

# $\mu_2$ -Halogenokomplexe von N-Bromsuccinimid und N-Bromphthalimid. Die Kristallstrukturen von $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ und von $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{Br}$

$\mu_2$ -Halogeno Complexes of N-Bromosuccinimide and N-Bromophthalimide.

The Crystal Structures of  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromosuccinimide})_2]$  and  
 $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromophthalimide})_2]$  with  $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$

Mitra Ghassemzadeh, Klaus Harms, Kurt Dehnicke\*

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

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße,  
D-76128 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **49b**, 593–601 (1994); eingegangen am 22. Dezember 1993

$\mu_2$ -Halogeno Complexes, N-Bromosuccinimide, N-Bromophthalimide, IR Spectra,  
Crystal Structure

The  $\mu_2$ -halogeno complexes  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-bromosuccinimide})_2]$  and  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-bromophthalimide})_2]$  with  $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$  have been prepared by reactions of N-bromosuccinimide and N-bromophthalimide, respectively, with the corresponding tetraphenylphosphonium halides  $\text{PPh}_4\text{X}$  in acetonitrile solutions. The compounds form pale yellow crystal needles, which were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure determinations.

$\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromosuccinimide})_2]$  (**1**): Space group  $\text{P}2_1/n$ ,  $Z = 4$ , structure solution with 2516 observed unique reflections,  $R = 0.040$ . Lattice dimensions at  $-25^\circ\text{C}$ :  $a = 1775.9(1)$ ,  $b = 764.3(1)$ ,  $c = 2341.7(2)$  pm,  $\beta = 101.84(1)^\circ$ .

$\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromosuccinimide})_2]$  (**2**): Space group  $\text{P}2_1/n$ ,  $Z = 4$ , structure solution with 5620 observed unique reflections,  $R = 0.061$ . Lattice dimensions at  $20^\circ\text{C}$ :  $a = 1776.9(9)$ ,  $b = 762.2(3)$ ,  $c = 2331(1)$  pm,  $\beta = 103.02(3)^\circ$ .

$\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromophthalimide})_2]$  (**3**): Space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 4$ , structure solution with 3812 observed unique reflections,  $R = 0.039$ . Lattice dimensions at  $-50^\circ\text{C}$ :  $a = 918.5(2)$ ,  $b = 1115.0(3)$ ,  $c = 2584.4(5)$  pm,  $\alpha = 88.22(3)^\circ$ ,  $\beta = 83.20(3)^\circ$ ,  $\gamma = 85.10(3)^\circ$ .

$\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromophthalimide})_2]$  (**4**): Space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , structure solution with 3413 observed unique reflections,  $R = 0.044$ . Lattice dimensions at  $-50^\circ\text{C}$ :  $a = 1120.2(2)$ ,  $b = 1308.6(3)$ ,  $c = 1343.2(3)$  pm,  $\alpha = 105.10(3)^\circ$ ,  $\beta = 104.16(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92.99(3)^\circ$ .

The structures of **1–4** consist of  $\text{PPh}_4^+$  ions, anions  $[\text{X}(\text{N-bromosuccinimide})_2]^-$  and  $[\text{X}(\text{N-bromophthalimide})_2]^-$ , respectively, in which the halide ions  $\text{X}^-$  are coordinated by the bromine atoms of N-bromosuccinimide and N-bromophthalimide molecules, respectively. The bond angles  $\text{Br}\cdots\text{X}\cdots\text{Br}$  are  $86.48(5)^\circ$  for **1**,  $85.1(1)^\circ$  for **2**,  $102.31(6)^\circ$  and  $93.61(6)^\circ$  for **3**, and  $91.86(4)^\circ$  for **4**. The bond angles  $\text{N}-\text{Br}\cdots\text{X}$  are nearly linear.

## 1. Einleitung

In vielen N-Halogenoverbindungen mit Halogen = Cl, Br und I haben die Halogenatome ( $\delta^+$ )-Charakter, der ihnen Lewis-Acidität verleiht. In den Strukturen der N-Halogensuccinimide äußert sich diese Eigenschaft in auffällig kurzen intermolekularen Halogen $\cdots$ O-Kontakten, die als Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zu verstehen sind [1–3]. In einer vorangegangenen Arbeit ha-

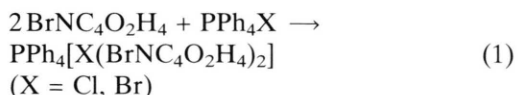
ben wir dieses Verhalten des N-Chlorsuccinimids anhand der Reaktion mit Tetraphenylphosphonium-Chlorid geprüft, die zur Bildung des Donor-Acceptor-Komplexes  $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Chlorsuccinimid})_2]$  führte [4]. In ihm ist das Chloridion von den Chloratomen der beiden N-Chlorsuccinimid-Moleküle koordiniert. Wir berichten im folgenden über entsprechende Komplexe von N-Bromsuccinimid und von N-Bromphthalimid. Verbindungen dieses Typs sind auch im Hinblick auf ihre fördernde Rolle bei der Addition von N-Bromsuccinimid an Olefine von Interesse [5]. Bisher bekannte Halogenidkomplexe des N-Bromsuccinimids sind  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_3]$  mit  $\mu_3$ -Brückenfunktion des Bromidions [6] und

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

NMe<sub>4</sub>[Br(N-Bromsuccinimid)] mit terminaler Funktion des Bromidions [7].  $\mu_2$ -Halogenokomplexe des N-Bromsuccinimids und des analogen N-Bromphthalimids sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

## 2. Ergebnisse

Die  $\mu_2$ -Halogenokomplexe des N-Bromsuccinimids und des N-Bromphthalimids entstehen in einfacher Weise durch Reaktion mit den entsprechenden Tetraphenylphosphonium-Halogeniden in Acetonitrillösung:



Die in Suspension angebotenen Halogenimide lösen sich dabei rasch auf. Nach Einengen der Lösungen lassen sich die Komplexe als blaßgelbe, in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan und Tetrachlorkohlenstoff schwerlösliche Einkristalle erhalten.

In den IR-Spektren wird die sehr starke asymmetrische CO-Valenzschwingung des N-Bromsuccinimids bei 1704 cm<sup>-1</sup> durch die Koordination mit den Halogenidionen in PPh<sub>4</sub>[X(BrNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit X = Cl (**1**) nach 1697 cm<sup>-1</sup> verschoben, in **2** mit X = Br nach 1701 cm<sup>-1</sup>, mithin in beiden Fällen nur sehr wenig. Dies wird verständlich, wenn man die starken intermolekularen N–Br···O-Kontakte in der Struktur von N-Bromsuccinimid [2] berücksichtigt, die in den Komplexen **1** und **2** durch N–Br···X-Wechselwirkungen abgelöst wer-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

