

Fig. 2. Normal probability plots (a) of δm_i from 146 positional coordinates, (b) of δm_i from 179 vibrational parameters.

$\sigma(\Delta\Delta z)$. Waser (1974) has shown that apparent discrepancies of this kind arise by neglect of covariance terms. The value of $\sigma(\Delta\Delta z) \sim 3.8 \times 10^{-5}$ is too low because the covariance terms ignored in our discussion are larger when the origin is fixed at a single atom than when it is fixed at the centroid of a group of atoms. Covariance terms do not affect comparison of individual parameters but they have to be taken into account when comparing quantities that depend on more than one parameter. This should be borne in mind in the interpretation of normal probability plots.

This work was supported by the Swiss National Fund for the Advancement of Scientific Research.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* A27, 157–165.
- CHOW, H. C., SERLIN, R. S. & STROUSE, C. E. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* In the press.
- STROUSE, C. E. (1974). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 71, 325–328.
- WASER, J. (1974). *Acta Cryst.* A30, 261–264.

Acta Cryst. (1975). B31, 1589

Die Kristallstrukturen zweier Addukte des Hexamethylenetetramins mit Jod

VON H. PRITZKOW

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D 69 Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 15. Januar 1975; angenommen am 5. Februar 1975)

Hexamethylenetetramine-1-diiodine $C_6H_{12}N_4 \cdot I_2$ crystallizes in the space group $Cmc2_1$, $Z=4$ with the unit-cell parameters $a=9.307$ (2), $b=7.603$ (2), $c=15.577$ (3) Å. Hexamethylenetetramine-2-diiodine $C_6H_{12}N_4 \cdot 2I_2$ crystallizes in the space group $P2_1/c$, $Z=4$ with the unit-cell parameters $a=6.097$ (2), $b=16.754$ (3), $c=14.771$ (3) Å, $\beta=91.91$ (2)°. The two crystal structures were determined from three-dimensional diffractometer data and refined to conventional R values of 0.034 and 0.053 respectively. Both compounds belong to the class of $n-\sigma^*$ donor-acceptor complexes and show the structural features of this group.

Einleitung

In den bisher bekannten Strukturen von Donor-Akzeptor Komplexen des Jods mit Aminen (Hassel,

Rømme & Tufte, 1961; Strømme, 1959) wurden kurze Stickstoff-Jod Abstände (2,27; 2,31 Å) gefunden. Im Stickstofftrijodid-1-Dijod-1-Hexamethylenetetramin (Pritzkow, 1974) bildet sich zwischen dem Jodmolekül

und dem Stickstoff des NJ_3 eine intermolekulare Bindung, die aber deutlich länger ist (2,47 Å). Um mehr Vergleichsdaten zu bekommen, wurden die vorliegenden Strukturbestimmungen des 1:1 und 1:2 Addukts des Hexamethylentetramins mit Jod durchgeführt. [In der Zwischenzeit wurden zwei weitere Strukturen mit ähnlichen Abständen veröffentlicht (Van der Helm, 1973; Markila & Trotter, 1974).] Ausserdem sollte beim 1:2 Addukt untersucht werden, welchen Einfluss eine weitere Adduktbildung auf die Donoreigenschaften des Hexamethylentetramins hat.

Hexamethylentetramin bildet mit Jod zwei Addukte, das orange Hexamethylentetramin-1-Dijod $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{J}_2$ (HMT. J_2) und das rotbraune Hexamethylentetramin-2-Dijod $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{J}_2$ (HMT. 2J_2). HMT. J_2 wird langsam braun und wandelt sich dabei in Bis(hexamethylentetramin)jodoniumtrijodid $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2\text{J}]_3\text{J}_3$ um. HMT. 2J_2 verliert an der Luft sehr schnell Jod.

