

# Komplexe von Halogenid-Ionen mit 1-Halogen-2-phenylacetylenen. Kristallstrukturen von $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , von $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$ und von $\text{NMe}_4[\text{F}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$ <sup>☆</sup>

Mitra Ghassemzadeh, Klaus Harms und Kurt Dehnicke\*

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

Received September 15, 1995

**Key Words:** Halide complexes of 1-Halogen-2-phenylacetylenes / Acetylenes, 1-halogen-2-phenyl-, halide complexes of

**Complexes of Halide Ions with 1-Halogen-2-phenylacetylenes. Crystal Structures of  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$  with  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , of  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$ , and of  $\text{NMe}_4[\text{F}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$ <sup>☆</sup>**

The complexes  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$  with  $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{Br}$  (2),  $\text{I}$  (3),  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$  (4), and  $\text{NMe}_4[\text{F}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]$  (5) were prepared from the corresponding salts  $\text{PPh}_4\text{X}$  and  $\text{NMe}_4\text{F}$ , respectively, with the 1-halogen-2-phenylacetylenes  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) in dichloromethane solutions. 1–5 form colourless crystals, which were characterized by vibra-

tional spectroscopy. According to the crystal structure determinations the halide ions in 1–4 are coordinated by the halogen atoms of the 1-halogen-2-phenylacetylenes in a tetragonal-pyramidal fashion. The fluoride ion in 5 is only twofold coordinated with a bond angle  $\text{I}-\text{F}-\text{I}$  of  $110.45^\circ$ .

In vielen *N*-Chlor-, *N*-Brom- und *N*-Iod-Verbindungen haben die Halogen-Atome einen deutlichen ( $\delta+$ )-Charakter, der sie gegenüber starken Lewis-Basen dazu befähigt, als Akzeptor-Atome zu wirken. So reagieren Caesiumbromid und Tetramethylammoniumbromid mit *N*-Bromsuccinimid unter Bildung der Donor-Akzeptor-Komplexe  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{Br}-\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ <sup>[1]</sup> und  $\text{NMe}_4[\text{Br}(\text{Br}-\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$ <sup>[2]</sup>, während bei Anwendung von Tetraphenylphosphonium-halogeniden  $\text{PPh}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit *N*-Halogensuccinimid oder *N*-Halogenphthalimid Komplexe des Typs  $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{Y}-\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  mit  $\text{Y} = \text{Cl}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Y} = \text{Br}$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Y} = \text{I}$ <sup>[5]</sup> entstehen. Dabei ist der Einfluß des gewählten Gegenions auf das Verhältnis Halogenid-Ion (als Donor) zu *N*-Halogenkomponente (als Akzeptor) unverkennbar, da mit  $\text{NMe}_4$ -Ionen 1:1-Komplexe, Tetraphenylphosphonium-Ionen 1:2-Komplexe und mit Caesium-Ionen 1:3-Komplexe gebildet werden.

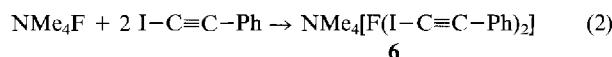
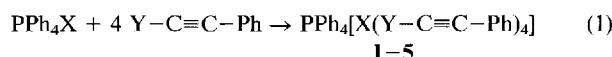
Auch von einigen Kohlenstoff-Halogenverbindungen wie  $\text{CX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und  $\text{HCl}_3$  ist die Akzeptorfähigkeit gegenüber Halogenid-Ionen bekannt, obwohl die im Vergleich zu  $\text{N}-\text{X}$ -Bindungen größere Elektronegativitätsdifferenz der  $\text{C}-\text{X}$ -Bindungen eine geringere Akzeptorbereitschaft erwarten läßt. Bekannt sind die isolierbaren Komplexe  $\text{NR}_4^+[\text{X}(\text{CY}_4)]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[6]</sup>, deren Pulverdiagramme sich kubisch indizieren ließen. In der Kristallstruktur von  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{CBr}_4)]$ <sup>[7]</sup> sind drei Brom-Atome des  $\text{CBr}_4$ -Moleküls als Akzeptor-Atome beteiligt, was zur Koordinationszahl drei am Bromid-Ion und zur Ausbildung einer anionischen Bandstruktur führt. Das Akzeptor-Verhalten von  $\text{HCl}_3$  wurde gegenüber verschiedenen Organoammonium-iodiden geprüft, wobei für die Iodid-Ionen die Koordinationszahlen zwei und drei beobachtet wurden<sup>[8]</sup>. Schließlich wurde erst kürzlich über Donor-

Akzeptor-Komplexe von 1-Iod-2-phenylacetylen und von Diiodacetylen berichtet<sup>[9]</sup>. Hierbei ließen sich mit Tris(dimethylamino)cyclopropylum als Gegenion die Komplexe  $[\text{I}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]^-$  mit terminaler  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Bindung und  $[\text{I}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})]^-$  mit  $\mu_2$ -Brückenfunktion des Iodid-Ions isolieren<sup>[9]</sup>.

