

Kristall- und Molekülstrukturen von Benzoato-pyridin-iod(I) und Phthalato-bis(pyridin-iod(I))

Crystal and Molecular Structures of Benzoato-pyridine-iodine(I) and Phthalato-bis(pyridine-iodine(I))

Hans Hartl* und Martina Hedrich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Herrn Professor Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 922–928 (1981); eingegangen am 19. März 1981

Benzoato-pyridine-iodine(I), Phthalato-bis(pyridine-iodine(I)), Crystal Structure, Vibrational Spectra

Benzoato-pyridine-iodine(I) and phthalato-bis(pyridine-iodine(I)) crystallize in the monoclinic spacegroup $P2_1/c$. In both cases iodine(I) shows an almost linear coordination towards the pyridine-N and one carboxylate-O donor atom. The I–N distances range from 228 to 232 pm, the I–O distances from 213 to 219 pm. The vibrational spectra contain frequencies in the range 136–145 and 164–175 cm^{-1} assigned to the quasi-symmetric and quasi-antisymmetric N–I–O-vibrations. The IR and Raman spectra of the benzoate and phthalate ligands are similar to those of the crystalline benzoic and phthalic acids.

Die Strukturchemie des Iods in Verbindungen, in denen Iod eine positive Ladung oder zumindest eine positive Teilladung zugewiesen werden kann, wird überwiegend bestimmt von der Koordinationszahl 2 mit einer linearen Anordnung der Bindungspartner $D \rightarrow I \leftarrow D$ (z. B. ICl_2^- , $\text{I}(\text{py})_2^+$, $\text{py} \cdot \text{ICl}$ u. a.). Die Valenzelektronendichte am zentralen Iodatom hängt dabei von den Donatoreigenschaften der beiden Koordinationspartner ab. Die lineare Bindungsanordnung wird gewöhnlich als Mehrzentrenbindung (3z, 4e) unter Beteiligung von p-Orbitalen beschrieben [1]. Seltener ist in Verbindungen mit I^+ die Koordinationszahl 3 am Iod anzutreffen. Beispiele dafür sind festes Iodchlorid [2] oder Stickstofftriiodid-1-Ammoniak [3]. Der dritte Koordinationspartner A, der Akzeptoreigenschaften besitzen muß, erweitert in diesen Verbindungen die lineare Dreiergruppe zu einer T-förmigen Anordnung $D \rightarrow I \leftarrow D$. Dadurch kann die Elektronendichte



am zentralen Iodatom, die durch die beiden linear angeordneten Liganden D zugeführt wird, verringert werden. Im Bis-pyridiniodoniumkation mit der linearen Bindungsanordnung $\text{N} \rightarrow \text{I}^+ \leftarrow \text{N}$ wird neben den normalen n-p- σ -Bindungen das Vorliegen von zusätzlichen π -Bindungsanteilen diskutiert [4]. Man kann diese Bindungen in Analogie zu den ent-

sprechenden d- π -p- π -Rückbindungen bei Übergangsmetallkomplexen als p- π -p- π -Rückbindungen auffassen. Die Struktur des Komplexkations $[\text{I}(\text{py})_2]^+$ wurde sowohl im Festzustand (durch Röntgenstrukturaufklärung [5]) als auch in Lösung (durch Berechnung der Rotationsbarriere [4]) als planar gefunden. Carlsohn [6] hat eine Reihe von Verbindungen beschrieben, bei denen ein Pyridinligand im $[\text{I}(\text{py})_2]^+$ durch Carboxylatliganden, z. B. durch ein Benzoat- oder Phthalation ersetzt ist. Dadurch stehen pro Iodatomben 3 Donatoratome zur Verfügung (1 N- und 2 O-Atome). Strukturaufklärungen innerhalb dieser Verbindungsklasse lagen bisher nicht vor. Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Strukturuntersuchungen der beiden Verbindungen Benzoatopyridin-iod(I) und Phthalato-bis(pyridin-iod(I)) sollte das Koordinationsverhalten der Carboxylatgruppe gegenüber I^+ untersucht werden.

Darstellung der Verbindungen

Benzoato-pyridin-iod(I), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{I} = \text{BPI}$ und Phthalato-bis(pyridin-iod(I)), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_2 = \text{PhPI}$ wurden nach der Methode von Carlsohn [6] durch Umsetzung von Silberbenzoat bzw. Silberphthalat mit der stöchiometrischen Menge Iod in Gegenwart von Pyridin erhalten. Lösungsmittel war im Falle des BPI getrocknetes Benzol, bei PhPI wasserfreies Dimethylformamid. Beide Substanzen konnten durch Ausfällung mit Ether/Petrolether in Form von klaren, schwach gelblichen Kristallen erhalten werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Hartl. 0340-5087/81/0800-0922/\$ 01.00/0

