Dimethylantimonazid: Synthese, Spektren und Kristallstruktur

Dimethylbismutazid: Synthese und Kristallstruktur

Trimethylbleiazid: Verfeinerung der Kristallstruktur

Dimethyl Antimony Azide: Preparation, Spectra and Crystal Structure

Dimethyl Bismut Azide: Synthesis and Crystal Structure

Trimethyl Lead Azide: Refinement of the Crystal Structure

Joachim Müller, Ulrich Müller*, Almuth Loss, Jörg Lorberth*, Harald Donath und Werner Massa

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1320–1326 (1985); eingegangen am 3. Mai 1985

Dimethylantimony Azide, Dimethylbismuth Azide, Trimethyllead Azide, Synthesis, Crystal Structure

Reaction of Me_2SbBr or Et_2SbBr with AgN_3 in ether affords Me_2SbN_3 and Et_2SbN_3 , respectively. Me_2SbN_3 can also be obtained from $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ and HN_3 in ether, Me_2BiN_3 from $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{SiMe}_3)_3$ and HN_3 in ether. Me_2SbN_3 and Et_2SbN_3 dissolve as monomers in benzene; ^1H , ^{13}C , ^{14}N and ^{15}N NMR spectra of the solutions are reported. IR and Raman spectra of solid Me_2SbN_3 and Et_2SbN_3 as well as the mass spectrum of Me_2SbN_3 are assigned. The crystal structures of Me_2SbN_3 and Me_2BiN_3 were determined by X-ray diffraction data collected at -67°C (888 and 439 reflexions, $R = 0.024$ and 0.076 , respectively). Both compounds are isotypic, space group Pnma , $Z = 4$. Crystal data: Me_2SbN_3 , $a = 843.6$, $b = 919.3$, $c = 744.1$ pm; Me_2BiN_3 , $a = 870.8$, $b = 911.3$, $c = 738.4$ pm. In the crystals, the metal atoms are linked via the αN atoms of the azido groups to form endless zig-zag chains. Whereas the Bi–N distances are equal, Sb–N bonds alternate with two different lengths (232 and 243 pm). Including the lone pair of electrons, the metal coordination can be described as distorted trigonal bipyramidal, with nitrogen atoms occupying the apical positions. With new X-ray diffraction data collected at -100°C , the crystal structure of Me_3PbN_3 was refined (1692 reflexions, $R = 0.036$). Crystal data: $a = 656.3$, $c = 1377$ pm, space group P3_221 , $Z = 3$. It consists of endless metal-nitrogen chains of helical symmetry, the Pb atoms having trigonal bipyramidal coordination.

Die Dialkylmetallazide von Elementen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems sind gut bekannt und durch verschiedene spektroskopische Methoden charakterisiert [1–4]. Die Aluminium- und Galliumverbindungen sind trimer, wobei die Metallatome über die $\alpha\text{-N}$ -Atome der Azidogruppen miteinander verknüpft sind [1–4]. Dagegen hat die Thalliumverbindung einen ionischen Aufbau $[\text{Et}_2\text{Tl}]^+\text{N}_3^-$ [2, 5]. Assoziation zu Ketten über die αN -Atome findet man bei den Trialkylmetallaziden von Zinn [6, 7] und Blei [8], während Me_3SiN_3 [9, 10] und Me_3GeN_3 [10] monomer sind. Bekannte Alkylmetallazide von Elementen der fünften Hauptgruppe sind das monomere Me_2AsN_3 [11, 12] und das polymere Me_2BiN_3 [12], von denen die Schwingungs- und NMR-Spektren gut untersucht sind. Während die Präparation

von Me_2SbN_3 auf Schwierigkeiten stieß [12], sind entsprechende Verbindungen des fünfwertigen Antimons bekannt, nämlich $[\text{Me}_3\text{SbN}_3]_2\text{O}$ [13], $[\text{Me}_2\text{SbCl}_2\text{N}_3]_2$ [14, 15], $\text{NMe}_4[\text{MeSbCl}_4\text{N}_3]$ [15, 16] und $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ [17, 18].

Im folgenden berichten wir über Synthese, Eigenschaften und Spektren des Dimethylantimonazids, über eine neue Synthese des Dimethylbismutazids sowie über die Kristallstruktur dieser beiden Verbindungen. Außerdem haben wir die bisher nur relativ ungenau bekannte Kristallstruktur des Trimethylbleiazids [8] mit neuen Meßdaten verfeinert. Über das ^{121}Sb -Mößbauer-Spektrum von Me_2SbN_3 werden wir in anderem Zusammenhang berichten [19].

