

**4a:** Schmp. 216–218°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , –40°C):  $\delta = 2.33$  (s, 6 H), 2.34 (s, 12 H), 7.14, 7.47 (AA'BB',  $J = 8.1$  Hz, 8 H), 7.27, 7.44 (AA'BB',  $J = 8.6$  Hz, 16 H);  $^{125}\text{Te-NMR}$  (85.2 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , –40°C):  $\delta = 1124.7$ , 1311.9 (Integrationsverhältnis 1:2); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1111 (13) [ $M - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 785 (39) [ $M - 3 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 329 (58) [ $3 + \text{H}$ ] $^+$ , 312 (100) [ $3 - \text{O}$ ] $^+$ ; Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Te}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : gef. (ber.): C 41.09 (41.36), H 3.37 (3.47).

**4b:** Schmp. 98–100°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –90°C):  $\delta = 2.30$  (s, 12 H), 2.32 (s, 12 H), 7.18, 7.74 (AA'BB',  $J = 8.4$  Hz, 16 H), 7.25, 7.67 (AA'BB',  $J = 8.4$  Hz, 16 H);  $^{125}\text{Te-NMR}$  (85.2 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –90°C):  $\delta = 1063.4$ , 1263.4 (Integrationsverhältnis 1:1); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1437 (2) [ $M - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 1111 (36) [ $M - 3 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 785 (64) [ $M - 23 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 329 (71) [ $3 + \text{H}$ ] $^+$ , 312 (100) [ $3 - \text{O}$ ] $^+$ ; Elementaranalyse:  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_9\text{S}_2\text{Te}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : gef. (ber.): C 43.25 (43.44), H 3.50 (3.65).

**4c:** Schmp. 94–97°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –90°C):  $\delta = 2.24$  (s, 12 H), 2.28 (s, 12 H), 2.32 (s, 6 H), 7.05–7.35 (m, 20 H), 7.58–7.88 (m, 20 H);  $^{125}\text{Te-NMR}$  (85.2 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –90°C):  $\delta = 992.9$ , 1087.0, 1242.2 (Integrationsverhältnis 1:2:2); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1437 (1.4) [ $M - 3 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 1111 (15) [ $M - 23 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 785 (36) [ $M - 33 - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ , 329 (76) [ $3 + \text{H}$ ] $^+$ , 312 (100) [ $3 - \text{O}$ ] $^+$ ; Elementaranalyse:  $\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Te}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : gef. (ber.): C 44.87 (44.82), H 3.69 (3.76).

Eingegangen am 26. Oktober 1998,  
veränderte Fassung am 5. Februar 1999 [Z12569]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1638–1640

**Stichwörter:** Oligomere · Oligomerisierungen · Sauerstoff · Tellur · Telluroxane

- [1] a) Siloxane: T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1289–1361; b) Titanoxane: F. Franceschi, E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1466–1476.
- [2] J. Bergman, L. Engman, J. Sidén in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1986**, S. 517–558.
- [3] Intermolekulare Bildung von Tritelluranen: J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2304–2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2219–2221.
- [4] Hypervalente Siliciumphthalocyanine mit Sauerstoffbrücken: a) O. E. Sielken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1232–1233; b) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375–402.
- [5]  $\text{XPh}_2\text{Te}-\text{O}-\text{TePh}_2\text{X}$  siehe: a) K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, New York, **1974**, S. 187–188; b) C. S. Mancinelli, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 113–125; c) N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1421–1428; d) N. W. Alcock, W. D. Harrison, C. Howes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1709–1716; e) P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610, zit. Lit.
- [6] K. V. Domasevitch, V. V. Skopenko, E. B. Rusanov, *Z. Naturforsch B* **1996**, *51*, 832–837. Höhere Oligomere als das Tetratelluroxan **1** ( $n \geq 2$ ) konnten nach dieser Methode nicht synthetisiert werden.
- [7] Alcock et al. erhielten  $[\text{PhTeO}(\text{NO}_3)]_n$  als kristallinen Feststoff aus Diphenylditellurid in heißer verdünnter Salpetersäure.<sup>[5c]</sup>
- [8] K. Kobayashi, N. Deguchi, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1031–1033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 984–986.
- [9] Die  $^{125}\text{Te-NMR}$ -Signale von **4a** werden bei 20°C breiter und die von **4b–d** bei –40°C.
- [10]  $^{125}\text{Te-NMR}$ -Daten von Diacyloxydiaryltellurianen: Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 49–52.
- [11] Alle 4-Methylphenylgruppen der Verbindungen **2** und **4** werden in **5** durch Methylgruppen ersetzt.
- [12] Gaussian 94, Revision D.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski,

