

## Die Kristallstrukturen von Trimethylbleiiodid und Diphenylbismutchlorid

Crystal Structures of Trimethyllead Iodide and Diphenylbismuth Chloride

Ralf Hillwig, Frank Kunkel, Klaus Harms, Bernhard Neumüller, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **52b**, 149–152 (1997); eingegangen am 20. September 1996

Lead, Bismuth Compounds, Crystal Structure

The crystal structures of  $\text{PbMe}_3\text{I}$  and  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  have been determined by X-ray methods. Both compounds form polymeric chains via bent  $\mu_2$ -halogeno bridges and almost linear X-M-X units (X = I, Cl).

$\text{PbMe}_3\text{I}$ : Space group  $\text{P}2_12_12_1$ ,  $Z = 2$ ; lattice dimensions at  $-50^\circ\text{C}$ :  $a = 653.0(1)$ ,  $b = 1034.0(2)$ ,  $c = 1124.5(2)$  pm,  $R = 0.049$ .

$\text{BiPh}_2\text{Cl}$ : Space group  $\text{P}4_2$ ,  $Z = 4$ ; lattice dimensions at  $-50^\circ\text{C}$ :  $a = b = 847.5(2)$ ,  $c = 1644.9(4)$  pm,  $R = 0.044$ .

Trimethylbleiiodid [1] und Diphenylbismutchlorid [2] sind seit langem wohlbekannte Verbindungen, jedoch liegen noch keine Strukturbestimmungen vor. Aus dem Schwingungsspektrum von festem  $\text{PbMe}_3\text{I}$  [3] wurde auf eine Kettenstruktur geschlossen, was wir bestätigen können, während  $\text{PbMe}_3\text{I}$  in Benzollösung vermutlich ebenso wie  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  in Acetonlösungen [4] monomere Moleküle bildet. Zu Ketten assoziierte Strukturen kennt man von den Triorganobleihalogeniden  $\text{PbPh}_3\text{Cl}$  und  $\text{PbPh}_3\text{Br}$  [5] sowie von  $\text{PbPh}_2\text{BzBr}$  (Bz = Benzyl) [6] mit Koordinationszahl 5 an den Bleiatomen. Von Organobismut(III)halogeniden liegen Strukturbestimmungen vor von  $[\text{BiPhX}_2(\text{THF})]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [7] mit je einem Halogenatom in  $\mu_2$ -Brücken- und in terminaler Funktion, sowie von  $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$  [8], in dem beide Chloratome  $\mu_2$ -Brückenfunktion ausüben, so daß für die Bi-Atome  $\psi$ -oktaedrische Umgebung resultiert.

## Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen, Tab. II die Bindungslängen und -winkel.\*

### Trimethylbleiiodid

Wir erhielten Einkristalle von  $\text{PbMe}_3\text{I}$  durch Abkühlen etherischer Lösungen auf  $7^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Tris(trimethylsilyl)amin, das die Löslichkeit von Trimethylbleiiodid deutlich erhöht, so daß angemessen gehaltreiche Lösungen entstehen [9].

$\text{PbMe}_3\text{I}$  bildet eine Kettenstruktur, von der ein Ausschnitt in Abb. 1 wiedergegeben ist. In ihr sind die Bleiatome über alternierend lange Pb-I-Bindungen mit Abständen von 303,8 und 336,0 pm mit Pb-I-Pb-Bindungswinkeln von  $108,1^\circ$  und nahezu gestreckten I-Pb-I-Bindungswinkeln von  $176,25^\circ$  verknüpft. Der kürzere der beiden Abstände ist nur wenig länger als der von Pb-I-Bindungen mit terminaler Funktion (296–297 pm [10, 11]), während der längere Abstand zwischen typischen Bindungslängen von  $\mu_3$ -I-Pb- und  $\mu_5$ -I-Pb-Abständen (323–353 pm [10, 11]) liegt. In den un-

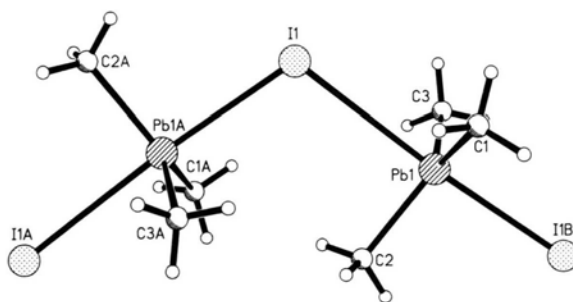


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\text{PbMe}_3\text{I}$ .