|                                                 | PPh <sub>4</sub> [Cl(BrNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>( <b>1</b> ) | PPh <sub>4</sub> [Br(BrNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>( <b>2</b> ) | PPh <sub>4</sub> [Cl(BrNC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>( <b>3</b> )                                                                                    | PPh <sub>4</sub> [Br(BrNC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>( <b>4</b> )                                                                                         |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gitterkonstanten                                | <i>a</i> = 1775,9(1) pm<br><i>b</i> = 764,3(1) pm<br><i>c</i> = 2341,7(2) pm<br>$\beta$ = 101,84(1)°  | <i>a</i> = 1776,9(9) pm<br><i>b</i> = 762,2(3) pm<br><i>c</i> = 2331(1) pm<br>$\beta$ = 103,02(3)°    | <i>a</i> = 918,5(2) pm<br><i>b</i> = 1115,0(3) pm<br><i>c</i> = 2584,4(5) pm<br>$\alpha$ = 88,22(3)°<br>$\beta$ = 83,20(3)°<br>$\gamma$ = 85,10(3)°<br><i>V</i> = 3557(1) Å <sup>3</sup> | <i>a</i> = 1120,2(2) pm<br><i>b</i> = 1308,6(3) pm<br><i>c</i> = 1343,2(3) pm<br>$\alpha$ = 105,10(3)°<br>$\beta$ = 104,16(3)°<br>$\gamma$ = 92,99(3)°<br><i>V</i> = 1829,1(7) Å <sup>3</sup> |
| Zellvolumen                                     | <i>V</i> = 3110,8(5) Å <sup>3</sup>                                                                   | <i>V</i> = 3076(3) Å <sup>3</sup>                                                                     |                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                               |
| Zahl der Formeleinheiten pro Zelle              | <i>Z</i> = 4                                                                                          | <i>Z</i> = 4                                                                                          | <i>Z</i> = 4                                                                                                                                                                             | <i>Z</i> = 2                                                                                                                                                                                  |
| Dichte (berechnet)                              | $\rho$ = 1,560 g/cm <sup>3</sup>                                                                      | $\rho$ = 1,674 g/cm <sup>3</sup>                                                                      | $\rho$ = 1,544 g/cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                         | $\rho$ = 1,582 g/cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                              |
| Kristallsystem, Raumgruppe                      | monoklin, P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                                                  | monoklin, P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                                                  | triklin, P $\bar{1}$                                                                                                                                                                     | triklin, P $\bar{1}$                                                                                                                                                                          |
| Meßgerät                                        | Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4                                                           | Vierkreisdiffraktometer, STOE-STADI IV                                                                | Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4                                                                                                                                                      | Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4                                                                                                                                                           |
| Strahlung                                       | MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                                                  | MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                                                  | MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                                                                                                                                     | MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                                                                                                                                          |
| Meßtemperatur                                   | –25 °C                                                                                                | 20 °C                                                                                                 | –50 °C                                                                                                                                                                                   | –50 °C                                                                                                                                                                                        |
| Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung | 25                                                                                                    | 25                                                                                                    | 25                                                                                                                                                                                       | 25                                                                                                                                                                                            |
| Meßbereich, Abtastungsmodus                     | $\theta$ = 2,3–22,75°, $\omega$ -scan                                                                 | $\theta$ = 5,1–28,1°, $\omega$ -scan                                                                  | $\theta$ = 2,0–22,0°, $\omega$ -scan                                                                                                                                                     | $\theta$ = 1,6–25,0°, $\omega$ -scan                                                                                                                                                          |
| Zahl der gemessenen Reflexe                     | 4371                                                                                                  | 25 691                                                                                                | 9365                                                                                                                                                                                     | 6515                                                                                                                                                                                          |
| Zahl der unabhängigen Reflexe                   | 4200 [ <i>R</i> <sub>int.</sub> = 0,0539]                                                             | 6911 [ <i>R</i> <sub>int.</sub> = 0,1355]                                                             | 8696 [ <i>R</i> <sub>int.</sub> = 0,0409]                                                                                                                                                | 5775 [ <i>R</i> <sub>int.</sub> = 0,0630]                                                                                                                                                     |
| Zahl der beobachteten Reflexe                   | 2516 mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )                                                           | 5620 mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )                                                           | 3812 mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )                                                                                                                                              | 3413 mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )                                                                                                                                                   |
| Korrekturen                                     | Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\varphi$ -scans               | Lorentz- und Polarisationsfaktor                                                                      | Lorentz- und Polarisationsfaktor                                                                                                                                                         | Lorentz- und Polarisationsfaktor                                                                                                                                                              |
| Strukturlösung                                  | Direkte Methoden an <i>F</i> <sup>2</sup> für alle unabhängigen Reflexe                               | Direkte Methoden an <i>F</i> <sup>2</sup> für alle unabhängigen Reflexe                               | Direkte Methoden an <i>F</i> <sup>2</sup> für alle unabhängigen Reflexe                                                                                                                  | Direkte Methoden an <i>F</i> <sup>2</sup> für alle unabhängigen Reflexe                                                                                                                       |
| Verfeinerung                                    | SHELXS-86 [14], SHELXL-93 [14]                                                                        | SHELXS-86 [14], SHELXL-93 [14]                                                                        | SHELXS-86 [14], SHELXL-93 [14]                                                                                                                                                           | SHELXS-86 [14], SHELXL-93 [14]                                                                                                                                                                |
| Verwendete Rechenprogramme                      | <i>R</i> = $\Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $                                                    |                                                                                                       |                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                               |
| <i>wR2</i> (alle Daten)                         | 0,040<br>0,1099                                                                                       | 0,061<br>0,1802                                                                                       | 0,039<br>0,0631                                                                                                                                                                          | 0,044<br>0,1261                                                                                                                                                                               |

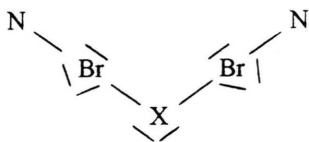
den. Ähnliche Verhältnisse beobachten wir beim Vergleich der Spektren von N-Bromphthalimid mit **3** und **4**. In den FIR-Spektren, in denen die  $\text{Br} \cdots \text{X} \cdots \text{Br}$ -Valenzschwingungen zu erwarten sind, treffen wir wegen des Auftretens von Deformationsschwingungen der Halogenimide ein sehr komplexes Verhalten an, das eindeutige Zuordnungen nicht zuläßt. Vollständige IR-Spektren können Lit. [8] entnommen werden.

### 3. Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, die Tab. III–VI die Atomkoordinaten\*.

#### 3.1 $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ (**1**) und $\text{Br}$ (**2**)

**1** und **2** kristallisieren isotyp miteinander in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In den Anionen  $[\text{X}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]^-$  sind die Halogenidionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  von den Bromatomen der beiden N-Bromsuccinimid-Moleküle koordiniert, wobei auffällig kleine  $\text{Br}-\text{X}-\text{Br}$ -Bindungswinkel von  $86,48(5)^\circ$  für **1** und  $85,1(1)^\circ$  für **2** realisiert werden (Abb. 1 und 2). Diese Werte entsprechen recht gut dem  $\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Cl}$ -Bindungswinkel von  $85,24(6)^\circ$ , den wir unlängst in der Struktur von  $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Chlorsuccinimid})_2]$  [4] beobachtet haben, so daß auch in den vorliegenden Komplexen die Bindungsverhältnisse nach dem VSEPR-Modell [9] verstanden werden können:



Diese Schreibweise entspricht auch der Auffassung, nach der die Halogenidionen  $\text{X}^-$  als Lewis-Basen, die Bromatome der N-Bromsuccinimid-Moleküle als Lewis-Säuren fungieren. An diesen

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] der Verbindungen **1–4**.