B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.

[13] Der LanL2DZ-Basisatz wurde durch einen Satz von d-Polarisationsfunktionen für Te- und O-Atome erweitert.

[14] Die Potentialenergieläche von **5a** wurde intensiv untersucht, und die in Abbildung 1 gezeigte  $C_{2v}$ -Struktur entspricht dem globalen Minimum. Unter den für **5b** diskutierten Strukturen war die in Abbildung 1 wiedergegebene die stabilste (sie entspricht einem durch Schwingungsfrequenzberechnungen ermittelten Minimum). Diese optimierten Strukturmodelle stehen mit der röntgenographisch bestimmtem Struktur des 1:1-Komplexes aus **4a** und **2** in Einklang (Abbildung 2). Bei **5c** ist die  $C_2$ -Struktur etwas stabiler, aber die Energiedifferenz ist sehr gering (<0.05 kcal mol<sup>–1</sup>).

[15] Die Atomladungen wurden durch natürliche Populationsanalyse ermittelt: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

[16] Kristallstrukturanalyse eines 1:1-Komplexes aus **4a** und **2**:  $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{F}_{12}\text{O}_{15}\text{S}_2\text{Te}_5$ , Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.15 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.614(4)$ ,  $b = 23.574(8)$ ,  $c = 25.91(1)$  Å,  $\beta = 94.69(3)$ °,  $V = 8895(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.638$  g cm<sup>–3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 50.2$ °. Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\omega$ -Scans,  $T = 296$  K, 11743 gemessene Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskoeffizient 17.96 cm<sup>–1</sup>, semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans; Übertragungsfaktoren 0.50–1.00), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92), teXsan (1992), Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F$ , 6156 beobachtete Reflexe ( $I > 3.0\sigma(I)$ ), 621 Parameter, Wasserstoffatome einbezogen, aber nicht verfeinert,  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.049$ , Restelektronendichte = 0.46 e Å<sup>–3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-104035“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[17] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

## Einstellen von H-H-Brücken: erhöhte Festkörperreaktivität eines über H-H-Brücken vernetzten Systems mit außergewöhnlich kurzen H-H-Abständen\*\*

Radu Custelcean und James E. Jackson\*

Die unkonventionellen H-Brücken (H-H-Brücken) zwischen den Hydridwasserstoffzentren – oder genauer den  $\sigma$ -bindenden Elektronen von M-H-Bindungen (M = B, Ga, Ir, Re, W, Os) – und den Wasserstoffzentren, die an gewöhnliche Aczeptoren X (X = N, O) gebunden sind, haben in den letzten fünf Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.<sup>[1]</sup> Kürzlich

[\*] Prof. J. E. Jackson, R. Custelcean  
Department of Chemistry, 513 Chemistry Building  
Michigan State University, East Lansing, MI 48824 (USA)  
Fax: (+1) 517-353-1793  
E-mail: jackson@curie.cem.msu.edu  
custelce@argus.cem.msu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom MSU Center for Fundamental Materials Research unterstützt (Fördernummer R508).

haben wir gezeigt, daß H-H-Brücken zum topochemischen Aufbau von Materialien mit kovalent gebundenen Bausteinen genutzt werden können, da sie unter Abgabe von  $H_2$  reagieren und so die schwachen  $H \cdots H$ -Wechselwirkungen gegen starke kovalente Bindungen tauschen können.<sup>[2]</sup>

