

$[(BH_2)_6S_4]^{2-}$, $[(BH_2)_6Se_4]^{2-}$: neue Chalcogenoborwasserstoff-Anionen mit Adamantanstruktur¹⁾

Herbert Binder^{*a}, Helge Loos^a, Konstantinos Dermentzis^a, Horst Borrmann^b und Arndt Simon^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart^a,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 30. Juni 1990

Key Words: Chalcogenoboron hydride structure / Adamantane

$[(BH_2)_6S_4]^{2-}$, $[(BH_2)_6Se_4]^{2-}$: New Chalcogenoboron Hydride Anions with Adamantane Structure

The reaction of THF·BH₃/NaBH₄ (2:1) with H₂S produces Na[H₃B-μ₂-S(B₂H₅)] (5) with hydrogen evolution. 5 reacts with an excess of H₂S to give Na₂[(BH₂)₆S₄] (3a), which is also formed in the reaction of THF·BH₃ with NaSH or anhydrous Na₂S. These reactions proceed via 5 and the intermediates 7 or 8 by loss of BH₄⁻ and cyclization. The analogous compound Na₂[(BH₂)₆Se₄] (4a) is obtained by the reaction of elemental selenium with NaBH₄ (1:1) in triglyme. The primary product is Na₂[H₃B-Se-Se-BH₃] (9). Treatment of 9 at 100–110°C

yields 4a and polymers. 3a and 4a react with CsBr to form the crystalline compounds Cs₂[(BH₂)₆S₄]·CsBr (3b) and Cs₂[(BH₂)₆Se₄]·CsBr (4b), characterized by X-ray structure determinations. The anions of 3b and 4b consist of an adamantan skeleton. The Br⁻ ion is octahedrally coordinated by Cs⁺ ions. The Cs₆Br octahedra share faces to form columns along the hexagonal c axis. The crystal structures of the isotypic compounds 3b and 4b are closely related to the structure of CsNiCl₃.

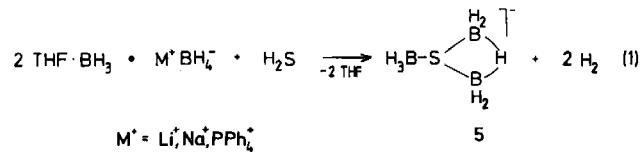
Die Reaktion zwischen THF·BH₃ bzw. B₃H₈⁻ und CS₂ führt zu den Verbindungen 1 bzw. 2^{2,3)}. Die gleiche Konstitution weisen auch die neu synthetisierten Dianionen 3 und 4 auf.

Die Adamantangerüste in 1–4 können formal als zweifach verbrückte B–S- bzw. B–Se-Achtringsysteme aufgefaßt werden. Prinzipiell sollten derartige Systeme sowohl mit

variierenden Brückenatomen als auch unterschiedlichen Chalcogenatomen zugänglich sein. Wir berichten nachfolgend über die Darstellung und Struktur von 3 und 4, die in Form ihrer Cs-Salze als Doppelsalze 3b und 4b vorliegen, sowie über die Zwischenstufen 5 und 9, die ¹¹B-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.

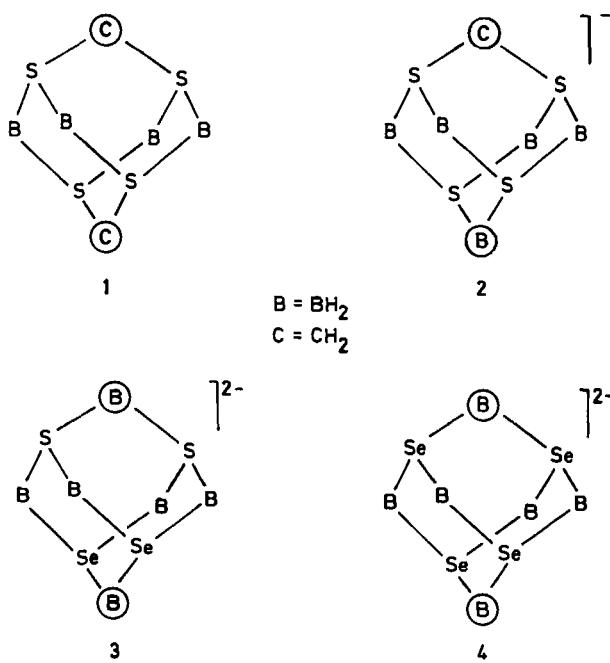
Reaktionen von H₂S mit THF·BH₃/BH₄⁻. Darstellung von 5 und 3

