

# $[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]^{2-}$ , $[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]^{2-}$ : neue Chalcogenoborwasserstoff-Anionen mit Adamantanstruktur<sup>1)</sup>

Herbert Binder<sup>a,\*</sup>, Helge Loos<sup>a</sup>, Konstantinos Dermentzis<sup>a</sup>, Horst Borrmann<sup>b</sup> und Arndt Simon<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart<sup>a</sup>,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 30. Juni 1990

**Key Words:** Chalcogenoboron hydride structure / Adamantane

## $[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]^{2-}$ , $[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]^{2-}$ : New Chalcogenoboron Hydride Anions with Adamantane Structure

The reaction of  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3/\text{NaBH}_4$  (2:1) with  $\text{H}_2\text{S}$  produces  $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  (**5**) with hydrogen evolution. **5** reacts with an excess of  $\text{H}_2\text{S}$  to give  $\text{Na}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]$  (**3a**), which is also formed in the reaction of  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  with  $\text{NaSH}$  or anhydrous  $\text{Na}_2\text{S}$ . These reactions proceed via **5** and the intermediates **7** or **8** by loss of  $\text{BH}_4^-$  and cyclization. The analogous compound  $\text{Na}_2[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]$  (**4a**) is obtained by the reaction of elemental selenium with  $\text{NaBH}_4$  (1:1) in triglyme. The primary product is  $\text{Na}_2[\text{H}_3\text{B}-\text{Se}-\text{Se}-\text{BH}_3]$  (**9**). Treatment of **9** at 100–110°C

yields **4a** and polymers. **3a** and **4a** react with  $\text{CsBr}$  to form the crystalline compounds  $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4] \cdot \text{CsBr}$  (**3b**) and  $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4] \cdot \text{CsBr}$  (**4b**), characterized by X-ray structure determinations. The anions of **3b** and **4b** consist of an adamantane skeleton. The  $\text{Br}^-$  ion is octahedrally coordinated by  $\text{Cs}^+$  ions. The  $\text{Cs}_6\text{Br}$  octahedra share faces to form columns along the hexagonal *c* axis. The crystal structures of the isotopic compounds **3b** and **4b** are closely related to the structure of  $\text{CsNiCl}_3$ .

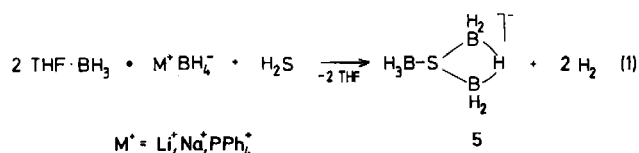
Die Reaktion zwischen  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  bzw.  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  und  $\text{CS}_2$  führt zu den Verbindungen **1** bzw. **2**<sup>2,3)</sup>. Die gleiche Konstitution weisen auch die neu synthetisierten Dianionen **3** und **4** auf.

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

variierten 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 <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.

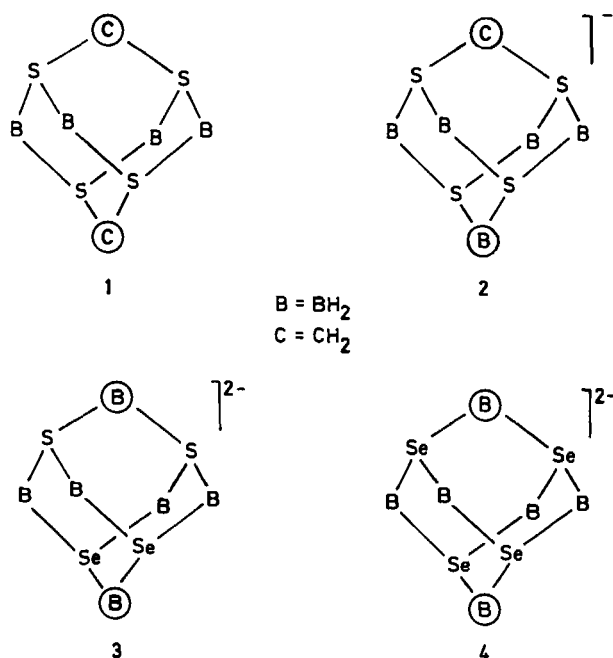
## Reaktionen von $\text{H}_2\text{S}$ mit $\text{THF} \cdot \text{BH}_3/\text{BH}_4^-$ . Darstellung von **5** und **3**

