

μ_2 -Halogenokomplexe von N-Iodosuccinimid.

Die Kristallstrukturen von $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Iodosuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

μ_2 -Halogeno Complexes of N-Iodosuccinimide.

The Crystal Structures of $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Iodosuccinimide})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Mitra Ghassemzadeh, Kurt Dehnicke*

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

Helmut Goesmann, Dieter Fenske

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

Z. Naturforsch. **49b**, 602–608 (1994); eingegangen am 22. Dezember 1993

Halogeno Complexes of N-Iodosuccinimide, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

The μ_2 -halogeno complexes $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Iodosuccinimide})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ have been prepared by reactions of N-Iodosuccinimide with the corresponding tetraphenylphosphonium halides PPh_4X in acetonitrile solutions. The compounds form pale yellow crystal needles, which were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure determinations.

$\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Iodosuccinimide})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**): Space group $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, 4461 observed unique reflections, $R = 0.027$. Lattice dimensions at -60°C : $a = 1840.5(9)$, $b = 2589(1)$, $c = 728.2(4)$ pm.

$\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Iodosuccinimide})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**): Space group $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, 4284 observed unique reflections, $R = 0.034$. Lattice dimensions at -70°C : $a = 724.8(4)$, $b = 1838.6(9)$, $c = 2601(1)$ pm.

$\text{PPh}_4[\text{I}(\text{N-Iodosuccinimide})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**): Space group $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, 5775 observed unique reflections, $R = 0.031$. Lattice dimensions at -60°C : $a = 1849.2(9)$, $b = 2644(1)$, $c = 730.3(4)$ pm.

1–3 are isotypical. Their structures consist of PPh_4^+ ions, including acetonitrile molecules without bonding interactions, and anions $[\text{X}(\text{iodosuccinimide})_2]^-$, in which the halide ions X^- are coordinated by the iodine atoms of the N-iodosuccinimide molecules. The bond angles $\text{I} \cdots \text{X} \cdots \text{I}$ range from $90.13(4)^\circ$ ($\text{X} = \text{Cl}$) and $88.84(3)^\circ$ ($\text{X} = \text{Br}$) to $87.83(3)^\circ$ ($\text{X} = \text{I}$). The bond angles $\text{N} - \text{I} \cdots \text{X}$ are nearly linear.

1. Einleitung

In vielen N-Chloro-, N-Bromo- und N-Iodverbindungen haben die Halogenatome einen deutlichen (δ^+)-Charakter, der sie gegenüber starken Lewis-Basen dazu befähigt, als Acceptoratome zu wirken. In vorangegangenen Arbeiten haben wir diese Eigenschaft anhand der Reaktionen von Chloridionen mit N-Chlorsuccinimid wie auch von Chlorid- und Bromidionen mit N-Bromsuccinimid geprüft. Hierbei ließen sich die Komplexe $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Chlorsuccinimid})_2]$ [1] und $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ und Br [2] isolieren. Von anderer Seite waren zuvor be-

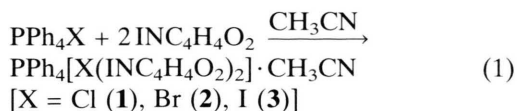
reits die Donor Acceptor-Komplexe 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan $\cdot$ (N-Bromsuccinimid)₂ [3], $\text{Cs}[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_3]$ [4] und $\text{NMe}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})]$ [5] beschrieben worden. Noch stärker ausgeprägt scheint das Acceptorverhalten von N-Iodverbindungen zu sein, wie die Beispiele $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ [6], $\text{NI}_3 \cdot \text{Pyridin}$ [7], $\text{PPh}_4[\text{I}(\text{N}_3)_2]$ [8] und selbst Iodazid zeigen, welches im festen Zustand über $\text{I}-\text{N}_\alpha-\text{I}-\text{N}_\alpha$ -Brücken zu Ketten assoziiert ist [9]. Wir berichten hier über μ_2 -Halogenokomplexe des N-Iodosuccinimids, welches seinerseits im festen Zustand durch auffällig kurze intermolekulare $\text{I} \cdots \text{O}$ -Kontakte charakterisiert ist [10].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

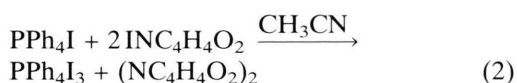
2. Ergebnisse

Die μ_2 -Halogeno-N-Iodosuccinimid-Komplexe bilden sich durch Reaktion der Tetraphenylphos-

phoniumhalogenide mit der zweifachen molaren Menge N-Iodsuccinimid in Acetonitrillösung:



