

Abb. 2. Doppelt-reziproke Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0^{-1}$  gegen die Substratkonzentration  $c^{-1}$ . Dabei sind in zwei Fällen unterschiedliche Konzentrationen des als kompetitiver Inhibitor wirkenden **1a** zugesetzt. Die Schnittpunkte bei  $1/v_0 = 0$  ergeben die eingetragenen  $-1/\alpha K_m$ -Werte, aus denen auch  $K_i$  ermittelbar ist.

$K_i = 0.025$  mM eine deutlich höhere Affinität hat als das Substrat. Leider ist auch das Produkt, die Homoterephthalsäure, ein kompetitiver Hemmer, weshalb der Turnover nicht deutlich größer ist.

Bemerkenswert ist auch die Selektivität der neuen Enzymmodelle. Tabelle 2 zeigt die Kreuzselektivität der mit **1a** und **1b** geprägten Polymere bei pH = 9.0. Werden beide Polymere für die Katalyse der basischen Hydrolyse von **2a** und **2b** eingesetzt, so hydrolysiert jedes Polymer sein „eigenes“ Substrat deutlich besser (1.3–1.5fach), obwohl beides Phenolester sind und somit die unterschiedlichen Hohlräume nur im Hinblick auf eine geringe Strukturänderung im Arenbereich geprägt worden sind.

Tabelle 2. Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse von **2a** und **2b** katalysiert durch **1a**- und **1b**-geprägte Polymere (pH = 9.0).

| Substrat  | Lösung | <b>1a</b> -geprägt | <b>1b</b> -geprägt | Faktor |
|-----------|--------|--------------------|--------------------|--------|
| <b>2a</b> | 1.0    | 17.6               | 11.8               | 1.5    |
| <b>2b</b> | 1.0    | 40.6               | 52.4               | 1.3    |

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der geprägten Polymere: Zu einer Monomerlösung aus 87.6 Gew.-% Ethylendimethacrylat, 4.1% Methylmethacrylat und 8.3% **3a** wurde Matrizenmonomer **1a**, **1b** oder Benzoesäure in einer Menge hinzugesetzt, daß auf **1a** oder **1b** je zwei Moläquivalente, auf die Benzoesäure ein Moläquivalent **3a** kommen. Es wird 1 Gew.-% Azobisisobutyronitril zugesetzt und mit dem gleichen Volumen des als Poren wirkenden Tetrahydrofurans verdünnt. Dann wird in der üblichen Weise bei 60 °C 70 h polymerisiert und aufgearbeitet. Das Polymer wird in einer Soxhlet-Hülse zunächst 24 h mit Methanol gewaschen, anschließend werden die Matrizen durch zweimaliges Äquilibrieren mit 0.1 N wäßriger NaOH/Acetonitril-Lösung (1:1) abgespalten. Die abgespaltene Menge Matrizie wird mit HPLC bestimmt (ca. 90% Abspaltung).

Hydrolysen: Es werden zu 5 mL Puffer/Acetonitril (1:1) [Phosphat-Puffer 7.0 und 7.6 sowie Glycin/NaOH-Puffer 9.0] 500 µL einer 0.01 M Stammlösung von **2a** oder **2b** sowie eine entsprechende Menge interner Standard (Benzophenon oder Propiophenon) zugesetzt. Die Menge des Polymers wird auf die Anzahl freier Hohlräume bezogen. Die Hydrolyse bei 21 °C wird mit HPLC an einer RP8-Säule (Detektion bei 238 nm) verfolgt und auf die Menge der gebildeten Homoterephthalsäure bezogen.

Eingegangen am 1. April 1997 [Z 10293]

**Stichwort:** Enzymmodelle · Hydrolyse · Imprinting · Katalyse · Polymere

- [1] Übersicht: A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 770–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 705–724.  
[2] a) L. Pauling, *Chem. Eng. News* **1946**, *24*, 1375–1377; b) W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, **1969**.