Wir berichten hier über die Akzeptor-Eigenschaften von 1-Iod-2-phenylacetylen und 1-Brom-2-phenylacetylen gegenüber Tetraphenylphosphonium-halogeniden und in einem Fall gegenüber Tetramethylammonium-fluorid.

## Ergebnisse

Die Komplexe 1–6 entstehen in einfacher Weise und in vollständigen Stoffumsätzen durch Reaktionen der Tetraphenylphosphonium-halogenide bzw. von Tetramethylammonium-fluorid mit 1-Iod-2-phenylacetylen bzw. mit 1-Brom-2-phenylacetylen in Dichlormethan-Lösung gemäß Gl. (1 und 2).



	1	2	3	4	5
X	Cl	Br	I	Cl	Br
Y	I	I	I	Br	Br

Alle Verbindungen lösen sich mäßig gut in Dichlormethan. Durch Ruhigstellen gesättigter Lösungen bei  $20^\circ\text{C}$  lassen sich die Komplexe als farblose Einkristalle erhalten. Eine Variation der Mengenverhältnisse der in den Reaktionen (1, 2) eingesetzten Ausgangsverbindungen führt zu kei-

nem anderen Ergebnis; die im Überschuß angebotene Komponente bleibt dabei jeweils unumgesetzt.

Bemerkenswert sind die IR-Spektren der Komplexe **1–5**, in denen die  $C\equiv C$ -Valenzschwingung trotz Anwendung großer Schichtdicken nicht zu beobachten ist. Die Ursache hierfür sehen wir darin, daß durch die Koordination an die Halogenid-Ionen die in den freien Molekülen  $Y-C\equiv C-Ph$  vorhandene Polarität der  $C\equiv C$ -Bindung induktiv erniedrigt wird. Offenbar ist hiermit ein Ausgleich der Partialladungen an den C-Atomen verbunden, der die Voraussetzung für die IR-Aktivität der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung beseitigt. Indirekt liegt vermutlich eine Beeinflussung des Konjugationseffektes der die Intensität der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung bestimmenden Substituenten in disubstituierten Acetylenen vor, die ausführlich untersucht wurde<sup>[10]</sup>. Im Einklang mit dem Ausbleiben der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung in den IR-Spektren wird diese Schwingung in den Raman-Spektren mit großer Intensität beobachtet, nämlich für **1** bei  $2149\text{ cm}^{-1}$ , für **2** bei  $2154$ , für **3** bei  $2158$  und für **4** und **5** bei  $2187\text{ cm}^{-1}$ . Damit wird diese Schwingung gegenüber den Spektren von 1-Iod-2-phenylacetylen ( $2173\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> und 1-Brom-2-phenylacetylen ( $2203\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> in den Spektren der Komplexe **1–5** langwellig verschoben. Für **1–3** läßt sich eine, wenn auch nur geringe, Tendenz erkennen, nach der diese Verschiebung bei **1** am stärksten ausgeprägt ist. In ähnlichem Ausmaß wird auch die  $C-I$ -Valenzschwingung von 1-Iod-2-phenylacetylen ( $585\text{ cm}^{-1}$ ), wenn auch mit umgekehrter Tendenz, in den Spektren von **1** ( $572\text{ cm}^{-1}$ ), **2** ( $570\text{ cm}^{-1}$ ), **3** ( $568\text{ cm}^{-1}$ ) beeinflußt. In den Komplexen **4** und **5** findet man praktisch Lagekonstanz mit der  $C-Br$ -Valenzschwingung von 1-Brom-2-phenylacetylen ( $612\text{ cm}^{-1}$ ).

Abweichend von dem spektroskopischen Verhalten der Komplexe **1–5** läßt sich im IR-Spektrum des Fluor-Derivats **6** die  $C\equiv C$ -Valenzschwingung als schwache Bande bei  $2157\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Vermutlich ist hierfür die Ursache die niedrigere Symmetrie des Anions von **6** (s.u.). Der für das vorliegende Problem besonders aufschlußreiche FIR-Bereich zwischen  $10$  und  $250\text{ cm}^{-1}$ , in dem die Ionen-Molekülschwingungen zu erwarten sind, ist durch das zusätzliche Auftreten von Gitterschwingungen außerordentlich komplex. Vollständige Schwingungsspektren siehe Lit.<sup>[11]</sup>.

Die in Deuteriochloroform gemessenen  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen für die C-Atome der Acetylengruppe in den Komplexen **1–6** im Vergleich zu den Lösungen der beiden 1-Halogen-2-phenylacetylene nur sehr geringe Änderungen der chemischen Verschiebungen (maximal  $+2.5\text{ ppm}$  für  $1-C\equiv C$  bei **1**). Wir nehmen daher an, daß die Komplexe in Lösung praktisch vollständig dissoziiert sind.