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften von Me_2SbN_3 , Et_2SbN_3 und Me_2BiN_3

Wie bereits berichtet [12], kann Dimethylantimonazid nicht durch die Reaktionen $\text{SbMe}_3 + \text{ClN}_3$,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Lorberth oder Prof. Dr. U. Müller.

$\text{SbMe}_3 + \text{HN}_3$ oder $\text{SbMe}_2\text{Cl} + \text{AgN}_3$ dargestellt werden, während Dimethylbismutazid aus $\text{BiMe}_3 + \text{HN}_3$ in Ether zugänglich ist. Dimethylantimonazid kann auf folgendem Weg erhalten werden:

Die Reaktion dauert etwa eine Woche und muß unter Lichtausschluß erfolgen. Diethylantimonazid ist auf die gleiche Art zugänglich. Eine zweite, wesentlich schnellere Synthesemöglichkeit ist folgende:

Durch eine ähnliche Reaktion kann auch Dimethylbismutazid erhalten werden:

Me_2SbN_3 ist gut löslich in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Diethylether. Beim Erwärmen oder Belichten der Lösungen tritt Zersetzung ein. Anders als im festen Zustand (siehe unten), liegt es in benzolischer Lösung monomer vor. Es schmilzt bei $68\text{--}72^\circ\text{C}$, aber bereits bei Zimmertemperatur sublimiert es merklich, wobei gut ausgebildete Kristalle entstehen. Me_2SbN_3 ist sehr hydrolyseempfindlich. Bezüglich der Eigenschaften von Me_2BiN_3 siehe bei [12].

Massenspektrum von Me_2SbN_3

Das Massenspektrum (70 eV Elektronenstoßionisierung) von Me_2SbN_3 zeigt Maxima bei folgenden Werten, die wegen der Isotopenverteilung ^{121}Sb und ^{123}Sb als Dubletts auftreten:

<i>m/e</i>	Fragment	Relative Intensität [%]
121; 123	Sb	49,6
136; 138	MeSb	51,5
151; 153	Me ₂ Sb	79,3
178; 180	MeSbN ₃	59,0
193; 195	Me ₂ SbN ₃	100,0

Größere Bruchstücke als das monomere Molek-ion werden nicht beobachtet. Für die im festen Zustand vorhandene Assoziation (s. u.) gibt es kein Anzeichen im Massenspektrum. Dies findet seine Parallele im Massenspektrum des Me_2BiN_3 , das im übrigen ein kompliziertes Fragmentierungsmuster aufweist [12].

NMR-Spektren von Me_2SbN_3

Wegen der geringen Löslichkeit von Me_2BiN_3 konnten dessen NMR-Spektren nicht registriert werden. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren von Me_2SbN_3 bzw. Et_2SbN_3 in benzolischer Lösung sind in Tab. I zusammengestellt. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur wenig von denen anderer Alkylmetallazide; insbesondere gibt es nur geringe Unterschiede zum Me_2AsN_3 , dessen NMR-Spektren bereits eingehend diskutiert wurden [4]. Die Ähnlichkeit zum Me_2AsN_3 bestätigt, daß Me_2SbN_3 sich monomer in Benzol löst.

IR- und Raman-Spektren von Me_2SbN_3 und Et_2SbN_3

Die IR- und Raman-Spektren der kristallinen Verbindungen sind in Tab. II zusammengestellt. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte durch Vergleich mit anderen Verbindungen, die gleichartige Baugruppen enthalten [2–4, 10, 12, 17–18, 20]. Das

Tab. I. NMR-Spektren von Me_2SbN_3 und Et_2SbN_3 . Lösungsmittel: C_6D_6 . Standardsubstanzen: für ^1H und ^{13}C SiMe_4 ; für ^{14}N und ^{15}N gesättigte $\text{Na}^{14}\text{NO}_3$ -Lösung in H_2O bzw. 1 M $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ in D_2O .

