

Bis(triphenylphosphin)iminium-triiodid*

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE UND NORBERT KRAUSS

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41,
Bundesrepublik Deutschland

(Received 6 February 1989; accepted 30 August 1989)

Abstract. Triphenyl(triphenylphosphoranylidene-amino)phosphonium triiodide, $[C_{36}H_{30}NP_2]I_3$, $M_r = 919.302$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.942$ (2), $b = 10.779$ (2), $c = 17.542$ (3) Å, $\alpha = 86.74$ (2), $\beta = 77.11$ (1), $\gamma = 76.16$ (2)°, $V = 1779.3$ (6) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.716$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.72$ mm⁻¹, $F(000) = 884$, $T = 298$ K, $R = 0.045$ for 3944 reflections [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$]. The structure consists of slightly distorted, completely isolated triiodide ions I_3^- with $I-I = 2.896, 2.928$ Å and $I-I = 178.84^\circ$ embedded in a matrix of the large cations with expected geometry.

Einleitung. Bei der systematischen Untersuchung von Polypseudohalogeniden mit Cyan als Pseudohalogen (Tebbe & Krauß, 1988) haben wir als großes Kation zur Stabilisierung solcher Verbindungen auch das Bis(triphenylphosphin)iminium-Ion PPN^+ eingesetzt (Krauß, 1988). Zum Vergleich wurde eine Strukturbestimmung an der schon früher beschriebenen Verbindung $PPNI_3$ durchgeführt (Bowmaker & Rogers, 1981). Dabei interessierten uns auch die Strukturmerkmale des Triiodidions in der Umgebung eines ausgedehnten Kations, das auf Grund seiner Phenylgruppen zusätzlich Wechselwirkungen mit Iod erlaubt.

Experimentelles. Die Darstellung der Substanz und die Züchtung von Einkristallen gelingt in Anlehnung an die bereits früher mitgeteilte Vorschrift (Bowmaker & Rogers, 1981). Dazu werden bei Raumtemperatur 1,1 g (1,9 mmol) $PPNCl$ in eine konzentrierte ethanolische Lösung von 0,3 g (2 mmol) Kaliumiodid und 0,5 g (2 mmol) Iod eingerührt. Es entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der abgesaugt und in wenig Tetrahydrofuran gelöst wird. Aus der Lösung wachsen bei 266 K innerhalb von vier Tagen braune Kristalle von $PPNI_3$. Die auch bei Raumtemperatur im offenen System stabile Substanz schmilzt irreversibel im Bereich von 480 bis 482 K unter Schwarzfärbung. Die Identität des untersuchten Kristalls mit der

gesamten dargestellten Substanz und deren Reinheit wurden durch den Vergleich des gemessenen Pulverdiagramms mit dem berechneten gesichert.

Röntgenographische Charakterisierung mit der Weißenberg-Technik $\{[010], (h0l), (h1l), (h2l)\}$. Unregelmäßig geformter Kristall ($\approx 0,10 \times 0,20 \times 0,25$ mm), mit Silikonfett festgeheftet und in einer Glaskapillare eingeschmolzen. CAD-4 Enraf-Nonius Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 50 kV/32 mA, Scintillationszähler, $\omega-2\theta$ Scan, Abtastbreite $\Delta\omega = \mp(0,9 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$, Apertur $4,0(1,0 + 1,0\text{tg}\theta)$ mm², variable Abtastgeschwindigkeit $1,83 \leq v \leq 5,49^\circ \text{min}^{-1}$, $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,595$ Å⁻¹, $0 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$, 6439 Reflexe, davon 3944 mit $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ bei den Verfeinerungen berücksichtigt, Meßzeit 137 h. Überprüfung der geringen zeitlichen Intensitätsänderung der Kontrollreflexe ($-0,5\%$), wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten und der geringen Größe des Kristalls keine Korrektur der gerichteten Absorptionseffekte, Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung. Gitterparameter aus den Winkelpositionen von 18 axialen und zonalen Reflexen mit $10,67 \leq \theta \leq 14,85^\circ$.