Strukturbestimmung des Hexamethylentetramin-1-Dijod (HMT. J_2)

Die Verbindung (s. Fig. 1) wurde durch Zugabe einer Jodlösung in Chloroform zu einer äthanolischen Lösung des Hexamethylentetramins bei 40°C erhalten (Bowmaker & Hannan, 1971) und aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert. Die Zellparameter wurden an Hand einer Guinieraufnahme verfeinert. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit den Zellparametern $a=9,307$ (2), $b=7,603$ (2), $c=15,577$ (3) Å; $V=1102$ Å³. Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt $D_{\text{exp}}=2,355$ g cm⁻³, für vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich der Wert $D_{\text{calc}}=2,374$ g cm⁻³. Auf Grund der Auslöschungen (hkl für $h+k=2n+1$ und $h0l$ für $l=2n+1$) kommen folgende Raumgruppen in Frage: Cmcm , $\text{Cmc}2_1$ und $\text{C}2\text{cm}$. Ein statistischer Test der E -Werte ergab eine azen-trische Intensitätsverteilung. Im Verlauf der Strukturbestimmung ergab sich $\text{Cmc}2_1$ als richtige Raumgruppe.

Die Intensitätsmessungen wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Fa. Stoe) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Es wurden 876 Reflexe der Schichten $h0l$ bis $h10l$ in einem Bereich bis zu $\theta=30^\circ$ ($\sin \theta/\lambda=0,71$ Å⁻¹) gemessen. Davon wurden 57 Reflexe als nicht beobachtet eingestuft, da die gemessene Intensität kleiner als der Fehler σ_I war ($\sigma_I=[Z+(0,03I)^2]^{1/2}$, wobei Z die Gesamtzahlrate und I die Intensität des Reflexes ist). Eine Lp- und Absorptionskorrektur der Intensitäten ($\mu=57,3$ cm⁻¹, Abmessungen des Kristalls $0,16 \times 0,28 \times 0,07$ mm) wurde vorgenommen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für Jod wurden anisotrope, für Kohlenstoff und Stickstoff isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Berechnete Wasserstofflagen ($r_{\text{C-H}}=0,95$ Å) wurden eingegeben, aber nicht verfeinert. Der endgültige R -Wert betrug für die beobachteten Re-

flexe 0,034 (für alle Reflexe 0,037) und der gewichtete R -Wert 0,037 (das Gewicht w wurde gleich σ_F^{-2} gesetzt, σ_F ist der aus σ_I abgeleitete Fehler des Struktur-faktors F_o). Für Jod, Stickstoff und Kohlenstoff wurden die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), für Wasserstoff die Werte aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) verwendet. Für Jod wurde der Realteil der anomalen Dispersion (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) berücksichtigt. Die Rechnungen wurden

Tabelle 1. Atomparameter für HMT. J_2

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
J(1)	0,0	0,19970 (8)	0,5	
J(2)	0,0	-0,10032 (11)	0,60750 (6)	
N(1)	0,0	0,4335 (9)	0,3928 (6)	2,88 (12)
N(2)	0,0	0,4706 (10)	0,2390 (7)	3,94 (16)
N(3)	0,1314 (7)	0,6760 (7)	0,3298 (4)	3,67 (10)
C(1)	0,0	0,3460 (14)	0,3073 (8)	3,37 (15)
C(2)	0,0	0,7843 (15)	0,3352 (9)	4,21 (19)
C(3)	0,1276 (9)	0,5837 (9)	0,2478 (6)	4,11 (12)
C(4)	0,1295 (8)	0,5472 (8)	0,3994 (5)	3,42 (11)

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind durch folgende Formel gegeben: $\exp[-0,25(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
J(1)	3,16 (2)	3,69 (2)	2,94 (2)	0,0	0,0	-0,63 (2)
J(2)	6,35 (4)	4,95 (3)	2,90 (2)	0,0	0,0	0,56 (3)