- [3] Übersichten: P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1336–1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1283–1295; R. A. Lerner, S. J. Benkovic, P. G. Schultz, *Science* **1991**, *252*, 659–667.  
[4] G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 341; G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *44*, 4329–4332; G. Wulff, A. Sarhan, DE-A 2242796, **1974** [*Chem. Abstr.* **1975**, *83*, P 60300w].  
[5] Übersichten: G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958–1979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812–1832; K. J. Shea, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 166–173; K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.* **1994**, *19*, 9–14.  
[6] D. K. Robinson, K. Mosbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 969–970; B. Sellergren, K. J. Shea, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1403–1406; K. Ohkubo, Y. Funakoshi, T. Sagawa, *Polymer* **1996**, *37*, 3993–3995, zit. Lit.  
[7] J. V. Beach, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 379–380; J. Matsui, I. A. Nicholls, I. Karube, K. Mosbach, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5414–5417.  
[8] J. D. Stewart, L. J. Liotta, S. J. Benkovic, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 396–404.  
[9] G. Wulff, R. Schönfeld, M. Grün, R. Baumstark, G. Wildburg, L. Häußling (BASF AG), Dtsch. Patent angemeldet, **1996**.  
[10] Die umgekehrte Wechselwirkung mit Acrylsäure als Haftgruppe für Bisamidine wurde bereits beim Prägen verwendet: B. Sellergren, *J. Chromatogr. A.* **1994**, *673*, 133–141.  
[11] G. Wulff, R. Schönfeld, unveröffentlicht.

## Ein (Polyoxo)(polyolato)tantal (v)-Komplex mit einem doppeladamantanartigen [Ta<sub>7</sub>O<sub>12</sub>]<sup>11+</sup>-Kern\*\*

Kaspar Hegetschweiler,\* Thomas Raber, Guido J. Reiß, Walter Frank, Michael Wörle, Antonio Currao, Reinhard Nesper und Thomas Kradolfer

Frühe Übergangselemente wie V, Nb, Ta, Mo und W haben in ihrer höchsten Oxidationsstufe in wäßrigem Medium eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von mehrkernigen, oxoverbrückten Aggregaten.<sup>[1]</sup> Die Polyoxometallat-Ionen [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup>, [M<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup> (M = Nb, Ta), [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>, [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> und [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> sind schon seit vielen Jahren bekannt. Solche mehrkernigen Komplexe werden heute intensiv untersucht, da sie im Ablauf einer fortgesetzten Vernetzung den Übergang vom einkernigen Ion zum festen Metalloxid repräsentieren.<sup>[2]</sup> Es stellt sich insbesondere die Frage, ob in den diskreten Teilchen in Lösung bereits das Bauprinzip des resultierenden Festkörpers erkennbar ist. Mehrkernige Oxo-Komplexe mit einem neuartigen Strukturtyp sind von besonderem Interesse, da sie einen Zugang zu neuen Materialien ermöglichen können. Wir haben vor kurzem gezeigt, daß sich Polyalkohole mit einer tripodalen Struktur dazu eignen, in Lösung mehrkernige Oxo-Komplexe zu stabilisieren,<sup>[3]</sup> indem sie als periphere Schutzliganden den Komplex abschirmen und dadurch eine weitergehende Aggregation verhindern. Diese Strategie wurde nun benutzt, um ausgehend vom einkernigen [Ta(tdc)<sub>2</sub>]<sup>5+</sup> (1, tdc = 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris (dimethylamino)-cis-inosit) einen sie-

[\*] Prof. Dr. K. Hegetschweiler, Dr. T. Raber  
Universität des Saarlandes, Fachrichtung Anorganische Chemie  
Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken  
Telefax: Int. +681/302-2663  
E-mail: hegetsch@rz.uni-sb.de

Dr. G. J. Reiß, Prof. Dr. W. Frank  
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern  
Dr. M. Wörle, Dr. A. Currao, Prof. Dr. R. Nesper, Dr. T. Kradolfer  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz)

[\*\*] Metallkomplexe von Polyalkoholen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich durch Kredite für Unterricht und Forschung gefördert. – 4. Mitteilung: [3]

benkernigen Komplex mit einem neuartigen, rein „anorganischen“  $\text{Ta}_7\text{O}_{12}$ -Kern mit Doppeladamantanstruktur herzustellen.