	Me_2SbN_3	Et_2SbN_3
^1H δCH_3	+ 0,92	+ 1,09 ppm
δCH_2	–	+ 1,19 ppm
3J	–	7,9 Hz
^{13}C δCH_3	+ 8,56	+ 9,58 ppm
δCH_2	–	+ 18,46 ppm
^{14}N βN	nicht gemessen	–139* ppm
γN		–218** ppm
^{15}N αN	–294,23 ppm	nicht gemessen [21]
βN	–134,57 ppm	
γN	–210,10 ppm	
$^1J_{\alpha\text{N}-\beta\text{N}}$	14,4 Hz	
$^1J_{\beta\text{N}-\gamma\text{N}}$	9,0 Hz	

* Halbwertsbreite 40 Hz;

** Halbwertsbreite 100 Hz.

Tab. II. IR- und Raman-Spektrum von kristallinem Me_2SbN_3 und Et_2SbN_3 . Wellenzahlen in cm^{-1} . Intensitätsangaben: vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter im IR; Peakhöhe in Klammern in % relativ zum höchsten Peak im Raman-Spektrum.

Me_2SbN_3 IR	Raman	Et_2SbN_3 IR	Raman	Zuordnung
3355 vw		3360 w		$\nu_{\text{as}}\text{N}_3 + \nu_{\text{s}}\text{N}_3$
3288 ww		3290 w		
2960 w	3000(1)	2963 m	2950 sh	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2920 m	2920(4)	2925 m	2920(14)	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
–	–	2869 m	2875(6)	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
2505 w		2504 vw		$2\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
2065 vst	2070(10)	2068 } vst	2068(20)	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$
		2052 }		
		1451 w	1450(4)	δCH_2
		1420 vw	1420(5)	
1380 w		1380 w	1378(3)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1333 m	1330(5)	1318 st	1322(8)	$2\delta\text{N}_3$
1262 st	1356(15)	1262 st	1259(33)	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
1204 vw	1205(12)		1195(24)	} Fermi-Resonanz
	1196(7)	1184 m	1184 sh	
		1023 m	1020(39)	
			995(2)	
			962(3)	
875 w		960 w	950(2)	$\nu\text{CC},$ $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3,$ ωCH_2
834 w				
774 st	775(<1)	674 m	675 sh	ρCH_3
662 st	655(8)	659 m	657(25)	δN_3
593 w		575 m		γN_3
523 st		505 m	505 sh	$\nu_{\text{as}}\text{SbC}_2$
	514(100)		498(100)	$\nu_{\text{s}}\text{SbC}_2$
360 w		396 m		$\nu_{\text{as}}\text{NSbN}$
	360(6)		368(19)	$\nu_{\text{s}}\text{NSbN}$
		323 vw		
	279(1)	285 vw	280(35)	
	205(8)			
	147(13)		158(25)	

Tab. III. Kristalldaten und Angaben zur Messung und Auswertung der Röntgenbeugungsinterferenzen.

	Me_2SbN_3	Me_2BiN_3	Me_3PbN_3
Gitterkonstanten* <i>a</i>	843,6(11) pm	870,8(8) pm	656,3(3) pm
<i>b</i>	919,3(3)	911,3(7)	656,3
<i>c</i>	744,1(3)	738,4(8)	1377(1)
Raumgruppe	Pnma	Pnma	P3 ₂ 21
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4	3
Dichte (berechnet)	2,23 gcm^{-3}	3,20 gcm^{-3}	2,85 gcm^{-3}
Ausgelöschte Reflexe	<i>0kl</i> mit $k+l=2n+1$ <i>hk0</i> mit $h=2n+1$	<i>0kl</i> mit $k+l=2n+1$ <i>hk0</i> mit $h=2n+1$	<i>00l</i> mit $l=3n\pm 1$
Kristallgröße in Richtung <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	0,18×0,10×0,43 mm	0,17×0,05×0,20 mm	0,084×0,084×0,248 mm
Meßtemperatur	−67 °C	−67 °C	−100 °C
Meßbereich θ	<30°	<26°	<30°
Zahl der Reflexe	888	439	1692
davon unbeobachtet ($I < \sigma(I)$)	79	–	114
Statistischer Meßfehler pro Reflex	2%	2%	1,5%
Absorptionskorrektur mit μ =	43,4 cm^{-1}	288,4 cm^{-1}	236,2 cm^{-1}
$R = (\Sigma F_o - F_c) / \Sigma F_o $	2,4%	7,6%	3,6%
$R_w = \Sigma w^2(F_o - F_c)^2 / \Sigma w^2 F_o^2$	2,1%		3,4%

* Bei der angegebenen Meßtemperatur.