terschiedlich langen Pb-I-Pb-Brückenbindungsabständen deutet sich im festen Zustand die Tendenz zur Ausbildung von  $\text{PbMe}_3\text{I}$ -Molekülen an, wie sie für den gelösten Zustand nachgewiesen ist [3]. Hierzu passen auch die von der kurzen Pb-I-Bindung der Kette ausgehenden I-Pb-C-Bindungswinkel, die im Mittel mit  $94,3^\circ$  deutlich größer sind

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405865(Pb) und CSD-405881(Bi) angefordert werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	PbMe <sub>3</sub> I	BiPh <sub>2</sub> Cl
Gitterkonstanten	$a = 653,0(1)$ $b = 1034,0(2)$ $c = 1124,5(2)$ pm $V = 759,3(2)$ Å <sup>3</sup>	$a = b = 847,5(2)$ $c = 1644,9(4)$ pm $V = 1181,5(5)$ Å <sup>3</sup>
Zellvolumen	$Z = 2$	$Z = 4$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$\rho = 3,317$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho = 2,241$ g/cm <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	orthorhombisch,	tetragonal, P4 <sub>2</sub>
Kristallsystem,	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Raumgruppe	Vierkreisdiffraktometer,	Vierkreisdiffraktometer,
Meßgerät	Enraf-Nonius CAD 4	Siemens P4
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-50 °C	-50 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25
Meßbereich,	$\theta = 2,7-26,3^\circ$ ,	$\theta = 1,0-25,0^\circ$ ,
Abtastungsmodus	$\omega$ -scans	$\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	1746	3067
Zahl der unabhängigen Reflexe	1532	2065
Reflexe	[ $R_{\text{int}} = 0,0655$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0,0425$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe	1361 mit $I > 2\sigma(I)$	1186 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 261,67$ cm <sup>-1</sup>	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 151,1$ cm <sup>-1</sup>
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sup>2</sup>	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sup>2</sup>
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	Phenylringe als starre Gruppen, C(2)-C(25) in zwei Splitlagen zu je 50% fehlgeordnet, H-Atomlagen in berechneten Positionen; Messung erfolgte an Inversionszwilling
Anzahl der Parameter	50	69
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [16], SHELXL-93 [16]	SHELXS-86 [16], SHELXL-93 [16]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	0,049	0,044
$wR_2$ (alle Daten)	0,1280	0,0986

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in PbMe<sub>3</sub>I und BiPh<sub>2</sub>Cl.

Pb(1)-I(1)	336,0(2)	Bi(1)-Cl(1)	276,3(3)
Pb(1)-I(1a)	303,8(2)	Bi(2)-Cl(1)	274,6(4)
Pb(1)-C(1)	218(2)	Bi(1)-C(1)	214,4(6)
Pb(1)-C(2)	219(2)	Bi(2)-C(22)	212,4(6)
Pb(1)-C(3)	221(2)		
Pb(1)-I(1)-Pb(1a)	108,10(5)	Bi(1)-Cl(1)-Bi(2)	100,6(1)
I(1)-Pb(1)-I(1a)	176,25(3)	Cl(1)-Bi(1)-Cl(1a)	175,2(2)
I(1)-Pb(1)-C(1)	82,7(6)	Cl(1)-Bi(1)-C(1)	90,9(2)
I(1)-Pb(1)-C(2)	89,0(6)	Cl(1)-Bi(1)-C(1a)	92,2(2)
I(1)-Pb(1)-C(3)	85,6(6)	C(1)-Bi(1)-C(1a)	101,0(2)
I(1a)-Pb(1)-C(1)	94,5(6)	Cl(1)-Bi(2)-Cl(1a)	175,6(4)
I(1a)-Pb(1)-C(2)	94,6(6)	Cl(1)-Bi(2)-C(22)	92,1(2)
I(1a)-Pb(1)-C(3)	93,8(6)	Cl(21)-Bi(2)-C(21b)	102,9(3)
C(1)-Pb(1)-C(2)	120,2(9)		
C(1)-Pb(1)-C(3)	122,1(9)		
C(2)-Pb(1)-C(3)	116,1(9)		