| $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ ( <b>1</b> ) |           |                                          |          |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|----------|
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)$                                        | 187,1(6)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)$               | 189,1(6) |
| $\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)$                                       | 285,2(2)  | $\text{Br}(2)-\text{Cl}(1)$              | 282,2(2) |
| $\text{N}(1)-\text{C}(1)$                                         | 139,0(9)  | $\text{N}(2)-\text{C}(5)$                | 140,2(8) |
| $\text{N}(1)-\text{C}(4)$                                         | 140(1)    | $\text{N}(2)-\text{C}(8)$                | 136,9(8) |
| $\text{C}(1)-\text{O}(1)$                                         | 121,0(9)  | $\text{C}(5)-\text{O}(3)$                | 120,1(8) |
| $\text{C}(4)-\text{O}(2)$                                         | 119,7(9)  | $\text{C}(8)-\text{O}(4)$                | 122,1(8) |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)$                                         | 150(1)    | $\text{C}(5)-\text{C}(6)$                | 151(1)   |
| $\text{C}(3)-\text{C}(4)$                                         | 152(1)    | $\text{C}(7)-\text{C}(8)$                | 149(1)   |
| $\text{C}(2)-\text{C}(3)$                                         | 152(1)    | $\text{C}(6)-\text{C}(7)$                | 152(1)   |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)$                           | 179,1(2)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)-\text{Cl}(1)$  | 177,5(2) |
| $\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)-\text{Br}(2)$                          | 86,48(5)  |                                          |          |
| $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ ( <b>2</b> ) |           |                                          |          |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)$                                        | 188,9(5)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)$               | 187,5(5) |
| $\text{Br}(1)-\text{Br}(3)$                                       | 290,0(2)  | $\text{Br}(2)-\text{Br}(3)$              | 292,9(2) |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)-\text{Br}(3)$                           | 177,5(4)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)-\text{Br}(3)$  | 178,4(4) |
| $\text{Br}(1)-\text{Br}(3)-\text{Br}(2)$                          | 85,1(1)   |                                          |          |
| $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$ ( <b>3</b> ) |           |                                          |          |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)$                                        | 191,3(6)  | $\text{N}(3)-\text{Br}(3)$               | 189,7(5) |
| $\text{N}(2)-\text{Br}(2)$                                        | 190,1(6)  | $\text{N}(4)-\text{Br}(4)$               | 191,3(6) |
| $\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)$                                       | 270,0(2)  | $\text{Br}(3)-\text{Cl}(2)$              | 272,4(2) |
| $\text{Br}(2)-\text{Cl}(1)$                                       | 273,4(2)  | $\text{Br}(4)-\text{Cl}(2)$              | 271,9(2) |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)$                           | 175,8(2)  | $\text{N}(3)-\text{Br}(3)-\text{Cl}(2)$  | 177,6(2) |
| $\text{N}(2)-\text{Br}(2)-\text{Cl}(1)$                           | 178,0(2)  | $\text{N}(4)-\text{Br}(4)-\text{Cl}(2)$  | 176,9(2) |
| $\text{Br}(1)-\text{Cl}(1)-\text{Br}(2)$                          | 102,31(6) | $\text{Br}(3)-\text{Cl}(2)-\text{Br}(4)$ | 93,61(6) |
| $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$ ( <b>4</b> ) |           |                                          |          |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)$                                        | 190,4(5)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)$               | 189,8(5) |
| $\text{Br}(1)-\text{Br}(3)$                                       | 285,0(1)  | $\text{Br}(2)-\text{Br}(3)$              | 289,0(1) |
| $\text{N}(1)-\text{C}(1)$                                         | 138,1(7)  | $\text{N}(2)-\text{C}(9)$                | 139,7(8) |
| $\text{N}(1)-\text{C}(8)$                                         | 140,1(8)  | $\text{N}(2)-\text{C}(16)$               | 138,8(8) |
| $\text{C}(1)-\text{O}(1)$                                         | 120,8(7)  | $\text{C}(9)-\text{O}(3)$                | 118,6(7) |
| $\text{C}(8)-\text{O}(2)$                                         | 119,8(7)  | $\text{C}(16)-\text{O}(4)$               | 119,8(7) |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)$                                         | 149,5(8)  | $\text{C}(9)-\text{C}(10)$               | 149,2(8) |
| $\text{C}(7)-\text{C}(8)$                                         | 148,7(8)  | $\text{C}(15)-\text{C}(16)$              | 149,9(8) |
| $\text{C}(2)-\text{C}(7)$                                         | 136,7(8)  | $\text{C}(10)-\text{C}(15)$              | 136,8(8) |
| $\text{N}(1)-\text{Br}(1)-\text{Br}(3)$                           | 177,4(2)  | $\text{N}(2)-\text{Br}(2)-\text{Br}(3)$  | 178,7(2) |
| $\text{Br}(1)-\text{Br}(2)-\text{Br}(3)$                          | 91,86(4)  |                                          |          |

Bromatomen werden entsprechend der  $\varphi$ -trigonal-bipyramidalen Anordnung nahezu lineare  $\text{X}-\text{Br}-\text{N}$ -Bindungswinkel beobachtet (Tab. II), wie sie auch in  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_3]$  [6] und in  $\text{NMe}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})]$  [7] angetroffen werden. Nahezu lineare  $\text{N}-\text{Br}-\text{N}$ -Bindungswinkel treten auch an den Bromatomen des Molekülkomplexes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2.]octan [10] sowie in der „hypervalenten“ Bromverbindung N-Bromtetramethylsuccinimid-Tetramethylsuccinimidat [11] auf. Der  $\text{N}-\text{Br}$ -Abstand in der Struktur von N-Bromsuccinimid (181,7(7) pm [2]) wird durch die Koordination mit den Halogenidionen in den Strukturen von **1** und **2** nur relativ wenig auf Werte zwischen 187,1(6) und

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57951 angefordert werden.

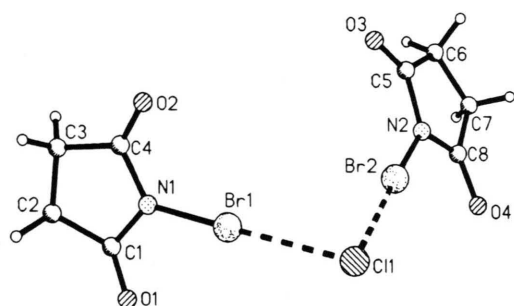


Abb. 1. Ansicht des  $[\text{Cl}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **1**.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{\text{eq}}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $-25^\circ\text{C}$  für  $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$  (**1**).  $U_{\text{eq}}$  in  $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ , berechnet nach [15], bezogen auf den Temperaturfaktor  $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$ .