Die Zersetzung des festen Triethanolamin(TEA)-Komplexes von  $NaBH_4$ , in dessen Kristallen viele H-H-Brücken zwischen den  $BH_4^-$ -Ionen und den OH-Gruppen der TEA-Moleküle vorhanden sind, erwies sich als topochemische Reaktion und ergab ein polymeres Trialkoxyborhydrid, das durch Synthesen in Lösungen und Schmelzen nicht herstellbar ist. Allerdings bedingten der recht niedrige Schmelzpunkt sowie die Festkörperreaktivität dieses über H-H-Brücken vernetzten Systems eine extrem langsame Zersetzung im festen Zustand (Wochen!), was systematische Untersuchungen dieses topochemischen Prozesses erschwerte. Weiterhin machte ein Phasenübergang vor der  $H_2$ -Abgabe die topochemische Beziehung zwischen den Strukturen des Reaktanten und dem zersetzen Material kompliziert.

Eine sorgfältige Betrachtung der Acidität und der Basizität der Protonen- und Hydridbausteine ist essentiell, um das Kristallisieren dieser Systeme vor der Zersetzung durch  $H_2$ -Verlust zu ermöglichen, aber dennoch recht hohe Festkörperreaktivitäten zu induzieren. Die Substitution von Lithium durch Natrium in  $NaBH_4 \cdot TEA$  schien der direkteste Weg zu sein, die Festkörperreaktivität dieses Systems einzustellen. Die  $Li^+$ -Ionen dürften durch die TEA-Moleküle stärker komplexiert werden, so daß die OH-Gruppen acider und demzufolge reaktiver werden sollten. Wir beschreiben hier die Struktur und Reaktivität von  $LiBH_4 \cdot TEA$  **1**, ein über H-H-Brücken vernetztes System mit sehr kurzen  $H \cdots H$ -Abständen und verstärkter Festkörperreaktivität in bezug auf  $H_2$ -Verlust unter topochemischer Bildung kovalenter Bindungen.

Der Komplex **1** wurde durch langsames Verdampfen des Solvens aus einer 1:1-Mischung aus TEA und  $LiBH_4$  in 2-Propanol hergestellt, und es wurde eine weiße, kristalline Verbindung erhalten, die bis  $300^\circ C$  nicht schmilzt. Sie unterscheidet sich spektroskopisch<sup>[3]</sup> von  $LiBH_4$ , was dafür spricht, daß sich die  $BH_4^-$ - und die  $Li^+$ -Ionen in anderen Umgebungen befinden. Die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[4]</sup> Jedes  $Li^+$ -Ion ist fünffach koordiniert durch das N- und die drei O-Atome eines TEA-Moleküls sowie durch ein O-Atom eines anderen TEA-Moleküls, so daß  $\{Li(tea)\}_2$ -Dimere vorliegen. Dagegen weist die sonst analoge Natriumverbindung  $\{Na(tea)\}_n$ -Ketten auf.<sup>[2]</sup>

In **1** sind die Dimere über mehrere H-H-Brücken über die  $BH_4^-$ -Paare zu ausgedehnten Bändern verknüpft. Das H-H-Netzwerk ist asymmetrisch: Ein  $BH_4^-$ -Ion ist über insgesamt sechs H-H-Brücken an drei OH-Gruppen gebunden ( $O(2')$ ,  $O(1)$  und  $O(3A')$ ), während das andere  $BH_4^-$ -Ion nur insgesamt vier H-Brücken zu den beiden anderen OH-Gruppen bildet ( $O(2A')$ ,  $O(3)$ ). Die  $O(1A)H$ -Gruppen sind nicht an H-H-Brücken beteiligt, statt dessen bilden sich gewöhnliche H-Brücken mit dem Atom  $O(1)s$  des benachbarten Bandes, so daß insgesamt zweidimensionale Schichten entstehen. Die H-H-Abstände liegen zwischen 1.69 und 2.32 Å.<sup>[5]</sup> Alle Wasserstoffatome wurden zweifelsfrei in der

