

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) umgesetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde gekühlt (Trockeneis/Propanon) und mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (0.40 mL) versetzt. Nachdem sich das Gemisch bis auf 0 °C erwärmt hatte, wurde $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}_3\text{H}_8]$ (0.80 g)^[13] zugegeben. Das Gemisch wurde 30 min (0 °C) gerührt und lieferte einen feinen gelben Niederschlag, der durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.98 g (49 %). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2493 (w), 2437 (w), 2385 (w, BH), 2001 (vs), 1913 cm^{-1} (vs, CO); ^1H -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 270 MHz, Bu-Signale nicht angegeben): δ = –11.0 (breites s, 2H, WHB), 0.85 (m, 2H, BH), 1.23 (m, 2H, BH), 2.44 (m, 2H, BH), 2.51 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$), 6.8–7.7 (m, 3H, C_6H_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 252.4 (WCC, $J(\text{WC})$ = 193.3 Hz), 217.7 (WCO), 140–126 (C_6H_3), 20.8 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$); ^{11}B -NMR: δ = 0.00 (2B, WB), –40.0 (1B, äußeres B); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z : 477 (M^-), 449 ($M^- - \text{CO}$), 437 ($M^- - \text{B}_3\text{H}_8$); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{B}_3\text{BrNO}_2\text{W}$: C 45.1, H 7.4, N 2.0%; gef.: C 44.4, H 7.4, N 1.9%.

7: Eine Suspension von **1** (0.200 g, 0.28 mmol) in THF (10 mL) und Benzol (5 mL) wurde bei –78 °C mit nBuLi (0.27 mL, 2.0 M in Cyclohexan) umgesetzt. Das Gemisch wurde 15 min gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde Iodmethan (0.3 mL) zugegeben. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde der weiße Niederschlag durch Dekantieren isoliert und aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 und Petrolether (40/60) umkristallisiert. Ausbeute: 0.031 g (69% bezogen auf „B“). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2470 cm^{-1} (vs, BH); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z : 141 (M^-).

Eingegangen am 26. November 1997 [Z11201]

Stichwörter: Bor • Carbinkomplexe • Mehrfachbindungen • Oligomerisierungen • Wolfram

- [1] E. L. Muetterties, W. H. Noth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- [2] T. J. Coffy, G. Medford, J. Plotkin, G. J. Long, J. C. Huffman, S. G. Shore, *Organometallics* **1989**, 8, 2404; P. D. Grebnik, M. L. H. Green, M. A. Kelland, J. B. Leach, P. Mountford, G. Stringer, N. M. Walker, L. L. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 799.
- [3] M. L. H. Green, P. Mountford, P. D. Grebnik, J. B. Leach, J. M. Pounds, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, C1.
- [4] H. Wade, G. P. Elliott, H. Pritzkow, F. G. A. Stone, A. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 243; D. Barratt, S. G. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *ibid.* **1987**, 325, 185; G. A. Carriedo, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1585.
- [5] S. A. Brew, F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 135.
- [6] A. F. Hill, J. M. Malget, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2003.
- [7] Kristalldaten von **1**: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}][\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{B}_3\text{BrW}]$, $M = 719.9$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 12.958(2)$, $b = 16.665(2)$, $c = 15.924(2)$ Å, $\beta = 101.07(1)^\circ$, $V = 3375.0(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1.42$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 46.3$ cm^{-1} , $F(000) = 1448$. Es wurde ein orangefarbenes Prisma mit den Dimensionen $0.77 \times 0.70 \times 0.70$ mm verwendet. Kristalldaten von **7**: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 796.6$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.504(1)$, $b = 16.262(1)$, $c = 16.581(2)$ Å, $\beta = 99.67(1)^\circ$, $V = 2526.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_c = 1.05$ g cm^{-3} , $\mu(\text{CuK}\alpha) = 22.9$ cm^{-1} , $F(000) = 868$. Es wurde ein klarer Rhombus mit den Dimensionen $0.43 \times 0.33 \times 0.20$ mm verwendet. 5887 (3749) unabhängige Reflexe, gemessen auf Siemens-P4-Diffraktometern mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ - und $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung für **1** bzw. **7** (ω -Scans). Strukturlösung mit Schweratom- und Direkten Methoden für **1** bzw. **7**; alle Positionen der Nichtwasserstoffatome (es lag eine leichte Fehlordnung in einer der Butylketten des Kations von **1** vor) wurden anisotrop auf der höher besetzten Lage mit absorptionskorrigierten Daten mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methode gegen F^2 bis $R_1 = 0.059$ (0.069) verfeinert, $wR_2 = 0.133$ (0.178) für 3734 (2555) beobachtete unabhängige Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 50^\circ$ (120°)] und 325 (236) Parameter für **1** bzw. **7**. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101158“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei

folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] F. Klanberg, E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2272.
- [9] M. L. H. Green, N. M. Walker, P. D. Grebnik, J. B. Leach, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, C31.
- [10] S. J. Dossett, A. F. Hill, J. C. Jeffery, F. Marken, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2453.
- [11] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514.
- [12] R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1567.
- [13] A. F. Hill, J. D. Woollins in *Inorganic Experiments* (Hrsg.: J. D. Woollins), VCH, Weinheim, **1994**, S. 225–227.

Iod in einer neuartigen Bindungssituation: Kristallstruktur von $\text{HIS}_2\text{O}_8^{**}$

Martin Jansen* und Ralph Müller

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Ternäre Oxide der Nichtmetalle untereinander sind je nach Ausmaß der Übertragung von Oxidationen vom sauren binären Ausgangsoxid auf das basischere entweder Ionenkristalle aus komplexen Kationen und Anionen oder polymere Netze mit Sauerstoff als Brückenzentrum. Die polymeren Netze kann man meist als gemischte Anhydride von Sauerstoffsäuren der jeweiligen Nichtmetalle ansehen und ihre Konstitution unter Verwendung bekannter Oxoanionen als Strukturinkremente beschreiben. In der Titelverbindung liegt jetzt erstmals mit einer IO_2 -Brücke ein Strukturinkrement vor, für das weder die entsprechende freie Säure noch ein entsprechendes Anion bekannt ist.

Das System $\text{IO}_x/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist sehr komplex und strukturell nur bruchstückweise bekannt.^[1] Die Schwierigkeit, kristalline, reine Phasen zu isolieren, wird im wesentlichen durch deren Polymercharakter und thermische Instabilität bedingt. Unter sehr genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen (besonders der Kristallisationszeiten) können Verbindungen dieses Systems reproduzierbar und in Mengen bis zu einem Gramm erhalten werden.^[2] Die Kristallisationszeit ist weniger wegen einer möglichen kinetischen Kontrolle der Bildungsreaktion sehr wichtig als vielmehr wegen der Änderung der Zusammensetzung der Mutterlauge während des Kristallisierens der Produktphase. Die Titelverbindung kristallisiert aus konzentrierten Lösungen von Iodsäure in Oleum, wobei die Bedingungen den für die Kristallisation von $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ optimierten sehr ähnlich sind (siehe *Experimentelles*).

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. R. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-5660
E-mail: MJansen@snchemie2.chemie.uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Zusammensetzung der Titelverbindung ist auch hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes sowohl durch eine Einkristallstrukturanalyse als auch durch Schwingungsspektren gesichert (Tabelle 1).^[3] Die Konstitution der dreikernigen Einheit $\text{I}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ läßt sich als Kondensationsprodukt je

Tabelle 1. Wellenzahlen [cm^{-1}] der IR- und Raman-aktiven Schwingungen von HIS_2O_8 .