Das Kation **1** bildet sich in glatter Reaktion bei der Umsetzung von  $\text{TaCl}_5$  mit tdc1 in Methanol und kann als wasserhaltiges Pentachlorid kristallin isoliert werden.<sup>[4]</sup> In wäßrigen Medien ist die einkernige Einheit über mehrere Tage beständig, so daß das Verhalten in Lösung gut untersucht werden kann. Potentiometrische Studien sowie NMR-Messungen ergaben, daß **1** als sechspotonige Säure reagiert.<sup>[5]</sup> Bei pH 6 kann der zweifach deprotonierte Komplex in kristalliner Form isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigt das Vorliegen eines einkernigen Komplexes (Abb. 1). Obwohl tdc1 an das  $\text{Ta}^{\text{V}}$ -

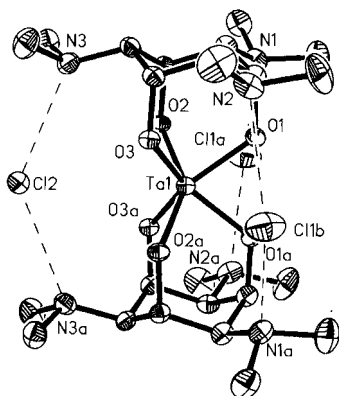
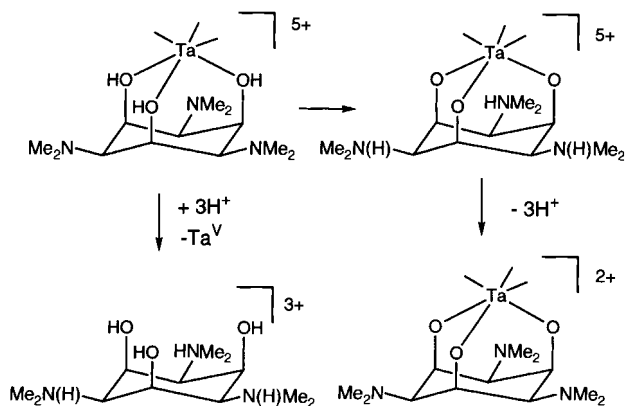


Abb. 1. Struktur von  $[\text{H}_{-2}\text{Ta}(\text{tdci})_2]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$  im Kristall. Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Ta-Atom liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Abstände [pm]: Ta-O(1) 199.2(4), Ta-O(2) 197.1(3), Ta-O(3) 198.3(3).

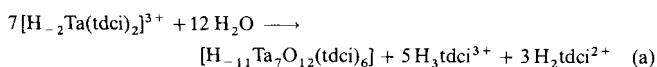
Zentrum ausschließlich unter Deprotonierung der koordinierenden Hydroxygruppen bindet, ist die Gesamtladung des Komplexes dadurch nicht festgelegt, da die Protonen intern von den Aminogruppen übernommen werden können, wobei der Ligand eine zwitterionische Form annimmt (Schema 1).<sup>[7]</sup> Be-



Schema 1.

merkenswert ist die angenähert trigonal-prismatische Koordination des  $\text{Ta}^{\text{V}}$ -Zentrums.<sup>[8]</sup> Sie wird offensichtlich durch Wechselwirkungen mit den drei  $\text{Cl}^-$ -Gegenionen erzwungen.

Im Neutralen findet nun eine langsame Umwandlung zum siebenkernigen Hydrolyseprodukt gemäß Gleichung (a) statt.