Schwingungsspektroskopische Ergebnisse

Erste Hinweise auf die Bindungsverhältnisse zwischen Iod und Carboxylatgruppe konnten für beide Verbindungen durch IR- und Raman-Festkörperspektren erhalten werden. Im Valenzschwingungsbereich der Carboxylatgruppe ähnelt das IR-Spektrum des BPI ($\nu_{C-O} = 1294$, $\nu_{C=O} = 1645 \text{ cm}^{-1}$) mehr dem der Benzoesäure ($\nu_{C-O} = 1285$, $\nu_{C=O} = 1698 \text{ cm}^{-1}$) als deren Salzen (z.B. Silberbenzoat: $\nu_{(s)} = 1387$, $\nu_{(as)} = 1520 \text{ cm}^{-1}$). PhPI liefert in diesem Wellenzahlenbereich wegen der beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Carboxylatgruppen ein wesentlich komplizierteres Spektrum (starke Banden bei $1290/1300/1314 \text{ cm}^{-1}$ und $1625/1635/1667 \text{ cm}^{-1}$). Auch hier ist die Verwandtschaft zur Phthalsäure (1282 und $1675/1689 \text{ cm}^{-1}$) augenfällig. Unterschiedlich hierzu ist wiederum das Spektrum des Silbersalzes ($1365/1400$ und $1508/1516/1525 \text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich der Spektren des BPI und PhPI mit den Spektren der beteiligten Carbonsäuren bzw. deren Silbersalzen legt den Schluß nahe, daß I^+ sowohl im BPI als auch im PhPI überwiegend kovalent an ein O-Atom der Carboxylatgruppe gebunden ist, während das zweite Sauerstoffatom nicht zur Koordination verwendet wird.

Die IR- und Raman-Spektren von BPI und PhPI zeigen neben den gegenüber der freien Base leicht verschobenen Banden des Pyridins und den Banden des Benzoat- bzw. Phthalatrestes noch Schwingungsbanden, die aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten bei IR- und Raman-Anregung den quasi-symmetrischen und quasi-antisymmetrischen Valenzschwingungen $N_{\text{Pyridin}}-I-O_{\text{Carboxylat}}$ zugeordnet wurden. Die Wellenzahlen für diese Schwingungen liegen im Bereich zwischen $100-200 \text{ cm}^{-1}$ und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Angaben für vergleichbare Iodoniumverbindungen mit der Gruppierung $N \cdots I \cdots N$ (Tab. I).

Ganz anders geartete Bindungsverhältnisse scheinen in der zu BPI formelanalogen Silberverbindung Benzoato-pyridinsilber(I) vorzuliegen. Hier gleichen die Schwingungsspektren im Bereich der Carboxylatgruppen sehr stark den Spektren des Silberbenzoats, d.h. beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe sind hier mit überwiegend ionischer Bindung an der Koordination beteiligt, die Koordinationszahl des Ag^+ ist größer als 2. Auch aus den röntgenographischen Untersuchungen der Silberverbindung geht

Tab. I. Valenzschwingungsbanden verschiedener N-I-N- und N-I-O-Verbindungen.

(quasi) symmetrisch [cm^{-1}]	(quasi) antisymmetrisch [cm^{-1}]	Substanz	Lit.
181	172		[17]
160	168	4-pic...I...4-pic	[17]
155	160		[18]
137	165		[19]
143	154		[19]
145	178		[19]
149	178		[19]
171	143		[7]
141(Ra) 145(IR)	164(Ra) 165,169(IR)		diese Arbeit
137,143(Ra) 135(IR)	175(Ra) 169,172,175(IR)		diese Arbeit

Abkürzungen: 4-pic = 4-Methylpyridin
uro = Hexamethylenetetramin
chin = Chinuclidin

hervor, daß sie nicht isotyp mit der formelanalogen Iodverbindung BPI ist [7].

Die Laser-Raman-Spektren wurden im Bereich $100-600 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Gerät CARY 82, die IR-Spektren mit den Spektrographen Beckman IR 11 ($100-600 \text{ cm}^{-1}$) bzw. Beckman IR 7 ($1000-2000 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Messungen der festen Verbindungen wurden dabei als Nujol- bzw. Hostaflonöl-Aufschlammung durchgeführt.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Bestimmung der Kristalldaten erfolgte aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen, die Gitterkonstanten wurden anschließend anhand indizierter Reflexe aus Guinieraufnahmen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Benzoato-pyridin-iod(I)

$$\begin{array}{ll} a = 1083(1) \text{ pm} & \beta = 104,59(2)^\circ \\ b = 1880(3) \text{ pm} & Z = 8 \\ c = 1252(2) \text{ pm} & d_c = 1,76 \text{ g cm}^{-3} \end{array}$$

Phthalato-bis(pyridin-iod(I))

$a = 787,6(9) \text{ pm}$ $\beta = 112,30(1)^\circ$
 $b = 1541,5(5) \text{ pm}$ $Z = 4$
 $c = 1754,5(5) \text{ pm}$ $d_c = 1,86 \text{ g cm}^{-3}$

Obwohl sich die Kristalle während der röntgenographischen Untersuchungen in abgeschmolzenen Glaskapillaren befanden, trat während der Bestrahlung langsam Zersetzung unter I_2 -Abspaltung ein.