### Kristallstrukturanalysen

Tab. 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen<sup>[12]</sup>, die Tabellen 2–4 die Bindungslängen und -winkel.

Die Komplexe  $PPh_4[X(I-C\equiv C-Ph)_4]$  mit  $X = Cl$  (**1**),  $Br$  (**2**) und  $I$  (**3**) kristallisieren miteinander isotyp in der Raumgruppe  $P4/n$  mit zwei Formleinheiten in der Elementarzelle. In Abb. 4 ist exemplarisch die Elementarzelle von **1** wiedergegeben.

In den komplexen Anionen (Abb. 1–3) sind die Halogenid-Ionen  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$  von den Iod-Atomen der vier 1-Iod-2-phenylacetylen-Moleküle in der bisher nicht beobachteten Anordnung einer tetragonalen Pyramide mit  $C_{4v}$ -Symmetrie koordiniert, entsprechend einem  $\mu_4-X$ -Brückencharakter. Vorläufige Ab-initio-Rechnungen der Komplexionen  $[X(I-C\equiv C-H)_4]^-$  auf MP2-Niveau geben zwar die  $X\cdots I$ -Abstände zufriedenstellend wieder, ergeben aber ein Energieminimum nur für tetraedrische Geometrie<sup>[13]</sup>. Um auszuschließen, daß die beobachtete tetragonale Geometrie durch die Symmetrie der Tetraphenylphosphonium-Ionen erzwungen wird, haben wir das  $[Cl(I-C\equiv C-Ph)_4]^-$ -Ion auch mit dem Triphenylmethylphosphonium-Ion hergestellt und kristallographisch charakterisiert, hierbei jedoch ebenfalls tetragonale Geometrie des Anions festgestellt<sup>[14]</sup>. Vom Chlor-Komplex **1** zum Iod-Komplex **3** hin ändern sich die  $I\cdots X\cdots I$ -Bindungswinkel von  $143.9^\circ$  in **1** über  $147.0^\circ$  in **2** bis  $156.8^\circ$  in **3**, entsprechend zunehmender Abflachung der pyramidalen Anordnung.

Die  $Cl\cdots I$ -Abstände in **1** sind mit  $315.5\text{ pm}$  erwartungsgemäß länger als in  $PPh_4[Cl(N-Iodsuccinimid)_2]$  mit  $284.5$  und  $290.9\text{ pm}$ <sup>[5]</sup>, in dem das  $Cl^-$ -Ion nur  $\mu_2$ -Brückencharakter hat. Entsprechend größer sind auch die  $Br\cdots I$ -Abstände in **2** ( $326.0\text{ pm}$ ) im Vergleich zu  $PPh_4[Br(N-Iodsuccinimid)_2]$  mit  $293.3$  und  $300.7\text{ pm}$ <sup>[5]</sup> sowie die Abstände  $I\cdots I$  in **3** ( $351.3\text{ pm}$ ) im Vergleich zu  $PPh_4[I(N-Iodsuccinimid)_2]$  mit  $310.4$  und  $317.0\text{ pm}$ <sup>[5]</sup>. In allen Fällen sind die beobachteten  $X\cdots I$ -Abstände erheblich kürzer als die Summen der van der Waals-Radien ( $I\cdots Cl = 400$ ,  $I\cdots Br = 420$ ,  $I\cdots I = 440\text{ pm}$ )<sup>[15]</sup>. Überraschend ist, daß die  $I\cdots I$ -Abstände in **3** mit  $351.3\text{ pm}$  trotz ihres  $\mu_4$ -Brückencharakters nur wenig länger sind als der  $I\cdots I$ -Abstand im  $[I\cdots I-C\equiv C-Ph]^-$ -Ion (Gegenion  $c-C_3(NMe_2)_3^+$ ) mit  $344\text{ pm}$ <sup>[9]</sup> und Koordinationszahl 1 am Iodid-Ion. Allerdings werden auch in der Struktur von  $c-C_3(NMe_2)_3^+[I(I-C\equiv C-I)]^-$  mit polymerer Zickzack-Struktur des Anions und  $\mu_2$ -I-Brückencharakter unveränderte  $I\cdots I$ -Abstände von  $339.8\text{ pm}$  beobachtet<sup>[9]</sup>. Etwas kürzer ist die  $I\cdots I$ -Bindung in *N*-(Iodomethylen)-piperidinium-iodid mit  $333.0\text{ pm}$  und terminaler Bindung des Iodid-Ions<sup>[16]</sup>. Dagegen sind die  $I\cdots I$ -Abstände in  $[PhMe_3N]^+[I(HCl)_3]^-$ <sup>[8]</sup> mit Werten von  $354$  bis  $367\text{ pm}$  bei  $\mu_3$ -Brückencharakter des Iodid-Ions deutlich länger als in **3**, was vor allem mit dem  $C_{sp^3}$ -Charakter der Iod-Atome im Triiodmethan zusammenhängt<sup>[8,9]</sup>. Etwas kürzere  $I\cdots I$ -Abstände als in **3** werden in verschiedenen Polyiodiden beobachtet, in denen  $(I_2\cdots I^-)$ - oder  $(I_2\cdots I_3^-)$ -Kontakte zwischen  $300$  und  $345\text{ pm}$  bestehen<sup>[17]</sup>.