Lösung des Phasenproblems in der auf Grund der Intensitätsstatistik und Zellbesetzung wahrscheinlicheren Raumgruppe $P\bar{1}$ durch Anwendung der Direkten Methoden. Entnahme der Iodatome aus der E Map, der Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome schrittweise aus ΔF -Synthesen, zunächst isotrope, dann anisotrope Verfeinerung auf F nach der Methode der Kleinsten Quadrate (im Wechsel in zwei Blocks). Größere Teile der ΔF -Synthesen entnommene, ergänzte und für die Geometrie der Phenylgruppen idealisierte Wasserstofflagen. Verfälschung der Daten durch sekundäre Extinktion, empirische Korrektur nach $F^* = F(1 - 10^{-4}g|F|^2/\sin\theta)$ mit $g = 0,00071$ (8), 472 Parameter, $R_F = 0,045$, $wR_F = 0,045$, $S = 1,20$ ($R_F = 0,089$, $wR_F = 0,050$, $S = 1,42$ für sämtliche 6246 unabhängigen Reflexe), $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,000359|F|^2$, relative Parameterverschiebungen in den letzten Verfeinerungsschritten $|\Delta|/\sigma \leq 10^{-3}$, Restelektronendichte $-0,690 \leq \Delta\rho \leq 1,204$ e Å⁻³.

* Untersuchungen an Polyhalogeniden. 9. Teil 8: Tebbe & Georgy (1986).

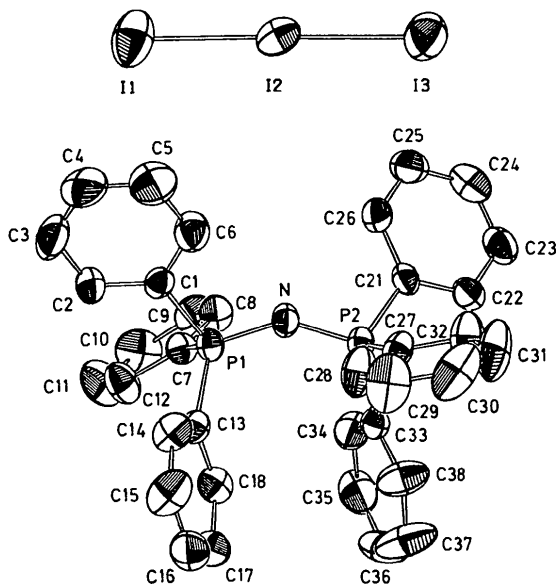
Tabelle 1. *Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten* (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
I(1)	0,17988 (7)	0,24736 (7)	0,91057 (4)	0,0988 (3)
I(2)	0,40529 (5)	0,25772 (5)	0,77524 (3)	0,0661 (2)
I(3)	0,62892 (7)	0,27034 (6)	0,63653 (4)	0,0919 (3)
P(1)	0,1892 (2)	0,2794 (1)	0,2818 (1)	0,0355 (5)
P(2)	0,0725 (2)	0,0854 (1)	0,2173 (1)	0,0369 (6)
N	0,1733 (5)	0,1514 (4)	0,2493 (3)	0,041 (2)
C(1)	0,3266 (6)	0,2373 (5)	0,3369 (3)	0,038 (2)
C(2)	0,3772 (7)	0,3291 (7)	0,3653 (4)	0,055 (3)
C(3)	0,4815 (9)	0,2931 (10)	0,4077 (5)	0,075 (4)
C(4)	0,5351 (9)	0,1676 (10)	0,4221 (5)	0,080 (4)
C(5)	0,4885 (10)	0,0760 (9)	0,3926 (5)	0,085 (4)
C(6)	0,3817 (8)	0,1091 (7)	0,3507 (4)	0,060 (3)
C(7)	0,2392 (6)	0,3866 (5)	0,2042 (3)	0,039 (2)
C(8)	0,2978 (7)	0,3401 (6)	0,1290 (4)	0,048 (3)
C(9)	0,3383 (7)	0,4189 (8)	0,0686 (4)	0,060 (3)
C(10)	0,3234 (8)	0,5463 (8)	0,0827 (5)	0,069 (3)
C(11)	0,2710 (9)	0,5932 (7)	0,1564 (5)	0,073 (4)
C(12)	0,2284 (8)	0,5153 (6)	0,2179 (4)	0,059 (3)
C(13)	0,0313 (6)	0,3649 (5)	0,3461 (3)	0,039 (2)
C(14)	0,0130 (7)	0,3500 (7)	0,4261 (4)	0,057 (3)
C(15)	-0,1129 (9)	0,4006 (9)	0,4745 (4)	0,074 (4)
C(16)	-0,2237 (9)	0,4678 (8)	0,4446 (5)	0,070 (4)
C(17)	-0,2105 (8)	0,4875 (7)	0,3655 (5)	0,061 (3)
C(18)	-0,0812 (7)	0,4344 (6)	0,3161 (4)	0,050 (3)
C(21)	-0,1763 (6)	-0,0070 (5)	0,1328 (3)	0,037 (2)
C(22)	0,1118 (7)	-0,0452 (6)	0,0788 (4)	0,049 (3)
C(23)	0,1926 (8)	-0,1111 (7)	0,0140 (4)	0,058 (3)
C(24)	0,3377 (9)	-0,1380 (7)	0,0011 (4)	0,061 (3)
C(25)	0,4038 (7)	-0,1038 (6)	0,0544 (4)	0,056 (3)
C(26)	0,3222 (7)	-0,0374 (6)	0,1199 (4)	0,049 (3)
C(27)	-0,0031 (6)	-0,0169 (6)	0,2911 (4)	0,046 (3)
C(28)	-0,0342 (9)	0,0171 (8)	0,3681 (4)	0,069 (4)
C(29)	-0,1045 (11)	-0,0550 (10)	0,4252 (5)	0,091 (5)
C(30)	-0,1405 (9)	-0,1607 (9)	0,4035 (6)	0,089 (5)
C(31)	-0,1090 (11)	-0,1941 (8)	0,3293 (6)	0,091 (5)
C(32)	-0,0394 (9)	-0,1247 (7)	0,2702 (5)	0,071 (4)
C(33)	-0,0738 (6)	0,1940 (5)	0,1862 (3)	0,040 (2)
C(34)	-0,0423 (8)	0,2813 (6)	0,1272 (4)	0,056 (3)
C(35)	-0,1498 (10)	0,3716 (7)	0,1043 (5)	0,070 (4)
C(36)	-0,2867 (10)	0,3778 (8)	0,1405 (5)	0,080 (4)
C(37)	-0,3180 (9)	0,2931 (11)	0,1973 (5)	0,096 (5)
C(38)	-0,2124 (7)	0,1997 (8)	0,2209 (4)	0,071 (4)