1–3 sind blaßgelbe, in Acetonitril mäßig gut lösliche, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die beim Evakuieren das eingelagerte Acetonitril abgeben. Die Synthese von **3** ist von einer Nebenreaktion begleitet, die zur Bildung von Tetraphenylphosphoniumtriiodid führt. Wir nehmen an, daß hierbei zugleich das auch auf andere Weise zugängliche N,N'-Bisuccinimidyl [11] gebildet wird:



In den IR-Spektren wird eine der zwei für C_{2v} -Symmetrie zu erwartenden CO-Valenzschwingungen des N-Iodsuccinimidmoleküls, nämlich $\nu_{\text{as}}(\text{B}_2)$, durch die Komplexbildung mit den Halogenidionen X^- deutlich von 1650 nach 1684 cm^{-1} kurzzeitig verschoben. Dies ist durch die Aufhebung der im N-Iodsuccinimid vorliegenden intermolekularen $\text{C}=\text{O} \cdots \text{I}$ -Kontakte bedingt, an denen eines der O-Atome beteiligt ist [10]. Diese sind bei einem $\text{C}=\text{O} \cdots \text{I}$ -Bindungswinkel von $175,7(2)^\circ$ mit $258,0(6) \text{ pm}$ erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 350 pm . In den Ionen $[\text{X}(\text{N-Iodsuccinimid})_2]^-$ werden diese Kontakte durch $\text{I} \cdots \text{X} \cdots \text{I}$ -Brücken abgelöst (s. u.). Die zweite der beiden CO-Valenzschwingungen des N-Iodsuccinimids (A_1) wird geringfügig langzeitig verschoben (5 cm^{-1} bei **1** und

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturlösungen.

	$\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{INC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1)	$\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{INC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)	$\text{PPh}_4[\text{I}(\text{INC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (3)
Gitterkonstanten	$a = 1840,5(9) \text{ pm}$ $b = 2589(1) \text{ pm}$ $c = 728,2(4) \text{ pm}$ $V = 3470(3) \text{ \AA}^3$	$a = 1838,6(9) \text{ pm}$ $b = 2601(1) \text{ pm}$ $c = 724,8(4) \text{ pm}$ $V = 3466(3) \text{ \AA}^3$	$a = 1849,2(9) \text{ pm}$ $b = 2644(1) \text{ pm}$ $c = 730,3(4) \text{ pm}$ $V = 3571(3) \text{ \AA}^3$
Zellvolumen			
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,657 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 1,744 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 1,781 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI IV	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI IV	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI IV
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator	$\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator	$\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator
Meßtemperatur	-60°C	-70°C	-60°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	29	29	38
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta = 3-56^\circ$, ω -scan	$2\theta = 3-52^\circ$, ω -scan	$2\theta = 3-56^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	6642	5397	6860
Zahl der unabhängigen Reflexe	4520 [$R(\text{int}) = 0,0302$]	5094	6682 [$R(\text{int}) = 0,0149$]
Zahl der unabhängigen beobachteten Reflexe	4461 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4284 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	5775 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Korrekturen	Lorentz-Polarisation, empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19,7 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz-Polarisation, empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{MoK}\alpha) = 30,5 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz-Polarisation, empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25,5 \text{ cm}^{-1}$
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerung	an F^2 für alle unabhängigen Reflexe	an F^2 für alle unabhängigen Reflexe	an F^2 für alle unabhängigen Reflexe
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [19], SHELXL-93 [19]	SHELXS-86 [19], SHELXL-93 [19]	SHELXS-86 [19], SHELXL-93 [19]
$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,027	0,034	0,031
$wR2$ (alle Daten)	0,071	0,087	0,078
Goodness-of-fit on F^2	1,084		1,055
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen, C- und N-Atome von Acetonitril isotrop	H-Atomlagen in berechneten Positionen

2, 9 cm⁻¹ bei **3**), was mit der negativen Ladung der Ionen zu erklären ist.

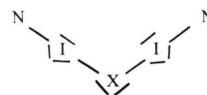
Den FIR-Spektren von **1–3** lassen sich keine sicheren Informationen über die Schwingungen der charakteristischen Baugruppe N–I...X...I–N entnehmen, da N-Iodsuccinimid im Bereich der Interhalogen-Valenzschwingungen [12] selbst drei starke Absorptionen bei 222, 185 und 158 cm⁻¹ aufweist. Vollständige IR-Spektren können Lit. [13] entnommen werden.