| Atom  | x           | y           | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-------------|-------------|------------|-----------------|
| Br(1) | 0,41647(4)  | 0,34670(11) | 0,03286(3) | 0,0350(2)       |
| N(1)  | 0,4932(3)   | 0,2505(8)   | -0,0017(3) | 0,0341(15)      |
| O(1)  | 0,4218(3)   | 0,2285(8)   | -0,0949(2) | 0,056(2)        |
| O(2)  | 0,5906(3)   | 0,2597(9)   | 0,0803(3)  | 0,064(2)        |
| C(1)  | 0,4826(5)   | 0,2127(10)  | -0,0608(4) | 0,040(2)        |
| C(2)  | 0,5580(4)   | 0,1498(11)  | -0,0726(3) | 0,049(2)        |
| C(3)  | 0,6138(4)   | 0,1570(11)  | -0,0138(3) | 0,047(2)        |
| C(4)  | 0,5684(5)   | 0,2265(11)  | 0,0297(4)  | 0,044(2)        |
| Br(2) | 0,29520(4)  | 0,16492(10) | 0,14022(3) | 0,0321(2)       |
| N(2)  | 0,2864(3)   | -0,0563(8)  | 0,1745(2)  | 0,0314(15)      |
| O(3)  | 0,4130(3)   | -0,0814(7)  | 0,2219(2)  | 0,0477(15)      |
| O(4)  | 0,1568(3)   | -0,0898(7)  | 0,1404(2)  | 0,0435(14)      |
| C(5)  | 0,3491(4)   | -0,1409(10) | 0,2097(3)  | 0,032(2)        |
| C(6)  | 0,3183(4)   | -0,3101(10) | 0,2287(3)  | 0,042(2)        |
| C(7)  | 0,2327(4)   | -0,3098(10) | 0,2025(3)  | 0,037(2)        |
| C(8)  | 0,2181(4)   | -0,1445(10) | 0,1680(3)  | 0,033(2)        |
| Cl(1) | 0,30136(9)  | 0,4946(2)   | 0,08710(7) | 0,0234(4)       |
| P(1)  | 0,91186(10) | 0,2334(2)   | 0,15550(8) | 0,0259(5)       |
| C(9)  | 0,8594(4)   | 0,0931(9)   | 0,0995(3)  | 0,027(2)        |
| C(10) | 0,8093(4)   | -0,0298(10) | 0,1142(3)  | 0,036(2)        |
| C(11) | 0,7726(4)   | -0,1465(10) | 0,0732(3)  | 0,042(2)        |
| C(12) | 0,7872(4)   | -0,1439(11) | 0,0180(3)  | 0,044(2)        |
| C(13) | 0,8361(5)   | -0,0242(12) | 0,0032(3)  | 0,054(2)        |
| C(14) | 0,8733(4)   | 0,0972(10)  | 0,0437(3)  | 0,039(2)        |
| C(15) | 0,8487(4)   | 0,3838(9)   | 0,1810(3)  | 0,027(2)        |
| C(16) | 0,7707(4)   | 0,3922(10)  | 0,1539(3)  | 0,035(2)        |
| C(17) | 0,7247(4)   | 0,5152(11)  | 0,1727(3)  | 0,042(2)        |
| C(18) | 0,7545(5)   | 0,6273(11)  | 0,2183(4)  | 0,048(2)        |
| C(19) | 0,8318(4)   | 0,6178(10)  | 0,2445(4)  | 0,046(2)        |
| C(20) | 0,8787(4)   | 0,4987(10)  | 0,2260(3)  | 0,035(2)        |
| C(21) | 0,9791(4)   | 0,3606(9)   | 0,1251(3)  | 0,026(2)        |
| C(22) | 1,0507(4)   | 0,2950(10)  | 0,1215(3)  | 0,037(2)        |
| C(23) | 1,0998(4)   | 0,3915(11)  | 0,0950(3)  | 0,043(2)        |
| C(24) | 1,0780(4)   | 0,5525(11)  | 0,0724(3)  | 0,038(2)        |
| C(25) | 1,0066(5)   | 0,6166(10)  | 0,0745(3)  | 0,044(2)        |
| C(26) | 0,9573(4)   | 0,5245(10)  | 0,1007(3)  | 0,036(2)        |
| C(27) | 0,9573(4)   | 0,0867(9)   | 0,2121(3)  | 0,025(2)        |
| C(28) | 0,9522(4)   | 0,1092(10)  | 0,2701(3)  | 0,032(2)        |
| C(29) | 0,9831(4)   | -0,0172(11) | 0,3103(3)  | 0,038(2)        |
| C(30) | 1,0189(4)   | -0,1634(11) | 0,2945(3)  | 0,037(2)        |
| C(31) | 1,0246(4)   | -0,1842(10) | 0,2368(3)  | 0,035(2)        |
| C(32) | 0,9937(4)   | -0,0601(10) | 0,1958(3)  | 0,029(2)        |

Tab. IV. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Parameter  $U_{\text{eq}}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $20^\circ\text{C}$  für  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$  (**2**). Definitionen siehe Tab. III.

| Atom  | x        | y         | z       | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|----------|-----------|---------|-----------------|
| Br(1) | 7920(1)  | 3248(1)   | 1392(1) | 36(1)           |
| Br(2) | 10853(1) | 8534(1)   | -303(1) | 38(1)           |
| Br(3) | 7965(1)  | -134(1)   | 831(1)  | 43(1)           |
| P(1)  | 10887(1) | 7576(2)   | 3427(1) | 31(1)           |
| C(1)  | 10229(3) | 6295(7)   | 3736(2) | 32(1)           |
| C(2)  | 10452(4) | 4664(8)   | 3966(3) | 41(1)           |
| C(3)  | 9962(4)  | 3729(8)   | 4237(3) | 48(1)           |
| C(4)  | 9273(4)  | 4411(9)   | 4282(3) | 48(1)           |
| C(5)  | 9049(4)  | 6054(9)   | 4060(3) | 45(1)           |
| C(6)  | 9527(3)  | 7010(8)   | 3785(3) | 40(1)           |
| C(7)  | 11418(3) | 8981(7)   | 3990(2) | 37(1)           |
| C(8)  | 11909(3) | 10218(8)  | 3836(2) | 40(1)           |
| C(9)  | 12272(4) | 11418(9)  | 4249(3) | 47(1)           |
| C(10) | 12146(4) | 11381(9)  | 4809(3) | 49(2)           |
| C(11) | 11665(4) | 10145(10) | 4962(3) | 52(2)           |
| C(12) | 11305(4) | 8933(9)   | 4553(2) | 43(1)           |
| C(13) | 10416(3) | 9032(7)   | 2853(2) | 31(1)           |
| C(14) | 10465(3) | 8811(7)   | 2272(2) | 35(1)           |
| C(15) | 10154(3) | 10090(8)  | 1866(2) | 41(1)           |
| C(16) | 9803(3)  | 11537(8)  | 2031(3) | 41(1)           |
| C(17) | 9742(3)  | 11745(8)  | 2608(3) | 42(1)           |
| C(18) | 10064(3) | 10509(7)  | 3021(2) | 38(1)           |
| C(19) | 11518(3) | 6082(7)   | 3174(2) | 34(1)           |
| C(20) | 11212(3) | 4924(8)   | 2722(3) | 40(1)           |
| C(21) | 11684(4) | 3725(8)   | 2535(3) | 48(1)           |
| C(22) | 12452(4) | 3658(9)   | 2810(3) | 51(2)           |
| C(23) | 12762(4) | 4780(8)   | 3263(3) | 42(1)           |
| C(24) | 12294(3) | 6004(8)   | 3445(2) | 38(1)           |
| C(25) | 7304(4)  | 7973(7)   | 2036(2) | 42(1)           |
| C(26) | 8169(4)  | 7968(8)   | 2298(3) | 46(1)           |
| C(27) | 8465(3)  | 6301(8)   | 2094(2) | 41(1)           |
| N(1)  | 7844(3)  | 5456(6)   | 1744(2) | 37(1)           |
| C(28) | 7145(3)  | 6320(7)   | 1681(2) | 35(1)           |
| O(1)  | 6538(2)  | 5783(6)   | 1400(2) | 46(1)           |
| O(2)  | 9116(2)  | 5728(6)   | 2205(2) | 51(1)           |
| C(29) | 9430(4)  | 6391(9)   | 698(3)  | 47(1)           |
| C(30) | 8881(4)  | 6462(8)   | 93(3)   | 48(1)           |
| C(31) | 9334(3)  | 7245(8)   | -309(3) | 43(1)           |
| N(2)  | 10084(3) | 7480(7)   | 14(2)   | 42(1)           |
| C(32) | 10189(4) | 7045(7)   | 603(2)  | 40(1)           |
| O(3)  | 10787(3) | 7206(7)   | 961(2)  | 53(1)           |
| O(4)  | 9120(3)  | 7622(7)   | -820(2) | 59(1)           |

189,1(6) pm gedehnt (Tab. II), jedoch muß man hierbei die starken intermolekularen  $\text{Br} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen in der Struktur des N-Bromsuccinimids [2] berücksichtigen, die in **1** und **2** durch die Bindung mit den Halogenidionen  $\text{X}^-$  abgelöst werden.