 Tabelle 2. *Bindungslängen* (\AA) *und Bindungswinkel* ($^\circ$)

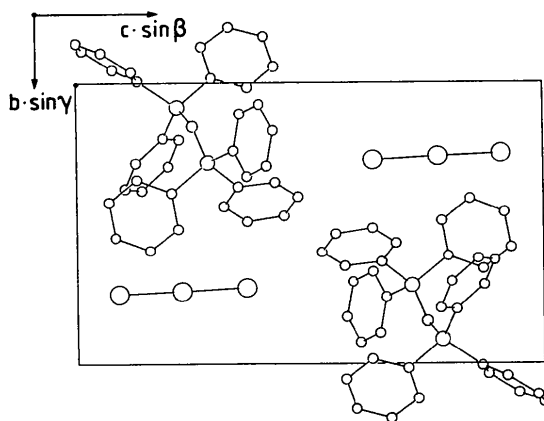
I(1)—I(2)	2,896 (1)	I(2)—I(3)	2,928 (1)
N—P(1)	1,577 (5)	N—P(2)	1,569 (6)
P(1)—C(1)	1,803 (6)	P(2)—C(21)	1,802 (5)
P(1)—C(7)	1,797 (5)	P(2)—C(27)	1,805 (7)
P(1)—C(13)	1,795 (5)	P(2)—C(33)	1,803 (6)
I(1)—I(2)—I(3)	178,84 (4)	N—P(1)—C(13)	113,8 (3)
P(1)—N—P(2)	145,2 (3)	N—P(2)—C(21)	107,8 (3)
N—P(1)—C(1)	107,3 (3)	N—P(2)—C(27)	110,5 (3)
N—P(1)—C(7)	111,8 (3)	N—P(2)—C(33)	114,8 (3)


 Fig. 1. PPNI_3 . Baugruppen mit der Atombenennung und den thermischen Ellipsoiden (diese umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei $T = 298 \text{ K}$).

Atomformfaktoren für C, H, N, P, I aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Rechenanlagen PDP11/23 + der Chemischen Institute (Programmsystem *SDP-Plus V1.1B*, Frenz, 1978), Cyber CDC 72/76M des Rechenzentrums (*SHELX76*, Sheldrick, 1976; *ORFFEA*, Busing *et al.*, 1976; *ORTEPII*, Johnson, 1976) und Atari-ST des Instituts für Anorganische Chemie (*KRISTALL-ST*, Tebbe, 1988) der Universität zu Köln.

