

Da im Mittel jede Carboxygruppe ein Wassermolekül im Gerüst ersetzt (auch der Ersatz zweier Wassermoleküle durch eine Carboxygruppe ist möglich), errechnet sich die Zusammensetzung des Hydrats zu $n\text{Bu}_4\text{NPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, was Nakayamas Ergebnissen recht nahe kommt.^[7] Da $n\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (isostrukturell zu $n\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)^[13] und $n\text{Bu}_4\text{NPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ dieselbe Struktur haben, kann der Kanal durch Kombinationen von $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ionen und Polyacrylsäuremolekülen gefüllt werden. In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen kann das Hydrat durch die Formel $n\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ bei vollständig mit $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ gefülltem Kanal oder als $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PA})_{1,2} \cdot 41.6\text{H}_2\text{O}$ ^[14] bei vollständig mit Polymermolekülen gefülltem Kanal beschrieben werden.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Struktur ist die Variabilität der Kanalbildung der entlang der *c*-Achse angeordneten Käfige durch Weglassen von je zwei Wassermolekülen bei vier zusammenhängenden T-Hohlräumen. Außerdem zeigt die Struktur eine außergewöhnliche Flexibilität hinsichtlich der Carboxylatgruppen, die entweder hydrophob oder durch Ersatz eines oder mehrerer Wassermoleküle in die Käfigstruktur eingebaut werden können. Ob das Polymer bedeutend zur Gitterstabilität beiträgt, ist fraglich. Es hat eher den Anschein, als würde das Polymer toleriert und dafür ein geringer Verlust an Gerüststabilität in Kauf genommen. Der Kanal ist auch ein Modell für die Hydratisierung der hydrophoben Anteile der Polymerkette, obwohl es wahrscheinlich ist, daß in Lösung alle Carboxylatgruppen mit Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung stehen. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen auch, daß die Bildung eines Hydrats im vernetzten Polymer unter Einbau der anionischen Polymerkette im Hydratgitter zwischen die Vernetzungen keine besonderen Probleme mit sich bringen sollte,^[9] wenn das Polymerharz in ausreichendem Maße gequollen ist.

Experimentelles

$n\text{Bu}_4\text{NPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ **1** wurde aus einer wäßrigen Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ und Polyacrylsäure ($M_w \approx 1000$) bei $+10^\circ\text{C}$ kristallisiert. Die Kristalle waren farblos mit deutlich erkennbaren Flächen und hatten einen Schmelzpunkt von $+14.3^\circ\text{C}$. Ein Kristall mit der Gestalt eines tetragonalen Prismas wurde für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt.^[15]

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12834]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1983–1984

Stichwörter: Clathrate • Hydrate • Polymere • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] J. L. Finney in *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol. 6 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1979**, S. 47.
- [2] *Water in Polymers, ACS Symp. Ser.*, Vol. 127 (Hrsg.: R. S. Rowland), ACS, Washington D. C., **1980**.
- [3] B. C. Kim, B. G. Min, T. W. Son, J. C. Lee, *Polym. Int.* **1995**, *37*, 191; S. Ganapathy, S. S. Ray, P. R. Rajamohan, R. A. Mashelkar, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6783.
- [4] J. A. Rupley, G. Careri, *Advances in Protein Chemistry*, Vol. 41 (Hrsg.: C. Anfinson, J. T. Edsall, F. M. Richards, D. S. Eisenberg), Academic Press, New York, **1991**, S. 38.
- [5] Y.-K. Cheng, P. J. Rossky, *Nature* **1998**, *392*, 696.
- [6] G. A. Jeffrey in *Inclusion Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, D. D. McNicol, J. E. D. Davies), Academic Press, New York, **1984**, S. 757.

- [7] H. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2319.
- [8] PA steht für eine Monomereinheit der Polyacrylsäure.
- [9] V. L. Bogatyrov, Y. A. Dyadin, A. V. Pirozhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1986**, *9*, 2152; V. L. Bogatyrov, A. V. Pirozhkov, *J. Struct. Chem.* **1995**, *36*, 517.
- [10] Die x^3 -Nomenklatur bezieht sich auf einen Käfig aus y polygonalen Flächen mit x Seiten; **1** hat dodekaedrische ($D = 5^{12}$), tetrakaidekaedrische ($T = 5^{12}6^2$) und pentakaidekaedrische ($P = 5^{12}6^3$) Käfige.
- [11] K. A. Udashin, J. A. Ripmeester, *Nature* **1999**, *397*, 420.
- [12] K. A. Udashin, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11481.
- [13] R. K. McMullan, M. Bonamico, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3295.
- [14] $n\text{Bu}_4\text{NPA}_{1,2} \cdot 41.6\text{H}_2\text{O}$ ist die hypothetische Zusammensetzung des Hydrats, wenn der Kanal vollständig mit Polymermolekülen gefüllt ist. Dazu müssen 20% der Carboxylatgruppen des Polymers in der Säureform vorliegen.
- [15] Kristallstrukturanalyse von $n\text{Bu}_4\text{NPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Kristallabmessungen: $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P4_3/m$, $a = 23.420(3)$ (3) \AA , $V = 6769.5(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.015 \text{ mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.099 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123 \text{ K}$, Scanmodus ($3.7 < 2\theta < 46.5$), gemessene/unabhängige Reflexe: 25576/4856, 989 Parameter, Strukturlösung mit dem SHELXTL-Programmpaket, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 , GOF (F^2) 1.032; Abschließende R -Werte ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0593$, $wR_2 = 0.1392$; R -Werte aller Daten $R_1 = 0.0840$, $wR_2 = 0.1606$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112256“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