3. Kristallstrukturanalysen

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

Die Komplexe PPh₄[X(N-Iodsuccinimid)₂]·CH₃CN [X = Cl (**1**), X = Br (**2**), X = I (**3**)] kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Pna₂ mit vier Formeleinheiten pro Elementar-

zelle. Sie sind miteinander isotyp und bestehen aus PPh₄⁺-Ionen, in das Gitter eingelagerten Acetonitrilmolekülen ohne bindende Wechselwirkung und Anionen [X(N-Iodsuccinimid)₂]⁻. In den letzteren sind die Halogenidionen X⁻ durch die Iodatome der beiden N-Iodsuccinimid-Moleküle koordiniert (Abb. 1 bis 3). Die Bindungswinkel an den Brückenatomen X sind nahezu rechtwinklig und nehmen geringfügig, aber stetig in der Reihenfolge **1** (90,13°), **2** (88,84°), **3** (87,33°) ab. Die kleinen Bindungswinkel, die auch in den Strukturen der Komplexionen [Cl(N-Chlorsuccinimid)₂]⁻ [1] und [X(N-Bromsuccinimid)₂]⁻ (X = Cl, Br) [2] angetroffen werden, lassen sich durch die sterische Wirksamkeit der beiden freien Elektronenpaare an den Atomen X und durch die großen Abstände X...I erklären. Dagegen werden an den Iodatomen der N-Iodsuccinimid-Moleküle in den Komplexen **1–3** gestreckte Brücken (Bindungswinkel N–I...X = 179,3°) beobachtet, so daß eine Beschreibung der Strukturen nach dem VSEPR-Modell [14] plausibel ist:



* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57953 angefordert werden.

	X = Cl	X = Br	X = I
X–I(1)	284,5(2)	293,3(6)	310,4(1)
X–I(2)	290,9(2)	300,7(6)	317,0(1)
N(1)–I(1)	209,8(3)	209,4(7)	211,8(4)
N(2)–I(2)	208,1(4)	208,3(8)	209,6(6)
N(1)–C(1)	138,2(5)	138(1)	137,5(7)
N(1)–C(4)	138,9(5)	139(1)	139,4(7)
N(2)–C(5)	139,6(7)	140(1)	139,4(9)
N(2)–C(8)	138,7(6)	140(1)	138,4(9)
C(1)–O(1)	120,5(5)	121(1)	121,5(7)
C(4)–O(2)	121,7(6)	120(1)	120,8(8)
C(5)–O(3)	119,4(7)	119(1)	119,7(8)
C(8)–O(4)	122(1)	118(1)	122(1)
C–C	151(1)–153(1)	149(1)–154(1)	149(1)–151,5(8)
I(1)–X–I(2)	90,13(4)	88,84(3)	87,83(3)
X–I(1)–N(1)	177,6(1)	177,2(2)	176,9(1)
X–I(2)–N(2)	179,3(1)	179,3(2)	179,2(1)
I(1)–N(1)–C(1)	124,2(3)	122,6(5)	123,9(4)
I(1)–N(1)–C(4)	123,0(3)	123,2(5)	122,3(4)
I(2)–N(2)–C(5)	124,1(3)	124,2(5)	123,4(4)
I(2)–N(2)–C(8)	123,8(5)	123,3(6)	124,7(5)