Diskussion. Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet und wichtige geometrische Daten in Tabelle 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.*

Die Kristallstruktur (Fig. 2) enthält um $y \approx 1/4, 3/4$ verteilte Triiodidionen I_3^- , die gegen die Stapelrichtung längs $[100]$ gekippt in Kanäle einer Matrix


 Fig. 2. PPNI_3 . Kristallstruktur.

* Listen mit den H-Lagen, den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den Bindungslängen, Bindungswinkeln, Torsionswinkeln und den Strukturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52556: 46 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

aus den Kationen PPN^+ eingebettet sind. Die Anionen sind vollständig voneinander getrennt. Auch mit den Kationen werden keine bemerkenswerten Kontakte gebildet. In einem Bereich von $4,70 \text{ \AA}$ um die Iodatome liegen nämlich keine

Phosphor- oder Stickstoffatome des Kations oder Iodatome benachbarter Anionen. Der kürzeste interionische Abstand beträgt I...H = 3,72 Å. Das Triiodidion bleibt daher unbeeinflusst von elektronischen Wechselwirkungen mit der Umgebung. Es hat den häufig beobachteten asymmetrischen gewinkelten Aufbau, wobei aber die Abstände I—I = 2,896, 2,928 Å und der Bindungswinkel I—I—I = 178,84° nur wenig von denen der gestreckten symmetrischen Anordnung abweichen. Das hier untersuchte Ion ordnet sich folglich in die Reihe der bereits strukturell charakterisierten Triiodide ein (Georgy, 1986). Die geringfügige Verzerrung des Ions läßt sich auf seine irreguläre Umgebung zurückführen. Wie in anderen Strukturen besitzen die terminalen Iodatome größere Temperaturkoeffizienten als das zentrale, was auf thermischen Schwingungen des Anions im Kristall oder auf einer geringfügigen Lagenfehlordnung beruhen kann. Die Struktur des Kations folgt dem bekannten Bild, wie ein Vergleich mit 118 publizierten Strukturen zeigt, für die $R_F \leq 0,06$ und P—N—P $\neq 180^\circ$ ist. Die hier beobachteten Werte N—P = 1,573 Å und P—N—P = 145,2 (3)° stimmen mit den Mittelwerten der angegebenen Daten P—N = 1,58 (2) Å und P—N—P = 143 (6)° hinreichend überein.

Die Vergleichsdaten für das Kation PPN⁺ entstammen dem Cambridge Data File. Das eingesetzte PPNCl stellte Frau Dr M. von Bruck zur

Verfügung. Diese Arbeit wurde durch eine Sachmittelspende des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken für die Unterstützung.

Literatur

- BOWMAKER, G. A. & ROGERS, D. A. (1981). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1146–1151.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1976). *ORFFEA*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. In *Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, S. 64–71. Delft Univ. Press.
- GEORGY, U. (1986). Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogenverbindungen des Bleis mit ungewöhnlicher Zusammensetzung und Struktur. Dissertation. Univ. Köln, Bundesrepublik Deutschland.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- KRAUSS, N. (1988). Präparative und röntgenographische Untersuchungen an polyhalogenidanalogen Verbindungen des Cyans. Dissertation. Univ. Köln, Bundesrepublik Deutschland.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- TEBBE, K.-F. (1988). *KRISTALL-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen*. Univ. Köln, Bundesrepublik Deutschland. Unveröffentlicht.
- TEBBE, K.-F. & GEORGY, U. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1675–1678.
- TEBBE, K.-F. & KRAUSS, N. (1988). *Z. Naturforsch. Teil B*, 43, 149–152.

Acta Cryst. (1990). C46, 880–882

Structure of *N*-Methyl-*N'*-phenylurea

BY W. A. BRETT AND P. RADEMACHER*

Institut für Organische Chemie der Universität-GH, Universitätsstr. 5–7, Postfach 103764, D-4300 Essen, Federal Republic of Germany

AND R. BOESE*

Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH, Universitätsstr. 3–5, Postfach 103764, D-4300 Essen, Federal Republic of Germany

(Received 19 June 1989; accepted 4 September 1989)

Abstract. C₈H₁₀N₂O, $M_r = 150.18$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 21.8632$ (9), $b = 9.2726$ (5), $c = 7.7450$ (7) Å, $V = 1570.1$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.271$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu =$

0.08 mm⁻¹, $F(000) = 640$, room temperature, final $R = 0.052$ for 853 observed reflections. The title compound has a *syn-syn* conformation with a planar environment for the N atoms. The interplanar angle between the phenyl group and the urea skeleton is about 30°. The crystal structure is stabilized by the

* To whom correspondence should be addressed.