als für ideale trigonal-bipyramidale Geometrie zu erwarten ist. Ähnlich sind die Strukturen der Triorganobleihalogenide PbPh<sub>3</sub>Cl, PbPh<sub>3</sub>Br [5] und PbPh<sub>2</sub>BzBr [6], während in den Kettenstrukturen von PbPh<sub>3</sub>N<sub>3</sub> [12] mit  $\mu_2$ -N-Brücken der  $\alpha$ -N-Atome der Azidgruppen gleichlange Pb-N-Bindungen, oder wie in PbPh<sub>3</sub>OH [13] nur sehr wenig verschieden lange Pb-O-Brückenbindungen ange-troffen werden.

### Diphenylbismutchlorid

BiPh<sub>2</sub>Cl entstand bei der Umsetzung von BiPh<sub>3</sub> mit S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Dichlormethan bei 20 °C in langsamer Reaktion neben S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, welches sich durch seine bessere Löslichkeit abtrennen läßt. Näheres hierzu siehe Lit. [14].

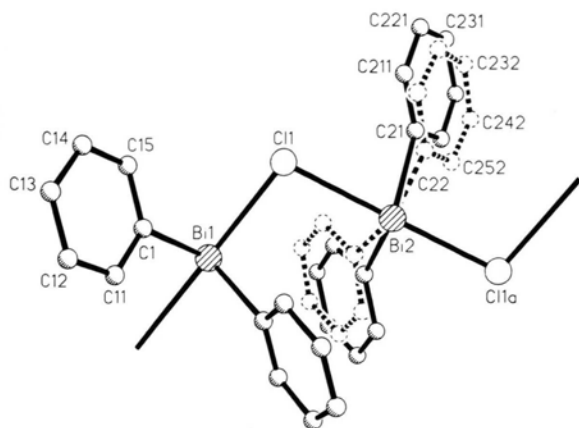


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  (ohne H-Atome) mit der Darstellung der Fehlordnung der Phenylringe an  $\text{Bi}(2)$ .

Die Kristallstrukturanalyse wurde anhand eines Inversionszwillings ausgeführt; das für die Verfeinerungsrechnung verwendete Exemplar besaß eine statistische Häufigkeit von 0,5/0,5. Die Phenylringe an  $\text{Bi}(2)$  sind in zwei Positionen fehlgeordnet, sie ließen sich in zwei Splitpositionen im Verhältnis 1:1 verfeinern. Die Phenylringe wurden als starre Gruppen behandelt und die C-Atomlagen isotrop verfeinert. Wegen der Fehlordnung der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe an  $\text{Bi}(2)$  sind die zugehörigen Strukturparameter naturgemäß weniger genau.  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P4_2$ ; eine Überführung in die Raumgruppe  $P4_2/m$  ist aufgrund der fehlenden Spiegelsymmetrie senkrecht zur  $c$ -Achse nicht möglich. Die Verbindung hat eine Kettenstruktur, von der in Abb. 2 ein Ausschnitt wiedergegeben ist. Aufgrund der  $4_2$ -Achse sind beim Gang entlang der  $c$ -Achse die Ketten senkrecht zueinander ausgerichtet. Um eine möglichst dichte Packung zu gewährleisten, müssen dabei die Phenylringe zweier in der Kette benachbarter Bi-Atome auf

entgegengesetzten Seiten der Zick-Zack-Kette angeordnet sein (Abb. 3). Die Bi-Cl-Abstände innerhalb der Kette sind mit 276,3 und 274,6 pm etwa gleichlang, bei nahezu linearer Koordination Cl-Bi-Cl und einem Bi-Cl-Bi-Bindungswinkel von  $100,6^\circ$ . Zusammen mit dem sterisch wirksamen freien Elektronenpaar bilden die ispro-C-Atome der Phenylringe eine  $\psi$ -trigonale Anordnung an den Bismut-Atomen mit den Chloratomen in den Apicalpositionen. Der sterische Anspruch des freien Elektronenpaares äußert sich vor allem an dem kleinen C-Bi-C-Bindungswinkel von  $101,0^\circ$ , während die Bindungswinkel Cl(1)-Bi(1)-C(1,1a) nahe bei  $90^\circ$  liegen (Tab. II), was durch die nahezu gleichlangen Bi-Cl-Bindungen der Kette bedingt ist. Im Gegensatz zu den Triorganoblei-Halogeniden deutet sich für  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  im festen Zustand keine molekulare Struktureinheit an, womit die sehr geringe Löslichkeit in nichtsolvatierenden Lösungsmitteln erklärt werden kann. Auch in  $\text{Bi-Me}_2\text{N}_3$  [12] sind die Bi-N $_{\alpha}$ -Bi-Abstände innerhalb der allerdings sehr großen Standardabweichungen mit 249(6) und 250(6) gleichlang.