$\text{B}_2\text{H}_6$  reagiert mit  $\text{H}_2\text{S}$  in inerten Solventien je nach Reaktionsbedingungen unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu  $(\text{H}_2\text{BSH})_2$ , 1,2- $(\text{HS})_2\text{B}_2\text{H}_4$ ,  $\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\mu_2\text{-HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$  und  $\text{HB}(\text{SH})_2$ <sup>4)</sup>. Die analoge Reaktion zwischen  $\text{BH}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$  führt dagegen zu den substituierten Anionen  $\text{BH}_{4-n}(\text{SH})_n^-$  ( $n = 1–4$ )<sup>5)</sup>. Erwartungsgemäß sollten daher bei der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NaB}_2\text{H}_7$ , das mit  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  und  $\text{NaBH}_4$  im Gleichgewicht steht, substituierte Spezies von  $\text{B}_2\text{H}_7^-$  entstehen. Leitet man in eine Suspension von  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3/\text{BH}_4^-$  (2:1) einen langsamen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom, so entsteht unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung **5**, Gl. (1).



Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 1) zeigt ein Triplett 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 dargestellt<sup>6)</sup>.

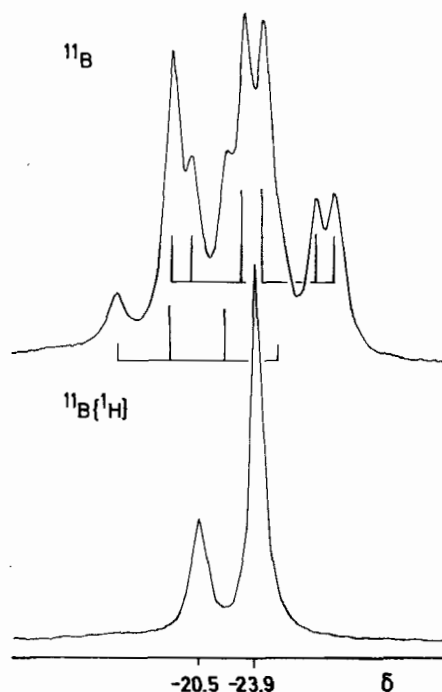
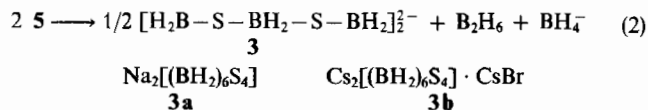
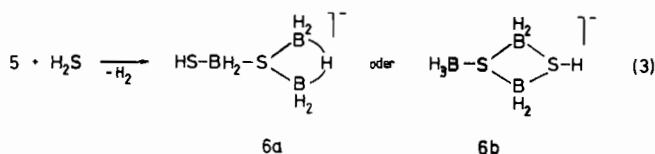


Abb. 1. 28.88-MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5))_2]^{2-}$  (**5**)

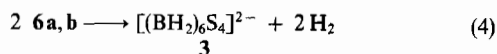
**5** konnte bisher nicht in kristallinem Zustand erhalten werden. Das  $\text{PPh}_4^+$ -Salz zersetzt sich beim Trocknen, wobei unter  $\text{B}_2\text{H}_6$ - und  $\text{BH}_4^-$ -Abspaltung **3** entsteht, Gl. (2).



Zur Darstellung von **3** ist es jedoch zweckmäßiger, **5** mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  umzusetzen, Gl. (3).



$^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch lassen sich die postulierten Zwischenprodukte **6a** und **6b** nicht nachweisen. Unter spontaner  $\text{H}_2$ -Abspaltung tritt quantitative Umwandlung zu **3** ein, Gl. (4).



Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ausschließlich ein Triplett bei  $\delta = -16.4$ ,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 108$  Hz. Diese Daten belegen eindeutig das Strukturelement  $\text{BH}_2$ . Eine Rönt-

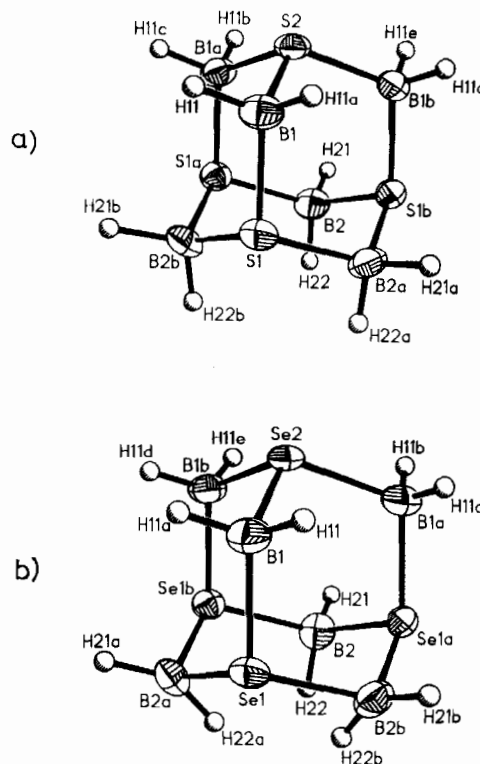
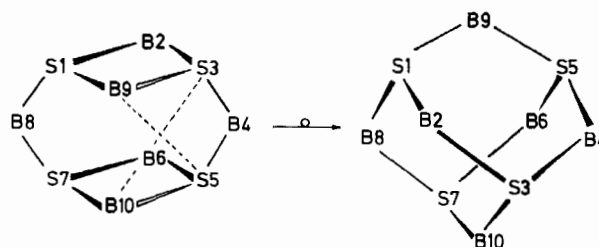


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur der Anionen in a)  $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4] \cdot \text{CsBr}$  (**3b**); b)  $\text{Cs}_2[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4] \cdot \text{CsBr}$  (**4b**). Die H-, B-, S- und Se-Atome sind mit 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

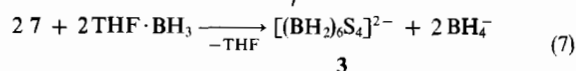
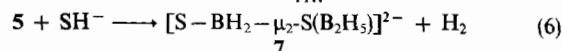
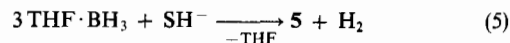
genstrukturanalyse von **3b** ergab eine Adamantanstruktur, Abb. 2a.

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).

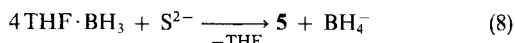
Schema 2



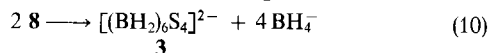
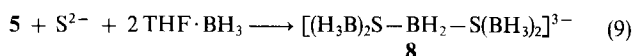
Diese Strukturalternative zum Adamantangerüst konnte in der Phosphor-Stickstoff-Chemie an  $\text{P}_4[\text{NCH}(\text{CH}_3)_2]_6$  realisiert werden<sup>7)</sup>. Eine weitere Variante, um **3** darzustellen, bietet die Reaktion zwischen wasserfreiem  $\text{NaSH}$  und  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$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



Die Reaktion verläuft sehr heftig, so daß NaSH langsam zugegeben werden muß. Das postulierte Zwischenprodukt **7** kann  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nicht von **3** und **5** unterschieden werden. Nach beendeter Reaktion findet man in der Reaktionslösung nur die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **3** und  $\text{BH}_4^-$ . Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nimmt schließlich die Reaktion zwischen wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$ . Unter Addition von  $\text{BH}_3$  und anschließender  $\text{BH}_4^-$ -Abspaltung wird **5** gebildet, Gl. (8).



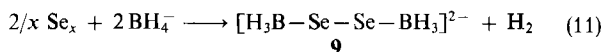
**5** kann  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf reagiert **5** mit  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  wahrscheinlich unter Kettenverlängerung zu **8**, das unter  $\text{BH}_4^-$ -Abspaltung zu **3** cyclisiert, Gl. (9, 10).



