

## Trimethyl(4-iodophenyl)ammonium-iodid, eine hypervalente Verbindung des Iods

Trimethyl(4-iodophenyl)ammonium Iodide,  
a Hypervalent Compound of Iodine

Norbert Kuhn, Qutaiba Abu-Salem, Torben Gädt,  
Steffi Reit und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany

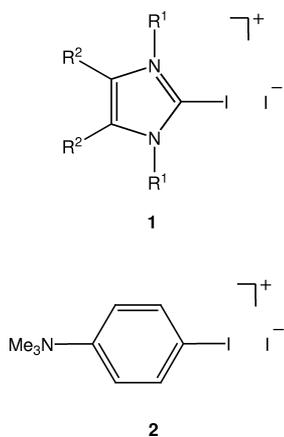
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.  
E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

*Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 871–872;  
eingegangen am 28. Dezember 2006

The crystal structure of trimethyl(4-iodophenyl)ammonium iodide (**2**), obtained from 4-iodo-N,N-dimethylaniline and methyl iodide, reveals the presence of weak hypervalent bonding of the iodine atom.

*Key words:* Iodine, Hypervalent Compounds,  
Crystal Structure

Die Strukturchemie hypervalenter Verbindungen [1] steht seit Jahren im Zentrum der Aufmerksamkeit. Hierbei sind insbesondere die Charge-Transfer-Addukte des Diiodmoleküls mit „weichen“, Phosphor, Schwefel und ihre schwereren Gruppennachbarn enthaltenden Basen Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen [2–4]. Auch das deutlich „härtere“ Element Kohlenstoff ist als Bestandteil C-basischer Verbindungen zur Ausbildung quasi linearer Strukturen,



Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $C_9H_{13}I_2N$  (**2**).

Summenformel	$C_9H_{13}I_2N$
Formelgewicht [g/mol]	389.02
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.22 \times 0.19 \times 0.09$
Messtemperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	12.695(3)
<i>b</i> [Å]	8.2420(16)
<i>c</i> [Å]	11.233(2)
$\beta$ [°]	96.57(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1167.6(4)
<i>Z</i>	4
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	5.341
<i>D<sub>x</sub></i> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.213
$\Theta$ -Bereich	3.23–29.33
Strukturlösung	Direkte Methoden
Programm (Lösung u. Verfeinerung)	SHELXTL V5.1 (NT)
Gesamtzahl der Reflexe	21045
Symmetrieunabhängige Reflexe	3167 [ <i>R</i> (int) = 0.0526]
Beobachtet [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2899
Zahl der Variablen	113
<i>R</i> 1 [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0228
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0470
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	+1.164, –0.685

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $C_9H_{13}I_2N$  (**2**).

C(1)–C(2)	1.378(3)	C(2)–C(1)–I(1)	119.9(2)
C(2)–C(3)	1.393(4)	C(6)–C(1)–I(1)	120.0(2)
C(3)–C(4)	1.382(3)	C(6)–C(1)–C(2)	120.1(2)
C(4)–C(5)	1.389(3)	C(1)–C(2)–C(3)	120.2(2)
C(5)–C(6)	1.382(3)	C(2)–C(3)–C(4)	119.3(2)
C(6)–C(1)	1.388(3)	C(3)–C(4)–C(5)	120.8(2)
C(4)–N(1)	1.499(3)	C(4)–C(5)–C(6)	119.3(2)
C(1)–I(1)	2.105(2)	C(5)–C(6)–C(1)	120.2(2)
I(1)⋯(2)	3.70(1)	C(1)–I(1)⋯I(2)	175(1)

hier des Fragments C–I–I, geeignet. So lassen sich die Carben-Addukte des Iods (**1a**:  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = Me$  [5], **1b**:  $R^1 = iPr$ ,  $R^2 = Me$  [6]; **1c**:  $R^1 = Mes$ ,  $R^2 = H$  [7]) strukturell mit denen tertiärer Phosphane [2] vergleichen.