Der Einfluß der Koordination der Halogenid-Ionen in den Komplexen **1–3** auf die Bindungslängen  $C-I$  und  $C\equiv C$  des 1-Iod-2-phenylacetylen ist gering und entspricht den Verhältnissen der oben zitierten Beispiele<sup>[8,9]</sup>.

Abweichend von den Komplexen **1–3** kristallisiert der 1-Brom-2-phenylacetylen-Komplex **5** in der Raumgruppe  $P2/n$  mit ebenfalls zwei Formleinheiten pro Elementarzelle, die in Abb. 6 wiedergegeben ist. Die Symmetrie des Anions  $[Br(Br-C\equiv C-Ph)_4]^-$  ist nun auf  $C_{2v}$  erniedrigt, gleichwohl

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	1	2	3	4	5
Summenformel	$C_{20}H_{16}ClI_4P$	$C_{20}H_{16}BrI_2P$	$C_{20}H_{16}I_2P$	$C_{20}H_{16}Br_2P$	$C_{20}H_{16}I_2N$
Gitterkonstanten	$a = b = 1979.8(1)$ , $c = 899.7(1)$ pm	$a = b = 1600.7(1)$ , $c = 901.5(1)$ pm	$a = b = 1702.5(1)$ , $c = 988.1(1)$ pm	$a = 1538.3(4)$ , $b = 853.0(2)$ , $c = 1863.6(3)$ pm, $\beta = 95.24(2)$ °	$a = 725.0(1)$ , $b = 1009.3(1)$ , $c = 1533.7(2)$ pm, $\beta = 100.21(1)$ °
Zellvolumen $V$ [Å $^3$ ]	2538.7(4)	2546.5(4)	2864.0(4)	2435.1(9)	1104.5(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$z = 2$	$z = 2$	$z = 2$	$z = 2$	$z = 2$
Dichte (berechnet) [g/cm $^3$ ]	$\rho = 1.683$	$\rho = 1.736$	$\rho = 1.598$	$\rho = 1.559$	$\rho = 1.651$
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4/n$	tetragonal, $P4/n$	tetragonal, $P4/n$	monoklin, $P2/n$	monoklin, $P2$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-80°C	-80°C	-80°C	-50°C	-50°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25	25	24	35
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\Theta = 2.6 - 26.3^\circ$ , $\omega$ -scans	$\Theta = 2.6 - 26.3^\circ$ , $\omega$ -scans	$\Theta = 2.4 - 26.3^\circ$ , $\omega$ -scans	$\Theta = 1.6 - 23.0^\circ$ , $\omega$ -scans	$\Theta = 1.4 - 27.5^\circ$ , $\omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3034	2430	2792	3465	5629
Zahl der unabhängigen Reflexe	2578 [ $R_{\text{int}} = 0.0897$ ]	2249 [ $R_{\text{int}} = 0.0244$ ]	2614 [ $R_{\text{int}} = 0.0185$ ]	2599 [ $R_{\text{int}} = 0.0573$ ]	4540 [ $R_{\text{int}} = 0.0299$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe	1982 mit $I > 2\sigma(I)$	1778 mit $I > 2\sigma(I)$	2174 mit $I > 2\sigma(I)$	1423 mit $I > 2\sigma(I)$	4355 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.74 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 32.99 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.74 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 41.95 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 28.56 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Patterson Methode	Patterson Methode
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an $F^2$	Vollmatrix-Verfeinerung an $F^2$	Vollmatrix-Verfeinerung an $F^2$	Vollmatrix-Verfeinerung an $F^2$	Vollmatrix-Verfeinerung an $F^2$
Anzahl der Parameter	142	141	142	281	221
Restriktionen	II-Atomsaigen in berechneten Positionen	wie links	wie links	wie links	wie links
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [20], SHELXL-93 [20]	wie links	wie links	wie links	wie links
Atomformfaktoren, $\Delta f$ , $\Delta f'$	International Tables C, 1992	International Tables C, 1992	International Tables C, 1992	International Tables C, 1992	International Tables C, 1992
$R = \sum  F_O -  F_C   / \sum  F_O $ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	0.029	0.030	0.025	0.055	0.030
WR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0777	0.0842	0.0647	0.1734	0.0922

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Komplexe 1–3

	1 (X = Cl)	2 (X = Br)	3 (X = I)
I-X	315.52(7)	325.97(6)	351.33(3)
I-C1	202.3(4)	202.8(5)	204.1(4)
C1-C2	118.9(5)	118.6(7)	120.5(5)
C2-C3	143.0(5)	143.3(7)	146.0(5)
I1-X-I1a	143.85(6)	146.95(4)	156.81(2)
I1-X-I1b	84.48(2)	85.36(1)	87.68(1)
X-I-C1	173.00(11)	173.92(13)	171.98(11)
I-C1-C2	175.2(3)	176.7(4)	176.1(3)
C1-C2-C3	179.2(4)	178.0(5)	177.3(4)