Die Bindungsabstände  $\text{Br}-\text{Br}$  in **2** sind mit 290,0 und 292,9(2) pm naturgemäß länger als in symmetrisch aufgebauten Tribromiden, in denen meist Werte von etwa 254 pm gefunden werden

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{eq}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  für  $PPh_4[Cl(N\text{-Bromphthalimid})_2]$  (**3**). Definitionen siehe Tab. III.

| Atom  | x           | y           | z          | $U_{eq}$  |
|-------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Br(1) | 0.34951(10) | 0.00817(5)  | 0.22030(3) | 0.0459(3) |
| Br(2) | 0.57142(9)  | 0.07764(5)  | 0.07366(3) | 0.0425(3) |
| Br(3) | 0.60635(9)  | 0.60109(5)  | 0.58930(3) | 0.0389(3) |
| Br(4) | 0.39712(10) | 0.53904(5)  | 0.72713(3) | 0.0426(3) |
| Cl(1) | 0.3988(2)   | 0.15085(11) | 0.15748(7) | 0.0481(6) |
| Cl(2) | 0.4512(2)   | 0.68985(10) | 0.67090(6) | 0.0294(5) |
| P(1)  | 1.0777(2)   | 0.44338(12) | 0.11100(7) | 0.0296(6) |
| P(2)  | 1.0890(2)   | 0.94676(13) | 0.61728(8) | 0.0333(6) |
| O(1)  | 0.5091(7)   | -0.0778(3)  | 0.3162(2)  | 0.062(2)  |
| O(2)  | 0.1587(7)   | -0.1595(4)  | 0.2182(2)  | 0.065(2)  |
| O(3)  | 0.8061(6)   | -0.0882(3)  | 0.0578(2)  | 0.059(2)  |
| O(4)  | 0.6356(6)   | 0.1370(3)   | -0.0464(2) | 0.059(2)  |
| O(5)  | 0.8672(6)   | 0.4451(3)   | 0.5740(2)  | 0.052(2)  |
| O(6)  | 0.5770(6)   | 0.6071(4)   | 0.4672(2)  | 0.073(2)  |
| O(7)  | 0.5408(7)   | 0.4306(4)   | 0.8206(2)  | 0.069(2)  |
| O(8)  | 0.1909(6)   | 0.3842(3)   | 0.7140(2)  | 0.054(2)  |
| N(1)  | 0.3282(8)   | -0.0969(4)  | 0.2625(2)  | 0.050(2)  |
| N(2)  | 0.6943(7)   | 0.0305(4)   | 0.0149(2)  | 0.043(2)  |
| N(3)  | 0.7068(7)   | 0.5388(4)   | 0.5314(2)  | 0.039(2)  |
| N(4)  | 0.3628(7)   | 0.4294(4)   | 0.7634(2)  | 0.040(2)  |
| C(1)  | 0.4233(10)  | -0.1227(5)  | 0.2996(3)  | 0.041(2)  |
| C(2)  | 0.3911(9)   | -0.2163(5)  | 0.3137(3)  | 0.037(2)  |
| C(3)  | 0.4521(9)   | -0.2727(5)  | 0.3494(3)  | 0.044(2)  |
| C(4)  | 0.4059(9)   | -0.3581(6)  | 0.3531(3)  | 0.046(3)  |
| C(5)  | 0.2997(10)  | -0.3817(5)  | 0.3231(3)  | 0.056(3)  |
| C(6)  | 0.2378(9)   | -0.3247(5)  | 0.2875(3)  | 0.044(2)  |
| C(7)  | 0.2883(9)   | -0.2422(5)  | 0.2842(3)  | 0.034(2)  |
| C(8)  | 0.2441(10)  | -0.1639(6)  | 0.2497(3)  | 0.047(3)  |
| C(9)  | 0.7916(10)  | -0.0440(5)  | 0.0183(3)  | 0.044(2)  |
| C(10) | 0.8737(9)   | -0.0543(5)  | -0.0342(3) | 0.034(2)  |
| C(11) | 0.9849(9)   | -0.1181(5)  | -0.0523(3) | 0.050(2)  |
| C(12) | 1.0408(10)  | -0.1104(5)  | -0.1051(4) | 0.063(3)  |
| C(13) | 0.9846(10)  | -0.0423(6)  | -0.1361(3) | 0.058(3)  |
| C(14) | 0.8750(9)   | 0.0210(5)   | -0.1167(3) | 0.047(2)  |
| C(15) | 0.8221(9)   | 0.0137(5)   | -0.0661(3) | 0.037(2)  |
| C(16) | 0.7095(10)  | 0.0699(5)   | -0.0345(3) | 0.046(2)  |
| C(17) | 0.8178(9)   | 0.4698(5)   | 0.5346(3)  | 0.035(2)  |
| C(18) | 0.8532(8)   | 0.4378(5)   | 0.4808(3)  | 0.031(2)  |
| C(19) | 0.9575(9)   | 0.3712(5)   | 0.4607(3)  | 0.045(2)  |
| C(20) | 0.9652(10)  | 0.3564(5)   | 0.4080(4)  | 0.055(3)  |
| C(21) | 0.8701(10)  | 0.4037(6)   | 0.3768(3)  | 0.056(3)  |
| C(22) | 0.7708(9)   | 0.4715(5)   | 0.3964(3)  | 0.055(3)  |
| C(23) | 0.7652(8)   | 0.4866(5)   | 0.4486(3)  | 0.033(2)  |
| C(24) | 0.6686(9)   | 0.5530(6)   | 0.4810(3)  | 0.050(2)  |
| C(25) | 0.4517(10)  | 0.3929(7)   | 0.8013(3)  | 0.051(3)  |
| C(26) | 0.4038(10)  | 0.3013(6)   | 0.8101(3)  | 0.044(3)  |
| C(27) | 0.4546(10)  | 0.2367(7)   | 0.8437(3)  | 0.067(3)  |

Tab. V. (Fortsetzung).

| Atom  | x          | y         | z          | $U_{eq}$ |
|-------|------------|-----------|------------|----------|
| C(28) | 0.3896(13) | 0.1563(7) | 0.8446(4)  | 0.082(4) |
| C(29) | 0.2776(12) | 0.1458(7) | 0.8149(5)  | 0.086(4) |
| C(30) | 0.2291(11) | 0.2105(6) | 0.7810(4)  | 0.069(3) |
| C(31) | 0.2948(10) | 0.2873(6) | 0.7797(3)  | 0.041(2) |
| C(32) | 0.2720(10) | 0.3694(6) | 0.7472(3)  | 0.044(3) |
| C(33) | 0.9101(7)  | 0.3959(4) | 0.1033(3)  | 0.024(2) |
| C(34) | 0.7979(9)  | 0.3954(5) | 0.1453(3)  | 0.037(2) |
| C(35) | 0.6662(9)  | 0.3620(5) | 0.1390(3)  | 0.053(3) |
| C(36) | 0.6453(9)  | 0.3252(5) | 0.0921(3)  | 0.043(2) |
| C(37) | 0.7536(9)  | 0.3256(5) | 0.0507(3)  | 0.040(2) |
| C(38) | 0.8855(9)  | 0.3619(5) | 0.0558(3)  | 0.035(2) |
| C(39) | 1.2164(7)  | 0.3973(5) | 0.0620(3)  | 0.025(2) |
| C(40) | 1.2439(8)  | 0.3058(5) | 0.0583(3)  | 0.038(2) |
| C(41) | 1.3463(9)  | 0.2699(5) | 0.0194(3)  | 0.043(2) |
| C(42) | 1.4169(9)  | 0.3252(6) | -0.0161(3) | 0.049(2) |
| C(43) | 1.3892(9)  | 0.4156(6) | -0.0142(3) | 0.047(2) |
| C(44) | 1.2865(8)  | 0.4521(5) | 0.0250(3)  | 0.032(2) |
| C(45) | 1.1297(8)  | 0.4218(4) | 0.1750(3)  | 0.028(2) |
| C(46) | 1.0600(8)  | 0.4755(5) | 0.2157(3)  | 0.041(2) |
| C(47) | 1.0947(8)  | 0.4612(5) | 0.2651(3)  | 0.044(2) |
| C(48) | 1.1988(9)  | 0.3924(5) | 0.2759(3)  | 0.046(2) |
| C(49) | 1.2672(9)  | 0.3389(5) | 0.2368(3)  | 0.046(2) |
| C(50) | 1.2321(8)  | 0.3547(5) | 0.1863(3)  | 0.040(2) |
| C(51) | 1.0536(8)  | 0.5615(4) | 0.1030(3)  | 0.031(2) |
| C(52) | 0.9294(8)  | 0.6020(5) | 0.0855(2)  | 0.031(2) |
| C(53) | 0.9111(9)  | 0.6958(5) | 0.0817(3)  | 0.042(2) |
| C(54) | 1.0207(10) | 0.7451(5) | 0.0944(3)  | 0.044(2) |
| C(55) | 1.1446(10) | 0.7033(5) | 0.1116(3)  | 0.053(3) |
| C(56) | 1.1639(8)  | 0.6117(5) | 0.1170(3)  | 0.042(2) |
| C(57) | 1.1401(8)  | 0.9002(5) | 0.6781(3)  | 0.032(2) |
| C(58) | 1.0643(10) | 0.8350(5) | 0.7039(3)  | 0.066(3) |
| C(59) | 1.1138(12) | 0.7940(6) | 0.7492(4)  | 0.089(4) |
| C(60) | 1.2331(11) | 0.8234(6) | 0.7685(3)  | 0.060(3) |
| C(61) | 1.3066(10) | 0.8887(6) | 0.7427(4)  | 0.067(3) |
| C(62) | 1.2612(9)  | 0.9255(5) | 0.6972(3)  | 0.059(3) |
| C(63) | 1.0691(9)  | 1.0664(5) | 0.6156(3)  | 0.036(2) |
| C(64) | 1.1612(11) | 1.1172(6) | 0.6359(4)  | 0.113(5) |
| C(65) | 1.1484(12) | 1.2085(6) | 0.6322(5)  | 0.125(5) |
| C(66) | 1.0351(10) | 1.2502(5) | 0.6072(3)  | 0.055(3) |
| C(67) | 0.9405(10) | 1.2007(6) | 0.5870(3)  | 0.057(3) |
| C(68) | 0.9555(9)  | 1.1095(5) | 0.5918(3)  | 0.048(3) |
| C(69) | 0.9183(8)  | 0.9084(4) | 0.6046(3)  | 0.030(2) |
| C(70) | 0.7967(10) | 0.9190(5) | 0.6436(3)  | 0.059(3) |
| C(71) | 0.6677(9)  | 0.8853(6) | 0.6361(4)  | 0.066(3) |
| C(72) | 0.6546(10) | 0.8420(5) | 0.5913(4)  | 0.054(3) |
| C(73) | 0.7712(11) | 0.8316(5) | 0.5528(3)  | 0.052(3) |
| C(74) | 0.9042(9)  | 0.8650(5) | 0.5605(3)  | 0.042(2) |
| C(75) | 1.2250(8)  | 0.9084(5) | 0.5659(3)  | 0.028(2) |
| C(76) | 1.2761(8)  | 0.8189(5) | 0.5647(3)  | 0.039(2) |
| C(77) | 1.3658(8)  | 0.7853(5) | 0.5226(3)  | 0.048(2) |
| C(78) | 1.4114(9)  | 0.8427(7) | 0.4816(3)  | 0.066(3) |
| C(79) | 1.3622(10) | 0.9292(6) | 0.4827(3)  | 0.063(3) |
| C(80) | 1.2715(9)  | 0.9642(5) | 0.5241(3)  | 0.048(2) |