	BPI	PhPI
Intensitätsmessung	Vierkreisdiffraktometer Stoe $\theta/2\theta$ -scan, MoK α -Strahlung, Zr-Filter	Siemens AED
Kristalldimensionen	$1,04 \cdot 0,66 \cdot 0,043 \text{ mm}$ $0,96 \cdot 0,594 \cdot 0,066 \text{ mm}$	$0,99 \cdot 0,20 \cdot 0,18 \text{ mm}$ $0,78 \cdot 0,19 \cdot 0,19 \text{ mm}$
Beugungswinkelbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$	$2,6^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$
gemessene Reflexe	4402	3447
davon $\leq 2\sigma$	1690	447
Absorptionskorrektur	$\mu = 25,26 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$ $0,31 \leq A \leq 0,85$	—
Strukturaufklärung	Patterson- und Differenzfouriersynthesen	
Verfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung I, C, N, O: anisotrop, H: isotrop Einheitsgewichte	
Atomformfaktoren	I, C, N, O, H: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1968)	
R-Wert	5,5%	3,7%

Tab. II. Experimentelle Daten, Verfeinerung der Strukturen.

Tab. III. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Benzoato-pyridin-iod(I). (UEQ und U in $\text{\AA}^2 \cdot 100$.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	UEQ*	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	UEQ*
				U					U
Molekül I					Molekül II				
I	.0374(1)	.4696(1)	.3241(1)	6.3(0)	I	.4868(1)	.0273(1)	.2962(1)	5.7(0)
N	-.019 (1)	.5364(7)	.1663(9)	6.1(4)	N	.475 (1)	-.0473(6)	.1466(9)	5.8(4)
C(11)	-.131 (2)	.524 (1)	.095 (1)	7.3(6)	C(11)	.578 (1)	-.0664(9)	.119 (1)	7.0(5)
C(12)	-.169 (2)	.559 (1)	-.004 (1)	7.6(6)	C(12)	.573 (2)	-.107 (1)	.032 (1)	8.0(6)
C(13)	-.087 (2)	.609 (1)	-.029 (1)	8.8(6)	C(13)	.459 (2)	-.131 (1)	-.032 (1)	8.1(6)
C(14)	.026 (2)	.622 (1)	.047 (2)	8.7(6)	C(14)	.348 (2)	-.112 (1)	-.002 (1)	8.9(6)
C(15)	.060 (1)	.584 (1)	.142 (1)	7.8(5)	C(15)	.358 (1)	-.0708(9)	-.091 (1)	6.9(6)
O(1)	.1005(9)	.4101(6)	.4743(8)	6.7(4)	O(1)	.4827(8)	.0953(6)	.4325(8)	6.9(4)
O(2)	-.0829(9)	.3517(7)	.4394(9)	8.4(5)	O(2)	.6921(9)	.1043(7)	.481 (1)	9.1(5)
C(1)	.019 (1)	.366 (1)	.499 (1)	5.1(5)	C(1)	.589 (1)	.1182(8)	.495 (1)	5.6(5)
C(2)	.060 (1)	.331 (1)	.608 (1)	4.6(4)	C(2)	.569 (1)	.1616(7)	.589 (1)	4.7(4)
C(3)	.173 (1)	.353 (1)	.685 (1)	6.1(5)	C(3)	.449 (1)	.1801(9)	.599 (1)	6.5(6)
C(4)	.209 (1)	.319 (1)	.785 (1)	6.9(5)	C(4)	.434 (2)	.219 (1)	.687 (1)	5.2(8)
C(5)	.138 (2)	.267 (1)	.814 (1)	6.5(6)	C(5)	.544 (2)	.2414(9)	.766 (1)	8.6(8)
C(6)	.025 (2)	.244 (1)	.739 (1)	7.2(6)	C(6)	.657 (1)	.222 (1)	.759 (1)	8.1(6)
C(7)	-.008 (2)	.279 (1)	.636 (1)	6.9(6)	C(7)	.675 (2)	.1828(9)	.671 (1)	7.3(6)
H(3)	.22 (1)	.390 (8)	.66 (1)	5. (5)	H(3)	.37 (2)	.160 (9)	.55 (1)	6. (5)
H(4)	.28 (1)	.350 (8)	.84 (1)	5. (5)	H(4)	.34 (2)	.23 (1)	.70 (2)	11. (9)
H(5)	.17 (2)	.240 (9)	.88 (1)	7. (6)	H(5)	.54 (2)	.26 (1)	.83 (2)	5. (9)
H(6)	-.02 (2)	.19 (1)	.75 (2)	9. (7)	H(6)	.72 (2)	.23 (1)	.82 (2)	8. (7)
H(7)	-.06 (2)	.25 (1)	.59 (1)	7. (6)	H(7)	.76 (2)	.160 (9)	.67 (1)	7. (6)
H(11)	-.16 (2)	.47 (1)	.11 (1)	7. (6)	H(11)	.68 (2)	-.040 (9)	.16 (1)	5. (6)
H(12)	-.27 (2)	.55 (1)	-.05 (2)	9. (6)	H(12)	.65 (2)	-.12 (1)	.01 (1)	7. (6)
H(13)	-.11 (2)	.65 (1)	-.08 (2)	11. (8)	H(13)	.45 (2)	-.16 (1)	-.10 (2)	9. (8)
H(14)	.10 (2)	.630 (9)	.01 (1)	6. (6)	H(14)	.28 (2)	-.12 (1)	-.04 (2)	11. (7)
H(15)	.13 (1)	.570 (8)	.16 (1)	5. (5)	H(15)	.30 (1)	-.050 (8)	.10 (1)	5. (5)

* Die Temperaturfaktoren für I, C, N und O sind Mittelwerte, die aus den anisotropen Temperaturfaktoren berechnet wurden (UEQ); für H sind die isotropen Temperaturfaktoren (U) angegeben.

