

Synthese und Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{PhICl}_3]$

Synthesis and Crystal Structure of $\text{PPh}_4[\text{PhICl}_3]$

Jutta Grebe, Gertraud Geiseler,
Klaus Harms, Kurt Dehnicke*

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

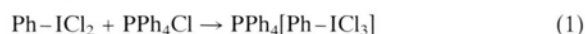
Z. Naturforsch. **54b**, 140–143 (1999);
eingegangen am 2. Oktober 1998

Phenyl-trichloro-iodate(III), Synthesis,
Crystal Structure

Phenyl-iodo-dichloride reacts with tetraphenylphosphonium chloride in dichloromethane solution to give the phenyltrichloroiodate(III) complex $\text{PPh}_4[\text{PhICl}_3]$. The compound forms pale yellow crystals, which have been characterized by a crystal structure determination. Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, lattice dimensions at -50°C : $a = 1018.7(2)$, $b = 1232.9(2)$, $c = 1287.3(2)$ pm, $\alpha = 81.94(1)^\circ$, $\beta = 66.61(1)^\circ$, $\gamma = 71.62(1)^\circ$, $R_1 = 0.0425$ for 3976 observed independent reflections. The structure consists of PPh_4^+ ions and anions $[\text{Ph-ICl}_3]^-$ with a planar coordination environment of the iodine atom. The I–Cl bond length of the chlorine atom trans to the phenyl group is much longer (301.9(1) pm) than the cis chlorine atoms with 250.4(1) pm in average.

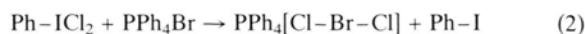
In einer vorangegangenen Arbeit haben wir über das Akzeptorverhalten von Iodbenzol gegenüber Chlorid und Bromid berichtet, wobei sich die Donor-Akzeptor-Komplexe $\text{PPh}_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{-I-X}]$ mit linearer Bindungsachse C–I–X isolieren ließen [1]. Danach war zu erwarten, daß auch hypervalente Phenyljodverbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ICl}_2$ Akzeptoreigenschaften gegenüber Halogenidionen haben, zumal Phenyljoddichlorid [2] wie auch $2,4,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_2\text{ICl}_2$ [3] intermolekulare I...Cl-Kontakte aufweisen.

Wir fanden dies durch die Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan bestätigt:



Die Verbindung läßt sich durch Einengen der Lösung als blaßgelbe, feuchtigkeitsempfindliche Ein-

kristalle erhalten. Dagegen findet mit Bromidionenen Redox-Reaktion unter Bildung von Dichlorobromat(I) und Iodbenzol statt:



Versuche, die über I–O–I–O-Brücken assoziierte hypervalente Iodverbindung PhIO [4] mit Chloridionen zu isolierten Komplexionen $[\text{PhI}(\text{O})\text{Cl}]^-$ umzusetzen, waren erfolglos. Das nach (1) entstandene Phenyltrichloroiodat(III) weist im FIR-Spektrum zwei Banden bei 266 und 251 mit einer Schulter bei 276 cm^{-1} auf, die I–Cl-Valenzschwingungen entsprechen und mit sehr ähnlichen Frequenzlagen von 276, 260 und 251 cm^{-1} auch im Spektrum von Ph-ICl_2 [5] auftreten. Dagegen werden im Spektrum von $[\text{ICl}_3]_2$ [5, 6] die Valenzschwingungen der terminalen I–Cl-Bindungen deutlich kürzerwellig bei 340 und 327 cm^{-1} gefunden. Eine weitere Bande im IR-Spektrum des $[\text{Ph-ICl}_3]^-$ -Ions bei 211 cm^{-1} dürfte von der lan-

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturklärung von $\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$.

Gitterkonstanten	$a = 1018.7(2)$ pm $b = 1232.9(2)$ pm $c = 1287.3(2)$ pm	$\alpha = 81.94(1)^\circ$ $\beta = 66.61(1)^\circ$ $\gamma = 71.62(1)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	1408,0(4)	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$	
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1,532	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $\text{P}\bar{1}$	
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens P4	
Strahlung	$\lambda = 71.073$ pm, MoK_{α} , Graphitmonochromator	
Meßtemperatur	-50°C	
Zahl der Reflexe zur Berechnung der Gitterkonstanten	41	
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta = 2,3\text{--}25,1^\circ$, ω -scans	
Zahl der gemessenen Reflexe	5381	
Zahl der unabhängigen	4571 [$R_{\text{int}} = 0,0567$]	
Reflexe		
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3976	
Korrekturen	semiempirische Asorptionskorrektur aus ψ -scans, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 14,96\text{ cm}^{-1}$	
Strukturaufklärung	Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen	
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2	
Bemerkungen	H-Atome in gefundenen Positionen, isotrope, verfeinerte Temperaturfaktoren	
Anzahl der Parameter	416	
Goodness-of-fit an F^2	1,049	
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-97 [9], SHELXL-97 [9], SHELXTL [10]	
Atomfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C	
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0425	
wR_2 (alle Daten)	0,1087	

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.



gen, der Phenylgruppe gegenüberstehenden I–Cl-Gruppe herrühren, während eine ICl_2 -Deformationsschwingung bei 136 cm^{-1} liegt, die damit eine ähnliche Lage hat wie im Spektrum von Ph-ICl_2 (133 cm^{-1} [5]).