Schwingungsspektrum von Me_2SbN_3 zeigt große Ähnlichkeit zu dem von Me_2BiN_3 [12], woraus man auf gleichartige Bindungs- und Strukturverhältnisse schließen kann.

Kristallstrukturen von Me_2SbN_3 , Me_2BiN_3 und Me_3PbN_3

Die Kristallstruktur von Me_3PbN_3 ist bereits bekannt [8], jedoch nur mit relativ ungenauen Parametern für alle Atome außer Pb. Die Ungenauigkeit geht auf die Zersetzung des Azids unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung sowie auf die nicht durchgeführte Absorptionskorrektur zurück. Wir haben die Messung bei -100°C wiederholt, wodurch die Zersetzung unterdrückt werden konnte. Die Röntgenbeugungsdaten für Me_2SbN_3 und Me_2BiN_3 haben wir ebenfalls bei tiefer Temperatur gesammelt.

Die Kristalldaten sind in Tab. III zusammengestellt. Alle drei Verbindungen sind aus Ketten aufgebaut, in denen Metallatome über die α -Atome der Azidogruppen miteinander verknüpft sind. Me_2SbN_3 und Me_2BiN_3 sind isotyp; bei ihnen ist die Kette zick-zack-förmig und liegt in einer Spiegelebene (Abb. 1). Die Kettensymmetrie entspricht der Balkengruppe $\text{P2}_1(\text{ma})$. Der generelle Aufbau der Kette ist demjenigen im Me_3SnN_3 [6] und $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$ [7] sehr ähnlich. Zählt man das einsame Elektronenpaar am Metallatom mit, so kann das Koordinationspolyeder um das Sb- bzw. Bi-Atom als trigonale Bipyramide beschrieben werden, mit dem Elektronenpaar und den C-Atomen in den equatorialen und αN -Atomen in den axialen Positio-

nen. Im Sinne der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie [22] drängt das einsame Elektronenpaar die benachbarten Bindungen etwas ab mit einer entsprechenden Verzerrung der Bipyramide; die Bindungswinkel $\text{C}-\text{Sb}-\text{C}$ und $\text{C}-\text{Bi}-\text{C}$ betragen $96,4^\circ$ an Stelle von 120° , die Bindungswinkel $\text{N}-\text{Sb}-\text{N}$ und $\text{N}-\text{Bi}-\text{N}$ 169° an Stelle von 180° . In der Me_2SbN_3 -Kette sind zwei unterschiedliche Sb–N-Abstände vorhanden (Abb. 1, Tab. IV). Hier zeigt sich noch eine gewisse Tendenz in Richtung auf monomere Moleküle, wie sie in benzolischer Lösung vorliegen; man kann annehmen, daß bei der Auflösung die längeren Bindungen in der Kette aufbrechen. Dagegen sind die Bi–N-Abstände in der Me_2BiN_3 -Kette gleich.

Der kürzere der beiden Sb–N-Abstände (232 pm) ist von vergleichbarer Länge wie im $[\text{Me}_3\text{SbN}_3]_2\text{O}$ (234 pm [13]), in welchem N ebenfalls eine axiale Position einer trigonalen Bipyramide einnimmt; kürzere Sb–N-Abstände findet man bei oktaedrischer Koordination in Sb(V)-Verbindungen, z. B. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$ (217 pm [23]), $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ (218 pm [24]), $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_3$ (223 pm [25]). Die N–N-Abstände in den Azidogruppen entsprechen den üblichen Werten bei molekularen Aziden [26].

Im Me_3PbN_3 sind die Pb-Atome ebenfalls trigonalbipyramidal koordiniert, mit αN -Atomen in den axialen Positionen. Die Abweichungen von der idealen Bipyramide sind nur gering. Die Kette ist spiralförmig und besitzt dreizählige Schraubensymmetrie

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kette im Me_2SbN_3 . Abstandsangaben in pm. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -67°C .

Tab. IV. Interatomare Abstände [pm] und Winkel [Grad]. M = Pb, Sb oder Bi. Bei Me_2SbN_3 und Me_2BiN_3 ist die Nummer 2 in der Atombezeichnung C(2) wegzudenken. Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern.