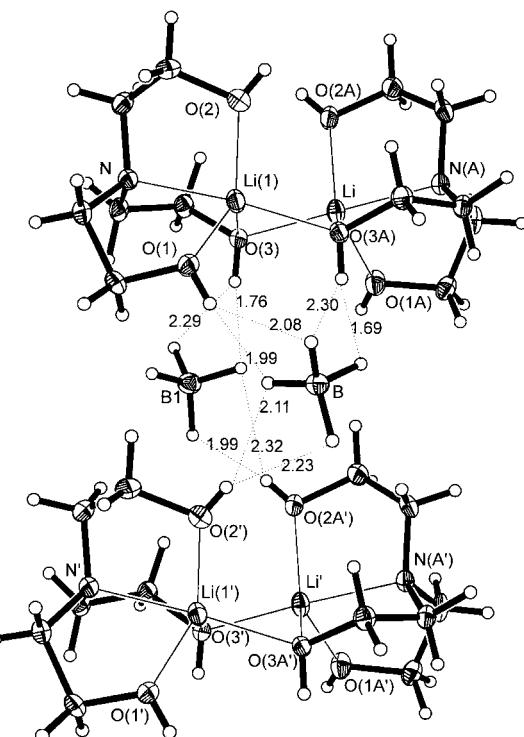


Abbildung 1. Netzwerk der H-H-Brücken in Kristallen von **1**. Die H-H-Abstände [Å] sind nicht normalisiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O(1)-Li(1) 2.05; O(2)-Li(1) 1.94; O(3)-Li(1) 2.11; N-Li(1) 2.16; O(3A)-Li(1) 2.05; O(1A)-Li 1.95; O(2A)-Li 1.97; O(3A)-Li 2.17; N(A)-Li 2.15; O(3)-Li 2.02; O(1)-H(1) 0.81; O(2)-H(2) 0.74, O(3)-H(3) 0.87; O(1A)-H(1A) 0.88; O(2A)-H(2A) 0.75; O(3A)-H(3A) 0.89; B-H(B) 1.11, 1.16, 1.13, 1.11; B1-H(B1) 1.14, 1.06, 1.15, 1.18.

Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, so daß die angegebenen Abstände verlässlich sind. Die Werte für die kürzesten H-H-Brücken sind 1.69 und 1.76 Å, nach der Normalisierung der O-H- und B-H-Brücken 1.62 bzw. 1.67 Å.<sup>[6]</sup> Dies sind die kürzesten H-H-Abstände, die bisher für H-H-Brücken nachgewiesen wurden.<sup>[7]</sup> Bemerkenswerterweise weisen beide an diesen H-H-Brücken beteiligten OH-Gruppen O-Atome auf, die zwei  $Li^+$ -Ionen verbrücken, was zweifellos eine höhere Acidität der entsprechenden Protonen bedingt, d.h. eine ausgeprägte Fähigkeit, H-H-Brücken einzugehen. Alle anderen OH-Gruppen komplexieren nur ein  $Li^+$ -Ion, was zu wesentlich größeren H-H-Abständen führt. Die OH  $\cdots$  H-B-Winkel betragen zwischen 75.8 und 106.1° (im Durchschnitt 95.0°), die O-H  $\cdots$  H-B-Winkel sind größer: zwischen 130.0 und 170.7° (im Durchschnitt 150.8°).

Die sehr kurzen H-H-Abstände und die wegen der Komplexierung von  $Li^+$ -Ionen höhere Acidität der OH-Gruppen erhöhte die Festkörperreaktivität dieses Systems. Röntgenpulverdiagrammen,  $^{11}B$ -MAS-NMR-Spektren sowie IR-Spektren zufolge zersetzte sich das Material vollständig, wenn es 1 h unter Argon auf  $120^\circ C$  erhitzt wurde (Abbildung 2). Bei  $82^\circ C$  dauerte die Zersetzung nur 24 h, wohingegen man bei  $NaBH_4 \cdot TEA$  sechs Wochen benötigte. Pro Mol **1** wurden drei Mol  $H_2$  abgegeben, wie durch Vergleichen der Hydridgehalte von **1** und dem zersetzen Material festgestellt wurde. Der erhaltene Feststoff ist in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt bis  $300^\circ C$  nicht, was auf eine polymere Struktur hinweist.