Zur Strukturaufklärung wurden deshalb für beide Verbindungen jeweils zwei Kristalle zur Vermessung am Diffraktometer verwendet.

Angaben über die Intensitätsmessungen und über die Verfeinerung der Strukturen sind in Tab. II, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. III und V aufgeführt. Eine Liste der Strukturfaktoren und anisotropen Temperaturfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden. Die Kristallographischen Rechnungen wurden mit Programmen des Systems X-ray 76 durchgeführt [8].

Beschreibung der Strukturen

Benzoato-pyridin-iod(I), BPI

Die Molekülstruktur von BPI ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die wichtigsten intramolekularen Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. IV zusammengestellt. Die Elementarzelle (Abb. 2) enthält 2 kristallographisch unabhängige Formeleinheiten.

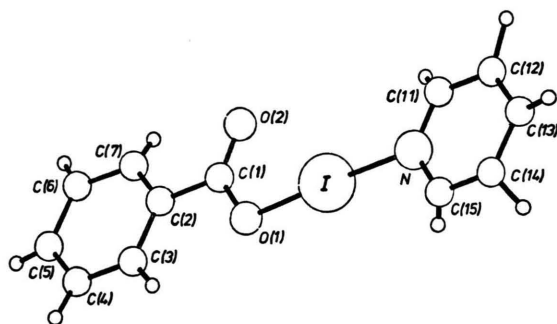


Abb. 1. Molekülstruktur von BPI. (Für beide, kristallographisch unabhängigen Moleküle wurde die gleiche Numerierung der Atome verwendet; siehe Tab. III.)

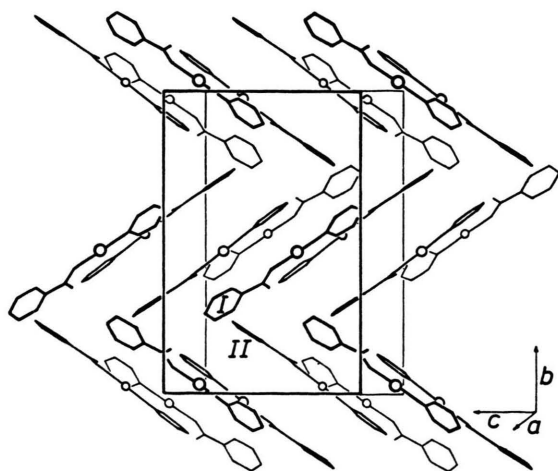


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von BPI in Richtung [100].

Tab. IV. Bindungsabstände und -winkel von BPI.

Molekül I	[pm]		[°]
I-N	229(1)	O(1)-I-N	176,7(4)
N-C(11)	132(2)	I-N-C(11)	118(1)
		I-N-C(15)	121,0(9)
C(11)-C(12)	138(2)	C(11)-N-C(15)	120(1)
C(12)-C(13)	138(3)	N-C(11)-C(12)	122(2)
C(13)-C(14)	138(2)	C(11)-C(12)-C(13)	117(1)
C(14)-C(15)	135(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118(2)
C(15)-N	133(2)	C(13)-C(14)-C(15)	121(2)
		C(14)-C(15)-N	120(1)
I-O(1)	214(1)	I-O(1)-C(1)	117,1(7)
O(1)-C(1)	130(2)	O(1)-C(1)-O(2)	124(1)
C(1)-O(2)	120(1)	O(1)-C(1)-C(2)	115(1)
C(1)-C(2)	148(2)	O(2)-C(1)-C(2)	119(1)
C(2)-C(3)	141(2)	C(1)-C(2)-C(3)	120(1)
		C(1)-C(2)-C(7)	120(1)
C(3)-C(4)	137(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119(1)
C(4)-C(5)	135(2)	C(2)-C(3)-C(4)	118(1)
C(5)-C(6)	140(2)	C(3)-C(4)-C(5)	122(1)
C(6)-C(7)	141(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119(1)
C(7)-C(2)	132(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116(2)
		C(6)-C(7)-C(2)	123(1)

