

### Kristallstruktur von [PMePh<sub>3</sub>][Cl-I-C≡C-Ph]

Crystal Structure of  
[PMePh<sub>3</sub>][Cl-I-C≡C-Ph]

Mitra Ghassemzadeh, Klaus Harms,  
Kurt Dehnicke\*

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

Z. Naturforsch. **52b**, 772–774 (1997);  
eingegangen am 24. März 1997

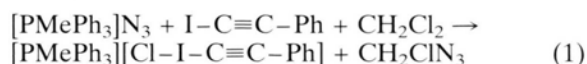
Chloride Complex of 1-Iodine-2-phenylacetylene,  
Crystal Structure

The donor-acceptor complex [Cl-I-C≡C-Ph]<sup>-</sup> has been prepared as the methyl-triphenylphosphonium salt from 1-iodo-2-phenylacetylene and [PMePh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>N<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution. It forms colourless single crystals which were characterized by a crystal structure determination. Space group Pbc<sub>a</sub>, Z = 8, lattice dimensions at -80 °C: *a* = 1047.1(1), *b* = 1700.3(1), *c* = 2793.2(1) pm, *R* = 0.035. The chloride ion is coordinated at the iodine atom of the 1-iodo-2-phenylacetylene molecule in a nearly linear arrangement [Cl-I-C≡C-Ph]<sup>-</sup> with bond lengths I-Cl of 302.4 pm and I-C of 203.1(5) pm.

Das Acceptorverhalten organischer Iodverbindungen gegenüber molekularen Lewis-Basen und Halogenidionen ist nach Studien verschiedener Arbeitskreise durch Isolierung und Strukturbestimmungen definierter Donor-Akzeptor-Komplexe wohl belegt [1–12]. Bei den mit Halogenidionen gebildeten Komplexen hängen Zusammensetzung und Strukturen sehr stark von der Größe, der Gestalt und der Ladung der Gegenionen ab [5–12]. So reagiert zum Beispiel 1-Iod-2-phenylacetylen mit Iodid bei Verwendung des Tris(dimethylamino)cyclopropylimins als Gegenion zu [I-I-C≡C-Ph]<sup>-</sup> [8], mit Tetraphenylphosphoniumionen hingegen zu den 1:4-Komplexen [X(I-C≡C-Ph)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (X = Cl, Br, I) [10] mit einer ungewöhnlichen tetragonal-pyramidalen Anordnung am Donoratom X. Wir berichten hier über den Chloro-Komplex [Cl-I-C≡C-Ph]<sup>-</sup>, den wir mit [PMePh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> als Gegenion erhalten konnten.

Die Verbindung entstand bei Versuchen, das Azid-Ion als Donor gegenüber 1-Iod-2-phenylace-

tylen anzuwenden. Aus einer Lösung von [PMePh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>N<sub>3</sub> und 1-Iod-2-phenylacetylen in Dichlormethan erhielten wir in langsamer Reaktion unter Mitwirkung des Lösungsmittels bei 20 °C farblose Einkristalle in guter Ausbeute gemäß Gl. (1):



Die Kristallstrukturanalyse\* (Tab. I und II) belegt den ionischen Aufbau (Abb. 1). Das Chloridion ist in nahezu linearer Koordination an das Iodatom des 1-Iod-2-phenylacetylenmoleküls mit einem Cl-I-C-Bindungswinkel von 175,6° gebunden.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von [PMePh<sub>3</sub>][Cl-I-C≡C-Ph].

Gitterkonstanten	<i>a</i> = 1047,1(1) <i>b</i> = 1700,3(1) <i>c</i> = 2793,2(1) pm
Zellvolumen	4972,7(6) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8
Dichte (berechnet)	<i>ρ</i> = 1,445 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbc <sub>a</sub>
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-80°C
Zahl der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta = 2,7\text{--}25,0^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	4362
Zahl der unabhängigen Reflexe	4362 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0]
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3238
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14,71 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix an F <sup>2</sup>
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Lagen
Anzahl der Parameter	272
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [18], SHELXL-96 [18]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	0,035
$wR_2$ (alle Daten)	0,080

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406964 angefordert werden.

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