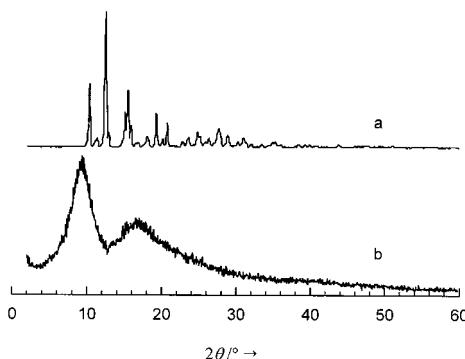


Abbildung 2. Röntgenpulverdiffraktogramme von **1** (a) und dem Zersetzungspunkt (b).

Sein  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum enthält ein Signal bei  $\delta = -4.6$ , das zusammen mit dem Hydridgehalt von 1 pro Molekül auf das Vorliegen einer Trialkoxyborhydridstruktur des Zersetzungspunktes hinweist. Die B-H-Streckschwingung, die in **1** einen Wert von  $2290\text{ cm}^{-1}$  aufweist, ist beträchtlich zu  $2247\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Es wurde bei röntgenpulverdiffraktometrischer Verfolgung der Zersetzung kein Phasenübergang festgestellt.

Der Verlust von drei Mol  $\text{H}_2$  weist auf eine topochemische Beziehung zwischen dem Endprodukt und dem Reaktanten hin, wobei sich zwei  $\text{BH}_4^-$ -Ionen und sechs OH-Gruppen wegen der vom H-H-Netzwerk vorgegebenen Packung im Kristall sehr nahe beineinander befinden. Anders als in  $\text{NaBH}_4 \cdot \text{TEA}$ , in dem wahrscheinlich zweidimensionale Schichten mit kovalent gebundenen Bausteinen vorliegen, gehen wir der Kristallstruktur zufolge davon aus, daß eine topochemische Umsetzung mit **1** zu einer eindimensionalen kovalent aufgebauten Struktur führt. Wegen der geringen Kristallinität<sup>[8]</sup> des Produktes (Abbildung 2b) bleibt dessen Struktur unbekannt.

Dagegen ergab die unter Argon in 4 d bei  $120^\circ\text{C}$  durchgeführte Zersetzung von **1** in DMSO ein Material, in welchem dem Hydridgehalt und den IR-Spektren zufolge kein Hydridwasserstoff vorhanden war. Im  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum unterscheidet sich die chemische Verschiebung des Signals ( $\delta = -5.9$ ) etwas von der des Produktes der Feststoffzersetzung. Eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung einer in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  durchgeföhrten Reaktion ergab, daß außer nicht umgesetztem  $\text{BH}_4^-$  und vollständig alkoholisiertem  $\text{B}(\text{OR})_4^-$  keine anderen borhaltigen Verbindungen vorhanden waren. Dies erwartet man für Reaktionen, bei denen  $\text{BH}_x(\text{OR})_{4-x}^-$ -Intermediate erstens reaktiver als der  $\text{BH}_4^-$ -Reaktant und zweitens protonierbar sind.<sup>[9]</sup> In Lösung läuft die Zersetzung demnach qualitativ anders ab als im Feststoff, was ebenfalls darauf hinweist, daß die H-H-Brücken eine topochemische Kontrolle bei der  $\text{BH} \cdots \text{HO} \rightarrow \text{B}-\text{O}$ -Umwandlung haben.