N(1)–C(1)–O(1)	124,6(4)	124,9(7)	125,3(5)
N(1)–C(4)–O(2)	123,7(4)	125,9(8)	124,3(5)
N(2)–C(5)–O(3)	124,5(4)	123,3(8)	124,5(6)
N(2)–C(8)–O(4)	122,8(7)	123,6(9)	122,1(9)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in den Komplexen PPh₄[X(N-Iodsuccinimid)₂]·CH₃CN mit X = Cl, Br, I.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -60°C für $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Iodsuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**). U_{eq} in $\text{\AA}^2 \times 10^3$, berechnet nach [20], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	722(1)	6113(1)	6133(1)	36(1)
N(1)	521(2)	5731(1)	3644(5)	39(1)
C(1)	1016(2)	5414(2)	2768(6)	40(1)
O(1)	1610(2)	5309(2)	3356(5)	58(1)
C(2)	674(3)	5211(2)	1028(8)	53(1)
C(3)	-89(3)	5433(2)	1015(8)	54(1)
C(4)	-137(2)	5765(2)	2717(6)	44(1)
O(2)	-652(2)	6018(2)	3256(7)	61(1)
I(2)	2404(1)	6945(1)	8248(1)	41(1)
N(2)	3408(2)	7207(1)	7320(7)	50(1)
C(5)	3514(3)	7463(2)	5655(8)	53(1)
O(3)	3042(2)	7562(2)	4585(6)	70(1)
C(6)	4310(3)	7583(3)	5400(14)	79(2)
C(7)	4661(3)	7365(3)	7133(14)	82(2)
C(8)	4057(3)	7124(2)	8243(13)	71(2)
O(4)	4091(3)	6892(2)	9704(11)	106(2)
Cl	1000(1)	6590(1)	9582(2)	47(1)
P	6742(1)	5989(1)	6389(1)	28(1)
C(10)	6074(2)	5728(1)	7934(5)	32(1)
C(11)	5355(2)	5887(1)	7877(6)	37(1)
C(12)	4864(2)	5689(2)	9155(7)	45(1)
C(13)	5095(2)	5333(2)	10462(7)	49(1)
C(14)	5816(3)	5164(2)	10488(7)	47(1)
C(15)	6309(2)	5362(2)	9247(6)	40(1)
C(20)	6342(2)	6468(1)	4921(5)	31(1)
C(21)	6545(2)	6983(1)	5041(7)	44(1)
C(22)	6260(3)	7335(2)	3813(9)	58(1)
C(23)	5761(3)	7186(2)	2512(8)	52(1)
C(24)	5537(3)	6676(2)	2425(6)	48(1)
C(25)	5834(2)	6315(2)	3602(6)	43(1)
C(30)	7102(2)	5493(1)	4914(5)	32(1)
C(31)	7537(2)	5645(2)	3451(7)	43(1)
C(32)	7805(2)	5279(2)	2231(6)	50(1)
C(33)	7632(2)	4766(2)	2482(8)	52(1)
C(34)	7206(3)	4610(2)	3953(8)	50(1)
C(35)	6934(2)	4971(2)	5173(6)	41(1)
C(40)	7449(2)	6266(1)	7789(5)	31(1)
C(41)	8180(2)	6193(2)	7378(7)	43(1)
C(42)	8700(2)	6417(2)	8521(8)	54(1)
C(43)	8499(3)	6691(2)	10057(7)	53(1)
C(44)	7780(3)	6764(2)	10453(6)	47(1)
C(45)	7244(2)	6552(2)	9322(6)	39(1)
N(3)	3950(4)	6136(3)	5041(17)	121(4)
C(50)	3457(4)	6216(2)	4133(12)	70(2)
C(51)	2796(4)	6336(3)	3121(11)	82(2)