Tabelle 2. Abstände (Å) und Winkel (°) für HMT. J_2

J(1)—N(1)	2,439 (8)	N(2)—C(1)	1,425 (15)
J(2)—N(2')	3,482 (9)	N(2)—C(3)	1,472 (9)
J(1)—J(2)	2,830 (1)	N(3)—C(2)	1,476 (9)
N(1)—C(1)	1,489 (15)	N(3)—C(3)	1,458 (12)
N(1)—C(4)	1,487 (8)	N(3)—C(4)	1,461 (9)
J(2)—J(1)—N(1)	173,1 (2)	C(2)—N(3)—C(3)	107,4 (8)
J(1)—J(2)—N(2')	179,8 (2)	C(2)—N(3)—C(4)	108,8 (7)
C(1)—N(1)—C(4)	108,7 (6)	C(3)—N(3)—C(4)	109,1 (5)
C(4)—N(1)—C(4')	108,3 (6)	N(1)—C(1)—N(2)	111,8 (8)
C(1)—N(1)—J(1)	106,7 (5)	N(3)—C(2)—N(3')	111,8 (9)
C(4)—N(1)—J(1)	112,1 (5)	N(3)—C(3)—N(2)	112,5 (7)
C(1)—N(2)—C(3)	108,6 (6)	N(1)—C(4)—N(3)	110,4 (6)
C(3)—N(2)—C(3')	107,5 (8)		

Symmetrieoperationen:

$$(\prime) -x, y, z \quad (\prime\prime) x, -y, \frac{1}{2} + z$$

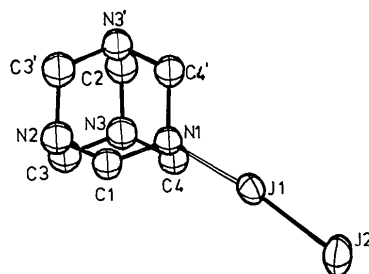


Fig. 1. Hexamethylentetramin-1-Dijod. Die Schwingungs-ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

mit den in einer früheren Arbeit (Pritzkow, 1974) aufgeführten Programmen am Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt. Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1, Abstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt.

Strukturbestimmung des Hexamethylentetramin-2-Dijod (HMT.2J₂)

Die Kristalle wurden durch Diffusion zweier wässriger Lösungen von Hexamethylentetramin und Kaliumjodid/Jod erhalten. Auch beim Verdunsten einer Lösung des HMT.2J₂ in Aceton erhält man gut ausgebildete Kristalle. Da die Verbindung leicht Jod abgibt, wurden die Kristalle für Röntgenaufnahmen in Markröhrchen eingeschmolzen. HMT.2J₂ kristallisiert monoklin mit den Zellparametern $a=6,097$ (2), $b=16,754$ (3), $c=14,771$ (3) Å; $\beta=91,91^\circ$; $V=1508$ Å³. Die nach der Schwebemethode ermittelte Dichte beträgt $D_{\text{exp}}=2,87$ g cm⁻³, bei vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich rechnerisch $D_{\text{calc}}=2,854$ g cm⁻³. Die Auslöschungen ($h0l$ für $l=2n+1$ und $0k0$ für $k=2n+1$) ergeben die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Intensitätsmessungen wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Es wurden 3715 Reflexe der Schichten $0kl$ bis $7kl$ in einem Bereich bis zu $\theta=28^\circ$ ($\sin \theta/\lambda=0,66$ Å⁻¹) gemessen. Die Zahl der als nicht beobachtet eingestuften Reflexe betrug 664. Auch in diesem Fall wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen ($\mu=83,2$ cm⁻¹, Abmessungen des Kristalls $0,35 \times 0,14 \times 0,15$ mm). Die Strukturbestimmung und Verfeinerung erfolgte wie beim HMT.J₂. Die Verbindung (s. Fig. 2) ist isotyp mit Hexamethylentetra-

min-2-Dibrom C₆H₁₂N₄.2Br₂ (Eia & Hassel, 1956). Der endgültige R -Wert betrug für die beobachteten Reflexe 0,053 (für alle Reflexe 0,066) und der gewichtete R -Wert 0,044. Im letzten Verfeinerungszyklus erhielten 10 starke Reflexe, für die der berechnete Strukturfaktor erheblich grösser als der beobachtete war, das Gewicht $w=0$. Tabelle 3 enthält die endgültigen Parameter, Tabelle 4 die Abstände und Winkel.*