$\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrieäquivalenten Formeleinheiten in der Elementarzelle, die in Abb. 1 wiedergegeben sind. Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel*. Die Struktur besteht aus PPh_4^+ -Ionen und Anionen $[\text{Ph-ICl}_3]^-$, in denen die Iodatome im Einklang mit dem VSEPR-Konzept [7] planar vom C-Atom der Phenylgruppe und den drei Chloratomen umgeben sind. Die $[\text{Ph-ICl}_3]^-$ -Ionen sind zwar ohne kristallographische Lagesymmetrie, jedoch wird wegen der senkrechten Diederstellung der Phenylgruppe zur „besten Ebene“, C-ICl_3 (Diederwinkel $85,9(3)^\circ$) annähernd C_{2v} -Symmetrie erreicht. Das in *trans*-Position zum Phenylrest angeordnete Chloratom $\text{Cl}(3)$ realisiert mit $301,9(1)\text{ pm}$ eine deutlich längere I–Cl-Bindung als die beiden *cis*-ständigen Chloratome $\text{Cl}(1,2)$ mit $249,6(1)$ und $251,2(1)\text{ pm}$. Damit wird das in den Molekülstrukturen von Ph-ICl_2 [2] und $2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-ICl}_2$ [3] angetroffene Strukturmotiv beibehalten und unter Ersatz des intermolekularen $\text{I}\cdots\text{Cl}$ -Kontakts durch das Chloridion vari-

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$ in $\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$.

I(1)–Cl(1)	249,6(1)	I(1)–Cl(3)	301,9(1)
I(1)–Cl(2)	251,2(1)	I(1)–C(1)	211,7(4)
C(1)–I(1)–Cl(1)	86,28(11)	Cl(1)–I(1)–Cl(2)	173,69(4)
C(1)–I(1)–Cl(2)	87,51(11)	Cl(1)–I(1)–Cl(3)	92,31(4)
C(1)–I(1)–Cl(3)	173,78(12)	Cl(2)–I(1)–Cl(3)	93,75(4)

iert. Während die in der Triisopropylverbindung vorliegenden I–Cl-Abstände von $245,7$ und $253,0\text{ pm}$ durch die Addition des Chloridions nur wenig verändert werden, ist der Abstand I–Cl(3) im $[\text{Ph-ICl}_3]^-$ -Ion 47 pm kürzer als der intermolekulare $\text{I}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt in $2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-ICl}_2$ [3]. Damit ist er auch noch deutlich kürzer als die I–Cl-Bindung in $\text{PPh}_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{-I-Cl}]$ [1] mit $327,9\text{ pm}$.

In der Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$ sind die Anionen in Strängen angeordnet, wobei die Phenylgruppen alternierend in die jeweils entgegengesetzte Richtung zeigen (Abb. 2). Entsprechend der *trans*-Stellung der wirksamen freien Elektronenpaare an den Iodatomen der Anionen sind die Iodatome nicht direkt übereinander gestapelt, sondern jeweils um 226 pm parallel gegeneinander versetzt.

Experimenteller Teil

Die Experimente erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet. Man arbeitet zudem unter weitgehendem Ausschluß von Licht. Phenyliodidchlorid wurde nach [8] durch Chlorieren von Iodbenzol (Firma ABCR) in Chloroform hergestellt und vor Gebrauch bei -18°C gelagert.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-410426 angefordert werden.

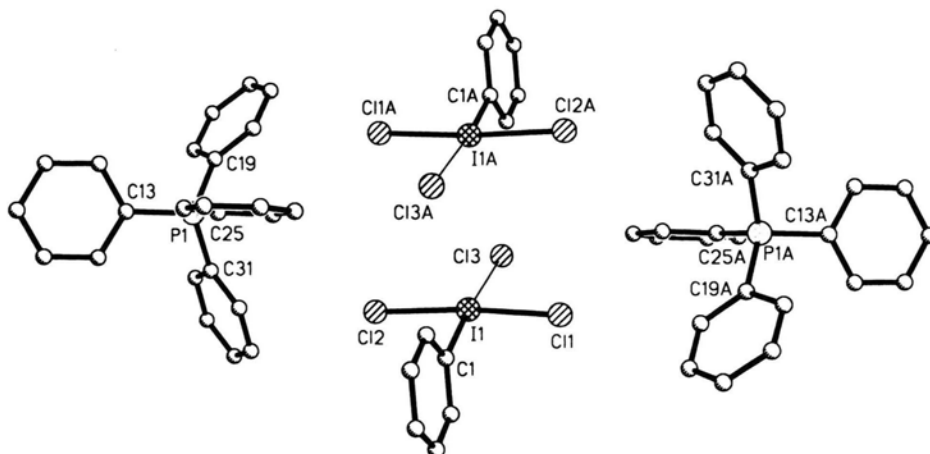


Abb. 1. Die beiden symmetrieäquivalenten Formeleinheiten von $\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$ (ohne H-Atome).