| | | | | | | | |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| IR | 433(w) | 455(w) | 573(s) | 613(w) | 643(w) | 738(w) | 851(m) |
| | 886(m) | 1008(m) | 1069(s) | 1231(s) | 1293(s) | 2479(w) | 2603(w) |
| | 2895(m) | | | | | | |
| Raman | 102(s) | 139(w) | 162(w) | 188(m) | 205(m) | 240(w) | 278(s) |
| | 305(s) | 457(w) | 513(m) | 578(w) | 639(vs) | 744(m) | 813(w) |
| | 870(m) | 899(m) | 928(w) | 1001(w) | 1090(m) | 1149(w) | 1308(w) |

einer Einheit Schwefelsäure und Hydrogensulfat mit der protonierten Form der hypothetischen Iod(III)-Säure H_2IO_2^+ verstehen. Es resultiert ein Zwitterion mit formal positiv geladenem Iodzentrum und einer formal negativen Ladung an der nicht protonierten Sulfatgruppe (Abb. 1). Die S-O-Abstände und -Winkel weisen sehr unterschiedliche Werte auf, die Mittelwerte liegen jedoch in dem für Sulfate und Hydrogensulfate zu erwartenden Bereich. Den Längen der beiden intramolekularen I-O-Abstände zufolge handelt es sich um Einfachbindungen, und die Umgebung des Iod(III)-Zentrums kann als ψ^2 -tetraedrisch aufgefaßt werden.^[4]

Die zweifache Koordination des Iodzentrums wird durch zwei Sauerstoffzentren zweier verschiedener benachbarter Sulfatgruppen zu einer ψ^2 -oktaedrischen, verzerrt quadratisch-planaren Umgebung ergänzt. Die Abstände sind allerdings deutlich größer und liegen mit 233 und 242 pm zwischen Einfachbindungen (202 pm) und van-der-Waals-Kontakten (350 pm). Diese intermolekularen Wechselwirkungen verknüpfen die primären Baueinheiten zu einem Band (Abb. 2). Diese Bänder sind übereinander angeordnet und durch Wasserstoffbrückenbindungen so miteinander verbunden,

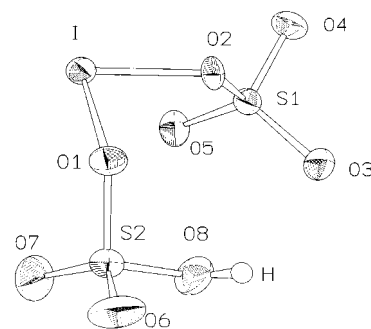


Abb. 1. Struktur der dreikernigen Einheit $\text{I}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] (die Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben): I-O1 198.1(6), I-O2 197.0(6), S1-O2 158.5(6), S1-O3 145.3(7), S1-O4 147.2(7), S1-O5 140.7(7), S2-O1 157.9(6), S2-O6 140.9(9), S2-O7 139.2(8), S2-O8 151.9(8), O8-H 81.0(102).

daß sich isolierte Schichtpakete ergeben. Die Variationen in den Bindungslängen lassen sich zwanglos aus der jeweiligen kristallchemischen Funktion der beteiligten Zentren verstehen. Die kürzesten S-O-Bindungen bestehen zu den terminalen Sauerstoffzentren O5 und O7 sowie zu O6, das als H-Brückenacceptor fungiert, die nächstlängeren zu den Sauerstoffzentren O3 und O4, die längsten schließlich zu O8 (OH-Gruppe) und zu den iodverbrückenden Sauerstoffzentren O1 und O2. Diese graduellen Abstufungen lassen sich durch Berechnen der Valenzsummen quantifizieren.^[5] Auffällig gering sind die Beiträge der beiden eindimensional vernetzenden Sauerstoffzentren der zweiten Koordinationsschale zur Valenzsumme von Iod (O3 0.34, O4 0.43; Tabelle 2).