Molekül II	[pm]		[°]
I-N	231(1)	O(1)-I-N	175,7(4)
N-C(11)	130(2)	I-N-C(11)	120,1(9)
		I-N-C(15)	117(1)
C(11)-C(12)	131(3)	C(11)-N-C(15)	122(1)
C(12)-C(13)	137(2)	N-C(11)-C(12)	120(1)
C(13)-C(14)	139(3)	C(11)-C(12)-C(13)	122(2)
C(14)-C(15)	139(2)	C(12)-C(13)-C(14)	117(2)
C(15)-N	134(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118(2)
		C(14)-C(15)-N	118(2)
I-O(1)	214(1)	I-O(1)-C(1)	119,0(9)
O(1)-C(1)	129(2)	O(1)-C(1)-O(2)	124(1)
C(1)-O(2)	119(2)	O(1)-C(1)-C(2)	111(1)
C(1)-C(2)	149(2)	O(2)-C(1)-C(2)	123(1)
C(2)-C(3)	137(2)	C(1)-C(2)-C(3)	122(1)
		C(1)-C(2)-C(7)	119(1)
C(3)-C(4)	136(3)	C(3)-C(2)-C(7)	122(1)
C(4)-C(5)	140(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121(1)
C(5)-C(6)	130(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118(2)
C(6)-C(7)	137(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121(2)
C(7)-C(2)	138(2)	C(5)-C(6)-C(7)	121(2)
		C(6)-C(7)-C(2)	119(2)

ten BPI, deren Anordnung im Kristallgitter durch Packungskriterien bestimmt wird. Inter-molekulare Wechselwirkungen anderer Art als van-der-Waals-Kräfte können aufgrund der relativ großen, inter-molekularen Abstände ausgeschlossen werden (kürzeste I-I-Kontakte: 481 pm).

Das Stickstoffatom des Pyridinmoleküls und ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe sind in beiden Molekülen BPI in nahezu linearer Anordnung (176,7 bzw. 175,7°) an das Iodatom gebunden. Das zweite Sauerstoffatom ist nicht an der Koordination beteiligt. Die drei Baugruppen Pyridin, Carboxylat- und Phenylrest eines Moleküls sind jeweils angenähert

coplanar zueinander angeordnet; die Winkel, die die besten Ebenen dieser drei Gruppen miteinander

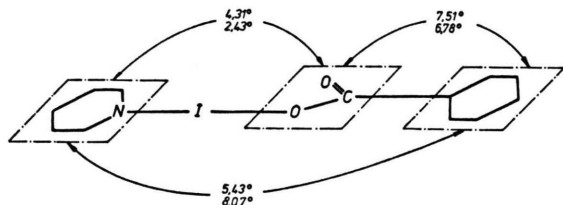


Abb. 3. Winkel zwischen den durch die Molekülteile C_5H_5N , $-CO_2$ und $-C_6H_5$ gebildeten Ebenen. (Obere Zahl: Molekül I; untere Zahl: Molekül II.)

Tab. V. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Phthalato-bis(pyridin-iod(I)). (UEQ und U in $\text{\AA}^2 \cdot 100$.)

Atom	x	y	z	UEQ* U
I(1)	.0177(1)	-.0015(0)	.1469(0)	5.5(0)
N(1)	-.2391(7)	-.0777(3)	.0706(3)	4.8(2)
C(11)	-.246 (1)	-.1218(5)	.0041(4)	6.1(3)
C(12)	-.407 (1)	-.1592(5)	-.0475(4)	7.0(3)
C(13)	-.563 (1)	-.1500(5)	-.0302(5)	6.8(3)
C(14)	-.553 (1)	-.1069(5)	.0385(5)	6.1(3)
C(15)	-.3876(9)	-.0718(4)	.0885(4)	5.1(2)
O(1)	.2471(6)	.0826(3)	.2168(4)	7.4(2)
O(2)	.4480(6)	-.0203(3)	.2202(3)	6.3(2)
C(1)	.4109(8)	.0543(4)	.2311(4)	4.4(2)
C(2)	.5602(8)	.1203(4)	.2653(4)	4.2(2)
C(3)	.7413(9)	.0915(4)	.2863(4)	5.1(2)
C(4)	.8852(8)	.1498(5)	.3119(4)	5.7(2)
C(5)	.8521(9)	.2357(5)	.3204(5)	6.1(3)
C(6)	.6763(9)	.2650(4)	.3026(4)	5.4(2)
C(7)	.5285(8)	.2082(4)	.2741(3)	4.0(2)
C(8)	.3377(9)	.2469(4)	.2525(4)	4.7(2)
O(3)	.2690(6)	.2707(4)	.1754(3)	6.2(2)
O(4)	.2735(6)	.2592(4)	.3024(3)	6.5(2)
I(2)	-.0049(1)	.3201(0)	.1286(0)	5.5(0)
N(2)	-.3065(7)	.3681(4)	.0686(3)	5.3(2)
C(21)	-.400 (1)	.3621(5)	-.0124(4)	5.9(2)
C(22)	-.585 (1)	.3800(5)	-.0476(4)	6.3(3)
C(23)	-.6733(9)	.4070(5)	.0017(5)	6.5(3)
C(24)	-.577 (1)	.4152(5)	.0845(5)	6.3(3)
C(25)	-.392 (1)	.3551(5)	.1164(5)	5.6(2)
H(3)	.774 (9)	.035 (5)	.278 (4)	3. (2)
H(4)	.995 (8)	.124 (4)	.321 (4)	1. (2)
H(5)	.926 (9)	.270 (4)	.330 (4)	1. (2)
H(6)	.626 (9)	.322 (4)	.304 (4)	3. (2)
H(11)	-.142 (8)	-.122 (4)	-.003 (3)	1. (1)
H(12)	-.40 (1)	-.193 (5)	-.088 (5)	4. (2)
H(13)	-.68 (1)	-.176 (5)	-.072 (5)	5. (2)
H(14)	-.64 (1)	-.100 (5)	.057 (4)	2. (2)
H(15)	-.373 (8)	-.044 (4)	.139 (4)	2. (2)
H(21)	-.342 (7)	.339 (3)	-.049 (3)	1. (1)
H(22)	-.63 (1)	.386 (6)	-.106 (5)	5. (3)
H(23)	-.82 (1)	.421 (6)	-.025 (5)	5. (3)
H(24)	-.624 (8)	.427 (4)	.116 (4)	0. (2)
H(25)	-.325 (8)	.394 (4)	.172 (4)	1. (1)