Die Reaktion von  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  mit  $\text{S}^{2-}$  verläuft wesentlich langsamer als die von  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  mit  $\text{SH}^-$ . 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1,2-Dichlorethan und selbst in Ethanol oder Wasser ohne Zersetzung löslich. Mit CsBr erhält man aus wäßriger Lösung **3b**.

#### Reaktion von $\text{BH}_4^-$ mit Se. Darstellung von **9** und **4**

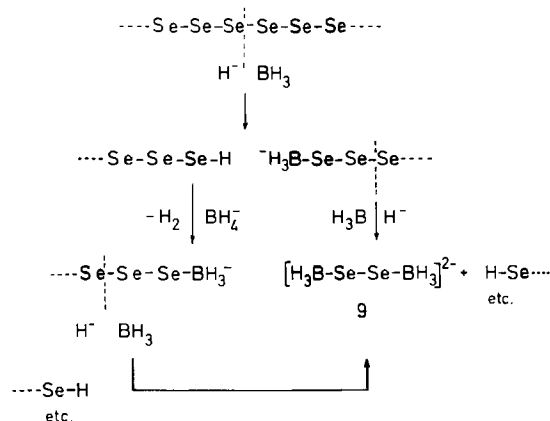
Bei der Reaktion zwischen elementarem Selen und  $\text{MBH}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$ ) in Diglyme oder Triglyme entstehen unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung in exothermer Reaktion tiefrote Lösungen, die in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{Se}/\text{BH}_4^-$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mehrere Reaktionsprodukte erkennen lassen. Bei der Umsetzung von Se mit  $\text{BH}_4^-$  im Verhältnis 1:1 in Triglyme entsteht nach ca. zwei Stunden eine nahezu klare, intensiv rote Lösung, die im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -29.6$  ein Quartett aufweist,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100 \text{ Hz}$ ; dieses deutet an, daß eine  $-\text{SeBH}_3$ -Gruppierung vorliegt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten sowie die freigesetzte  $\text{H}_2$ -Menge lassen auf einen Reaktionsverlauf nach Gl. (11) schließen.



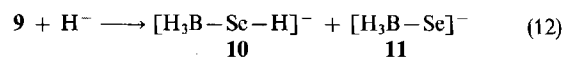
**9** wird bei Raumtemperatur von überschüssigem  $\text{BH}_4^-$  nicht angegriffen. Das nucleophile Agens, das zum Abbau der Se-Ketten führt, ist wahrscheinlich das  $\text{H}^-$ -Ion, das im  $\text{BH}_4^-$ -Ion bereits als hydridisches H-Atom vorliegt. Ein derartiger Mechanismus führt zu einer heterolytischen Spaltung der Se-Se-Bindung, wobei primär eine Se-H-Gruppe und ein Polyselenid-Ion gebildet werden. Intermediär auftretendes  $\text{BH}_3$  wird spontan an das negative Ende des Polyselenid-Ions angelagert. Die Se-H-Gruppe reagiert mit  $\text{BH}_4^-$  unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung ebenfalls zu einer  $-\text{Se}-\text{BH}_3$ -Gruppe. Der stufenweise Abbau des zunächst entstehenden Polyseleno- $\text{BH}_3^-$ -Ions erfolgt aus Ladungsgründen jeweils nur bis zu

dem zur  $\text{BH}_3$ -Gruppe  $\beta$ -ständigen Se-Atom, was die Entstehung von **9** verständlich macht (Schema 3).

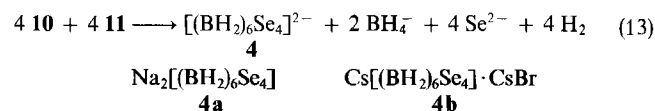
Schema 3



Eine Triglymelösung von **9** bleibt unterhalb  $0^\circ\text{C}$  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  $^{11}\text{B}$ -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  $100-110^\circ\text{C}$  erwärmt, so kommt es unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu einer Niederschlagsbildung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung findet man ein Triplet bei  $\delta = 21.7$  mit  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 112 \text{ Hz}$ ; 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  $\text{H}_2$ - und  $\text{BH}_4^-$ -Abspaltung zu **4** kondensieren, Gl. (13).