Dabei ist der freigesetzte tdc1-Ligand in der Lage, die bei der Deprotonierung der zwölf Wassermoleküle freigesetzten Protonen aufzunehmen. Zudem können (wie auch beim einkernigen Komplex) die koordinierenden tdc1-Liganden durch Deprotonierung der peripheren Dimethylammoniumgruppen weitere Protonen abgeben, so daß je nach Protonierungsgrad eine Gesamtladung von +11 bis -7 vorliegen kann. Die Neutralform  $[\text{H}_{-11}\text{Ta}_7\text{O}_{12}(\text{tdci})_6] \cdot 2$  kristallisiert bei pH 7 nach Zugabe von Ethanol in Form eines Hydrates. Die Molekülstruktur<sup>[9]</sup> ist in Abbildung 2 dargestellt. Das zentrale Ta(1)-Atom ist über sechs Oxidionen mit sechs weiteren Ta-Atomen verbunden, die durch sechs weitere Oxidionen miteinander verbrückt sind. Dabei liegen ausschließlich  $\text{Ta}_3\text{O}_3$ -Sechsringe in Sesselkonformation vor. Dies führt zur  $\text{Ta}_7\text{O}_{12}$ -Doppeladamantanstruktur, bei

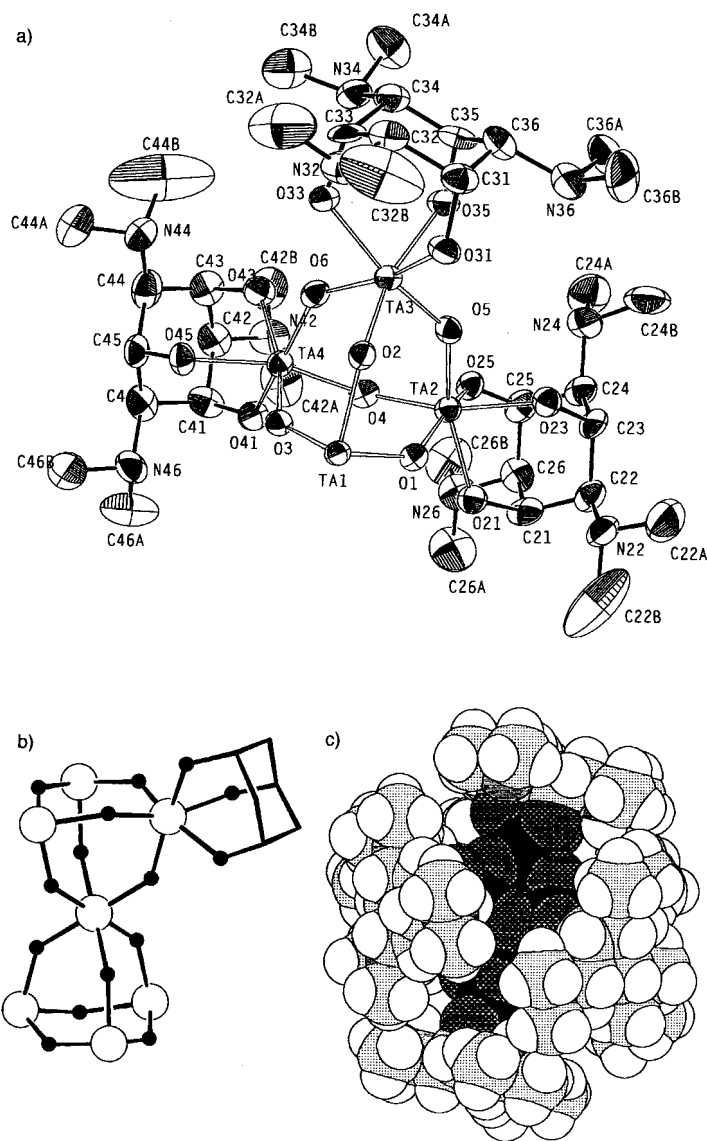


Abb. 2. Struktur von  $[\text{H}_{-11}\text{Ta}_7\text{O}_{12}(\text{tdci})_6] \cdot 2$ . a) ORTEP-Darstellung mit Numerierung. Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die asymmetrische Einheit des Komplexes gezeigt. Durch Inversion an Ta(1) kann der symmetrieäquivalente Teil des Komplexmoleküls erzeugt werden. b) Darstellung des  $\text{Ta}_7\text{O}_{12}$ -Kerns mit Doppeladamantanstruktur (O: kleine dunkle Kugeln, Ta: große helle Kugeln). Die Koordination der peripheren tdc1-Liganden ist für ein Ta-Atom angedeutet, wobei die Dimethylaminogruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden. c) Kalottenmodell; Ta schwarz, O dunkelgrau, N und C hellgrau, H weiß; N-Atome sind größtenteils verdeckt. Ta-O-Abstände [pm]: Ta(1)-O 198.1(9) - 198.3(10), übrige Ta-O<sub>oxo</sub> 190.3(10) - 195.1(10) Ta-O<sub>alkoxo</sub> 203.2(10) - 205.9(10) [8].