* Die Temperaturfaktoren für I, C, N und O sind Mittelwerte, die aus den anisotropen Temperaturfaktoren berechnet wurden (UEQ); für H sind die isotropen Temperaturfaktoren (U) angegeben.

bilden, sind in Abb. 3 eingetragen. Die maximalen Abweichungen der Atome innerhalb der Pyridin- bzw. Phenylringe von der zugehörigen Kleinst-Quadrat-Ebene betragen 2 pm und liegen damit in der Größenordnung der Standardabweichung der Lageparameter. Im Molekül I beträgt die Entfernung des Iodatoms von der besten Ebene des Pyridinringes 14 pm, von der Ebene der $-CO_2$ -Gruppe 25 pm und von der Ebene des Phenylringes 2 pm. Für das Molekül II sind die entsprechenden Abstände 10, -1, und -29 pm. Die Carboxylat-Kohlenstoffatome liegen in der Ebene der zugehörigen Phenylringe.

Phthalato-bis(pyridin-iod(I)), PhPI

Die Kristallstruktur des PhPI kann durch ein kristallographisch unabhängiges Molekül PhPI beschrieben werden. Die Struktur dieses Moleküls wird durch Abb. 4 und 5, sowie durch die in Tab. VI

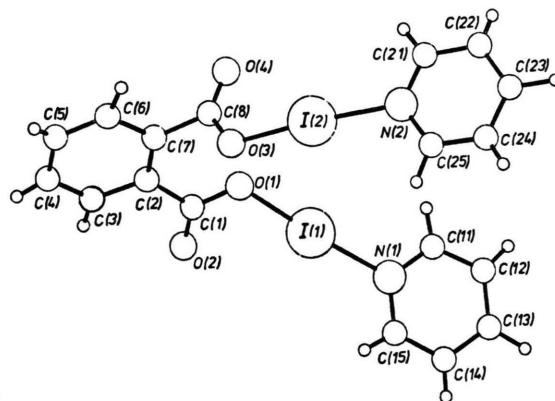
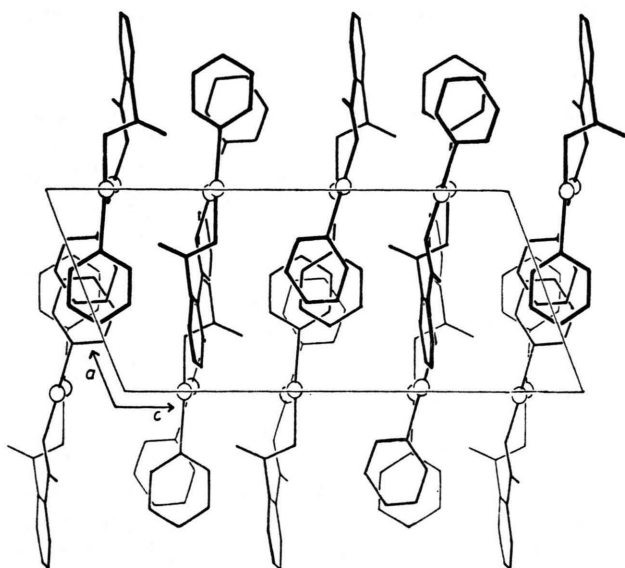


Abb. 4. Molekülstruktur von PhPI.

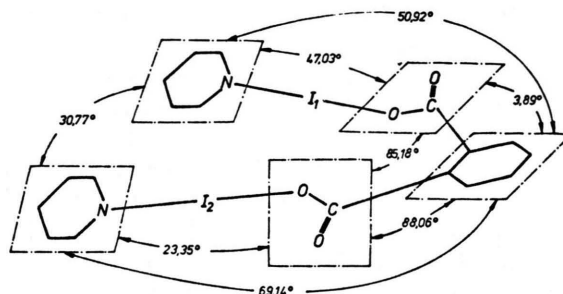
aufgelisteten Bindungsabstände und -winkel charakterisiert.

Die Atomanordnungen N-I-O kommen auch hier der erwarteten Linearität sehr nahe (174,5 bzw. 175,6°). Eine coplanare Anordnung der Pyridin-, Carboxylat- und Phenylgruppen ist wegen der dicht benachbarten $-CO_2$ -Gruppen im Gegensatz zur Benzoatverbindung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. In Abb. 6 sind die Winkel, unter denen sich die Ebenen der Pyridin-, $-CO_2$ - und Phenylgruppen schneiden, wiedergegeben. I(1) liegt dabei 29 pm über der Ebene des Pyridinringes und 41 pm unterhalb der CO_2 -Gruppe; für I(2) sind die Abweichungen -27 und -32 pm. Die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) der Carboxylatgruppen sind um -10 bzw. -5 pm aus der Ebene des Phenyl-

Abb. 5. Projektion der Kristallstruktur von PhPI auf die Ebene *a-c*.