2,2'-*commo*-Bis[2-ruthena-*nido*-1-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenahexaboran(12)]: ein ungewöhnliches, Ruthenocen-artiges Ruthenaboran mit linearem Triruthenium-fragment**

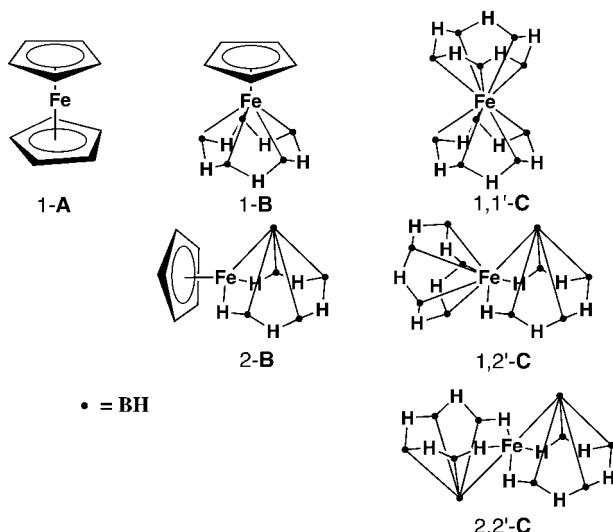
Xinjian Lei, Maoyu Shang und Thomas P. Fehlner*

Die enge Beziehung zwischen der Metallaboranchemie und der metallorganischen Chemie wird anhand der Existenz von Paaren isoelektronischer Verbindungen deutlich, etwa $[(\text{CO})_4\text{FeB}_2\text{H}_5]^{[1,2]}$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ sowie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_8]^{[3]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]^{[4-8]}$. Einer der faszinierenden Aspekte dieser anorganischen Analoga metallorganischer Verbindungen ist die größere Strukturvielfalt. So sind sowohl $[1\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_8]$ als auch $[2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_8]$ bekannt.^[3, 9] In Kenntnis dieser Beziehungen sollte es möglich sein, ausgehend von einem bekannten Metallocen,

[*] Prof. T. P. Fehlner, Dr. X. Lei, Dr. M. Shang
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Fax: (+1) 219-631-6652
E-mail: fehlner.1@nd.edu

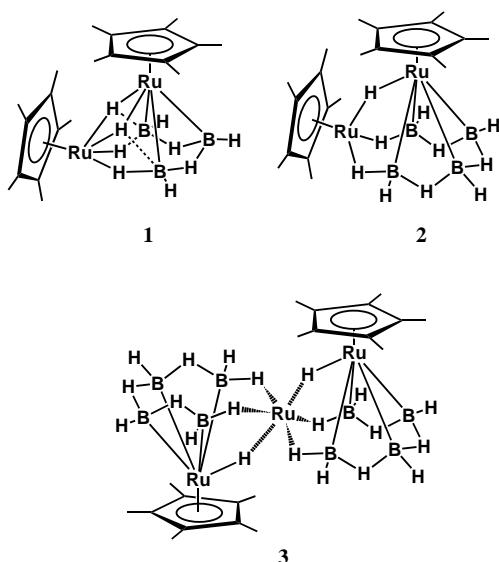
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

z.B. Ferrocen, einige Ferraborananaloga herstellen (Schema 1). Dies ist nicht nur theoretisch möglich, wie an chemischen, spektroskopischen und rechnerischen Untersuchungen der Verbindungen **1-B**, **2-B** und **2,2'-C** deutlich wird.^[10-13] Die Verbindung **2,2'-C** ähnelt formal $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$, das das einzige Metallderivat dieses Typs ist, das strukturanalytisch charakterisiert wurde.^[14]



Schema 1. Beziehungen zwischen Ferrocen und Ferraborananaloga.