der das Ta(1)-Atom die gemeinsame Ecke zweier Ta<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Adamantangerüste bildet. Die peripher angeordneten Ta-Atome sind jeweils an einen tdc-Liganden gebunden, wobei sie wie das zentrale Ta-Atom (allerdings deutlich verzerrt) oktaedrisch O<sub>6</sub>-koordiniert sind.<sup>[8]</sup>

Der Ta<sub>7</sub>O<sub>12</sub>-Kern bildet mit den 18 Sauerstoffatomen der tdc-Liganden eine Ta<sub>7</sub>O<sub>30</sub>-Struktur, die man als Aggregat aus sieben, ausschließlich über gemeinsame Ecken verknüpften TaO<sub>6</sub>-Oktaedern betrachten kann. Bei den bislang bekannten Polyoxometallat-Ionen wie dem oben erwähnten [Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup> sind die Koordinationsoktaeder hauptsächlich über gemeinsame Kanten verknüpft. Dies führt zu wesentlich kompakteren Strukturen mit großen Koordinationszahlen der zentralen Oxidationen (bis zu 6). Der Aufbau von **2** muß demgegenüber als ausgesprochen locker bezeichnet werden, wobei alle zwölf Oxidationen nur die Koordinationszahl 2 aufweisen. Der lockere Aufbau von **2** spiegelt sich auch in den Hohlräumen wider, die durch die adamantanartigen Ta<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Käfige abgegrenzt werden (Abb. 3).<sup>[10]</sup>

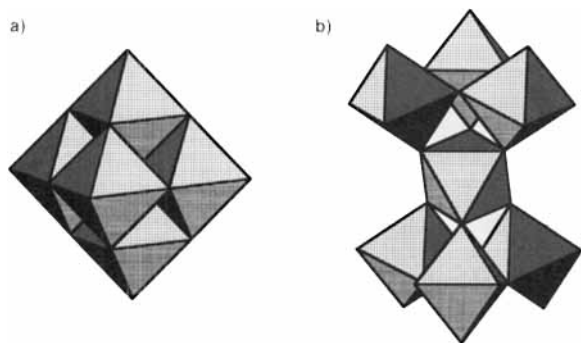


Abb. 3. Polyederdarstellung von a) [Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup> und b) der Ta<sub>7</sub>O<sub>30</sub>-Struktur von [H<sub>11</sub>Ta<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(tdc)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Die Darstellung zeigt die jeweils maximal mögliche Symmetrie (O<sub>h</sub> und D<sub>3d</sub>), wie sie für die Komplexe in Lösung zu erwarten ist.