B₂H₆ reagiert mit H₂S in inerten Solventien je nach Reaktionsbedingungen unter H₂-Entwicklung zu (H₂BSH)₂, 1,2-(HS)₂B₂H₄, μ₄-S(B₂H₅)₂, μ₂-HS(B₂H₅) und HB(SH)₂⁴⁾. Die analoge Reaktion zwischen BH₄⁻ und H₂S führt dagegen zu den substituierten Anionen BH_{4-n}(SH)_n⁻ (n = 1–4)⁵⁾. Erwartungsgemäß sollten daher bei der Reaktion zwischen H₂S und NaB₂H₇, das mit THF·BH₃ und NaBH₄ im Gleichgewicht steht, substituierte Spezies von B₂H₇⁻ entstehen. Leitet man in eine Suspension von THF·BH₃/BH₄⁻ (2:1) einen langsamen H₂S-Strom, so entsteht unter H₂-Entwicklung 5, Gl. (1).



Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 1) zeigt ein Triplet von Dubletts sowie ein Quartett mit den Intensitäten 2:1, woraus eindeutig die Struktur von

Schema 1



5 hervorgeht: $\delta(^{11}\text{B}) = -23.9$ (td), ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})_t = 132$, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})_b = 34$ Hz (t = terminales H, b = Brücken-H); $\delta(^{11}\text{B}) = -20.5$ (q), ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100$ Hz. Die zu 5 analoge Se- bzw. Te-Verbindung wurde in der Zwischenzeit auf anderem Wege dargestellt⁶.

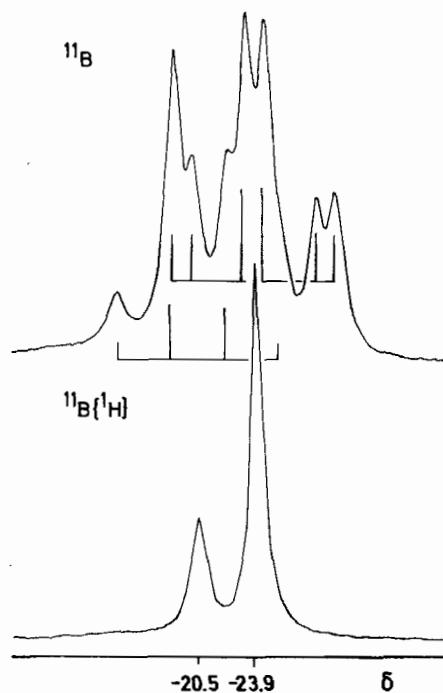
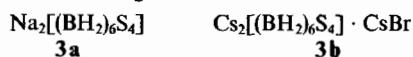
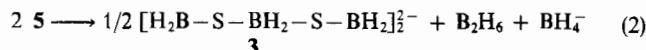
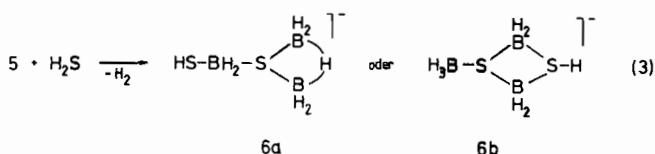


Abb. 1. 28.88-MHz-¹¹B-NMR-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{B}-\mu_2-\text{S}(\text{B}_2\text{H}_5))^-]$ (5)

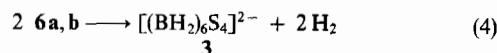
5 konnte bisher nicht in kristallinem Zustand erhalten werden. Das PPh_4^+ -Salz zersetzt sich beim Trocknen, wobei unter B_2H_6^- - und BH_4^- -Abspaltung 3 entsteht, Gl. (2).



Zur Darstellung von 3 ist es jedoch zweckmäßiger, 5 mit überschüssigem H_2S umzusetzen, Gl. (3).



¹¹B-NMR-spektroskopisch lassen sich die postulierten Zwischenprodukte 6a und 6b nicht nachweisen. Unter spontaner H_2 -Abspaltung tritt quantitative Umwandlung zu 3 ein, Gl. (4)



Im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet man ausschließlich ein Triplet bei $\delta = -16.4$, ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 108$ Hz. Diese Daten belegen eindeutig das Strukturelement BH_2 . Eine Rönt-