Wir haben hiermit ein neues, über H-H-Brücken verbrücktes System mit extrem kurzen H  $\cdots$  H-Abständen beschrieben, das wahrscheinlich als Folge der wegen der Komplexierung der  $\text{Li}^+$ -Ionen erhöhten Acidität der OH-Gruppen entsteht. Dieses System weist auch die hohe Festkörperreaktivität auf, die man aufgrund dieser Strukturcharakteristika erwartet. Die vorliegende Verbindung ist das bisher beste Beispiel für eine topochemische Anordnung von kovalent gebundenen Materialien unter Nutzung von H-H-Brücken.

### Experimentelles

**1:** 0.22 g (10 mmol)  $\text{LiBH}_4$  und 1.4 mL (10 mmol) TEA wurden in 20 mL 2-Propanol gelöst. Unter Argon wurde das Solvens größtenteils verdampft, dann wurden 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, wobei 0.95 g (56%) **1** entstanden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden gezüchtet, indem man Diethylether langsam in eine 2-Propanollösung von **1** diffundieren ließ.  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.21$  (s, 3 H; OH), 3.60 (t,  $J = 5.1\text{ Hz}$ , 6 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.58 (t,  $J = 5.1\text{ Hz}$ , 6 H;  $\text{CH}_2$ ),  $-0.23$  (q,  $J(\text{B},\text{H}) = 81.0\text{ Hz}$ , 4 H;  $\text{BH}_4^-$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.89 MHz,  $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 53.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (96.23 MHz,  $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ):  $\delta = -55.98$  (quint.,  $J(\text{B},\text{H}) = 80.9\text{ Hz}$ ;  $\text{BH}_4^-$ );  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR (128.33 MHz, 5997 Hz,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ):  $\delta = -48.7$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 1586\text{ Hz}$ );  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR (155.44 MHz, 6000 Hz, LiCl):  $\delta = 2.8$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 1735\text{ Hz}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2290\text{ cm}^{-1}$  (B-H); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{BLiNO}_3$ : C 42.15, H 11.11, N 8.19; gef.: C 42.39, H 11.56, N 8.17.

Eingegangen am 13. November 1998 [Z 12660]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1661–1663

**Stichwörter:** Festkörperchemie • Hydride • Topochemie • Wasserstoffbrücken

- [1] Siehe: a) R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 348–354; b) A. J. Lough, S. Park, R. Ramachandran, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8356–8357; c) E. S. Shubina, N. V. Belkova, A. N. Krylov, E. V. Vorontsov, L. M. Epstein, D. G. Gusev, M. Niedermann, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1105–1112; d) J. P. Campbell, J. W. Hwang, V. G. Young, R. B. Von Dreele, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 521–531; e) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 163–170; f) D. Braga, P. De Leonardis, F. Grepioni, E. Tedesco, M. J. Calhorda, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3337–3348.
- [2] R. Custelcean, J. E. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12935–12941.
- [3] Für  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{TEA}$  ( $\text{LiBH}_4$ ) wurden folgende Daten erhalten: IR:  $\tilde{\nu}_{\text{B}-\text{H}} = 2290$  (2301)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR:  $\delta = -48.7$  ( $-50.2$ );  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR:  $\delta = 2.8$  (1.5).
- [4] Kristallstrukturanalyse von **1**: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL-Programmpaket, Version 5.1, Bruker AXS Inc. Madison, WI, 1997). Absorptionskorrekturen wurden mit dem SADABS-Programms eingeführt, das zum SHELXTL-Programmpaket gehört. Alle Nichtwasserstoffatome wurde anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert und isotrop verfeinert. Kristallabmessungen:  $0.44 \times 0.23 \times 0.21\text{ mm}^3$ ;  $T = 173\text{ K}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 7.7156(5)$ ,  $b = 17.0039(11)$ ,  $c = 7.8656(5)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.133(1)^\circ$ ,  $V = 1021.55(11)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.112\text{ g cm}^{-3}$ ; 5330 gemessene, 3229 unabhängige Reflexe;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ; 370 Parameter;  $R_I = 0.0417$ ,  $wR_2 = 0.0768$  für  $I > 2\sigma(I)$ ; Restelektronendichte:  $0.145\text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-105289“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] Die übliche Normalisierung der OH- und BH-Brücken zu 0.96 bzw.  $1.21\text{ \AA}$  führt zu den genauereren H-H-Abständen von  $1.62$ – $2.28\text{ \AA}$ .
- [6] Nach diesen Korrekturen könnten die H-H-Abstände immer noch zu groß geschätzt sein, da es sich um typische Werte für nichtwechselwirkende Atome handelt. Eine ähnliche Analyse der drei kurzen H-H  $\cdots$  HO-Abstände in der röntgenographisch bestimmten Kristallstruktur von  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaBD}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ) ergab Abstände, die im Mittel um  $0.04\text{ \AA}$  länger waren als die aus Neutronenbeugungsexperimenten erhaltenen.