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-4}$) für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -70°C für $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Iodsuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**). Definitionen siehe Tab. III.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I1	0,07173(2)	0,11069(2)	0,58512(7)	0,0278(1)
I2	0,24366(3)	0,19607(2)	0,79707(8)	0,0330(1)
Br1	0,09948(5)	0,15963(3)	0,9428(1)	0,0410(3)
O1	-0,0660(3)	0,1003(2)	0,298(1)	0,046(2)
O2	0,1622(3)	0,0312(2)	0,3061(8)	0,042(2)
O3	0,3051(3)	0,2564(2)	0,4270(7)	0,054(2)
O4	0,4139(4)	0,1911(3)	0,933(1)	0,080(3)
N1	0,0513(3)	0,0723(2)	0,3365(8)	0,030(2)
N2	0,3438(3)	0,2217(2)	0,699(1)	0,036(2)
C1	-0,0143(5)	0,0758(3)	0,245(1)	0,034(3)
C2	-0,0100(4)	0,0425(3)	0,077(1)	0,040(3)
C3	0,0661(5)	0,0202(3)	0,074(1)	0,042(3)
C4	0,1018(5)	0,0405(3)	0,251(1)	0,040(3)
C5	0,3537(5)	0,2467(3)	0,530(1)	0,039(3)
C6	0,4325(5)	0,2592(4)	0,506(2)	0,056(4)
C7	0,4686(5)	0,2367(4)	0,677(2)	0,061(4)
C8	0,4095(5)	0,2129(4)	0,791(2)	0,055(4)
P1	0,1755(1)	0,40278(6)	0,6133(3)	0,0216(5)
C9	0,2109(4)	0,4530(3)	0,467(1)	0,025(2)
C10	0,1948(4)	0,5043(3)	0,489(1)	0,029(2)
C11	0,2203(5)	0,5409(3)	0,368(1)	0,040(3)
C12	0,2628(4)	0,5253(4)	0,222(1)	0,042(3)
C13	0,2811(4)	0,4743(4)	0,196(1)	0,041(3)
C14	0,2539(3)	0,4372(3)	0,320(1)	0,031(2)
C15	0,1085(4)	0,4286(3)	0,7687(9)	0,023(2)
C16	0,0365(4)	0,4129(3)	0,765(1)	0,029(2)
C17	-0,0125(4)	0,4315(3)	0,891(1)	0,035(3)
C18	0,0093(4)	0,4672(3)	1,019(1)	0,038(3)
C19	0,0812(4)	0,4843(3)	1,023(1)	0,036(3)
C20	0,1316(4)	0,4640(3)	0,899(1)	0,033(3)
C21	0,2458(4)	0,3745(3)	0,7534(9)	0,025(2)
C22	0,3201(4)	0,3807(3)	0,710(1)	0,034(3)
C23	0,3717(4)	0,3591(3)	0,822(1)	0,043(3)
C24	0,3515(5)	0,3312(3)	0,975(1)	0,037(3)
C25	0,2800(5)	0,3245(3)	1,016(1)	0,036(3)
C26	0,2268(4)	0,3462(3)	0,908(1)	0,027(2)
C27	0,1355(4)	0,3550(3)	0,465(1)	0,022(2)
C28	0,1562(4)	0,3046(3)	0,477(1)	0,034(3)
C29	0,1278(5)	0,2695(3)	0,347(1)	0,048(3)
C30	0,0770(5)	0,2842(3)	0,226(1)	0,042(3)
C31	0,0541(4)	0,3346(3)	0,217(1)	0,036(3)
C32	0,0833(4)	0,3705(3)	0,338(1)	0,032(2)
N3	0,3956(7)	0,1138(4)	0,470(2)	0,096(3)*
C33	0,3454(6)	0,1219(4)	0,382(1)	0,052(2)*
C34	0,2814(5)	0,1349(4)	0,284(2)	0,063(3)*