Zur Isolierung von **4** wird die Reaktionslösung mit Methanol versetzt; **4**, das auch gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  einige Zeit stabil ist, wird von  $\text{CH}_3\text{OH}$  nicht angegriffen, jedoch werden  $\text{BH}_4^-$  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  $[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]^{2-}$  und  $[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]^{2-}$  (kurz  $\text{A}^{2-}$ ) mit Adamantan-artiger Struktur (Abb. 2) bilden eine hexagonal dichteste „Kugelpackung“, deren sämtliche „Oktaederlücken“ durch  $\text{Br}^-$ -Ionen besetzt sind. Letztere sind jeweils von sechs  $\text{Cs}^+$ -Ionen umgeben. Die Anordnung der  $\text{A}^{2-}$ - und der (kationisch umhüllten)  $\text{Br}^-$ -

Ionen ist damit die gleiche wie im NiAs-Typ. Das besondere Merkmal der NiAs-Struktur, die Kombination einer hexagonalen Stabpackung<sup>11a)</sup> mit einer dichtesten Kugelpackung, ist in der Struktur von **3b** und **4b** auffällig verwirklicht. Die  $\text{BrCs}_6$ -Oktaeder sind über gegenüberliegende Flächen nach  $\text{BrCs}_{6/2}$  zu  $\text{BrCs}_3^{2+}$ -Strängen verknüpft, Abb. 3. Vergleichbare (elektroneutrale)  $\text{ZrI}_{6/2}$ -Stränge liegen isoliert in der (näherungsweise hexagonalen<sup>11b)</sup>) Struktur von  $\text{ZrI}_3$ , geladene Ionenstränge  $(\text{NiCl}_{6/2})^-$  in der Struktur von  $\text{CsNiCl}_3$  vor<sup>11c)</sup>. In der Tat entspricht der Aufbau von **3b** und **4b** der Struktur dieser ternären Verbindung;  $\text{Br}^-$  nimmt die Position von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  die von  $\text{Cl}^-$  und  $[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]^{2-}$  bzw.  $[(\text{BH}_2)_6\text{Se}_4]^{2-}$  die von  $\text{Cs}^+$  ein. Der Ersatz von  $\text{Cs}^+$  durch  $\text{A}^{2-}$  zieht lediglich einen Symmetrieabbau 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**<sup>a)</sup>

	<b>3b</b>	<b>4b</b>
Formel, Molmasse	$\text{Cs}_3\text{B}_6\text{BrH}_{12}\text{S}_4$ , 683.85 amu	$\text{Cs}_3\text{B}_6\text{BrH}_{12}\text{Se}_4$ , 871.4 amu
Gitterkonstanten	$a = b = 1047.3(3)$ $c = 871.6(3)$ pm $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = 1067.8(1)$ $c = 885.4(2)$ pm $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120^\circ$
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Volumen	$828.0(4) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> , $Z = 2$	$874.3(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> , $Z = 2$
$d_x$	2.743 g/cm <sup>3</sup>	3.310 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.41 x 0.14 x 0.13 mm	0.29 x 0.17 x 0.14 mm
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ , $\lambda$	93.65 cm <sup>-1</sup> , 71.069 pm	159.11 cm <sup>-1</sup> , 71.069 pm
Meßgerät	CAD-4 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler	
Meßbereich	$4.0^\circ < 2\theta < 70.0^\circ$ , $\omega$ -Abtastung	$4.0^\circ < 2\theta < 65.0^\circ$ , $\omega$ -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; $R_{\text{merge}} = 0.0183$
Symmetrieunabhängig	1082 gemessen, davon 1069 mit $F > 3 \cdot \sigma(F)$	1195 gemessen, davon 1178 mit $F > 3 \cdot \sigma(F)$
Absorptionskorrektur	$\psi$ -Scan, 10 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$	$\psi$ -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 $x = 0.00008(3)$
$R_{\text{(aniso)}}$	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	$\eta = 1.16(5)$ nach Rogers <sup>10)</sup>	$\eta = 0.83(3)$ nach Rogers <sup>10)</sup>

<sup>a)</sup> 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 [ $\text{pm}^2$ ] für **3b** und **4b**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
<b>3b</b>	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)
<b>4b</b>	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 [ $\text{pm}$ ] und ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **3b** und **4b**; Standardabweichungen in Klammern

<b>3b</b>		<b>4b</b>	
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<sup>2,3,12,13</sup>, was auf die Abwesenheit von  $\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Ein entsprechender Vergleich der B–Se-Bindungslänge (206.4 pm) für tetraedrisch koordiniertes Bor ist wegen fehlenden Vergleichsmaterials nicht möglich.