H. Binder, H. Loos, K. Dermentzis, H. Borrmann, A. Simon

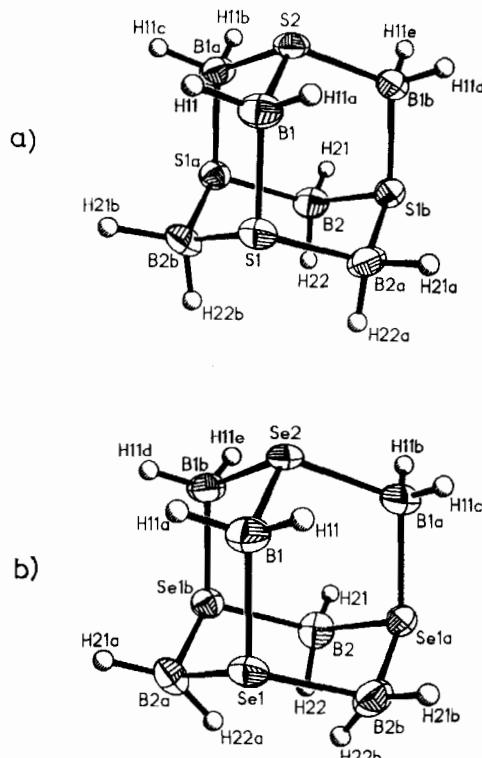
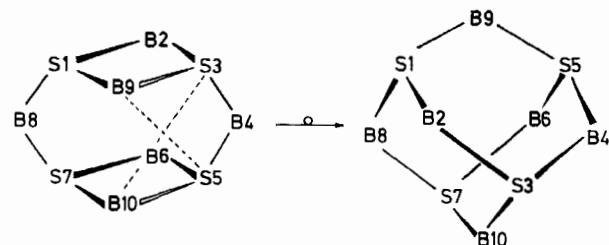


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur der Anionen in a) $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4] \cdot \text{CsBr}$ (3b); b) $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4] \cdot \text{CsBr}$ (4b). Die H-, B-, S- und Se-Atome sind mit 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

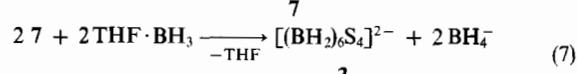
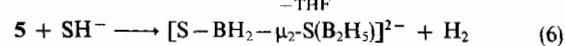
genstrukturanalyse von 3b ergab eine Adamantanstruktur, Abb. 2a.

Die Bildung des Adamantangerüsts nach (4) ist auf direktem Wege nicht möglich. Wir nehmen an, daß intermediär eine Cyclophanstruktur durchlaufen wird, aus der durch Umlagerung das Adamantangerüst folgt (Schema 2).

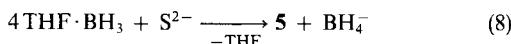
Schema 2



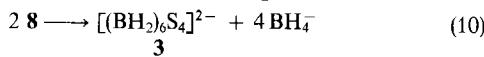
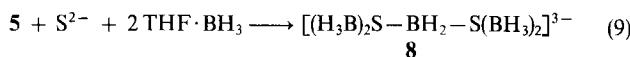
Diese Strukturalternative zum Adamantangerüst konnte in der Phosphor-Stickstoff-Chemie an $\text{P}_4[\text{NCH}(\text{CH}_3)_2]_6$ realisiert werden⁷. Eine weitere Variante, um 3 darzustellen, bietet die Reaktion zwischen wasserfreiem NaSH und $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ nach Gl. (5-7).



Die Reaktion verläuft sehr heftig, so daß NaSH langsam zugegeben werden muß. Das postulierte Zwischenprodukt 7 kann ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht von 3 und 5 unterschieden werden. Nach beendeter Reaktion findet man in der Reaktionslösung nur die ^{11}B -NMR-Signale von 3 und BH_4^- . Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nimmt schließlich die Reaktion zwischen wasserfreiem Na_2S und $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$. Unter Addition von BH_3 und anschließender BH_4^- -Abspaltung wird 5 gebildet, Gl. (8).



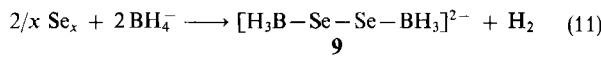
5 kann ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf reagiert 5 mit S^{2-} und $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$, wahrscheinlich unter Kettenverlängerung zu 8, das unter BH_4^- -Abspaltung zu 3 cyclisiert, Gl. (9, 10).



Die Reaktion von $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ mit S^{2-} verläuft wesentlich langsamer als die von $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ mit SH^- . Zur Isolierung von 3 ist es am zweckmäßigsten, die Reaktion im System $\text{THF} \cdot \text{BH}_3/\text{BH}_4^-/\text{H}_2\text{S}$ zu wählen, da keine Abtrennung von Nebenprodukten erforderlich ist. 3 ist in CH_2Cl_2 , 1,2-Dichlorethan und selbst in Ethanol oder Wasser ohne Zersetzung löslich. Mit CsBr erhält man aus wäßriger Lösung 3b.