	Me_3PbN_3	Me_2SbN_3	Me_2BiN_3
Pb–C(1)	223(2)	–	–
M–C(2)	220(1)	214,0(3)	227(5)
M–N(1)	254(1)	232,2(3)	249(6)
M–N(1')	254(1)	243,4(3)	250(6)
N(1)–N(2)	124(2)	121,1(4)	120(8)
N(2)–N(3)	116(2)	113,6(5)	113(8)
C(1)–Pb–C(2)	120,3(3)	–	–
C(2)–M–C(2')	119,4(5)	93,35(7)	96(1)
C(1)–Pb–N(1)	89,3(1)	–	–
C(2)–M–N(1)	92,0(4)	87,0(1)	87(1)
C(2)–M–N(1')	88,6(5)	85,9(1)	86(1)
N(1)–M–N(1')	178,6(5)	169,6(1)	169(2)
M–N(1)–M'	137,0(5)	126,0(1)	123(1)
M–N(1)–N(2)	111,5(2)	117,4(2)	120(2)
N(1)–N(2)–N(3)	180,0	178,5(4)	179(1)

(Balkengruppe $P3_2(21)$). Alle Atome, ausgenommen C(2) und die H-Atome, befinden sich auf zweizähligen Drehachsen. Verglichen zum Me_2BiN_3 sind die Metall-C-Abstände etwas kürzer, die Metall-N-Abstände etwas größer (Tab. IV). Im Vergleich zum Ph_3PbNCO sind die Pb-C-Abstände gleich, während in der letzteren Verbindung der Pb-N-Abstand deutlich kürzer ist (238 pm [27]); auch in dieser nimmt das N-Atom eine axiale Position einer trigonalen Bipyramide ein, jedoch ist die Koordination insofern anders, als die Cyanatgruppen nicht über die N-Atome alleine, sondern über N und O verbrückend wirken, die zweite axiale Position am Pb-Atom wird vom Sauerstoffatom in relativ großem Abstand von 265 pm eingenommen.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Benzol und Ether wurden mit Na, Ethanol mit Mg getrocknet und destilliert. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Me_2SbBr [28], Me_2SbNMe_2 [29], $Me_2BiN(SiMe_3)_2$ [30, 31], HN_3 in Et_2O [32], $Na^{15}N_3$ (95% Anreicherung) [33]. IR-Spektren von Suspensionen in Mineralöl (Nujol) und in Polytrifluorchlorethylen-Öl zwischen CsI-Fenstern wurden mit Geräten Perkin-Elmer 225 und 457 registriert. Raman-Spektren wurden mit einem Gerät Cary 83 bei Anregung mit einem Ar-Laser (514,5 nm) aufgenommen. Das Massenspektrum wurde mit einem Gerät Varian MAT 711 mit Elektronenstoßanregung (70 eV) gemessen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian XL 100-10 bei folgenden Frequenzen gemessen: 1H 100,10, ^{13}C 25,23, ^{15}N 10,14 MHz; 2H -Lock, Probenrohr mit 12 mm Durchmesser, für ^{15}N in „cylindrical small volume bulbs“ der Firma Wilmad Glass Co; ^{14}N -NMR-Spektrum: Gerät Varian HA 100, 7,23 MHz, ohne Lock, 8 mm Probenrohr.

Me_2SbN_3 aus Me_2SbBr

18,9 g (0,125 mol) aus wäßriger Lösung frisch gefälltes Silberazid werden fünfmal mit Wasser, fünfmal mit 96% Ethanol und schließlich mit absolutem Ethanol gewaschen. Mit Benzol wird zweimal aufgeschlämmt und dekantiert, dann wird in 150 ml Benzol aufgeschlämmt und 14,6 g (0,063 mol) Me_2SbBr , gelöst in Benzol, werden zugegeben. Die Suspension wird eine Woche lang unter Lichtausschluß gerührt, dann wird das $AgN_3/AgBr$ -Gemisch abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch Sublimation bei 10^{-3} Torr im Tempe-

raturgefälle $20^\circ C \rightarrow -78^\circ C$ werden 9,1 g (0,047 mol) Me_2SbN_3 erhalten. Ausbeute 75%. Fp. $68-72^\circ C$.

$(CH_3)_2SbN_3$

Gef. C 12,78 H 3,00 N 19,67,
Ber. C 12,39 H 3,12 N 21,68.