* Isotrop verfeinert.

Die Bindungslängen N–I variieren in den Komplexen **1–3** nur wenig in den Grenzen von 208,1 bis 211,8 pm (Tab. II); im Mittel sind sie gegenüber dem N–I-Abstand im N-Iodsuccinimid-Molekül (205,9(6) pm [10]) etwas gedehnt. Der Effekt ist nur gering, weil auch im N-Iodsuccinimid intermolekulare N–I...O-Brücken ausgebildet werden,

die wie in den Ionen $[\text{X}(\text{N-Iodsuccinimid})_2]^-$ als Donor-Acceptor-Bindungen zu deuten sind. Auch die CO-Bindungslängen in den Komplexen **1–3** werden im Mittel (120,9 pm) im Vergleich zu dem Mittelwert der Struktur von N-Iodsuccinimid (122,1 pm [10]) nur wehr wenig verändert, allerdings paßt die beobachtete Verkürzung der CO-

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -60°C für $\text{PPh}_4[\text{I}(\text{N-Iodsuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**). Definitionen siehe Tab. III.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
I(1)	731(1)	3906(1)	683(1)	37(1)
I(2)	2523(1)	3009(1)	-1409(1)	46(1)
I(3)	1031(1)	3387(1)	-3052(1)	52(1)
P(1)	1775(1)	946(1)	376(2)	30(1)
C(10)	2116(3)	452(2)	1839(7)	36(1)
C(11)	2547(3)	595(3)	3334(8)	46(1)
C(12)	2806(3)	227(3)	4521(9)	55(2)
C(13)	2627(4)	-272(3)	4278(10)	59(2)
C(14)	2200(4)	-411(3)	2811(10)	57(2)
C(15)	1947(3)	-57(2)	1578(8)	44(1)
C(20)	2484(3)	1219(2)	-996(6)	33(1)
C(21)	2291(3)	1496(2)	-2554(7)	43(1)
C(22)	2816(4)	1719(3)	-3626(8)	50(1)
C(23)	3539(3)	1657(2)	-3182(10)	53(2)
C(24)	3739(3)	1389(3)	-1627(11)	57(2)
C(25)	3212(3)	1164(2)	-535(9)	47(1)
C(30)	1382(3)	1415(2)	1872(7)	33(1)
C(31)	857(3)	1257(2)	3126(7)	43(1)
C(32)	565(4)	1608(2)	4327(8)	48(1)
C(33)	805(4)	2104(3)	4310(9)	54(2)
C(34)	1328(4)	2256(2)	3062(11)	62(2)
C(35)	1610(3)	1911(2)	1824(10)	48(1)
C(40)	1098(3)	702(2)	-1165(6)	32(1)
C(41)	1308(3)	345(2)	-2471(7)	41(1)
C(42)	820(4)	154(2)	-3692(8)	47(1)
C(43)	104(4)	324(2)	-3646(9)	50(1)
C(44)	-108(3)	678(2)	-2371(8)	47(1)
C(45)	388(3)	868(2)	-1116(7)	39(1)
O(1)	1619(2)	4698(2)	3462(6)	57(1)
O(2)	-652(2)	4022(2)	3512(7)	58(1)
O(3)	3093(3)	2410(2)	2306(8)	73(2)
O(4)	4240(4)	3078(3)	-2614(10)	101(2)
N(1)	520(3)	4298(2)	3154(6)	39(1)
N(2)	3517(3)	2763(2)	-356(8)	52(1)
C(1)	1014(3)	4605(2)	4019(7)	42(1)
C(2)	657(4)	4816(2)	5723(10)	53(1)
C(3)	-97(4)	4598(2)	5738(10)	55(2)
C(4)	-144(3)	4267(2)	4050(7)	44(1)
C(5)	3588(4)	2513(2)	1316(10)	53(2)
C(6)	4373(4)	2402(3)	1615(14)	73(2)
C(7)	4762(5)	2627(4)	-13(15)	84(3)
C(8)	4182(5)	2853(3)	-1164(13)	70(2)
N(3)	3977(5)	3873(4)	1912(22)	134(5)
C(50)	3486(5)	3784(3)	2698(13)	71(2)
C(51)	2824(5)	3649(4)	3662(13)	87(3)

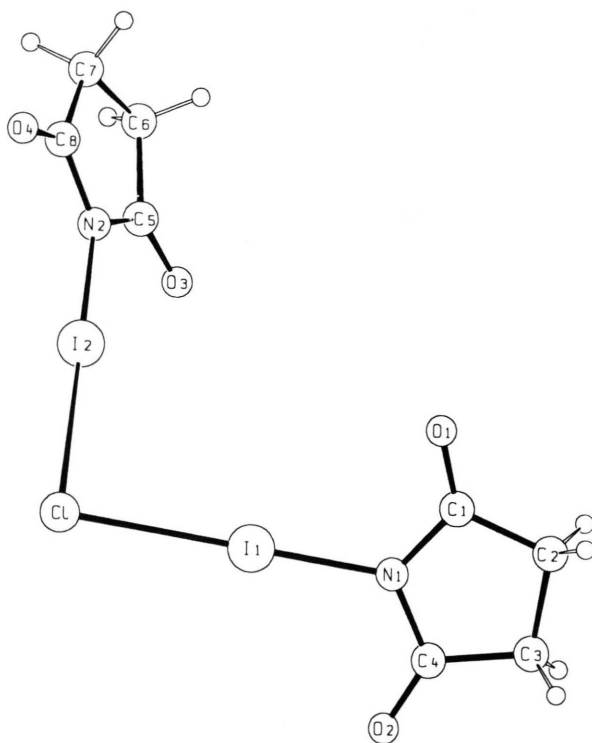


Abb. 1. Ansicht des $[\text{Cl}(\text{N-Iodsuccinimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **1**.

Die Bindungsabstände I–X in **1–3** sind alle deutlich länger als sie in den linear gebauten $[\text{X}–\text{I}–\text{X}]^-$ -Ionen [15] angetroffen werden, was mit der Brückenfunktion der Halogenatome X in **1–3** zusammenhängt. So betragen die I–Cl-Abstände in $\text{Cs}[\text{ICl}_2]$ 254,8 pm [16] (in **1** 284,5 und 290,9 pm), die I–Br-Abstände in $\text{K}[\text{IBr}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 271,0 und 270,9 pm [17] (in **2** 293,3 und 300,7 pm), und die I–I-Abstände in CsI_3 284,2 und 303,8 pm [18] (in **3** 310,4 und 317,0 pm). Für **3** lassen sich zum Vergleich zusätzlich die Bindungslängen in Polyiodiden heranziehen. In ihnen werden zwischen den I–I-Einheiten und I $^-$ - bzw. I–I–I-Baugruppen I...I-Abstände zwischen 317 und 342 pm beobachtet [14], die ihrerseits länger sind als in **3**, bei vergleichbaren Bindungswinkeln.