Reaktion von BH_4^- mit Se. Darstellung von 9 und 4

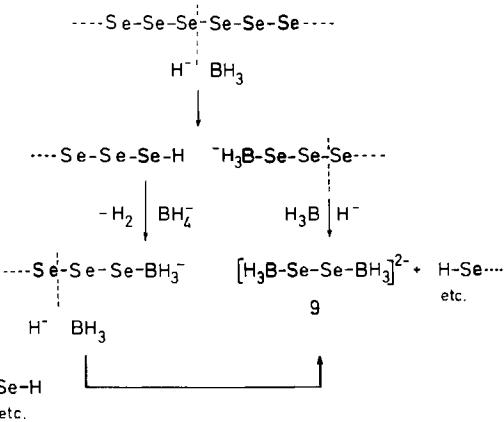
Bei der Reaktion zwischen elementarem Selen und MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, Li}$) in Diglyme oder Triglyme entstehen unter H_2 -Entwicklung in exothermer Reaktion tiefrote Lösungen, die in Abhängigkeit vom Verhältnis Se/BH_4^- im ^{11}B -NMR-Spektrum mehrere Reaktionsprodukte erkennen lassen. Bei der Umsetzung von Se mit BH_4^- im Verhältnis 1:1 in Triglyme entsteht nach ca. zwei Stunden eine nahezu klare, intensiv rote Lösung, die im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -29.6$ ein Quartett aufweist, $^1J(\text{B}^1\text{H}) = 100$ Hz; dieses deutet an, daß eine $-\text{SeBH}_3$ -Gruppierung vorliegt. Die ^{11}B -NMR-Daten sowie die freigesetzte H_2 -Menge lassen auf einen Reaktionsverlauf nach Gl. (11) schließen.



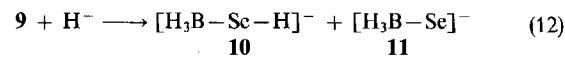
9 wird bei Raumtemperatur von überschüssigem BH_4^- nicht angegriffen. Das nucleophile Agens, das zum Abbau der Se-Ketten führt, ist wahrscheinlich das H^- -Ion, das im BH_4^- -Ion bereits als hydridisches H-Atom vorliegt. Ein derartiger Mechanismus führt zu einer heterolytischen Spaltung der Se—Se-Bindung, wobei primär eine $-\text{Se} - \text{H}$ -Gruppe und ein Polyselenid-Ion gebildet werden. Intermediär auftretendes BH_3 wird spontan an das negative Ende des Polyselenid-Ions angelagert. Die $-\text{Se} - \text{H}$ -Gruppe reagiert mit BH_4^- unter H_2 -Abspaltung ebenfalls zu einer $-\text{Se} - \text{BH}_3$ -Gruppe. Der stufenweise Abbau des zunächst entstehenden Polyselenid- BH_3^- -Ions erfolgt aus Ladungsgründen jeweils nur bis zu

dem zur BH_3 -Gruppe β -ständigen Se-Atom, was die Entstehung von 9 verständlich macht (Schema 3).

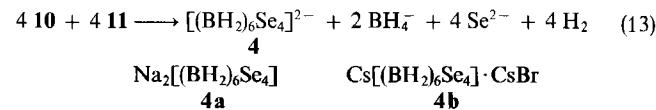
Schema 3



Eine Triglymelösung von 9 bleibt unterhalb 0°C über Wochen hinweg unverändert; ähnliche Verhältnisse liegen in Diglyme vor, nicht jedoch in Monoglyme. Bei der Reaktion in Monoglyme entstehen unter gleichen Bedingungen mehrere Reaktionsprodukte, die sich aufgrund ihrer ^{11}B -NMR-Signale nicht sicher zuordnen lassen. Als Ursache dürfte die unterschiedliche Polarisationswirkung des komplexierten Kations anzusehen sein. Wird die Triglymelösung von 9 einige Stunden auf 100–110°C erwärmt, so kommt es unter H_2 -Entwicklung zu einer Niederschlagsbildung. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung findet man ein Triplet bei $\delta = 21.7$ mit $^1J(\text{B}^1\text{H}) = 112$ Hz; dieses Signal stammt von einer $-\text{Se} - \text{BH}_2$ -Gruppe, in der das B-Atom die Koordinationszahl 4 haben muß. Der Niederschlag liefert mit $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ das gleiche Triplet. Wir nehmen an, daß die Se—Se-Bindung in 9 durch intermolekulare Hydridübertragung gespalten wird, Gl. (12).



Die postulierten Zwischenverbindungen 10 und 11 können unter H_2 - und BH_4^- -Abspaltung zu 4 kondensieren, Gl. (13).



Zur Isolierung von 4 wird die Reaktionslösung mit Methanol versetzt; 4, das auch gegenüber H_2O einige Zeit stabil ist, wird von CH_3OH nicht angegriffen, jedoch werden BH_4^- sowie in geringer Menge in der Lösung noch vorhandene Nebenprodukte zu flüchtigem Borsäure-trimethylester und Selenwasserstoff solvolysiert. Verbindung 4, die zunächst in der Lösung als Na-Salz 4a vorliegt, liefert auf Zusatz von CsBr das gut kristallisierende „Doppelsalz“ $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4] \cdot \text{CsBr}$ (4b). Eine Röntgenstrukturanalyse ergab für das Anion eine Adamantanstruktur analog zu 3b (Abb. 2b).