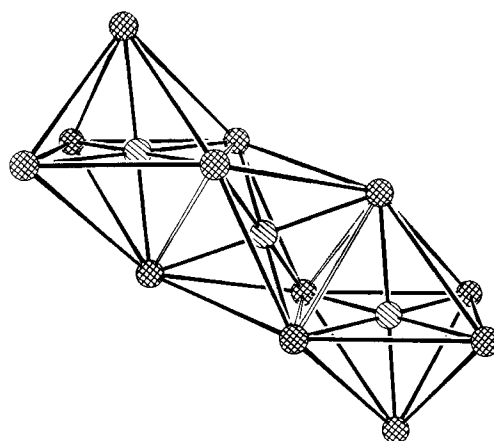


Abb. 3. Flächenverknüpfte  $\text{Cs}_2\text{Br}$ -Oktaeder in **3b** und **4b**

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  $\text{N}_2$ -Schutzgas durchgeführt. –  $^{11}\text{B}$ -NMR: Bruker WP 80, Standard  $\text{BF}_3\text{--OEt}_2$ ; positive  $\delta$ -Werte kennzeichnen eine chemische Verschiebung nach niedriger Feldstärke relativ zum Standard.

$\text{Na}[\text{H}_3\text{B--}\mu_2\text{S--}(\text{B}_2\text{H}_5)]$  (**5**): In 22 ml (22 mmol) 1 M  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  werden 378 mg (10 mmol)  $\text{NaBH}_4$  suspendiert. Unter Rühren wird bei Eiskühlung langsam  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Reaktionsablauf wird mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach beendeter Reaktion zeigt das Spektrum evtl. noch wenig  $\text{BH}_4^-$  (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  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich ein Triplett auftritt. Geringe Mengen von Polymeren werden durch Filtrieren über eine G3-Fritte entfernt. Gasvolumetrische Ausbeutebestimmungen ( $\text{H}_2$  bei der sauren Hydrolyse) liegen bei 85–90%. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen. Dazu gibt man eine Lösung von 3.18 g (15 mmol)  $\text{CsBr}$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei **3b** spontan ausfällt. Der feinkristalline Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in 60°C warmem  $\text{H}_2\text{O}$  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)  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Das auskristallisierende Salz wird mittels einer Fritte abfiltriert und nochmals aus Acetonitril umkristallisiert; beim Trocknen im Ölpumpenvak. 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  $\text{N}_2$  werden zu einer Suspension von 3.78 g (100 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 100 ml Triglyme bei 0°C unter Rühren

7.9 g (100 mmol) Selen gegeben. Es setzt sehr bald eine H<sub>2</sub>-Entwicklung ein, die nach 10–15 min nachläßt (1.01 l H<sub>2</sub>). Danach wird die Eiskühlung entfernt und noch 6 h bei Raumtemp. weitergerührt. Es entsteht eine klare intensiv rote Lösung, die im <sup>11</sup>B-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.

Cs<sub>2</sub>[(BH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Se<sub>4</sub>]·CsBr (**4b**): Zu 0.38 g (10 mmol) NaBH<sub>4</sub>, suspendiert in 10 ml Diglyme, werden unter N<sub>2</sub> bei starkem Rühren und Eiskühlung 0.79 g (10 mmol) Selen gegeben. Die anfangs heftige H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-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·BH<sub>3</sub> (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: H<sub>2</sub>Se-Entwicklung). Die Lösung wird im Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, danach mit 5 ml H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Beim Abkühlen bilden sich farblose nadelförmige Kristalle. Ausb. 1.9 g (44%).

H<sub>12</sub>B<sub>6</sub>BrCs<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (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

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

[229/90]