- [7] 1.73 Å war der bisher kürzeste verlässlich bestimmte H-H-Abstand einer H-H-Bindung.<sup>[1a]</sup> Ein Abstand von 1.68 Å ist beschrieben worden, aber wegen der Fehlordnung des als Protonendonator fungierenden Solvens sowie der unsicheren Position des Protons in dessen NH-Gruppe ist dieser Wert weniger verlässlich. Siehe: B. P. Patel, W. Yao, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1996**, 991–992.
- [8] Bei niedrigeren Temperaturen (bis zu 65 °C) durchgeführte Zersetzung verbesserten die Kristallinität des Produktes nicht.
- [9] R. E. Davis, J. A. Gottbrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 895–898.

## Ein Fe<sup>III</sup>/Oxo-Cuban als Teil eines achtkernigen Komplexes mit T-Symmetrie, der über fünf Oxidationsstufen stabil ist\*\*

Raphael G. Raptis,\* Irene P. Georgakaki und David C. R. Hockless

Werkstoffe, die für eine kommerzielle Nutzung hergestellt werden, sollen nicht nur thermodynamisch stabil sein, sondern auch eine ganze Palette interessanter chemischer Eigenchaften, z.B. Katalyseaktivität, haben. Diese an sich gegensätzlichen Forderungen kann man häufig dadurch miteinander verbinden, daß man im makroskopischen wie im mikroskopischen Bereich große Flächen oder Teilchen mit inertnen Substanzen beschichtet. In der Natur sind solche Techniken auf der makromolekularen Ebene wohlbekannt, z.B. wenn aktive Metallzentren durch einen organischen Mantel aus Metalloproteinen geschützt werden. Wir stellen hier ein analoges Prinzip auf molekularer Ebene vor: das Einbringen redoxaktiver Metallcluster in eine chemisch inerte Schale. Diese Cluster sind ideale Einheiten für den Aufbau stabiler Supercluster-Aggregate, die sich für Elektronenübertragungs-Prozesse eignen.

Pyrazolate sind geeignete Brückenliganden für die Synthese mehrkerniger Komplexe, in denen wegen des aromatischen Charakters dieses Liganden die chemische Reaktivität an den Metallzentren lokalisiert ist.<sup>[1]</sup> Hier beschreiben wir die Charakterisierung und erste Untersuchungen von  $[\text{Fe}_8\text{-}(\mu^4\text{-O})_4(\mu\text{-pz})_{12}\text{Cl}_4]$  **1** (pz = Pyrazolatanion,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ ), einem

Fe<sup>III</sup>-Komplex mit T-Symmetrie. Die Verbindung wird in einer Eintopfreaktion aus einfachen Ausgangsstoffen hergestellt und ist über fünf Oxidationsstufen stabil. Der Komplex **1** enthält einen redoxaktiven  $\text{Fe}_4\text{O}_4$ -Kern, der geschützt im Inneren eines Fe-Pyrazolat-Mantels liegt.