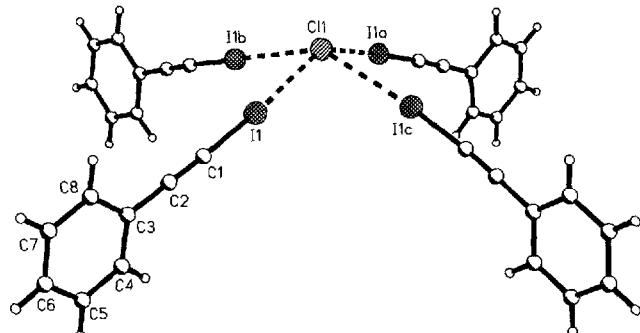
Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 5

Br1-Br3	363.5(2)	C1-C2	118(2)
Br1-Br3	315.0(2)	C9-C10	118(2)
Br1-Cl1	181(2)	C2-C3	144(2)
Br2-C9	182.2(14)	C10-C11	144(2)
Br1-Br3-Br2	74.72(4)	Br3-Br2-C9	175.8(4)
Br1-Br3-Br1a	164.41(9)	Br1-C1-C2	176(2)
Br1-Br3-Br2a	102.32(4)	Br2-C9-C10	178.3(13)
Br2-Br3-Br2a	158.7(1)	C1-C2-C3	178(2)
Br3-Br1-Cl1	164.8(5)	C9-C10-C11	177(2)

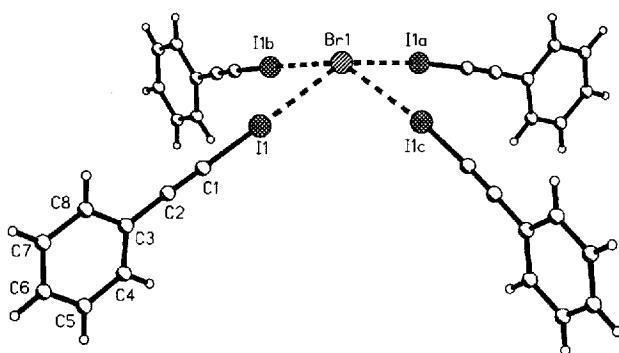
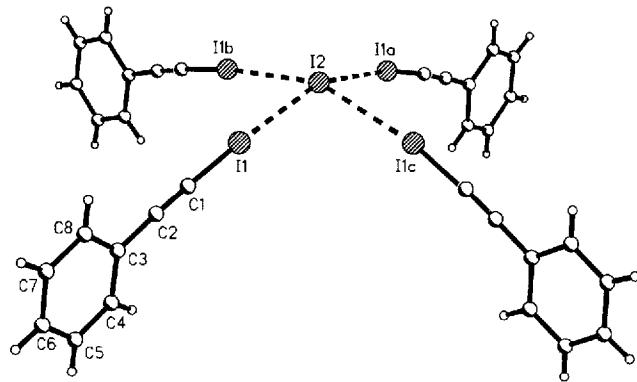
bleibt die tetragonal-pyramidalen Strukturen erhalten (Abb. 5). Allerdings werden nun mit Br···Br-Abständen von 315.0 und 363.5 pm paarweise recht verschiedene Bindungslängen beobachtet, von denen auch die längeren noch deutlich kür-

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 6

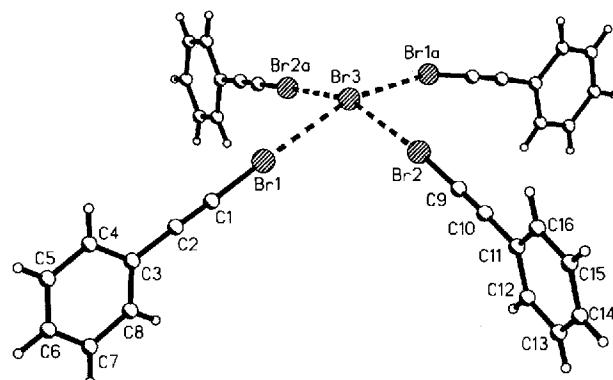
I1-F	255.4(3)	C1-C2	118.9(8)
I2-F	252.4(3)	C(101)-C(102)	118.6(9)
I1-C101	203.3(6)	C2-C3	143.8(8)
I2-C1	203.6(6)	C102-C103	144.5(9)
I1-F-I2	110.45(13)	I1-C101-C102	177.1(6)
F-I1-C101	177.8(2)	I2-C1-C2	178.1(5)
F-I2-C1	177.9(2)	C101-C102-C103	176.9(7)
		C1-C2-C3	175.7(6)