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) für HMT.2J₂

J(1)—N(1)	2,496 (5)	J(3)—N(2)	2,498 (5)
J(1)—J(2)	2,791 (1)	J(3)—J(4)	2,771 (2)
N(1)—C(1)	1,467 (8)	N(3)—C(2)	1,454 (9)
N(1)—C(2)	1,478 (8)	N(3)—C(3)	1,468 (9)
N(1)—C(4)	1,481 (8)	N(3)—C(6)	1,446 (9)
N(2)—C(1)	1,490 (8)	N(4)—C(4)	1,456 (8)
N(2)—C(3)	1,490 (8)	N(4)—C(5)	1,491 (8)
N(2)—C(5)	1,479 (7)	N(4)—C(6)	1,442 (9)
J(1)—J(4')	4,180 (2)	J(2)—J(3'')	4,023 (1)
J(2)—J(1)—N(1)	173,9 (1)	J(4)—J(3)—N(2)	173,8 (1)
C(1)—N(1)—C(2)	108,5 (5)	C(1)—N(2)—C(3)	107,8 (5)
C(1)—N(1)—C(4)	110,2 (5)	C(1)—N(2)—C(5)	108,4 (4)
C(2)—N(1)—C(4)	108,5 (5)	C(3)—N(2)—C(5)	108,8 (5)
C(1)—N(1)—J(1)	103,9 (3)	C(1)—N(2)—J(3)	107,2 (3)
C(2)—N(1)—J(1)	113,9 (3)	C(3)—N(2)—J(3)	108,4 (3)
C(4)—N(1)—J(1)	111,7 (3)	C(5)—N(2)—J(3)	115,9 (3)
C(2)—N(3)—C(3)	108,7 (5)	C(4)—N(4)—C(5)	109,0 (5)
C(2)—N(3)—C(6)	108,9 (5)	C(4)—N(4)—C(6)	108,5 (5)
C(3)—N(3)—C(6)	108,6 (5)	C(5)—N(4)—C(6)	108,5 (5)
N(1)—C(1)—N(2)	110,4 (5)	N(1)—C(4)—N(3)	110,6 (5)
N(2)—C(3)—N(3)	110,8 (5)	N(1)—C(4)—N(4)	110,3 (5)
N(2)—C(5)—N(4)	110,5 (5)	N(3)—C(6)—N(4)	113,2 (6)
J(1)—J(4')—J(3')	162,77 (2)	J(1)—J(2)—J(3'')	164,32 (2)
N(1)—J(1)—J(4')	92,5 (1)	N(2'')—J(3'')—J(2)	94,4 (1)
J(2)—J(1)—J(4')	81,38 (2)	J(4'')—J(3'')—J(2)	81,74 (2)

Symmetrieoperationen:

$$(\prime) -x, 1-y, 1-z \quad (\prime\prime) -x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$$

Tabelle 3. Atomparameter für HMT.2J₂

Die Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
J(1)	0,26648 (7)	0,54192 (3)	0,11561 (3)	
J(2)	0,03470 (9)	0,67082 (3)	0,04046 (3)	
J(3)	0,29013 (7)	0,37781 (3)	0,49753 (3)	
J(4)	0,04504 (12)	0,38123 (4)	0,65213 (4)	
N(1)	0,4568 (8)	0,4305 (3)	0,1985 (3)	3,80 (9)
N(2)	0,4733 (7)	0,3720 (3)	0,3489 (3)	3,51 (9)
N(3)	0,5126 (9)	0,2887 (4)	0,2154 (4)	4,88 (11)
N(4)	0,8017 (8)	0,3805 (4)	0,2594 (4)	4,11 (10)
C(1)	0,3691 (9)	0,4343 (4)	0,2897 (4)	3,76 (11)
C(2)	0,4086 (11)	0,3507 (4)	0,1600 (5)	4,77 (14)
C(3)	0,4260 (11)	0,2928 (4)	0,3068 (5)	4,54 (13)
C(4)	0,6979 (10)	0,4419 (4)	0,2029 (4)	3,99 (12)
C(5)	0,7133 (10)	0,3851 (4)	0,3521 (5)	4,05 (12)
C(6)	0,7463 (11)	0,3035 (5)	0,2215 (5)	5,07 (14)

Tabelle 3 (Fort.)