Kristall- und Molekülstruktur von **3b** und **4b**

Die experimentellen Bedingungen für die Kristallstrukturanalysen enthält Tab. 1. Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang zunächst nur in der Raumgruppe $P6_3$, in der auch die Positionen aller H-Atome eindeutig festgelegt und verfeinert werden konnten. Die Atomkoordinaten aller Atome entsprachen danach der Position 6c in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Lagesymmetrie m). Die abschließende Verfeinerung in $P6_3mc$ führte zu den in Tab. 2 wiedergegebenen Atomparametern, mit denen die in Tab. 3 zusammengestellten ausgewählten Bindungsabstände und -winkel erhalten wurden.

3b und **4b** sind isotyp und besitzen einen bemerkenswerten Aufbau. Die großen Anionen $[(BH_2)_6S_4]^{2-}$ und $[(BH_2)_6Se_4]^{2-}$ (kurz A^{2-}) mit Adamantan-artiger Struktur (Abb. 2) bilden eine hexagonal dichteste „Kugelpackung“, deren sämtliche „Oktaederlücken“ durch Br^- -Ionen besetzt sind. Letztere sind jeweils von sechs Cs^+ -Ionen umgeben. Die Anordnung der A^{2-} - und der (kationisch umhüllten) Br^- -

H. Binder, H. Loos, K. Dermentzis, H. Borrmann, A. Simon

Ionen ist damit die gleiche wie im NiAs-Typ. Das besondere Merkmal der NiAs-Struktur, die Kombination einer hexagonalen Stabpackung^{11a)} mit einer dichtesten Kugelpackung, ist in der Struktur von **3b** und **4b** auffällig verwirkt. Die $BrCs_6$ -Oktaeder sind über gegenüberliegende Flächen nach $BrCs_{6/2}$ zu $BrCs_3^{2+}$ -Strängen verknüpft, Abb. 3. Vergleichbare (elektroneutrale) $ZrI_{6/2}$ -Stränge liegen isoliert in der (näherungsweise hexagonalen^{11b)}) Struktur von ZrI_3 , geladene Ionenstränge ($NiCl_{6/2}$)⁻ in der Struktur von $CsNiCl_3$ vor^{11c)}. In der Tat entspricht der Aufbau von **3b** und **4b** der Struktur dieser ternären Verbindung; Br^- nimmt die Position von Ni^{2+} , Cs^+ die von Cl^- und $[(BH_2)_6S_4]^{2-}$ bzw. $[(BH_2)_6Se_4]^{2-}$ die von Cs^+ ein. Der Ersatz von Cs^+ durch A^{2-} zieht lediglich einen Symmetriebau von der Raumgruppe $P6_3mmc$ nach $P6_3mc$ nach sich.

Ein Vergleich der mittleren B–S-Bindungslänge von **3b** (192.6 pm) mit **1** (192.7 pm) und **2** (189.9 pm) zeigt keine signifikanten Unterschiede. Mit Werten von 188–194 pm (Mittelwert 191 pm) für tetraedrisch koordiniertes Bor sind