Demgegenüber werden in den Monoorgano-Bismut-Dichloriden [ $\text{BiPhCl}_2(\text{THF})$ ] [7] mit verzerrt tetragonaler Anordnung der Ligandatome und in [ $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ] [8] mit  $\psi$ -oktaedrischer Geometrie am Bi-Atom erheblich verschieden lange Bi-Cl-Brückenbindungen beobachtet. Bemerkenswert kurz sind die Bi-C-Abstände in  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  mit 214,4 pm; sie sind damit etwa 10 pm kürzer als in  $\text{BiPh}_3$  [15] und etwa 12 pm kürzer als in [ $\text{BiPhCl}_2(\text{THF})$ ] [7].

*Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen wurde über die Kristallstrukturen der eindimensionalen Ketten bildenden Organobismut-Dihalogenide  $\text{RBiI}_2$  (R=Et, Bu) [17] und  $\text{PhBiBr}_2$  [18] berichtet.

#### Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

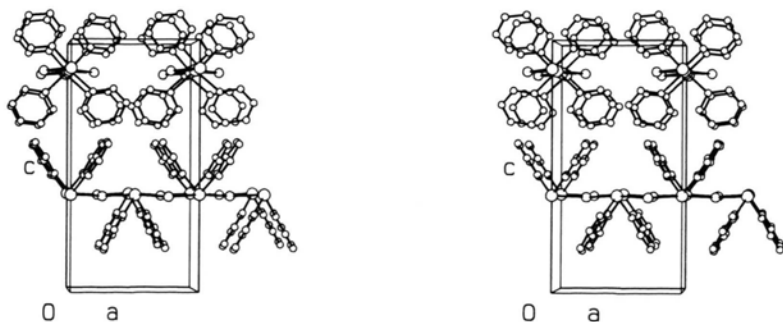


Abb. 3. Stereoskopische Wiedergabe der Packungsverhältnisse von  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  ohne Darstellung der Fehlordnung.

- [1] W. N. Ipatiew, G. A. Raswajew, I. F. Boganow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 335 (1930).
- [2] F. Challenger, C. F. Allpress, J. Chem. Soc. **1915**, 16.
- [3] R. J. H. Clark, A. G. Davies, R. J. Puddephatt, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6923 (1968).
- [4] R. L. Goel, H. S. Prasad, Spectrochim. Acta **35A**, 339 (1979).
- [5] H. Preut, F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. **435**, 234 (1977).
- [6] U. Fahrenkamp, M. Schürmann, F. Huber, Acta Crystallogr. **C50**, 1252 (1994).
- [7] W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, R. J. Flynn, N. C. Norman, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1993**, 637.
- [8] W. Frank, J. Organomet. Chem. **386**, 177 (1990).
- [9] R. Hillwig, Dissertation Universität Marburg (1996).
- [10] H. Krautscheid, F. Vielsack, Angew. Chem. **107**, 2166 (1995); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **34**, 2035 (1995).
- [11] G. A. Fisher, N. C. Norman, Adv. Inorg. Chem. **41**, 233 (1994).
- [12] J. Müller, U. Müller, A. Loss, J. Lorberth, H. Donath, W. Massa, Z. Naturforsch. **40b**, 1320 (1985).
- [13] C. Glidewell, D. C. Liles, Acta Crystallogr. **B34**, 129 (1978).
- [14] F. Kunkel, Dissertation Universität Marburg (1996).
- [15] D. M. Hawley, G. Ferguson, G. S. Harris, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1966**, 111; D. M. Hawley, G. Ferguson, J. Chem. Soc. **A1968**, 2059.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-86; SHELXL-93, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1986; 1993).
- [17] D. B. Mitzí, Inorg. Chem. **35**, 7614 (1996).
- [18] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, J. Mater. Chem. **4**, 891 (1994).