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind durch folgende Formel gegeben: $\exp[-0,25(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
J(1)	4,06 (2)	4,46 (2)	3,54 (2)	0,46 (2)	0,23 (1)	0,12 (2)
J(2)	7,75 (3)	4,32 (2)	4,15 (2)	1,33 (2)	-1,68 (2)	-0,29 (2)
J(3)	4,42 (2)	3,71 (2)	4,20 (2)	-0,56 (2)	0,24 (1)	-0,11 (2)
J(4)	10,28 (4)	4,83 (3)	6,23 (3)	-1,82 (3)	4,02 (3)	-0,93 (2)

Strukturbeschreibung

Die beiden Strukturen gehören zu den $n-\sigma^*$ Donor-Akzeptor Komplexen. Diese Verbindungsklasse besitzt folgende Strukturmerkmale: Die Halogenatome bilden mit dem Donoratom eine lineare Gruppierung und das Halogenmolekül liegt in der Richtung des freien Elektronenpaares des Donors. Die Addukt-

* Die Liste der Strukturparameter ist hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30926: 22 pp., 1 microfiche). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

bildung führt zu einer Verkürzung des Donor-Halogen Abstands und zu einer Verlängerung des Atomabstands im Halogenmolekül. In den beiden untersuchten Strukturen ist die Gruppierung N–J–J annähernd linear (HMT.J₂ 173,1°; HMT.2J₂ 173,8° und 173,9°). Die Winkel C–N–J an den Donorstickstoffatomen liegen zwischen 103,9° und 115,9°. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zeigt also annähernd in die Richtung der Jodatome. Die Abstände zwischen den Jodatomen betragen im HMT.J₂ 2,83 Å und im HMT.2J₂ 2,77 und 2,79 Å und sind damit länger als im freien Jodmolekül (2,66 Å). Die beiden N–J Abstände im HMT.2J₂ sind gleich lang (2,50 Å), aber deutlich länger als im HMT.J₂ (2,44 Å). Die Adduktbildung hat keinen grossen Einfluss auf das Donormolekül. Die Abstände und Winkel in den Donormolekülen sind wegen der Schweratome nicht sehr genau und differieren maximal um das Fünffache der Standardabweichung. Die Mittelwerte der C–N Abstände stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit dem Abstand im HMT selbst überein (Becka & Cruickshank, 1963) [HMT 1,476 (2) Å; HMT.J₂ 1,467 (15) Å; HMT.2J₂ 1,470 (10) Å]. Die C–N Abstände, bei denen das Stickstoffatom an ein Jodatom gebunden ist, sind im Mittel um 0,02 bzw. 0,03 Å länger als die übrigen. Trotz der grossen Standardabweichungen dürfte die Differenz signifikant sein. Dieser Effekt beruht auf der Adduktbildung und zeigt sich in stärkerem Masse im Addukt des HMT mit BH₃ (Hanic & Šubrtová, 1969). Die Mittelwerte für die Winkel an den Stickstoffatomen sind ungefähr gleich gross [HMT 107,5 (2)°; HMT.J₂ 108,3 (8)°; HMT.2J₂ 108,7 (5)°], während sie für die Winkel an den Kohlenstoffatomen bei den beiden Addukten etwas kleiner sind [HMT 113,3 (2)°; HMT.J₂ 111,6 (8)°; HMT.2J₂ 111,0 (6)°].

Die Abstände zwischen den Atomen verschiedener Adduktmoleküle sind im HMT.J₂ bis auf eine Ausnahme länger als der van der Waals-Abstand. Der Abstand vom endständigen Jodatom J(2) zum Stickstoffatom N(2'') des benachbarten Moleküls ist etwas kürzer (3,48 Å). Auch der Winkel J(1)–J(2)–N(2'') (180°) spricht für einen schwachen, intermolekularen Kontakt (s. Fig. 3). Im HMT.2J₂ treten zwischen den Jodatomen verschiedener Moleküle Abstände auf (s. Tabelle 4), die im Bereich des van der Waals-Abstands (3,92 Å; Bondi, 1964) bzw. darunter (4,30 Å; Pauling, 1962) liegen. Die gefundenen J–J···J-Winkel betragen annähernd 90° bzw. 180°. Diese Werte beobachtet man häufig für intermolekulare Jodbindungen. Doch zeigt die Projektion in a-Richtung (Fig. 4), dass diese Geometrie durch die Packung der Adduktmoleküle bedingt ist.