Molekularmasse (kryoskopisch in Benzol): 198 (ber. 193,84).

Et_2SbN_3 entsteht in der gleichen Art aus Et_2SbBr und AgN_3 . Ausbeute 65%. Fp. $50-52^\circ C$.

Gef. C 21,39 H 4,32 N 19,32,
Ber. C 21,65 H 4,54 N 18,94.

Me_2BiN_3

18,3 g (0,045 mol) $Me_2BiN(SiMe_3)_2$, gelöst in 50 ml Et_2O , werden unter Lichtausschluß und Eiskühlung mit 20 ml 2,3 M HN_3 in Et_2O versetzt und einen Tag gerührt. Der weiße Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit kleinen Portionen Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,0 g mikrokristallines Me_2BiN_3 . Ausbeute 86%. Zersetzungspunkt $150-152^\circ C$.

$(CH_3)_2BiN_3$

Gef. C 7,93 H 2,05 N 14,88,
Ber. C 8,54 H 2,14 N 14,95.

Kristallstrukturbestimmungen

Me_2SbN_3 sublimiert beim Liegenlassen in einer geschlossenen Ampulle, wobei gut ausgebildete Einkristalle entstehen. Me_2BiN_3 -Einkristalle wurden durch Einengen des Filtrats der vorstehend beschriebenen Reaktionslösung erhalten. Je ein Einkristall von Me_2SbN_3 , Me_2BiN_3 und Me_3PbN_3 wurde in eine Quarzkapillare eingeschlossen und unter Kühlung in einem kalten N_2 -Gasstrom mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers CAD4 der Firma Enraf-Nonius vermessen. Die Gitterkonstanten wurden aus den Beugungswinkeln von jeweils einer Auswahl von etwa 12 Reflexen höherer Beugungsordnung berechnet. Verwendete Strahlung: $MoK\alpha$ (Graphit-Monochromator). Intensitätsmessung durch ω -scan, weitere Einzelheiten zur Messung siehe Tab. III. Während der Messung von Me_2BiN_3 trat gelegentlich ein Fehler in der Steuerung des Diffraktometers auf, der dazu führte, daß die Daten für 183 von 622 Reflexen verloren gingen; die Strukturbestimmung wurde mit dem unvollständigen Datensatz durchgeführt. Reflexe mit $F < \sigma(F)$ wurden als unbeobachtet gewertet, sie wurden mit dem Wert $F = 1/2 \sigma(F)$ berücksichtigt. Angebrachte Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption.

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung für Me_2SbN_3 . U-Werte [$\text{\AA}^2 = 10^{-4}$ -fache Werte in pm^2] bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$. CH_3 -Gruppe als starre Einheit behandelt, gemeinsamer Temperaturfaktor für die H-Atome: $\exp(-21 \sin^2\theta/\lambda^2)$.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	0,20107(2)	0,25	0,22062(3)	0,0185(1)	0,0298(1)	0,0237(1)	0	-0,0022(1)	0
N(1)	0,4568(3)	0,25	0,1045(4)	0,018(1)	0,059(2)	0,028(1)	0	0,000(1)	0
N(2)	0,4708(3)	0,25	-0,0578(4)	0,024(1)	0,045(2)	0,030(1)	0	0,000(1)	0
N(3)	0,4874(6)	0,25	-0,2095(5)	0,050(2)	0,085(3)	0,033(2)	0	0,004(2)	0
C	0,2762(3)	0,4238(3)	0,3927(4)	0,040(1)	0,031(1)	0,042(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,002(1)
H(1)	0,1773	0,4563	0,4757						
H(2)	0,3180	0,5164	0,3166						
H(3)	0,3708	0,3835	0,4773						

Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese. Strukturverfeinerung: Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit Gewichten $w = 1/\sigma^2(F)$ aus der Zählstatistik der Meßwerte. Bei Me_2SbN_3 wurden die Lagen der H-Atome aus stereochemischen Über-

legungen abgeleitet, bei der Verfeinerung wurden starre Methylgruppen mit C-H-Abständen von 108 pm angenommen. Bei Me_2BiN_3 und Me_3PbN_3 wurden die H-Atome nicht berücksichtigt. Verwendete Rechenprogramme: [34–37]. Verwendete Atomformfaktoren und Parameter der anomalen Dispersion: [38, 39]. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. V–VII aufgeführt. Die Tabellen mit den Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51435, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. VI. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung für Me_2BiN_3 , Temperaturfaktor: $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$.

	x	y	z	U
Bi	0,1914(3)	0,25	0,2205(3)	0,029(1)
N(1)	0,454(7)	0,25	0,089(8)	0,04(1)
N(2)	0,471(6)	0,25	-0,071(7)	0,03(1)
N(3)	0,490(7)	0,25	-0,223(9)	0,06(2)
C	0,273(5)	0,435(5)	0,401(6)	0,04(1)

Tab. VII. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung für Me_2PbN_3 .