Das zwei Sulfattetraeder verknüpfende Iodzentrum liegt hier in einer neuartigen Bindungssituation vor, die am ehesten der des IF_2^+ -Ions oder der des monomeren SF_2 ähnelt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (getrocknetes und gereinigtes Argon) durchgeführt. Zur Herstellung von HIS_2O_8 wird 5 mmol Iodsäure

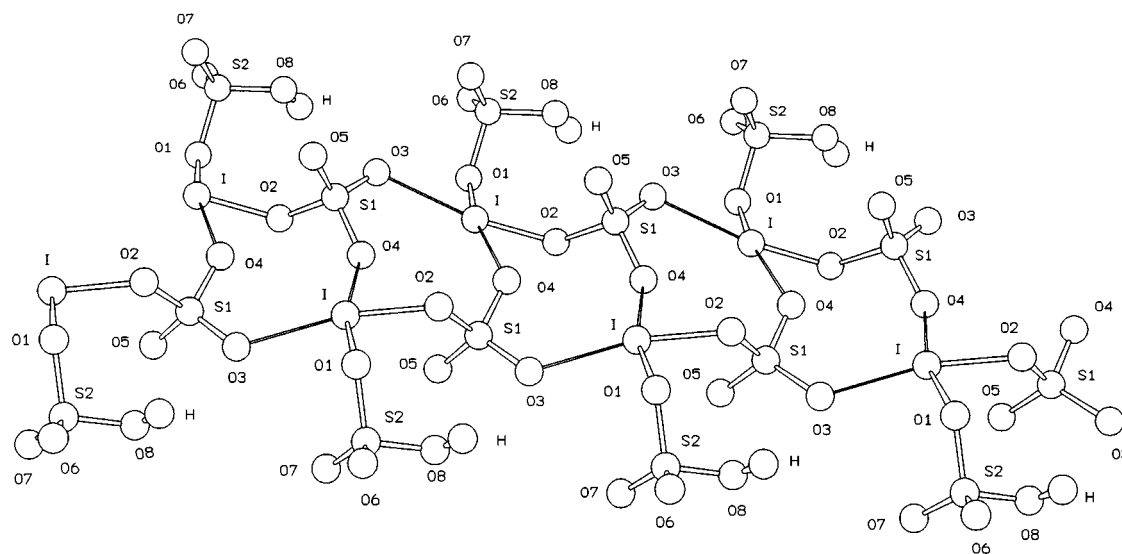


Abb. 2. Blick auf das polymere Band in HIS_2O_8 . Die Bänder sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichtpaketen verknüpft. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: I-O3 242.4(7), I-O4 232.8(6); O1-I-O2 85.5(3), O1-I-O3 79.9(3), O1-I-O4 164.9(3), O2-I-O3 165.0(2), O2-I-O4 79.5(2), O3-I-O4 115.2(2).

Tabelle 2. Berechnung der Valenzsummen für HIS_2O_8 .^[5]

| ν_{ij} | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | O7 | O8 | $\Sigma \nu_{ij}$ |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| I | 1.11 | 1.14 | 0.34 | 0.43 | | | | | 3.02 |
| S1 | | 1.11 | 1.58 | 1.50 | 1.79 | | | | 5.98 |
| S2 | 1.12 | | | | | 1.78 | 1.87 | 1.32 | 6.09 |
| H | | | | | | | | 0.90 | |
| $\Sigma \nu_{ij(\text{O})}$ | 2.23 | 2.25 | 1.92 | 1.93 | 1.79 | 1.78 | 1.87 | 2.22 | |

$$R_j(\text{I}) = 202.0, R_j(\text{S}) = 162.4, R_j(\text{H}) = 76.1.$$

(purum p.a. > 99 %, Fluka) in 100 mmol Oleum (purum p.a., Riedel-de-Haën, ca. 20 % SO_3) in einen Spitzkolben eingebracht. In 0.5 h wird die Reaktionsmischung bis zur Freisetzung von Sauerstoff auf 210 °C erhitzt und weitere 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Kristallisation wird der Ansatz in 2 h ruhig stehend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, dreimal mit frisch über P_4O_{10} destillierter Trifluoressigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 20. November 1997,
veränderte Fassung am 17. Februar 1998 [Z11181]