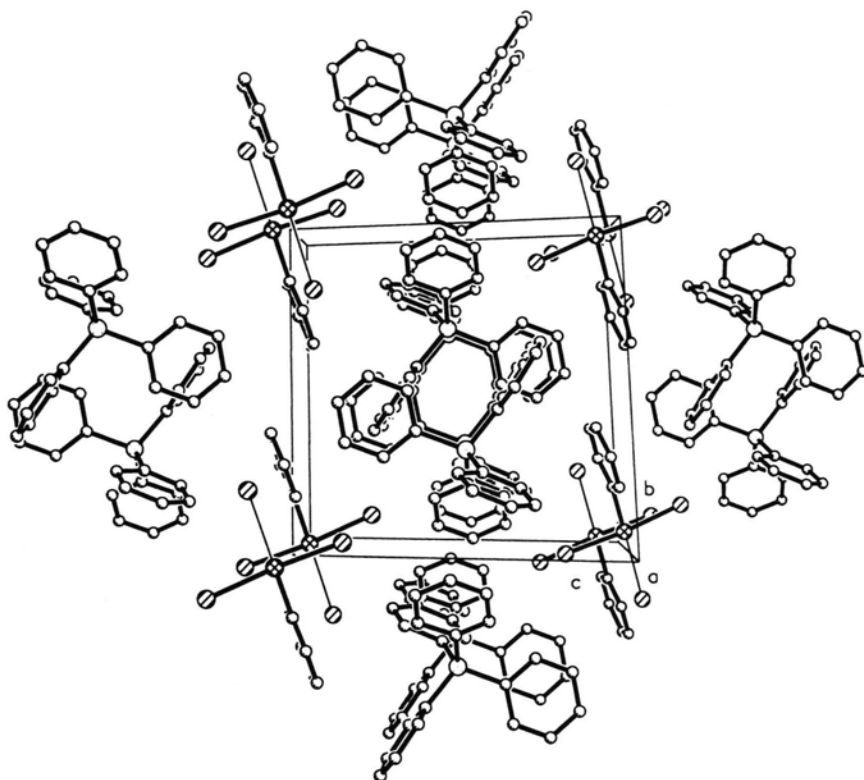


Abb. 2. Elementarzelle von $\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$ mit benachbarten Tetraphenylphosphoniumionen.

PPh_4Cl (Firma Fluka) wurde i.Vak. bei 110°C von Wasser befreit. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, Nujolverreibungen, CsI- und Polyethylenscheiben.

$\text{PPh}_4[\text{Ph-ICl}_3]$

Man löst 0,59 g Ph-ICl_2 (2,13 mmol) in 15 ml Dichlormethan und gibt eine Lösung von 0,80 g PPh_4Cl (2,13 mmol) in 20 ml Dichlormethan hinzu. Man engt i.Vak. auf 10 ml des Volumens ein, versetzt mit 1,0 ml *n*-Hexan und stellt den Ansatz bei -18°C ruhig. Es entstehen 0,46 g blaß-

gelbe Einkristalle (33% Ausbeute), die man filtriert, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan wäscht und i.Vak. trocknet.

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{IP}$ (649,72)

Ber.	C 55,46	H 3,88	Cl 16,37	I 19,53%
Gef.	C 54,46	H 4,38	Cl 16,96	I 18,84%

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

- [1] M. Ghassemzadeh, J. Magull, D. Fenske, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1579 (1996).
- [2] E. M. Archer, T. G. D. van Schalkwyk, *Acta Crystallogr.* **6**, 88 (1953).
- [3] A. K. Mishra, M. M. Olmstead, J. J. Ellison, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **34**, 3210 (1995).
- [4] C. J. Carmalt, J. G. Crossby, J. G. Knight, P. Lightfoot, A. Martin, M. P. Muldowney, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2367.
- [5] A. Loewenschuss, R. J. Mureinik, J. Shamir, *Spectrochim. Acta* **33A**, 183 (1977).
- [6] R. Forneris, J. Hiraishi, F. A. Miller, M. Uehara, *Spectrochim. Acta* **26A**, 581 (1970).
- [7] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967); R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **108**, 539 (1996); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, 477 (1996).
- [8] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *Organic Syntheses* **22**, 69 (1942).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, SHELXL-97, Programme zur Lösung bzw. zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1997).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1995).