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0	0,1009(1)	1/3	0,0251(3)	0,0253(2)	0,0270(2)	0,0008(2)	0,0016(3)	0,0126(2)
N(1)	0,193(2)	0,193(2)	1/2	0,027(3)	0,027(3)	0,030(6)	0,003(3)	-0,003(3)	-0,001(5)
N(2)	0,381(2)	0,381(2)	1/2	0,034(5)	0,034(5)	0,023(5)	-0,001(2)	0,001(2)	0,019(6)
N(3)	0,558(3)	0,558(3)	1/2	0,044(5)	0,044(5)	0,040(5)	-0,005(4)	0,005(4)	0,009(6)
C(1)	0	-0,239(3)	1/3	0,045(9)	0,035(5)	0,037(8)	0,002(4)	0,004(8)	0,023(5)
C(2)	0,296(2)	0,418(2)	0,2698(8)	0,036(5)	0,036(5)	0,032(5)	0,004(4)	0,004(5)	0,011(5)

- [1] N. Wiberg, W. C. Joo und H. Henke, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 267 (1967).
- [2] J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **12**, 37 (1968).
- [3] N. Röder und K. Dehnicke, *Chimia* **28**, 349 (1974).
- [4] J. Müller, *Z. Naturforsch.* **34b**, 531 (1979).
- [5] Y. M. Chow und D. Britton, *Acta Crystallogr.* **B31**, 1922 (1975).
- [6] R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **192**, 353 (1980).
- [7] R. Allmann, R. Hohlfeld, S. Olejnik und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **210**, 51 (1981).
- [8] R. Allmann, A. Waskowska, R. Hohlfeld und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **198**, 155 (1980).
- [9] M. Oakkouri und H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1331 (1972).
- [10] J. S. Thayer und R. West, *Inorg. Chem.* **3**, 889 (1964).
- [11] D. M. Revitt und D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 847.
- [12] J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 103 (1971).
- [13] G. Ferguson, F. C. March und D. R. Ridley, *Acta Crystallogr.* **B31**, 1260 (1975).
- [14] H. G. Nadler und K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **90**, 291 (1975).

- [15] J. Pebler, K. Schmidt, H. G. Nadler und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 166 (1976).
- [16] K. Dehnicke und H. G. Nadler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 253 (1976).
- [17] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 3976 (1968).
- [18] R. G. Goel und D. R. Ridley, *Inorg. Chem.* **13**, 1252 (1974).
- [19] Th. F. Berlitz, H. Donath, J. Pebler und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- [20] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*. G. Thieme Verlag, Stuttgart–New York 1981.
- [21] F. Schröder, Dissertation, Universität Marburg 1976.
- [22] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975; *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967).
- [23] D. Neubauer und J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 28 (1960).
- [24] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 207 (1972).
- [25] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 141 (1976).
- [26] U. Müller, *Structure and Bonding*, **14**, 141 (1973).
- [27] T. N. Tarkhova, E. V. Chupronov, L. E. Nikolaeva, M. A. Simonov und N. V. Belov, *Kristallografiya* **23**, 506 (1978).
- [28] L. Maier und W. Jensen, *Inorg. Synth.* **7**, 85 (1963).
- [29] H. A. Meinema und J. G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 241 (1970).
- [30] O. J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **6**, 259 (1966).
- [31] D. Krommes, Dissertation, Universität Marburg 1975.
- [32] Houben-Weyl, *Methoden der Organ. Chemie, N-Verbindungen I*, 3, S. 785. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- [33] J. Müller und H. Fr. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **450**, 149 (1979).
- [34] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- [35] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [36] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- [37] W. Massa, R. Schmidt und M. Birkhan, STRUX, Programmsystem zur Auswertung von Röntgendaten, Marburg 1979.
- [38] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [39] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).