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3b** und **4b**^{a)}

	3b	4b
Formel, Molmasse	$Cs_3B_6BrH_{12}S_4$, 683.85 amu	$Cs_3B_6BrH_{12}Se_4$, 871.4 amu
Gitterkonstanten	$a = b = 1047.3(3)$ $c = 871.6(3)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = 1067.8(1)$ $c = 885.4(2)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Volumen	$828.0(4) \cdot 10^6$ pm ³ , $Z = 2$	$874.3(2) \cdot 10^6$ pm ³ , $Z = 2$
d_x	2.743 g/cm ³	3.310 g/cm ³
Kristallabmessungen	0.41 x 0.14 x 0.13 mm	0.29 x 0.17 x 0.14 mm
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$, λ	93.65 cm ⁻¹ , 71.069 pm	159.11 cm ⁻¹ , 71.069 pm
Meßgerät	CAD-4 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler	
Meßbereich	$4.0^\circ < 2\theta < 70.0^\circ$, ω -Abtastung	$4.0^\circ < 2\theta < 65.0^\circ$, ω -Abtastung
Meßgeschwindigkeit	variabel in Abhängigkeit von I , maximal 80 s/Reflex	variabel in Abhängigkeit von I , maximal 100 s/Reflex
Temperatur	293 \pm 2 K	293 \pm 2 K
Anzahl der Reflexe	5117 gemessen; $R_{\text{merge}} = 0.0141$	4780 gemessen; $R_{\text{merge}} = 0.0183$
Symmetrieeinabhängig	1082 gemessen, davon 1069 mit $F > 3\sigma(F)$	1195 gemessen, davon 1178 mit $F > 3\sigma(F)$
Absorptionskorrektur	ψ -Scan, 10 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$	ψ -Scan, 10 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$
Strukturlösung	Cs, Br mit Patterson-Methode, Rest aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen	Cs, Br, Se mit Patterson-Methode, B und H aus Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix, 41 Variable	kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix, 39 Variable
Gewichtsschema	$1/(\sigma^2(F) + G \cdot F \cdot F^*) \cdot [1 - \exp(-B(\sin\theta/\lambda^2))]$	$1/(\sigma^2(F) + G \cdot F \cdot F^*) \cdot [1 - \exp(-B(\sin\theta/\lambda^2))]$
Extinktionskorrektur	keine	$F^* = F \cdot [1 + 0.002 \cdot x \cdot F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ mit $x = 0.00008(3)$
R_{aniso}	0.0245; 0.0259 für alle 1082 Reflexe	0.0205; 0.0211 für alle 1195 Reflexe
R_w	0.0249; 0.0260	0.0220; 0.0220
Güte der Anpassung	1.3483	1.2627
Absolute Struktur	$n = 1.16(5)$ nach Rogers ¹⁰⁾	$n = 0.83(3)$ nach Rogers ¹⁰⁾

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54963, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für **3b** und **4b**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
3b				
Cs(1)	0.31714(2)	0.15857(1)	0.25000	290(1)
Br(1)	0	0	0.0024(1)	288(1)
S(1)	0.23104(6)	0.4621(1)	0.3446(1)	206(3)
S(2)	0.33333	0.66667	0.0419(2)	202(3)
B(1)	0.2349(3)	0.4699(7)	0.1232(6)	233(13)
B(2)	0.4322(2)	0.8644(5)	0.4153(5)	248(12)
			$U(\text{iso})$	
H(11)	0.2893(74)	0.4104(63)	0.0732(72)	444(150)
H(21)	0.5005(37)	1.0010(74)	0.3796(113)	365(178)
H(22)	0.4248(34)	0.8497(68)	0.5396(79)	269(150)
4b				
Cs(1)	0.31130(3)	0.15565(2)	0.25000	281(1)
Br(1)	0	0	-0.0040(1)	283(2)
Se(1)	0.22578(3)	0.45156(5)	0.15061(7)	204(1)
Se(2)	0.33333	0.66667	0.47148(9)	190(2)
B(1)	0.2294(4)	0.4588(7)	0.3836(6)	248(19)
B(2)	0.4365(3)	0.8730(6)	0.0781(7)	258(17)
			$U(\text{iso})$	
H(11)	0.2938(50)	0.4176(47)	0.4256(50)	300
H(21)	0.4940(35)	0.9880(69)	0.1206(75)	300
H(22)	0.4004(99)	0.8009(199)	-0.0191(197)	300

Tab. 3. Interatomare Abstände [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **3b** und **4b**; Standardabweichungen in Klammern

3b	4b		
Cs(1)-Br(1)	362.2(1)	Cs(1)-Br(1)	365.28(8)
Cs(1)-Br(1c)	359.6(1)	Cs(1)-Br(1c)	361.01(8)
S(1)-B(1)	193.1(5)	Se(1)-B(1)	206.4(6)
S(1)-B(2a)	192.6(5)	Se(1)-B(2a)	205.3(6)
S(2)-B(1)	192.1(6)	Se(2)-B(1)	207.4(7)
B(1)-H(11)	112.1(85)	B(1)-H(11)	105.2(61)
B(2)-H(21)	127.8(70)	B(2)-H(21)	112.8(64)
B(2)-H(22)	109.1(69)	B(2)-H(22)	108.9(187)
B(1)-S(1)-B(2b)	107.5(3)	B(1)-Se(1)-B(2b)	107.2(2)
B(1)-S(2)-B(1a)	107.2(2)	B(1)-Se(2)-B(1a)	106.8(2)
S(1)-B(1)-S(2)	113.8(3)	Se(1)-B(1)-Se(2)	113.9(3)
S(1a)-B(2)-S(1b)	113.1(2)	Se(1)-B(1)-H(11)	110.0(26)
S(1)-B(1)-H(11)	111.8(34)	Se(2)-B(1)-H(11)	101.7(26)
S(2)-B(1)-H(11)	107.7(27)	Se(1a)-B(2)-Se(1b)	114.1(3)
H(11)-B(1)-H(11a)	103.6(71)	H(11)-B(1)-H(11a)	119.2(52)
H(21)-B(2)-H(22)	111.1(54)	H(21)-B(2)-H(22)	147.2(92)
H(21)-B(2)-S(1a)	111.0(20)	H(21)-B(2)-Se(1a)	108.4(16)
H(22)-B(2)-S(1a)	105.2(17)	H(22)-B(2)-Se(1a)	88.5(46)

die B-S-Bindungslängen in den bisher untersuchten Verbindungen bemerkenswert konstant^{2,3,12,13}, was auf die Abwesenheit von π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Ein entsprechender Vergleich der B-Se-Bindungslänge (206.4 pm) für tetraedrisch koordiniertes Bor ist wegen fehlenden Vergleichsmaterials nicht möglich.