Die bisher untersuchten Addukte des Jods mit Stickstoffbasen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zwischen den beiden Abständen in der Gruppierung N–J–J besteht eine Beziehung: eine Verkürzung des N–J Abstands führt zu einer Verlängerung des J–J Abstands. Die beiden Addukte mit Trimethylamin und

4-Picolin lassen sich nicht so gut in diese Reihe einordnen. Eventuell liegt dies an der geringen Genauigkeit der beiden Strukturbestimmungen.

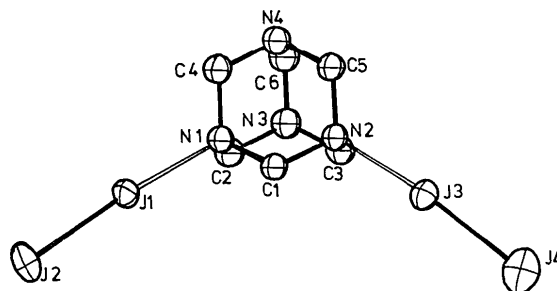


Fig. 2. Hexamethylenetetramin-2-Dijod. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 40%.

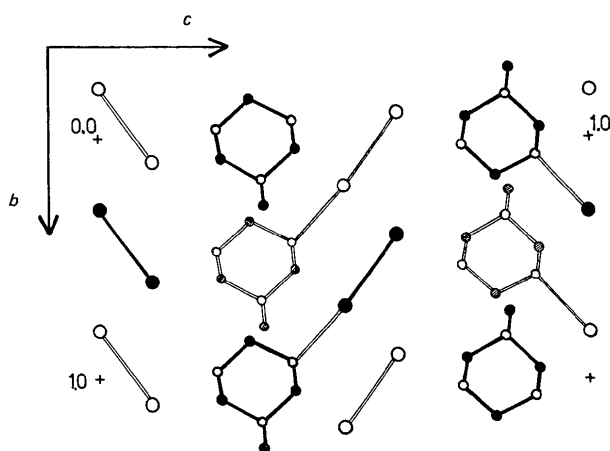


Fig. 3. Hexamethylenetetramin-1-Dijod. Projektion auf die bc-Ebene. Dünn gezeichnete Moleküle liegen in $x=0,0$, stärker gezeichnete in $x=0,5$.

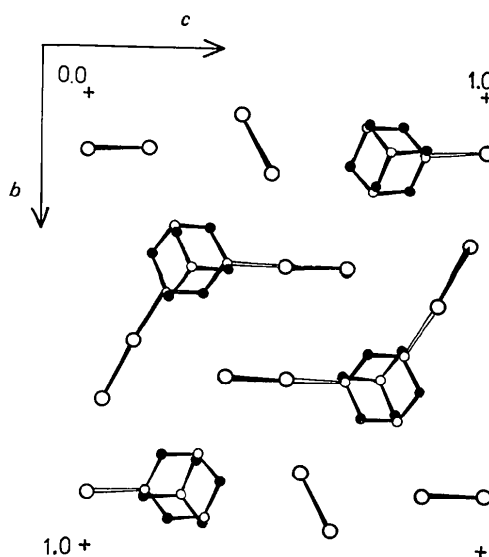


Fig. 4. Hexamethylenetetramin-2-Dijod. Projektion auf die bc-Ebene.

Tabelle 5. *Abstände und Winkel in Donor-Akzeptor Komplexen des Jods mit Aminen*

Donor	N-J (Å)	J-J (Å)	N-J-J (°)	Literatur
Phenazin*	2,92	2,75	180	Uchida (1967)
9-Cyclohexyladenin	2,520 (3)	2,764 (1)	177,13 (7)	Van der Helm (1973)
HMT (1:2 Addukt)	2,496 (5)	2,791 (1)	173,8 (1)	diese Arbeit
Stickstofftrijodid	2,498 (5)	2,771 (2)	173,9 (1)	
HMT (1:1 Addukt)	2,474 (8)	2,808 (1)	175,4 (2)	Pritzkow (1974)
Hexamethylcyclotriphosphazen				diese Arbeit
4-Picolin	2,439 (8)	2,830 (1)	173,1 (2)	Markila & Trotter (1974)
Trimethylamin	2,417 (7)	2,823 (1)	177,8 (2)	Hassel, Rømming & Tufte (1961)
	2,31 (2)	2,830 (3)	180	Strømme (1959)
	2,27 (7)	2,83 (1)	179	

* Hier liegt die Gruppierung N-J-J-N vor.