Abb. 1. Ansicht des Anions  $[\text{Cl}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^-$  in der Struktur von 1 mit der Atomnumerierung

zer als die Summe der van der Waals-Radien von 400 pm sind. Die beiden kürzeren Br···Br-Abstände von 315.0 pm

Abb. 2. Ansicht des Anions  $[\text{Br}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^-$  in der Struktur von **2** mit der AtomnumerierungAbb. 3. Ansicht des Anions  $[\text{I}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^-$  in der Struktur von **3** mit der Atomnumerierung

fügen sich gut in die Reihe der  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Abstände in  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_3]^{[1]}$  mit 303.8 pm und  $\mu_3$ -Brückencharakter,  $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{N-Bromsuccinimid})_2]^{[4]}$  mit 290.0 pm und  $\mu_2$ -Brückencharakter sowie  $\text{NMe}_4[\text{Br}(\text{Bromsuccinimid})]^{[2]}$  mit 283.6 pm und terminal gebundenem Bromid-Ion ein. In dem Wechsel von der Vierfach-Koordination von 1-Iod-2-phenylacetylen in den Komplexen **1–3** zur (2+2)-Koordination von 1-Brom-2-phenylacetylen in **5** kommt die geringere Lewis-Acidität des Bromacetylen zu Ausdruck.

Abb. 5. Ansicht des Anions  $[\text{Br}(\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^-$  in der Struktur von **5** mit der Atomnumerierung

In der Struktur des Fluor-Komplexes **6** (Abb. 8) betätigt das Fluorid-Ion im Anion  $[\text{F}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]^-$  die typische  $\mu_3$ -Brückenfunktion, allerdings mit dem auffällig kleinen  $\text{I}\cdots\text{F}\cdots\text{I}$ -Bindungswinkel von  $110.45^\circ$  (Abb. 7). Im Vergleich hierzu wird im  $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ -Ion ein  $\text{Xe}\cdots\text{F}\cdots\text{Xe}$ -Bindungswinkel von  $151^\circ$  beobachtet<sup>[17]</sup>, während die  $\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{H}$ -Bindungswinkel in Fluorwasserstoff immerhin noch  $120.1^\circ$  betragen<sup>[17]</sup>. Möglicherweise handelt es sich bei den  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Bindungen in **6** um Bindungen mit einem deutlichen Kovalenzanteil. Hierfür sprechen auch die relativ kurzen  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Abstände von 255.4 und 252.4 pm, die erheblich kürzer sind als die Summe der van der Waals-Radien von 360 pm. Sie sind auch noch kürzer als die ebenfalls auffällig kurzen  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Abstände von 265 pm in der Struktur von  $[\text{ICl}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ <sup>[18]</sup>. Wegen der etwas verschiedenen langen  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Abstände hat das Anion in **6** nur  $C_s$ -Symmetrie, jedoch ist die Abweichung von der Symmetrie  $C_{2v}$  gering.

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

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert. Die Tetraphenylphosphonium-Salze  $\text{PPh}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (Merck) und Tetramethylammonium-fluorid

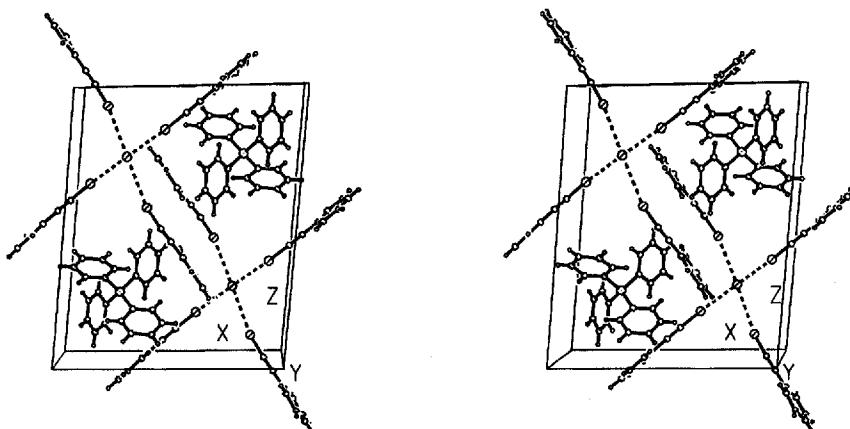
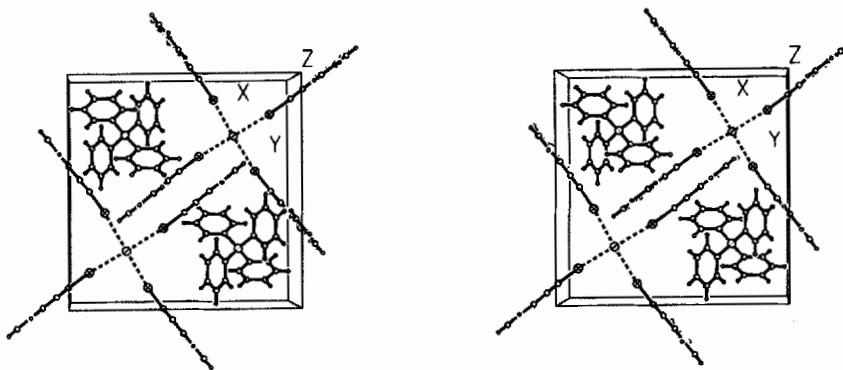
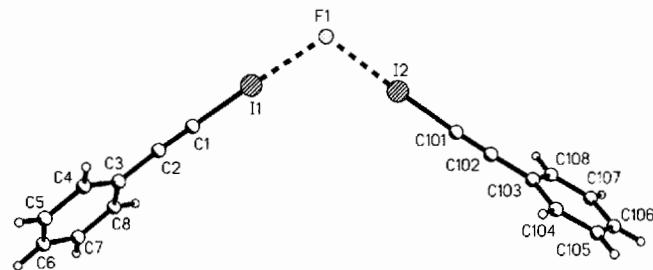
Abb. 4. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1**