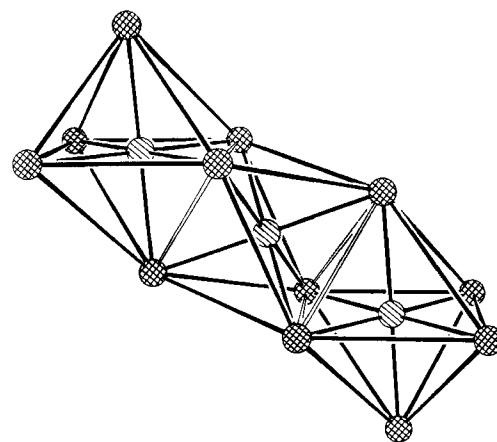


Abb. 3. Flächenverknüpfte Cs_6Br -Oktaeder in **3b** und **4b**

Diese Arbeit wurde finanziell von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch Chemikalienspenden von der *Bayer AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. — ^{11}B -NMR: Bruker WP 80, Standard BF_3 - OEt_2 ; positive δ -Werte kennzeichnen eine chemische Verschiebung nach niedriger Feldstärke relativ zum Standard.

$\text{Na}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{S}-(\text{B}_2\text{H}_5)] \cdot \text{S} \cdot \text{Cs} \cdot \text{Br}$ (**5**): In 22 ml (22 mmol) 1 M $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ werden 378 mg (10 mmol) NaBH_4 suspendiert. Unter Rühren wird bei Eiskühlung langsam H_2S eingeleitet. Der Reaktionsablauf wird mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach beendeter Reaktion zeigt das Spektrum evtl. noch wenig BH_4^- (quint), in der Hauptsache aber die Signalgruppen von **5** (td:q = 2:1). **5** ist nur in Lösung beständig.

$\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4] \cdot \text{CsBr}$ (**3b**): In obige Lösung von **5** wird bei Raumtemp. erneut H_2S eingeleitet. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn im ^{11}B -NMR-Spektrum ausschließlich ein Triplet auftritt. Geringe Mengen von Polymeren werden durch Filtrieren über eine G3-Fritte entfernt. Gasvolumetrische Ausbeutebestimmungen (H_2 bei der sauren Hydrolyse) liegen bei 85–90%. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml H_2O aufgenommen. Dazu gibt man eine Lösung von 3.18 g (15 mmol) CsBr in 10 ml H_2O , wobei **3b** spontan ausfällt. Der feinkristalline Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mit wenig kaltem H_2O gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in 60°C warmem H_2O gelöst (0.1 M Lösung); aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen farblose, nadelförmige Kristalle aus. Ausb. 2.0 g (60%).

$\text{H}_{12}\text{B}_6\text{BrCs}_3\text{S}_4$ (683.9) Ber. B 9.48 Br 11.68 S 18.76
Gef. B 9.38 Br 11.40 S 18.64

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]$: Analog zur Darstellung von **3b** wird zur Lösung des Na-Salzes **3a** eine Lösung von 1.1 g (10 mmol) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Cl}$ in 10 ml H_2O gegeben. Das auskristallisierende Salz wird mittels einer Fritte abfiltriert und nochmals aus Acetonitril umkristallisiert; beim Trocknen im Ölumpenvak. verwitern die farblosen Kristalle. Ausb. 0.70 g (40%).

$\text{C}_{8}\text{H}_{36}\text{B}_6\text{N}_2\text{S}_4$ (353.1) Ber. C 27.18 H 10.19 N 7.93
Gef. C 26.63 H 10.26 N 7.87

$[\text{H}_3\text{BSeSeBH}_3]^{2-}$ (**9**): Unter N_2 werden zu einer Suspension von 3.78 g (100 mmol) NaBH_4 in 100 ml Triglyme bei 0°C unter Rühren

7.9 g (100 mmol) Selen gegeben. Es setzt sehr bald eine H₂-Entwicklung ein, die nach 10–15 min nachlässt (1.01 l H₂). Danach wird die Eiskühlung entfernt und noch 6 h bei Raumtemp. weitergerührt. Es entsteht eine klare intensiv rote Lösung, die im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Quartett aufweist. Ausb. (gasvolumetrisch) 90%. Die Triglymelösung von **9** ist bei Raumtemp. instabil, kann aber bei 0°C wochenlang aufbewahrt werden. Die Reaktion kann auch in Diglyme durchgeführt werden, nicht jedoch in Monoglyme; hier treten Nebenprodukte auf.