In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen des 1-Trimethylammonio-phenyl-4-iod-Fragments [8] haben wir uns für die Struktur des zugehörigen Diiod-Addukts **2** [9] interessiert. Tatsächlich weist die Kristallstruktur des Kontaktionenpaars von Trimethyl(4-iodophenyl)ammonium-iodid (Tab. 1 und 2, Abb. 1) als Strukturelement ein angenähert lineares C–I–I-Fragment auf, in dem der Iod-Iod-Abstand deutlich innerhalb der *van der Waals*-Grenze liegt [C(1)–I(1)–I(2) 175(1)°, I(1)–I(2) 3.70(1) Å].

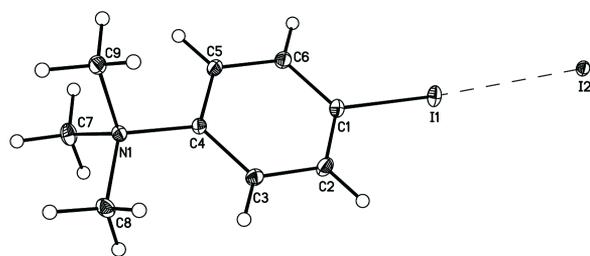


Abb. 1. Ansicht der Struktur des Ionenpaares von **2** im Kristall.

Ein Vergleich mit den Strukturdaten des Carben-Addukts **1a** [ $C-I-I'$  176.0°,  $I-I'$  3.348 Å [5]] bestätigt die Parallele der nahezu linearen Koordinationsgeometrie des zentralen Iodatoms. Die in **2** signifikante Aufweitung des Iod-Iod-Abstands kann als Folge der deutlich verschiedenen Basizität der zugehörigen Kohlenstoffbasen interpretiert werden [2]. Während die **1** zugehörigen Carbene bei wirksamer sterischer Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms stabil sind [10], gelang die Isolierung zwitterionischer Phenylide bislang nicht. Über unsere Ergebnisse zur kinetischen Stabilisierung dieser Systeme wollen wir demnächst berichten.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 4-Iod-N,N-dimethylanilin wurde nach Literaturangaben [11] erhalten.

CCDC 635117 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten zu **2**. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### Trimethyl(4-iodophenyl)ammonium-iodid (**2**)

Eine Lösung von 10 g (44.5 mmol) 4-Iodo-N,N-dimethylanilin in 50 mL Acetonitril wird mit 3.8 mL (60.7 mmol) Methyljodid versetzt und *ca.* 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der verbliebene Rückstand aus Dimethylsulfoxid/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 10.2 g (59%), hellbrauner Feststoff. –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$  = 3.6 (s, 9 H, Me), 7.76–8.00 (m, 4 H,  $C_6H_4$ ). – Elementaranalyse für  $C_9H_{13}I_2N$  (389.02): ber. C 27.79, H 3.37, N 3.60; gef. 28.18, 3.43, N 3.71.

Dank

Wir danken Herrn Dr. K. Eichele für seine Mitwirkung.

- [1] K.-Y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley, New York, **1999**.
- [2] W.-W. Du Mont, F. Ruthe, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 101; P.D. Boyle, S.M. Godfrey, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 265.
- [3] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 271; I. P. Deplano, J. F. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71; W.-W. Du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 14.
- [4] F. A. Devillanova (Hrsg.), *Handbook of Chalkogen Chemistry*, RSC Publishing, Cambridge, **2007**.
- [5] N. Kuhn, G. Henkel, Th. Kratz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778.
- [6] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1799.
- [7] A. J. Arduengo, I. II, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625.
- [8] N. Kuhn, A. Abu-Salem, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [9] Th. Reade, S. Anderson, *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 157.
- [10] W. A. Herrmann, Ch. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; D. Bourissou, O. Gueret, E. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [11] H. Takalo, H. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *B42*, 448.