Die Bildung einer einfachen, vierkernigen M<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Adamantanstruktur ist wohlbekannt<sup>[11]</sup> und konnte bei mehreren Metallzentren (so auch bei Ta<sup>V</sup> als [Ta<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>) nachgewiesen werden.<sup>[12]</sup> Die M<sub>7</sub>O<sub>12</sub>-Doppeladamantanstruktur wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Im Hinblick auf einen kontrollierten Aufbau neuer Strukturen ist es von besonderem Interesse, die Faktoren zu verstehen, die bei der fortgesetzten Vernetzung den Strukturtyp festlegen. Die peripheren Schutzliganden sind offensichtlich von entscheidender Bedeutung, wobei geometrische und elektrostatische Einflüsse eine Rolle spielen. Der starre tdc-Ligand kann nur facial koordinieren. Er beansprucht mit seinen voluminösen Dimethylaminogruppen eine entsprechend große Komplexoberfläche (Abb. 2c) und bedingt dadurch den lockeren Aufbau des Komplexkernes. Zudem ist das Protonenreservoir der 18 Dimethylaminogruppen von Bedeutung, da durch die Einstellung eines geeigneten Protonierungsgrades eine ungünstig hohe Oberflächenladung vermieden werden kann.

Eingegangen am 28. Februar, veränderte Fassung am 21. Mai 1997 [Z 10182]

**Stichworte:** Käfigverbindungen • Mehrkernkomplexe • O-Liganden • Polyoxometallate • Tantal

- [1] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 107.
- [2] A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugnot, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 849.
- [3] A. Cornia, D. Gatteschi, K. Hegtschweiler, L. Hausherr-Primo, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4414.