Die beiden praktisch planaren Succinimidringe der Komplexe bilden Diederwinkel von $66,5(3)^\circ$ (**1**), $66,6(3)^\circ$ (**2**) und $66,9(3)^\circ$ (**3**) zueinander aus, die vermutlich durch die Gegebenheiten der Packung im Kristallgitter bedingt sind.

Abstände gut zu den spektroskopischen Befunden (s.o.). Sie findet ihre Erklärung durch den nunmehr terminalen Charakter der O-Atome in den Strukturen von **1** bis **3**, von denen die Packungsverhältnisse exemplarisch für **1** in Abb. 4 wiedergegeben sind.

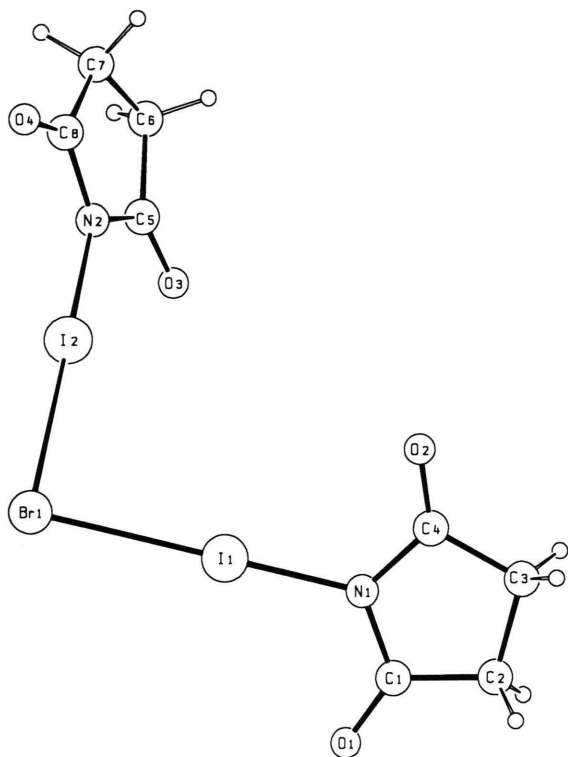


Abb. 2. Ansicht des $[\text{Br}(\text{N-Iodsuccinimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **2**.

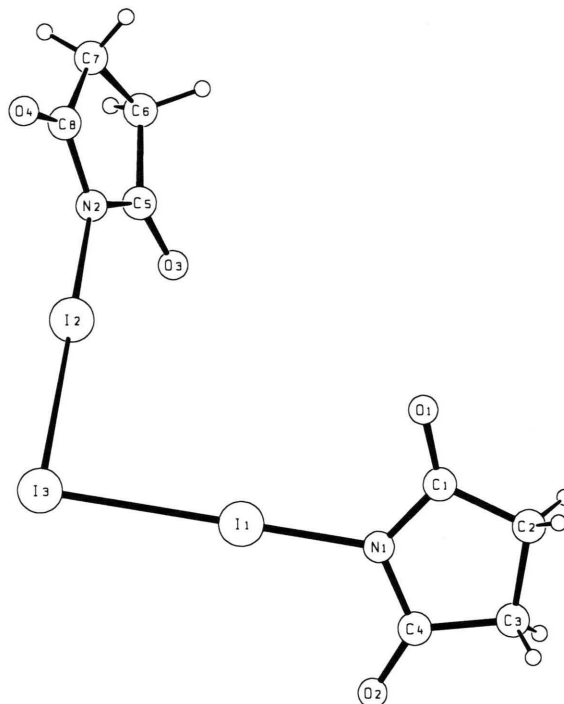


Abb. 3. Ansicht des $[\text{I}(\text{N-Iodsuccinimid})_2]^-$ -Ions in der Struktur von **3**.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Das verwendete Acetonitril wurde vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert. Die Tetraphenylphosphonium-Halogenide waren handelsübliche Präparate (Merck), die bei 100°C i. Vak. getrocknet wurden. N-Iodsuccinimid wurde ebenfalls von der Firma Merck bezogen. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert (CsBr- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen).