[12], da in ihnen terminale Bromatome vorliegen. Die in **2** gefundenen Br–Br-Abstände fügen sich aber gut zwischen die Br–Br-Abstände in  $Cs[Br(N\text{-Bromsuccinimid})_3]$  mit 303,8(1) pm und  $\mu_3$ -Brückenfunktion [6] und in  $NMe_4[Br(N\text{-Bromsuccinimid})]$  [7] mit 283,6(1) pm und terminal gebundenem Bromidion ein. Die Succinimidringe in **1** und **2** sind praktisch planar; sie bilden in **1** einen Diederwinkel von 79,6(1)° und in **2** von 80,5(1)° gegeneinander aus, die durch Packungseffekte be-

dingt sein dürften. In Abb. 3 ist die Elementarzelle von **1** wiedergegeben.

### 3.2 $PPh_4[X(N\text{-Bromphthalimid})_2]$ mit $X = Cl$ (**3**) und $Br$ (**4**)

Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier (**3**) bzw. zwei (**4**) Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Aufbau

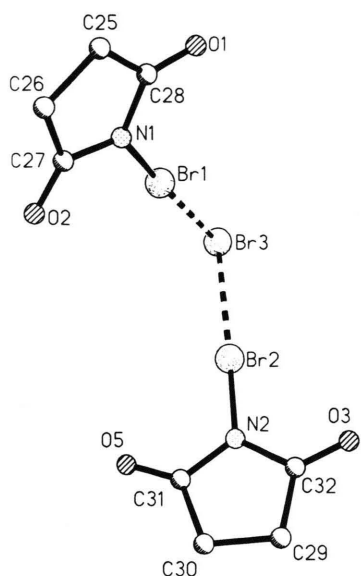


Abb. 2. Ansicht des  $[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **2**.

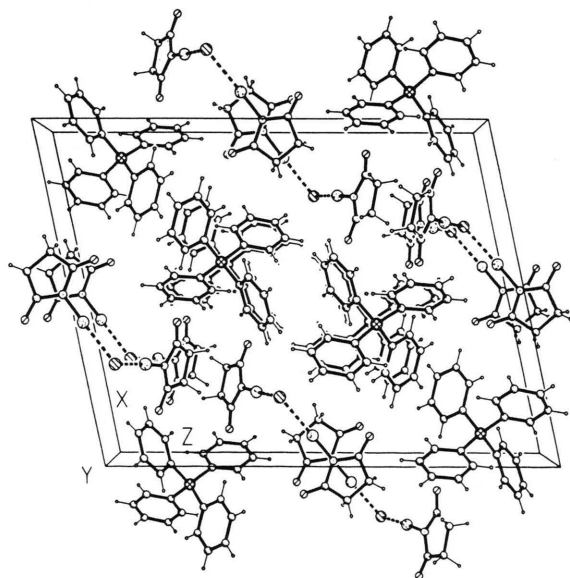


Abb. 3. Die Elementarzelle von  $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$  (**1**).

der Anionen  $[\text{X}(\text{N-Bromphthalimid})_2]^-$  ist ganz ähnlich wie in den oben beschriebenen N-Bromsuccinimid-Komplexen (Abb. 4 und 5). In der Struktur von **3** mit  $\text{X} = \text{Cl}$  liegen zwei symmetrie-

Tab. VI. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{\text{eq}}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $-50^\circ\text{C}$  für  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$  (**4**). Definitionen siehe Tab. III.