Abb. 6. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 5

Abb. 7. Ansicht des Anions  $[F(I-C\equiv C-Ph)_2]^-$  in der Struktur von 6 mit der Atomnummerierung

(Acrös) wurden durch mehrstündiges Erhitzen auf 120°C i. Vak. getrocknet. 1-Brom- und 1-Iod-2-phenylacetylen erhielten wir aus Phenylacetylen (Merck) und NaOH/Br<sub>2</sub> bzw. nach Lithierung mittels *n*-Butyllithium durch Reaktion mit Iod in Diethylether nach Lit.<sup>[19]</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR: 300-MHz-Gerät der Firma Bruker. – IR: Bruker-Gerät IFS-88, CsI- und Polyethylen Scheiben, Nujolverreibungen. – Ein Teil der Raman-Spektren (Laser-Anregung 514.53 nm) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. J. Weidlein, Universität Stuttgart, ausgeführt, wofür herzlich gedankt sei. Weitere Raman-Spektren verdanken wir der Firma Bruker, Karlsruhe; sie wurden mit dem Gerät IFS-55 registriert. – Elementaranalysen wurden in allen Fällen an den isolierten Einkristallen ausgeführt.

*PPh<sub>4</sub>/Br(I-C≡C-Ph)<sub>4</sub>* (2): Zu einer Lösung von 1.36 g 1-Iod-2-phenylacetylen (6.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan tropft man langsam bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 0.56 g *PPh<sub>4</sub>Cl* (1.5 mmol) in 20 ml Dichlormethan, wobei sich die Lösung blaßgelb färbt. Man engt i. Vak. auf 20 ml ein, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Dichlormethan und trocknet i. Vak.

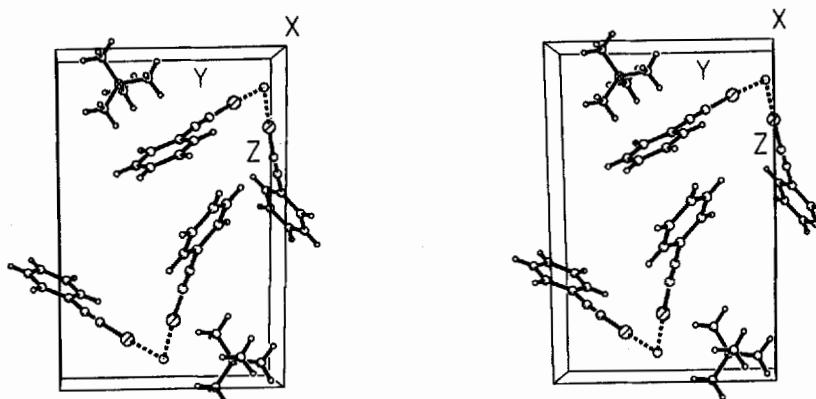
Das Filtrat stellt man bei 20°C ruhig, wobei in kurzer Zeit farblose Einkristalle entstehen. Ausb. insgesamt 1.83 g (95%). – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2149$  vst ( $\nu_{C\equiv C}$ ). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 572$  w ( $\nu_{C-I}$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (DCCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 9.3$  (I-C≡C), 93.4 (I-C≡C). – C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>ClI<sub>4</sub>P (1287.0): ber. C 52.26, H 3.13, Cl 2.75, I 39.44; gef. C 51.78, H 3.13, Cl 3.15, I 38.51.

*PPh<sub>4</sub>/Br(I-C≡C-Ph)<sub>4</sub>* (2): Man arbeitet wie für 1 beschrieben. Angewandte Mengen: 1.82 g 1-Iod-2-phenylacetylen (8.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan, 0.83 g *PPh<sub>4</sub>Br* (2.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan. Ausb. 2.32 g (90%). – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2159$  sh ( $\nu_{C\equiv C}$ ), 2154 vst ( $\nu_{C\equiv C}$ ). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 570$  w ( $\nu_{C-I}$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (DCCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7.2$  (I-C≡C), 93.3 (I-C≡C). – C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>BrI<sub>4</sub>P (1331.4): ber. C 50.51, H 3.02, Br 6.00, I 38.12; gef. C 50.66, H 3.11, Br 5.23, I 37.90.