$\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Iodsuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**)

Zu einer Suspension von 1,77 g N-Iodsuccinimid (7,86 mmol) in 30 ml Acetonitril tropft man unter Rühren bei R.T. eine Lösung von 1,45 g PPh_4Cl (3,86 mmol) in 20 ml Acetonitril. Man filtriert den blaßgelben Niederschlag, wäscht mit wenig Acetonitril und trocknet i. Vak. Hierbei wird das eingelagerte Acetonitril abgegeben. Die analytischen Daten beziehen sich auf acetonitrilfreie Präparate. Das Filtrat stellt man 24 h ruhig, wobei sich blaß-

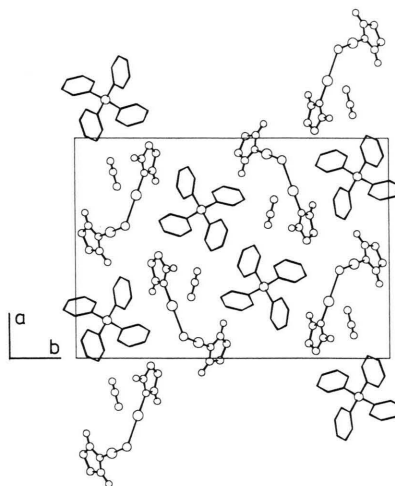


Abb. 4. Darstellung der Elementarzelle von $\text{PPh}_4[\text{Cl}(\text{N-Iodsuccinimid})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**).

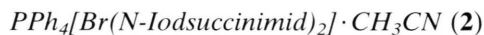
gelbe Einkristalle bilden. Zur Kristallstrukturanalyse dürfen die Einkristalle nicht evakuiert werden. Ausbeute insgesamt 2,92 g (90% der Theorie).



(824,81; acetonitrilfreies Präparat)

Ber. C 46,59 H 3,42 N 3,39 I 30,77 Cl 4,29%,

Gef. C 46,49 H 3,40 N 3,68 I 30,63 Cl 4,93%.



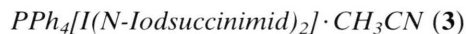
Man arbeitet wie oben beschrieben und wählt folgende Mengen: 1,89 g N-Iodsuccinimid (8,40 mmol) in 25 ml Acetonitril, 1,71 g PPh_4Br (4,08 mmol) in 30 ml Acetonitril. Ausbeute 3,17 g (87%).



(869,29; acetonitrilfreies Präparat)

Ber. C 44,21 H 3,24 N 3,22 I 29,19 Br 9,19%,

Gef. C 44,64 H 3,31 N 3,57 I 28,96 Br 9,08%.



Zu einer Suspension von 1,90 g N-Iodsuccinimid (8,44 mmol) in 25 ml Acetonitril tropft man unter

Rühren bei R.T. eine Lösung von 2,08 g PPh_4I (4,46 mmol) in 30 ml Acetonitril. Hierbei entsteht eine rotbraune Lösung, die man i. Vak. auf 25 ml einengt. Man filtriert den rotbraunen Niederschlag ab, der aus einem Gemisch von PPh_4I_3 und **3** besteht, und stellt das Filtrat ruhig. Bereits nach wenigen Stunden bilden sich rotbraune (PPh_4I_3) und gelbe Einkristalle (**3**), die man durch Auslesen voneinander trennt.



Ber. C 42,65 H 3,26 N 4,38 I 39,76%,

Gef. C 42,64 H 3,47 N 4,36 I 38,87%.

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

- [1] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, Z. Naturforsch. **49b**, 506 (1994).
- [2] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, Z. Naturforsch. **49b**, 593 (1994).
- [3] E. H. Crowston, A. M. Lobo, S. Prabhakar, H. S. Rzepa, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984**, 276.
- [4] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, Acta Crystallogr. **C42**, 1500 (1986).
- [5] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, Acta Chem. Scand. **B42**, 596 (1988).
- [6] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 225 (1968).
- [7] H. Hartl, D. Ullrich, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 228 (1974).
- [8] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **463**, 7 (1980).
- [9] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von Rague Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, Angew. Chem. **105**, 289 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 275 (1993).
- [10] K. Padmanabhan, I. C. Paul, D. Y. Curtin, Acta Crystallogr. **C46**, 88 (1990).
- [11] E. Hedaya, R. L. Hinman, S. Theodoropoulos, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3052 (1963).
- [12] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York (1981).
- [13] M. Ghassemzadeh, Diplomarbeit, Universität Marburg (1993).
- [14] R. J. Gillespie, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
- [15] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [16] F. van Bolhuis, P. A. Tucker, Acta Crystallogr. **B29**, 2613 (1973).
- [17] S. Soled, G. B. Carpenter, Acta Crystallogr. **B29**, 2556 (1973).
- [18] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, Acta Crystallogr. **B28**, 1331 (1972).
- [19] SHELXS-86, SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Programme zur Kristallstrukturbestimmung, Göttingen (1986, 1993).
- [20] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).