Tab. VI. Bindungsabstände und -winkel von PhPI.

[pm]		[°]	
I(1)–N(1)	228,2(5)	O(1)–I(1)–N(1)	174,5(2)
N(1)–C(11)	133(1)	I(1)–N(1)–C(11)	120,6(5)
		I(1)–N(1)–C(15)	119,4(4)
C(11)–C(12)	137(1)	C(11)–N(1)–C(15)	119,6(6)
C(12)–C(13)	138(1)	N(1)–C(11)–C(12)	120,9(9)
C(13)–C(14)	135(1)	C(11)–C(12)–C(13)	119,1(8)
C(14)–C(15)	137,7(9)	C(12)–C(13)–C(14)	119,2(7)
C(15)–N(1)	132(1)	C(13)–C(14)–C(15)	118,8(8)
		C(14)–C(15)–N(1)	122,0(7)
I(1)–O(1)	218,4(5)	I(1)–O(1)–C(1)	117,4(4)
O(1)–C(1)	129,2(8)	O(1)–C(1)–O(2)	124,5(6)
C(1)–O(2)	122,1(8)	O(1)–C(1)–C(2)	115,0(5)
C(1)–C(2)	149,6(8)	O(2)–C(1)–C(2)	120,3(6)
C(2)–C(3)	140,3(9)	C(1)–C(2)–C(3)	117,1(6)
C(2)–C(7)	139,7(9)	C(1)–C(2)–C(7)	123,8(5)
		C(3)–C(2)–C(7)	119,0(5)
C(3)–C(4)	138,0(9)	C(2)–C(3)–C(4)	120,3(6)
C(4)–C(5)	136(1)	C(3)–C(4)–C(5)	119,9(6)
C(5)–C(6)	137(1)	C(4)–C(5)–C(6)	120,7(6)
C(6)–C(7)	138,8(9)	C(5)–C(6)–C(7)	120,5(6)
C(7)–C(8)	152,5(9)	C(6)–C(7)–C(8)	117,0(5)
C(8)–O(3)	130,4(8)	C(7)–C(8)–O(3)	110,4(6)
C(8)–O(4)	118(1)	C(7)–C(8)–O(4)	122,5(5)
		O(3)–C(8)–O(4)	126,7(6)
O(3)–I(2)	213,5(5)	O(3)–I(2)–N(2)	175,6(2)
I(2)–N(2)	232,4(5)	I(2)–N(2)–C(21)	121,2(5)
N(2)–C(21)	133,3(8)	I(2)–N(2)–C(25)	119,4(4)
		C(21)–N(2)–C(25)	119,0(6)
C(21)–C(22)	137(1)	N(2)–C(21)–C(22)	121,9(8)
C(22)–C(23)	136(1)	C(21)–C(22)–C(23)	118,8(6)
C(23)–C(24)	136(1)	C(22)–C(23)–C(24)	119,6(7)
C(24)–C(25)	138(1)	C(23)–C(24)–C(25)	118,7(8)
C(25)–N(2)	133(1)	C(24)–C(25)–N(2)	121,7(7)

Abb. 6. Winkel zwischen den durch die Molekülteile C_5H_5N , $-CO_2$ und $-C_6H_5$ gebildeten Ebenen.

rings herausgedrückt, die C- bzw. N-Atome der Pyridin- und Phenylringe weichen um maximal 2 pm von den besten Ebenen, die sich jeweils durch diese Molekülteile legen lassen, ab.

Die Moleküle PhPI sind so in der Elementarzelle angeordnet, daß abwechselnd Schichten aus Iodatomen bzw. Pyridin-/Phenylgruppen parallel zur Ebene *bc* gebildet werden (Abb. 5). Die Pyridinringe sind dabei zu Säulen senkrecht zur Ebene *ac* übereinandergestapelt, die Phthalatgruppen stehen angenähert senkrecht zwischen diesen Säulen. Bemerkenswerte intra- bzw. intermolekulare Kontakte sind nicht vorhanden, die kürzesten I–I-Abstände betragen 483 bzw. 505 pm.

Diskussion

Die Iodatome besitzen in beiden Verbindungen die Koordinationszahl 2 mit einer linearen Atomordnung N–I–O. Dabei sind die Carboxylatgruppen nur mit jeweils 1 Sauerstoffatom an der Koordination beteiligt. Eine Erhöhung der Koordinationszahl am I^+ durch die zusätzlichen O-Atome der Carboxylatgruppen wird nicht erreicht, da das von zwei Donatoratomen koordinierte Iod kein weiteres Donatoratom binden kann. Die relativ kurzen Abstände I–N (228 bis 232 pm) und I–O (213 bis 219 pm) sprechen für starke Bindungen; die Erwartungswerte für kovalente Einfachbindungen [9] betragen zum Vergleich: I–N = 203 pm, I–O = 198 pm). Die Summe der Bindungslängen I–N und I–O am gleichen Iodatom ist in beiden Verbindungen mit einem Wert von 445(2) pm praktisch konstant, d.h. eine Verkürzung des einen Abstandes geht auf Kosten einer Verlängerung des anderen. Eine analoge Korrelation der Bindungsabstände liegt auch bei anderen Verbindungen mit linearen Dreizentren- σ -Bindungen am Iod, wie z. B.

bei Polyhalogeniden und Donator-Akzeptor-Komplexen vor [10].