Cs₂[(BH₂)₆Se₄] · CsBr (4b): Zu 0.38 g (10 mmol) NaBH₄, suspendiert in 10 ml Diglyme, werden unter N₂ bei starkem Rühren und Eiskühlung 0.79 g (10 mmol) Selen gegeben. Die anfangs heftige H₂-Entwicklung lässt nach 10 min nach (Bildung von **9**). Nachdem die Reaktionslösung noch 30 min bei Raumtemp. gerührt wurde, wird auf 100–110°C erwärmt. Unter H₂-Entwicklung und Aufhellung der Lösung beginnt sich ein farbloser Feststoff auszuscheiden. Nach 7 h ist eine milchige Suspension entstanden. Bei Raumtemp. werden anschließend 10 ml 2 M THF · BH₃ (20 mmol) zugesetzt. Ein Teil des Feststoffes wird dadurch in **4a** umgewandelt. Danach wird noch insgesamt 12 h bei 50°C nachgerührt. Nach dem Abfiltrieren mittels einer Fritte werden zur Zerstörung von Nebenprodukten 10 ml Methanol zugegeben (Vorsicht: H₂Se-Entwicklung). Die Lösung wird im Rotationsverdampfer weitgehend eingeebelt, danach mit 5 ml H₂O und mit einer Lösung von 3.1 g (15 mmol) CsBr versetzt. Es bildet sich unmittelbar ein feinkristalliner Niederschlag von **4b**; nach Abkühlen auf 0°C wird dieser nach 4 h über eine G3-Fritte abgetrennt und noch zweimal mit ca. 5 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus wenig 50°C warmem H₂O umkristallisiert. Beim Abkühlen bilden sich farblose nadelförmige Kristalle. Ausb. 1.9 g (44%).

H₁₂B₆BrCs₃Se₄ (871.3) Ber. B 7.44 Br 9.17
Gef. B 7.40 Br 9.10

H. Binder, H. Loos, K. Dermentzis, H. Borrmann, A. Simon

- ¹⁾ Herrn Professor *Ekkehard Fluck* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ H. Binder, W. Diamantikos, K. Dermentzis, H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1548.
- ³⁾ K. Wolfer, H.-D. Hausen, H. Binder, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 235.
- ⁴⁾ H. Binder, A. Ziegler, R. Ahlrichs, H. Schiffer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1545.
- ⁵⁾ K. Wolfer, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1985. δ(¹¹B): H₃BSH⁻ (–28.1), ¹J(¹¹B¹H) = 96 Hz^{^{8,9)}; H₂B(SH)₂⁻ (–17.8), ¹J(¹¹B¹H) = 114 Hz^{⁹⁾; HB(SH)₃⁻ (–9.8), ¹J(¹¹B¹H) = 130 Hz; B(SH)₄⁻ (–0.6), ²J(¹¹B¹H) = 4 Hz.}}
- ⁶⁾ [H₃B – μ₂-Se(B₂H₅)₂]⁻: δ(¹¹B): –24.2 (q), ¹J(¹¹B¹H) = 96 Hz; –24.3 (td), ¹J(¹¹B¹H)_b = 132, ¹J(¹¹B¹H)_b = 40 Hz. [H₃B – μ₂-Te(B₂H₅)₂]⁻: δ(¹¹B) = –30.7 (q), ¹J(¹¹B¹H) = 128 Hz; –24.3 (td), ¹J(¹¹B¹H)_b = 136, ¹J(¹¹B¹H)_b = 36 Hz. Die Darstellung der beidcn Verbindungen erfolgt bei Reaktion der Elemente mit THF · BH₃/BH₄⁻; wir werden darüber an anderer Stelle berichten.
- ⁷⁾ O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **92** (1980) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 571.
- ⁸⁾ B. F. Spielvogel, E. F. Rothgery, *Chem. Commun.* **1966**, 765.
- ⁹⁾ P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **8** (1966) 1965.
- ¹⁰⁾ D. Rogers, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 734.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **33** (1977) 914. – ^{11b)} L. F. Dahl, T. Chiang, P. W. Seabaugh, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1236. – ^{11c)} V. J. Minkewicz, D. E. Cox, G. Shirane, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1001.
- ¹²⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, S. 6ff., Springer-Verlag, Berlin 1975, sowie dort zitierte Literatur.
- ¹³⁾ B. Krebs, *Angew. Chem.* **95** (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 113.

[229/90]