Die Länge der N-J Bindung ist ein Mass für die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Donor- und Akzeptormolekül. Bei gleichem Akzeptor sollte nur die Donorfähigkeit, deren Grösse sich mit Hilfe der Ionisierungsenergie abschätzen lässt, eine Rolle spielen: je kleiner die Ionisierungsenergie ist, desto grösser sollten die Donoreigenschaften sein. Eine Beziehung zwischen der Ionisierungsenergie und dem N-J Abstand lässt sich aber für die obigen Addukte nicht aufstellen. Dies kann auf sterische Hinderungen oder auf eine andere Art der Wechselwirkung zurückzuführen sein. Beim Phenazin ist das Stickstoffatom von den beiden äusseren Ringen stark abgeschirmt, so dass sich kein normaler Donor-Akzeptor Komplex bildet. In geringerem Masse können ähnliche Effekte auch beim 9-Cyclohexyladenin und Hexamethylcyclotriphosphazen, die eine α -ständige Aminogruppe bzw. Methylgruppe besitzen, auftreten. Im 4-Picolin. J_2 -Addukt kann das π -System des Rings mit je einem besetzten p -Orbital der beiden Jodatome überlappen. Diese Überlappung führt zu einer Verstärkung der N-J Bindung. Eine Bestätigung ergibt sich aus den Berechnungen für das Bis(pyridin)jodoniumkation $[(C_5H_5N)_2J]^+$ (Sabin, 1970).

Die Vergrösserung des N-J Abstands beim Übergang vom HMT. J_2 zum HMT. $2J_2$ zeigt, dass eine

Adduktbildung die Donorfähigkeit der übrigen Stickstoffatome im HMT verringert. Es existiert also eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Donorfunktionen. Ähnliches fanden auch Halpern & Weiss (1968) für die Stabilitätskonstanten der beiden Komplexe in Lösung. Im Stickstofftrijodid-1-Dijod-1-Hexamethylenetetramin (Pritzkow, 1974) ist das Jodmolekül stärker an den Stickstoff des NJ_3 als an das letzte freie Stickstoffatom des HMT gebunden. Die Komplexierung von drei Stickstoffatom im HMT führt zu einer Schwächung der Donorfähigkeit des letzten freien Stickstoffatoms. Andererseits wird durch die dreifache Bindung des NJ_3 über die Jodatome an HMT-Moleküle die Donorfähigkeit des Stickstoffs im NJ_3 erhöht, so dass dieser der stärkere Donor wird.

Ich danke Herrn Professor Jander für die Unterstützung und der VW-Stiftung für eine Sachspende.

Literatur

- BECKA, L. N. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1963). *Proc. Roy. Soc. A* **273**, 435-454.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.
 BOWMAKER, G. A. & HANNAN, S. F. (1971). *Austral. J. Chem.* **24**, 2237-2248.
 EIA, G. & HASSEL, O. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 139-141.
 HALPERN, A. M. & WEISS, K. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6297-6302.
 HANIC, F. & ŠUBRTOVÁ, V. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 405-409.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
 HASSEL, O., RØMMING, C. & TUFTE, T. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 967-974.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, S. 202, 216. Birmingham: Kynoch Press.
 MARKILA, P. L. & TROTTER, J. (1974). *Canad. J. Chem.* **52**, 2197-2200.
 PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 245. Weinheim: Verlag Chemie.
 PRITZKOW, H. (1974). *Z. anorg. allgem. Chem.* **409**, 237-247.
 SABIN, J. R. (1971). *J. Mol. Struct.* **7**, 407-419.
 STRØMME, K. O. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 268-274.
 UCHIDA, T. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2244-2248.
 VAN DER HELM, D. (1973). *J. Cryst. Mol. Struct.* **3**, 249-258.