In welchem Ausmaß π -Bindungsanteile innerhalb der Gruppierung $\text{>N-I-O-C<}_\text{O}$ eine Rolle spielen, kann aufgrund der Strukturen und Bindungsabstände allein nicht abgeschätzt werden (Tab. IV und VI). Auffällig ist jedoch, daß im Fall des BPI in beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen die Pyridin- und Benzoatgruppen coplanar zueinander angeordnet sind (Abb. 3). Für das Molekül PhPI ist wegen der engen Nachbarschaft der beiden Carboxylatgruppen diese coplanare Anordnung nicht mehr möglich (Abb. 6). Die Ebene der einen CO_2 -Gruppe eines Moleküls steht nahezu parallel, die der anderen etwa senkrecht zum Phenylring. Daraus resultiert ein Unterschied in den Bindungslängen Carboxylatkohlenstoff-Ringkohlenstoff. Der Abstand $\text{C}(1)\text{--C}(2) = 149,6$ pm innerhalb der coplanaren Anordnung ist erwartungsgemäß kürzer als der in der senkrechten Gruppierung mit $\text{C}(8)\text{--C}(7) = 152,5$ pm. Die C-O-Abstände unterscheiden sich nur unwesentlich von den Werten, wie sie in den kristallinen Formen der Benzoesäure [11] und Phthalsäure [12] gefunden werden. Auch in Komplexverbindungen, in denen die --CO_2 -Gruppen als einzähnige Liganden auftreten, liegen vergleichbare C-O-Abstände vor. Eine deutbare

Beeinflussung der Strukturen der Pyridin- bzw. Phenylringe durch die Koordination an I^+ kann weder in BPI noch in PhPI festgestellt werden.

Die $\text{N}_{\text{py}}\text{--I}$ -Abstände sind vergleichbar denen in Adduktverbindungen py-I-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$), aber etwas länger als in den Iodoniumverbindungen $[\text{py-I-py}]^+\text{X}^-$ (I--N : 216 pm für $\text{X} = \text{I}_5^-$ [5], 221 pm für $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ [13]) und kürzer als in $\text{NI}_3 \cdot \text{py}$ [14]. In letzterer Verbindung ist allerdings der Abstand zum zweiten N-Atom innerhalb der Gruppierung N-I-py mit 208 pm entsprechend kurz.

Die I-O- und C-O-Abstände sind interessanterweise nahezu identisch mit denen in Iodobenzoldiacetat [15] oder 1-Acetoxy-1.2-benzoiodoxolin-3-on [16] mit jeweils angenähert linearen C-I-O-Gruppierungen, aber mit dreibindigem Iod. Es ist bemerkenswert, daß die Abstände der Iodatome zu *trans*-stehenden Liganden miteinander korrelieren, ein dritter Bindungspartner jedoch, der die lineare Anordnung zu einer T-förmigen Koordination erweitert, kaum Einfluß auf die Länge der beiden anderen Bindungen am Iod ausübt.

Wir danken Herrn Dr. W. Dreissig, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, sehr herzlich für die Durchführung der Messungen am Einkristalldiffraktometer.

- [1] S. G. W. Ginn und J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 777 (1966).
- [2] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos und E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **9**, 274 (1956).
- [3] H. Hartl, J. Jander und H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 225 (1968).
- [4] J. R. Sabin, *J. Mol. Struct.* **7**, 407 (1971).
- [5] O. Hassel und H. Hope, *Acta chem. Scand.* **15**, 407 (1961).
- [6] H. Carlssohn, Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Iods, Habilitationsschrift, Universität Leipzig 1932.
- [7] M. Hedrich, Diplomarbeit, FU Berlin 1977.
- [8] J. M. Stewart, *The X-ray 76 system*, Techn. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- [9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York 1960.
- [10] O. Hassel und Chr. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2659 (1967).
- [11] G. A. Sinn, J. M. Robertson und T. H. Goodwin, *Acta Crystallogr.* **8**, 157 (1955).
- [12] W. Nowacki und H. Jaggi, *Z. Kristallogr.* **109**, 272 (1957).
- [13] H. Hartl, unveröffentlicht.
- [14] H. Hartl und D. Ullrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 228 (1974).
- [15] Ch. K. Lee, T. C. W. Mak, W. K. Li und J. F. Kirner, *Acta Crystallogr.* **33**, 1620 (1977).
- [16] J. Z. Gougoutas und J. C. Clardy, *J. Solid State Chem.* **4**, 226 (1972).
- [17] I. Haque und J. L. Wood, *J. Mol. Struct.* **2**, 217 (1968).
- [18] G. A. Bowmaker und S. F. Hannan, *Austr. J. Chem.* **24**, 2237 (1971).
- [19] J. Jander und A. Maurer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 251 (1975).