| Atom  | x           | y            | z           | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-------------|--------------|-------------|-----------------|
| Br(1) | 0,15992(6)  | 0,18232(5)   | 0,09714(5)  | 0,0368(2)       |
| Br(2) | 0,30252(6)  | 0,24908(5)   | 0,42392(5)  | 0,0346(2)       |
| Br(3) | 0,18471(7)  | 0,36317(5)   | 0,27664(5)  | 0,0454(2)       |
| P(1)  | 0,23845(14) | -0,57547(12) | 0,81401(12) | 0,0260(4)       |
| N(1)  | 0,1393(5)   | 0,0650(4)    | -0,0268(4)  | 0,0381(13)      |
| N(2)  | 0,3830(5)   | 0,1740(4)    | 0,5193(4)   | 0,0347(13)      |
| O(1)  | -0,0403(4)  | 0,1009(4)    | -0,1313(4)  | 0,0600(14)      |
| O(2)  | 0,3182(5)   | -0,0094(4)   | 0,0293(3)   | 0,0555(14)      |
| O(3)  | 0,2135(4)   | 0,0622(4)    | 0,5133(3)   | 0,0455(12)      |
| O(4)  | 0,5825(4)   | 0,2534(4)    | 0,5522(4)   | 0,0536(13)      |
| C(1)  | 0,0433(6)   | 0,0469(5)    | -0,1186(5)  | 0,037(2)        |
| C(2)  | 0,0687(6)   | -0,0488(5)   | -0,1961(5)  | 0,034(2)        |
| C(3)  | 0,0004(6)   | -0,1015(5)   | -0,2991(5)  | 0,046(2)        |
| C(4)  | 0,0461(7)   | -0,1915(5)   | -0,3509(5)  | 0,047(2)        |
| C(5)  | 0,1539(7)   | -0,2248(5)   | -0,3029(6)  | 0,052(2)        |
| C(6)  | 0,2199(7)   | -0,1718(5)   | -0,1985(5)  | 0,046(2)        |
| C(7)  | 0,1744(6)   | -0,0829(5)   | -0,1465(5)  | 0,036(2)        |
| C(8)  | 0,2242(6)   | -0,0095(5)   | -0,0367(5)  | 0,038(2)        |
| C(9)  | 0,3215(7)   | 0,0916(5)    | 0,5433(5)   | 0,033(2)        |
| C(10) | 0,4225(6)   | 0,0530(5)    | 0,6143(5)   | 0,034(2)        |
| C(11) | 0,4157(7)   | -0,0261(5)   | 0,6647(5)   | 0,045(2)        |
| C(12) | 0,5251(8)   | -0,0462(6)   | 0,7251(5)   | 0,054(2)        |
| C(13) | 0,6394(7)   | 0,0090(6)    | 0,7344(5)   | 0,048(2)        |
| C(14) | 0,6444(6)   | 0,0879(6)    | 0,6845(5)   | 0,044(2)        |
| C(15) | 0,5342(6)   | 0,1077(5)    | 0,6242(4)   | 0,032(2)        |
| C(16) | 0,5105(6)   | 0,1891(5)    | 0,5634(5)   | 0,036(2)        |
| C(17) | 0,1001(5)   | -0,6583(5)   | 0,7255(4)   | 0,0297(15)      |
| C(18) | -0,0060(5)  | -0,6107(5)   | 0,6962(4)   | 0,0317(15)      |
| C(19) | -0,1133(6)  | -0,6724(6)   | 0,6294(5)   | 0,041(2)        |
| C(20) | -0,1151(6)  | -0,7806(6)   | 0,5916(5)   | 0,046(2)        |
| C(21) | -0,0116(6)  | -0,8289(5)   | 0,6188(5)   | 0,048(2)        |
| C(22) | 0,0979(6)   | -0,7681(5)   | 0,6854(5)   | 0,043(2)        |
| C(23) | 0,3049(5)   | -0,4970(5)   | 0,7447(4)   | 0,0276(14)      |
| C(24) | 0,4006(6)   | -0,4157(5)   | 0,8028(5)   | 0,036(2)        |
| C(25) | 0,4602(6)   | -0,3616(5)   | 0,7514(5)   | 0,043(2)        |
| C(26) | 0,4258(7)   | -0,3883(6)   | 0,6409(6)   | 0,054(2)        |
| C(27) | 0,3308(7)   | -0,4689(5)   | 0,5829(5)   | 0,046(2)        |
| C(28) | 0,2699(6)   | -0,5227(5)   | 0,6342(5)   | 0,037(2)        |
| C(29) | 0,3500(5)   | -0,6594(4)   | 0,8581(4)   | 0,0253(14)      |
| C(30) | 0,4653(6)   | -0,6537(5)   | 0,8371(5)   | 0,036(2)        |
| C(31) | 0,5514(6)   | -0,7192(5)   | 0,8698(5)   | 0,046(2)        |
| C(32) | 0,5207(7)   | -0,7895(5)   | 0,9218(5)   | 0,048(2)        |
| C(33) | 0,4070(7)   | -0,7974(5)   | 0,9431(5)   | 0,045(2)        |
| C(34) | 0,3218(6)   | -0,7314(5)   | 0,9098(5)   | 0,039(2)        |
| C(35) | 0,1995(5)   | -0,4871(5)   | 0,9249(4)   | 0,0272(14)      |
| C(36) | 0,1522(5)   | -0,3940(5)   | 0,9113(5)   | 0,035(2)        |
| C(37) | 0,1131(5)   | -0,3269(5)   | 0,9904(5)   | 0,035(2)        |
| C(38) | 0,1200(6)   | -0,3526(5)   | 1,0848(5)   | 0,037(2)        |
| C(39) | 0,1660(6)   | -0,4448(5)   | 1,0992(5)   | 0,039(2)        |
| C(40) | 0,2044(6)   | -0,5114(5)   | 1,0212(5)   | 0,035(2)        |

unabhängige Ionen vor, die sich vor allem in den Bindungswinkeln am Chloridion unterscheiden. Im Individuum (1) beträgt der Bindungswinkel  $102,31(6)^\circ$ ; im Individuum (2)  $93,61(6)^\circ$ . Ihre relativ große Differenz zeigt die Flexibilität der Baugruppe  $\text{Br}-\text{X}-\text{Br}$  an, die angesichts der verhältnismäßig langen  $\text{Br}-\text{X}$ -Bindungen verständlich ist und durch die Packung im Gitter bedingt sein

dürfte. Insgesamt sind aber die Br–X–Br-Bindungswinkel in den N-Bromphthalimid-Komplexen **3** und **4** größer als in den N-Bromsuccinimid-Komplexen **1** und **2** (etwa  $86^\circ$ ). Dies kann mit den deutlich kürzeren Bindungslängen Br–X in **3** (im Mittel 272,0 pm) und in **4** (im Mittel 287,0 pm) gegenüber 283,7 pm in **1** und 291,5 pm in **2** zusammenhängen, die eine größere sterische Wechselwirkung der N-Bromphthalimid-Gruppen bedingt. Die kürzeren Br–X-Abstände in **3** und **4** signalisieren eine stärkere Positivierung des Bromatoms

im N-Bromphthalimid gegenüber N-Bromsuccinimid, so daß die Lewis-Acidität größer sein dürfte.

Die Packung der Ionen von **3** und **4** ist in den Abb. 6 und 7 wiedergegeben. In beiden Verbindungen sind die Phthalimidringe praktisch planar. In **3** unterscheiden sich die Diederwinkel der Phthalimidringe mit  $83,30(3)^\circ$  für Individuum 1 und  $71,00(3)^\circ$  im Individuum 2 sehr deutlich. In **4** beträgt dieser Winkel  $80,00(2)^\circ$ . In allen Fällen dürften diese Winkel im wesentlichen durch die Packungsverhältnisse gegeben sein.

