scans. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert.

5.2.2. Strukturlösung und -verfeinerung (Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS")

Struktur 3 wurde mit direkten Methoden, 4 mit der Schweratommethode gelöst. Beide Strukturen wurden anisotrop auf F verfeinert. H-Atome wurden als Bestandteile starrer idealisierter Methylgruppen berücksichtigt. Es wurden Gewichtsschemen der Form $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ verwendet. Für 4 wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{korr}} = F[1 + 0.002 xF^2/\sin 2\theta]^{-0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.00035(4).

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturparametern) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-56984 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 P.G. Jones, T. Hamann, A. Blaschette, H.K. Cammenga und M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 D. Schomburg, A. Blaschette und E. Wieland, *Z. Naturforsch. Teil B*, **41** (1986) 1112.
- 3 P.G. Jones und A. Weinkauff, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, **48** (1992) 1150.
- 4 A. Blaschette, E. Wieland, T. Hamann und R.K. Harris, *Z. Naturforsch. Teil B*, **47** (1992) 1693.
- 5 A. Blaschette und E. Wieland, *Chemiker-Ztg.*, **107** (1983) 208.
- 6 A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **566** (1988) 103.
- 7 T. Hamann, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1992.
- 8 A. Michalides, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1991.
- 9 V.I. Shcherbakov, N.E. Stolyarova und T.N. Konkina, *Zh. Obshch. Khim.*, **57** (1987) 1643; *J. Gen. Chem. USSR*, **57** (1987) 1466.
- 10 H. McCombie und B.C. Saunders, *Nature*, **159** (1947) 491.
- 11 B.C. Saunders, *J. Chem. Soc.* (1950) 684.
- 12 S. Mohr, J. Jander und H.P. Latscha, *Z. Naturforsch. Teil B*, **36** (1981) 901.
- 13 G. Calingaert, F.J. Dykstra und H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945) 190.
- 14 Die Strukturen dieses Blei(II)-Salzes und seines (1/1)-Solvats mit Ethanol werden an anderer Stelle beschrieben (P.G. Jones, A. Michalides und A. Blaschette, Veröffentlichung in Vorbereitung).
- 15 P.G. Harrison, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 651 und dort zitierte Literatur.
- 16 A. Blaschette, G. Seurig und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **506** (1983) 87.
- 17 M. Ziegler und J. Weiss, *Z. Naturforsch. Teil B*, **26** (1971) 735.
- 18 T.N. Tarkhova, L.E. Nikolaeva, E.V. Chuprunov, M.A. Simonov und N.V. Belov, *Kristallografiya*, **21** (1976) 395; *Chem. Abstr.*, **84** (1976) 187973.
- 19 P.M. Treichel, D.B. Shaw und J.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.*, **139** (1977) 31.
- 20 J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer und A. Meller, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 245.
- 21 M. Rivière-Baudet, A. Morère, J.F. Britten und M. Onyszchuk, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) C 5.
- 22 Über 1,4-Wechselwirkungen E ··· O in N-substituierten Dimesylaminen siehe A. Blaschette, P.G. Jones, A. Michalides und K. Linoh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 392.
- 23 A. Blaschette, M. Näveke und P.G. Jones, *Z. Naturforsch. Teil B*, **46** (1991) 5.
- 24 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, **20** (1976) 113.
- 25 T.N. Tarkhova, E.V. Chuprunov, L.E. Nikolaeva, M.A. Simonov und N.V. Belov, *Kristallografiya*, **23** (1978) 506; *Sov. Phys. Crystallogr.*, **23** (1978) 281.
- 26 R. Allmann, A. Waskowska, R. Hohlfeld und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **198** (1980) 155.
- 27 M. Näveke, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1991.
- 28 A. Blaschette, M. Näveke und P.G. Jones, *Chemiker-Ztg.*, **114** (1990) 384.
- 29 A. Blaschette, M. Näveke und P.G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **66** (1992) 139.
- 30 A. Blaschette, P.G. Jones, H.-H. Pröhl und M. Näveke, unveröffentlicht.
- 31 A. Blaschette, P.G. Jones, M. Näveke und E. Schulte-Körne, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **61** (1991) 211.
- 32 H. Preut, R. Rütger, F. Huber und A. Blaschette, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, **45** (1989) 1006.
- 33 P.G. Jones, K. Linoh und A. Blaschette, *Z. Naturforsch. Teil B*, **45** (1990) 267.
- 34 P.G. Jones, M. Näveke und A. Blaschette, *Z. Naturforsch. Teil B*, **47** (1992) 441.
- 35 A. Blaschette, I. Hippel, J. Krahl, E. Wieland, P.G. Jones und A. Sebald, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992) 279.
- 36 H.J. Eppley, J.L. Ealy, C.H. Yoder, J.N. Spencer und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, **431** (1992) 133.
- 37 C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **34** (1978) 129.
- 38 G.M. Sheldrick und R. Taylor, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **31** (1975) 2740.
- 39 H.K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, **151** (1989) 171.