- [4] Die C,H,N,Cl-Analyse ergibt korrekte Werte für [Ta(tdc)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> · 5.5 H<sub>2</sub>O. FAB<sup>+</sup>-MS: [H<sub>11</sub>Ta<sub>7</sub>(tdc)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (100%), [H<sub>11</sub>Ta<sub>7</sub>(tdc)<sub>6</sub>Cl]<sup>+</sup> (30%).
- [5] pK<sub>a</sub>-Werte (25.0 °C, 0.1 M KCl): 4.5, 5.7, 7.2, 9.3, 10.5, 11.2. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen (D<sub>2</sub>O) hängen im Bereich 3.8 < pD < 12.9 in guter Näherung linear vom pD-Wert ab. Unterhalb pD 3.5 sind die Werte konstant; δ für pD 3.0 und pD 13.0: 5.77 bzw. 5.18 (6 H), 3.79 bzw. 2.11 (6 H), 3.17 bzw. 2.37 (36 H).
- [6] Kristalle von [1 - 2H]Cl<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O verwitern an der Luft. Zur Messung wurde deshalb ein Kristall mit den Abmessungen 0.22 × 0.12 × 0.12 mm in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>15</sub>Ta wurde durch C,H,N-Analyse bestätigt. Raumgruppe C2/c, a = 2319.6(4), b = 1448.8(3), c = 1211.8(2) pm, β = 91.62(1)°, V = 4070(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.583 Mg m<sup>-3</sup>. Datensammlung auf einem Siemens-P4-Vierkreis-Diffraktometer bei 293(2) K, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.073 pm), μ = 2.964 mm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator, numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.072/0.461), 2θ<sub>max</sub> = 50.00°, 4234 gemessene Reflexe, davon 3448 unabhängige zur Verfeinerung von 284 Parametern verwendet, Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (kleinste Fehlerquadrate basierend auf F<sup>2</sup>, vollständige Matrix). Alle Wasserstoffatome konnten über Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. In der Endverfeinerung (SHELXL-93) wurden sie unter Verwendung angemessener geometrischer Restriktionen oder fest in den gefundenen Positionen (H<sub>2</sub>O-Moleküle) einbezogen. R = 0.0382 (F<sub>o</sub> > 2σ(F<sub>o</sub>)), wR<sub>2</sub> = 0.0685 (alle Daten). Max./min. Restelektronendichte +0.78/-0.50 eÅ<sup>-3</sup>[13].
- [7] Die Deprotonierung der Hydroxygruppen wird durch die kurzen Ta-O-Bindungen bestätigt. Zudem konnte in einer Differenz-Fourier-Synthese in der Nähe sämtlicher Stickstoffatome, nicht aber an den Sauerstoffatomen, Elektronendichte lokalisiert werden, die als Wasserstoffatome interpretiert werden können. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse gibt die Kristallstrukturbestimmung, selbst wenn eine Teillagenbesetzung in Erwägung gezogen wird, keine Hinweise auf die Anwesenheit zusätzlicher Chloridionen. Für eine korrekte Ladungsbilanz muß deshalb von einer 2 : 1-Fehlordnung von protonierten und unprotonierten Aminogruppen ausgegangen werden. Diese Annahme wird gestützt durch verfeinerte durchschnittliche Besetzungszahlen der Wasserstoffatompositionen von 2/3 und verhältnismäßig große anisotrope Auslenkungsparameter der Chloridionen als Folge einer Unordnung im Bereich der drei N-Cl-N-Klammern. Die hohen pK<sub>a</sub>-Werte und die NMR-Daten weisen daraufhin, daß die zwitterionische Form auch in Lösung gebildet wird.
- [8] Bei den Ta<sup>V</sup>-Zentren betragen die Brown-Bindungsvalenzsummen der Ta-O-Abstände 5.06 für [1 - 2H]Cl<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O und 5.07–5.23 für 2 · 38.67 H<sub>2</sub>O und liegen somit im erwarteten Bereich; I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
- [9] Kristalle der Zusammensetzung 2 · 38.67 H<sub>2</sub>O verwitern an der Luft. Die Messung erfolgte deshalb mit einem in Mutterlauge befindlichen Kristall mit den Abmessungen 0.4 × 0.4 × 0.25 mm in einer Glaskapillare. Raumgruppe P1, a = 1759.0(6), b = 1885.7(6), c = 1889.6(7) pm, α = 96.95(3), β = 114.32(3), γ = 113.91(3)°, Z = 1 (für Ta<sub>7</sub>C<sub>72</sub>H<sub>228.33</sub>N<sub>18</sub>O<sub>68.67</sub>), V = 4900(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.258 Mg m<sup>-3</sup>. Datensammlung auf einem Flächenzähler STOE IPDS bei 293(2) K, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.073 pm), μ = 3.957 mm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator, 2θ<sub>max</sub> = 52.1°, 34 522 gemessene Reflexe, davon 17 668 unabhängige zur Verfeinerung von 752 Parametern verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode (SHELXS-86), keine Absorptionskorrektur. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit Ausnahme einiger fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle anisotrop verfeinert (SHELXL-93, kleinste Fehlerquadrate basierend auf F<sup>2</sup>, vollständige Matrix). Die Positionen der C-gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. R (F<sub>o</sub> > 2σ(F<sub>o</sub>)) = 6.52%, wR<sub>2</sub> (alle Reflexe) = 22.0%. Max./min. Restelektronendichte +2.18/-1.98 eÅ<sup>-3</sup>[13].
- [10] Der von den sechs Sauerstoff- und vier Tantalatomen umgrenzte Hohlraum des Adamantankäfigs von **2** ist nicht genügend groß, um ein zusätzliches Atom aufnehmen zu können. Der mittlere Abstand zwischen dem Zentrum des Käfigs und den Sauerstoff- sowie den Tantalatomen beträgt 196 bzw. 222 pm. Allerdings kann durch eine leichte Auslenkung der Sauerstofflagen der Hohlraum so erweitert werden, daß z. B. ein zusätzliches Oxidion Platz finden würde. Eine entsprechende Struktur mit einem [In<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]-Adamantangerüst und einem zusätzlichen Oxidion im Zentrum ist beschrieben worden: S. S. Al-Juaid, N. H. Butrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 908.
- [11] Eine ausführliche Übersicht findet man bei J. J. Vittal, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1585. Siehe auch: S. Drücke, K. Wiegand, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Bominaar, A. Sawaryn, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4477; G. Bonavia, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *ibid.* **1996**, *35*, 5603.
- [12] J. Sala-Pala, J.-E. Guerschais, A. J. Edwards, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 870.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100192 und 100188“ (1 bzw. 2) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1E2, (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).