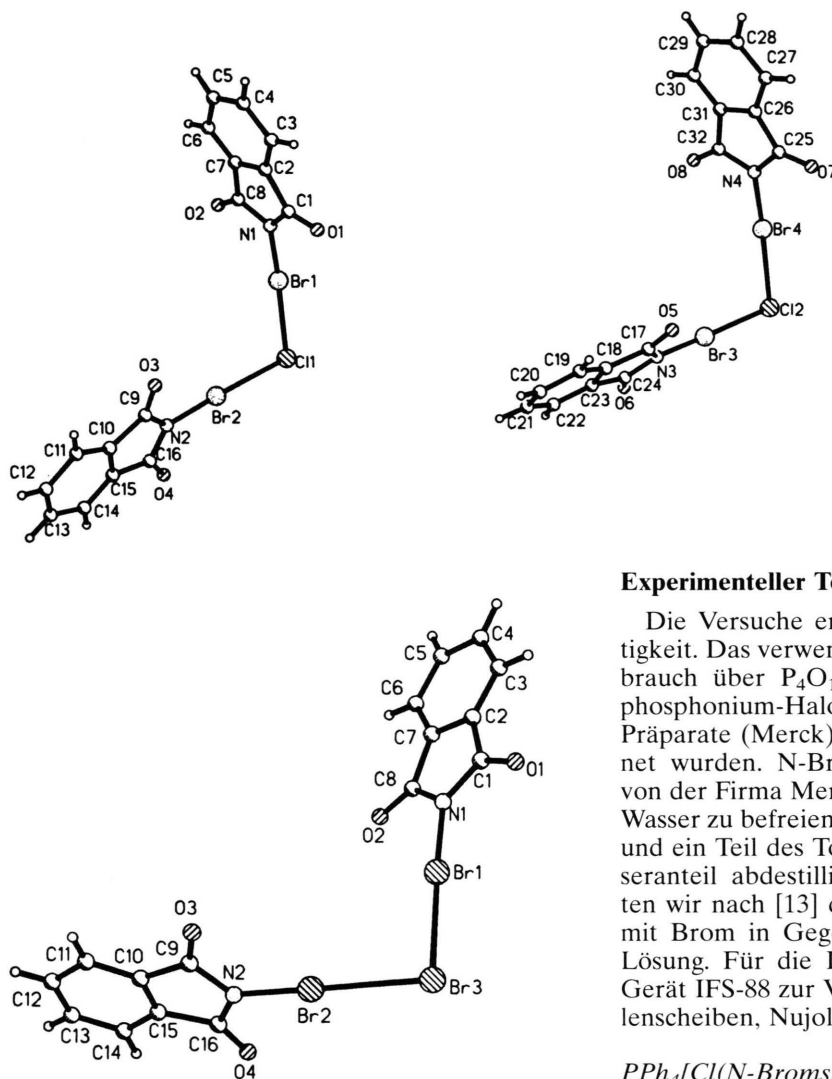


Abb. 5. Ansicht des  $[\text{Br}(\text{N-Bromphthalimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **4**.

Abb. 4. Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen  $[\text{Cl}(\text{N-Bromphthalimid})_2]^-$ -Ionen in der Struktur von **3**.

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Das verwendete Acetonitril wurde vor Gebrauch über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert. Die Tetraphenylphosphonium-Halogenide waren handelsübliche Präparate (Merck), die bei  $100^\circ\text{C}$  i. Vak. getrocknet wurden. N-Bromsuccinimid wurde ebenfalls von der Firma Merck bezogen. Um es von Spuren Wasser zu befreien, wurde es in Toluol suspendiert und ein Teil des Toluols zusammen mit dem Wasseranteil abdestilliert. N-Bromphthalimid erhielten wir nach [13] durch Reaktion von Phthalimid mit Brom in Gegenwart von wässriger NaOH-Lösung. Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung (CsBr- und Polyethylen-scheiben, Nujolverreibungen).

### $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]^-$ (**1**)

Man suspendiert 1,06 g N-Bromsuccinimid (5,97 mmol) in 30 ml Acetonitril und tropft unter

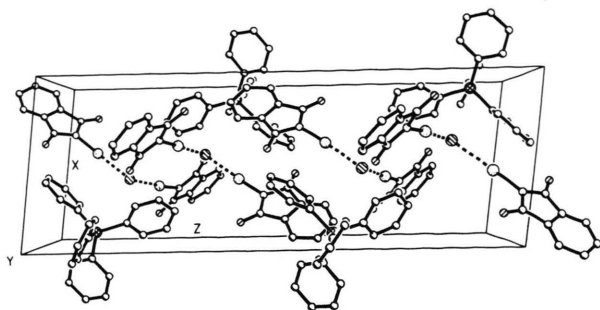


Abb. 6. Die Elementarzelle von  $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$  (**3**).

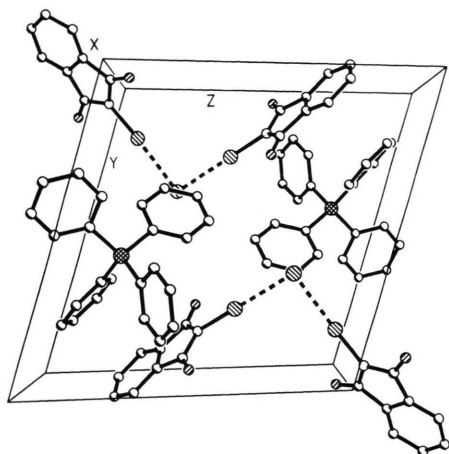


Abb. 7. Die Elementarzelle von  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$  (**4**).

Rühren bei R.T. eine Lösung von 1,12 g  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (2,98 mmol) in 20 ml Acetonitril hinzu. Man engt die entstandene Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein, filtriert, wäscht den Niederschlag mit wenig Acetonitril und trocknet i. Vak. Das Filtrat stellt man ruhig, wobei sich bereits nach kurzer Zeit reichlich farblose Einkristalle ab-

scheiden. Ausbeute insgesamt 1,96 g (90% der Theorie).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}$  (730,82)

Ber. C 52,59 H 3,86 N 3,89 Br 21,86 Cl 4,85%,  
Gef. C 51,88 H 3,78 N 3,87 Br 23,06 Cl 4,33%.

#### $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ (**2**)

Man arbeitet wie oben beschrieben und verwendet folgende Mengen: 2,05 g N-Bromsuccinimid (11,22 mmol) in 20 ml Acetonitril, 2,42 g  $\text{PPh}_4\text{Br}$  (5,61 mmol) in 30 ml Acetonitril. Ausbeute 3,8 g (85% der Theorie).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (775,27)

Ber. C 49,57 H 3,64 N 3,61 Br 30,91%,  
Gef. C 49,57 H 3,63 N 3,70 Br 30,94%.

#### $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$ (**3**)

Man löst 2,09 g N-Bromphthalimid (9,24 mmol) in 30 ml Acetonitril und tropft unter Rühren eine Lösung von 1,73 g  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  in 20 ml Acetonitril hinzu. Anschließend engt man die Lösung i. Vak. auf 30 ml ein, filtriert den blaßgelben Niederschlag, wäscht mit wenig kaltem Acetonitril und trocknet i. Vak. Das Filtrat stellt man ruhig und erhält nach 24 h blaßgelbe Einkristalle. Ausbeute insgesamt 3,42 g (90% der Theorie).

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}$  (826,92)

Ber. C 58,09 H 3,41 N 3,38 Br 19,32 Cl 4,28%,  
Gef. C 58,22 H 3,61 N 3,49 Br 17,17 Cl 5,36%.

#### $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromphthalimid})_2]$ (**4**)

Man arbeitet wie für **3** beschrieben und wählt folgende Mengen: 2,37 g N-Bromphthalimid (10,48 mmol) in 30 ml Acetonitril, 2,20 g  $\text{PPh}_4\text{Br}$  (5,24 mmol) in 30 ml Acetonitril. Ausbeute 4,11 g (90% der Theorie).

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (871,36)

Ber. C 55,13 H 3,23 N 3,21 Br 27,51%,  
Gef. C 55,40 H 3,41 N 3,41 Br 26,38%.

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

- [1] R. N. Brown, *Acta Crystallogr.* **14**, 711 (1961).
- [2] O. Jabay, H. Pritzkow, J. Jander, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1416 (1977).
- [3] K. Padmanabhan, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acta Crystallogr.* **C46**, 88 (1990).
- [4] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Naturforsch.* **49b**, 506 (1994).
- [5] M. Finkelstein, S. A. Hart, W. M. Moore, S. D. Ross, L. Eberson, *J. Org. Chem.* **51**, 3548 (1986).
- [6] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, *Acta Crystallogr.* **C42**, 1500 (1986).
- [7] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, *Acta Chem. Scand.* **B42**, 596 (1988).
- [8] M. Ghassemzadeh, Diplomarbeit, Universität Marburg (1993).
- [9] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967).
- [10] E. H. Crowston, A. M. Lobo, S. Prabhakar, H. S. Rzepa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 276.
- [11] M. Elding, J. Albertsson, G. Svensson, L. Eberson, *Acta Chem. Scand.* **44**, 135 (1990).
- [12] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [13] K. Meinel, *Liebigs Ann. Chem.* **516**, 231 (1935).
- [14] SHELXS-86, SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Programme zur Kristallstrukturbestimmung, Göttingen (1986, 1993).
- [15] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).