Stichwörter: Iod • Nichtmetallchemie • Sauerstoff

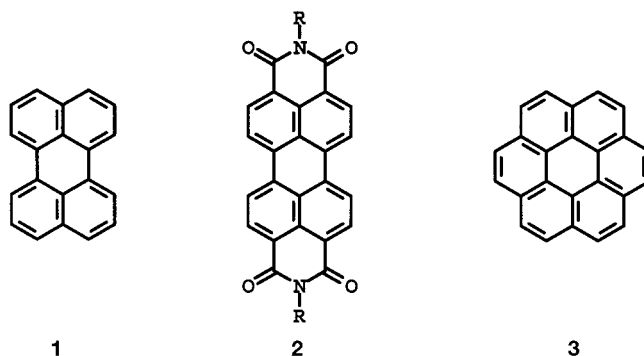
- [1] a) J. Arotzky, H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2582–2591; b) J. Masson, C. Argument, *ibid.* **1935**, 1258; c) F. Fichter, H. Kappler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1915**, 91, 134; d) R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 972–977.
- [2] a) M. Jansen, R. Müller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 255–256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 255–256; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1055–1060; b) A. Rehr, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 327–328, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 329–330; A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 159–165; c) S. Furuseth, K. Selte, H. Hope, A. Kjekshus, B. Klewe, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, 28, 71–76.
- [3] Physikalische und Kristallstrukturdaten von HIS_2O_8 : monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1172.0(2)$, $b = 625.7(2)$, $c = 956.0(2)$ pm, $\beta = 106.50(2)^\circ$, $V = 672.2(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 3.162 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 5.39 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 600$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen $0.8 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $\omega/2\theta$ -Scan, gemessene Reflexe 1152, 1083 symmetrieunabhängige Reflexe, 104 verfeinerte Parameter. Numerische Absorptionskorrektur. Die Strukturlösung gelang durch die Interpretation einer Patterson-Synthese.^[6] Durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich die Lagen der Schwefel-, Sauerstoff- und Wasserstoffzentren bestimmen. Die Lagen aller Zentren (Wasserstofflage isotrop) konnten frei anisotrop zu $R_1 = 0.037$ und $wR^2 = 0.103$ verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407853 angefordert werden.
- [4] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539–560, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 474–494.
- [5] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 192–197.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Analysis, Göttingen **1986**, **1993**.

Flüssigkristalline Coronenderivate mit außergewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften**

Ulrike Rohr, Peter Schlichting, Arno Böhm, Markus Groß, Klaus Meerholz, Christoph Bräuchle und Klaus Müllen*

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

Perylen **1** und Perylentetracarbonsäurediimide **2** gehören zu den intensiv untersuchten Chromophoren der Farbenchemie.^[1] Das dem Perylen **1** ähnelnde Coronen **3** gilt zwar als klassischer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, es wurde jedoch wegen seiner eingeschränkten präparativen Zugänglichkeit bisher nur wenig chemisch modifiziert.^[2] Wir stellen hier mit den Coronentetracarbonsäurediimiden **8** einen neuen Farbstofftyp vor, der eine Kombination von **2** und **3** ist.



Die photostabilen gelben Titelverbindungen **8**

- werden in einem überraschend einfachen Verfahren aus leicht zugänglichen Derivaten von **2** erhalten und eröffnen den Zugang zu weiteren Chromophoren,
- decken bei der Absorption und der Emission interessante Wellenlängenbereiche ab, die zwischen denen von **1** und **2** liegen,
- führen beim Vorhandensein geeigneter Alkylsubstituenten R^1 und R^2 zu diskotischen Mesophasen, wobei die Eigenschaften von Farbstoffen und Flüssigkristallen kombiniert werden,^[3]
- bilden in fester Matrix Aggregat, die sich abhängig vom Temperprozeß in der Wellenlänge ihrer Photolumineszenz unterscheiden. Daher ist **8** eine vielversprechende Verbindung zur Herstellung mehrfarbiger Displays auf der Basis organischer Leuchtdioden.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. U. Rohr, Dipl.-Chem. P. Schlichting
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. A. Böhm
BASF AG, Farbenlaboratorium
Carl-Bosch-Straße, D-67056 Ludwigshafen
Dipl.-Chem. M. Groß, Dr. K. Meerholz, Prof. Dr. C. Bräuchle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-602

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. C. Kayser für das Aufnehmen der Röntgendiffraktogramme.