*PPh<sub>4</sub>/I(I-C≡C-Ph)<sub>4</sub>* (3): Man arbeitet wie für 1 beschrieben. Angewandte Mengen: 1.82 g 1-Iod-2-phenylacetylen (8.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan, 0.93 g *PPh<sub>4</sub>I* (2.0 mmol) in 25 ml Dichlormethan. Ausb. 2.48 g (90%). – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2158$  vst ( $\nu_{C\equiv C}$ ). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 568$  w ( $\nu_{C-I}$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (DCCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7.9$  (I-C≡C), 93.3 (I-C≡C). – C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>I<sub>5</sub>P (1378.4): ber. C 48.79, H 2.92, I 46.03, P 2.24; gef. C 48.52, H 2.99, I 43.19, P 2.44.

*PPh<sub>4</sub>/Cl(Br-C≡C-Ph)<sub>4</sub>* (4): Man arbeitet wie für 1 beschrieben. Angewandte Mengen: 1.81 g 1-Brom-2-phenylacetylen (10.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan, 0.93 g *PPh<sub>4</sub>Cl* (2.5 mmol) in 20 ml Dichlormethan. Ausb. 2.58 g (94%). – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2187$  vst ( $\nu_{C\equiv C}$ ). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 613$  ( $\nu_{C-Br}$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (DCCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 49.7$  (Br-C≡C), 80.0 (Br-C≡C). – C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>4</sub>ClP (1099.0): ber. C 61.20, H 3.66, Br 29.08, Cl 3.22; gef. C 60.43, H 3.92, Br 28.87, Cl 4.12.

Abb. 8. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 6



$PPh_4/Br(Br-C\equiv C-Ph)_4$  (5): Man arbeitet wie für **1** beschrieben. Angewandte Mengen: 1.44 g 1-Brom-2-phenylacetylen (8.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan, 0.83 g  $PPh_4Br$  (2.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan. Ausb. 2.12 g (93%). – Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2187$  vst ( $\nu_{C\equiv C}$ ). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 612$  w ( $\nu_{C-Br}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DCCl}_3$ , TMS):  $\delta = 49.7$  ( $\text{Br}-C\equiv C$ ), 80.0 ( $\text{Br}-C\equiv C$ ). –  $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Br}_5\text{P}$  (1143.4): ber. C 58.82, H 3.52, Br 34.94, P 2.70; gef. C 58.82, H 3.64, Br 32.52, P 2.55.

$NMe_4[F(I-C\equiv C-Ph)_2]$  (6): Man versetzt eine Lösung von 3.64 g 1-Iod-2-phenylacetylen (16.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan bei 20°C portionsweise unter Rühren mit 0.74 g feingepulvertem  $NMe_4F$  (8.0 mmol) und röhrt den Ansatz 12 h bis zur völligen Umsetzung des eingetragenen Tetramethylammonium-fluorids. Man filtriert den gelben Niederschlag ab, wäscht mit Dichlormethan und trocknet i. Vak. Ruhigstellen des Filtrats bei 20°C führt zu gelben Einkristallen. Ausb. 4.32 g (91%). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2157$  ( $\nu_{C\equiv C}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DCCl}_3$ , TMS):  $\delta = 6.0$  ( $I-C\equiv C$ ), 94.2 ( $I-C\equiv C$ ). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{FI}_2\text{N}$  (594.2): ber. C 43.73, H 4.03, I 46.21, N 2.36; gef. C 43.47, H 4.06, I 43.12, N 2.53.

\* Herrn Prof. Dr. H. Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1986**, 42, 1500.
- [2] C. Svensson, J. Albertsson, L. Eberson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1988**, 42, 596.
- [3] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, 49, 506.

- [4] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, 49, 593.
- [5] M. Ghassemzadeh, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, 49, 602.
- [6] J. A. Creighton, K. M. Thomas, *J. Mol. Struct.* **1971**, 7, 173.
- [7] H. J. Lindner, B. Kitschke-von Gross, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 314.
- [8] H.-G. Löhr, A. Engel, H.-P. Josel, F. Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1621.
- [9] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 441.
- [10] T. B. Grindley, K. F. Johnson, A. R. Katritzky, H. J. Keogh, C. Thirkettle, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 282.
- [11] M. Ghassemzadeh, Dissertation, Universität Marburg (in Vorbereitung).
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59150, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. Frenking, Privatmitteilung.
- [14] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., Weinheim, Verlag Chemie, 1964.
- [16] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 893.
- [17] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [18] T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2207.
- [19] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93*, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1986; 1993**.

[95144]