Die röntgenographische Charakterisierung von **1** ergab, daß in einer asymmetrischen Einheit ein ganzer Komplex und die Hälfte eines Hexanmoleküls enthalten sind. Der Kern dieses achtkernigen Komplexes besteht aus einem  $\text{Fe}_4\text{O}_4$ -Cuban mit verzerrt oktaedrischen  $\text{fac-O}_3\text{N}_3\text{-Fe}$ -Einheiten. Vier trigonal-bipyramidalen  $\text{ON}_3\text{Cl}$ -Fe-Einheiten sind um den Kern herum angeordnet. Jedes der vier äußeren Fe-Atome ist über  $\mu\text{-pz}$ -Brücken mit drei der inneren Fe-Atome verbunden, und jedes der inneren Fe-Atome ist auf gleiche Weise mit drei äußeren verbunden (Abbildung 1). Um die

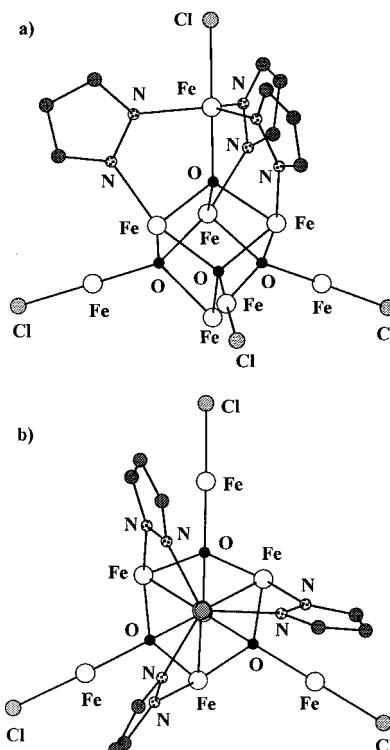


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt ist die  $\text{Fe}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$ -Einheit mit drei der zwölf Pyrazolatgruppen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Für den  $\text{Fe}_4\text{O}_4$ -Würfel: Fe-O 2.022(4)–2.056(4), Fe···Fe 3.059(1)–3.088(1), Fe-N 2.048(5)–2.070(5); Fe-O-Fe 97.1(2)–98.7(2), O-Fe-O 81.1(2)–82.4(1). Für die äußeren Fe-Atome: Fe-O 1.944(4)–1.963(4), Fe-Cl 2.267(2)–2.276(2), Fe-N 2.007(5)–2.025(5); N-Fe-N 114.2(2)–124.6(2), Fe-N-N 119.1(4)–121.6(4). a) Seitenansicht, b) Ansicht entlang einer  $C_3$ -Achse.

äquatorialen Positionen jedes der äußeren Fe-Atome mit den *fac*-Positionen der drei inneren Fe-Atome zu verbinden, haben die Pyrazolatbrücken eine propellerartige Rotation in derselben Richtung um jede der vier  $C_3$ -Achsen von **1** vollführt.

Die acht Fe<sup>III</sup>-Atome sind auf  $C_3$ -Achsen lokalisiert und definieren dadurch zwei konzentrische Tetraeder mit gemittelten Fe···Fe-Kantenlängen von 3.074(2) und 5.853(4) Å. Die  $\mu^4\text{-O}$ -Atome, die das Gerüst der acht Eisenatome verbinden, sollten effizient eine antiferromagnetische Kopp-

[\*] Dr. R. G. Raptis  
Department of Chemistry  
University of Puerto Rico, Rio Piedras  
San Juan, PR 00931-3346 (USA)  
Fax: (+1) 787-756-8242  
E-mail: raphael@web.uprr.pr

I. P. Georgakaki  
Department of Chemistry, University of Crete  
Heraklion 71409 (Griechenland)

Dr. D. C. R. Hockless  
Research School of Chemistry, Australian National University  
Canberra, ACT 0200 (Australien)

[\*\*] I.P.G. dankt dem Australian-European Awards Program für die Förderung eines Forschungsaufenthalts an der Research School of Chemistry (RSC), Australian National University (ANU). R.G.R. dankt Dr. G. A. Heath und der RSC, ANU, für die Gastfreundschaft während eines Forschungssemesters sowie L. Iordanidis für die Durchführung der DTA-Messungen.