Nicht zuletzt, weil Metallaborane, z.B. $[1,2-\{Fe(CO)_3\}_2-B_3H_7]$,^[15] häufig bei komplexen Reaktionen in Spuren auftraten, versuchte man, sie auch gezielt herzustellen. So wurde ein Verfahren zur Herstellung von Dimetallpentaboranen in ausgezeichneten Ausbeuten entwickelt.^[16] Wir^[17] und andere^[18] haben vor kurzem die Synthese von *nido*- $[1,2-\{Cp^*Ru\}_2-B_3H_9]$ **1** ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) beschrieben, das wir durch Umsetzung von Monoboranen mit $\{[Cp^*RuCl_2]\}_2$ erhielten. Ebenso



stellten wir fest, daß **1** glatt ein Monoboranfragment addiert, wobei *nido*- $[1,2-\{Cp^*Ru\}_2(\mu-H)B_4H_9]$ **2** entsteht, das als Metallanalogen von **1-B** oder **2-B** angesehen werden kann

(Schema 1), je nachdem, welches Cp^*RuH -Fragment zum isolobalen BH-Fragment umgesetzt wird.^[17] Die Charakterisierung von weiteren unerwarteten Nebenprodukten führt gleichzeitig zur nächsten Generation von Zielmolekülen. So berichten wir nun über *commo*- $\{[1-(Cp^*Ru)(\mu-H)B_4H_9]_2Ru\}$ **3**, das ein ungewöhnliches Ruthenaborananalogen von $B_5H_{10}FeB_5H_{10}$ ^[12] und $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$ ^[14] ist.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** ergab, daß zwei Dimetallahexaborankäfige transoid miteinander verknüpft sind, wobei ein basales Rutheniumatom Teil beider Teilgerüste ist (Abbildung 1).^[19] Als Folge dieser Käfigverbrückung sind die

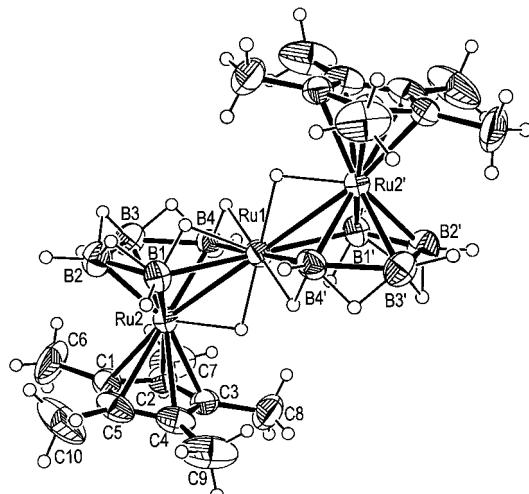


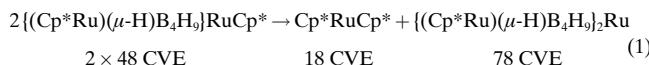
Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru1-B4 2.320(17), Ru1-B1 2.325(16), Ru1-Ru2 2.7930(10), Ru2-B2 2.121(18), Ru2-B3 2.132(19), Ru2-B1 2.143(18), Ru2-B4 2.150(15), Ru2-Ru1-Ru2' 180.00(4).

drei Rutheniumatome linear angeordnet. Die äußeren Rutheniumatome, die die 1-Positionen der einzelnen pentagonalen Pyramiden besetzen, werden von den C_5Me_5 -Liganden η^5 -artig koordiniert. Das innere Rutheniumatom, das die 2-Positionen beider pentagonaler Pyramiden einnimmt, weist sechs nächste Wasserstoffnachbarn auf, die es verzerrt oktaedrisch umgeben. Insgesamt sind sechs Gerüstwasserstoffatome pro pentagonaler Pyramide vorhanden, von denen fünf die offene pentagonale Fläche besetzen und das sechste eine Ru-Ru-Kante überbrückt. Die Strukturen jeder der beiden Teilcluster erinnert an die Struktur von **2**, und die Strukturparameter von **2** und **3** stimmen größtenteils gut überein. Allerdings ist die H-verbrückte Ru-Ru-Bindung in **3** signifikant kürzer als die in **2** (2.7930(10) bzw. 2.8527(4) Å), was die beträchtlich verschiedenen Umgebungen der mittleren Rutheniumatome in **2** und **3** widerspiegelt.

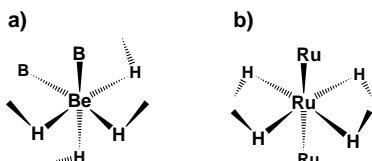
Die spektroskopischen Daten von **3** sind vollständig mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse in Einklang, und es wurden keine Hinweise für eine fluktuierende Struktur erhalten. Die ^{11}B -NMR- und die 1H -NMR-Verschiebungen der Boratome bzw. der terminalen sowie der B-B-verbrückenden Wasserstoffatome, die durch selektive $^1H\{^{11}B\}$ -Entkopplungen zugeordnet wurden, stimmen gut mit den Verschiebungen der analogen Kerne von **2** überein. Die 1H -NMR-Signale der Wasserstoffatome, die die Atome B1 oder

B4 und das zentrale Rutheniumatom verbrücken, sind um 3.3 ppm hochfeldverschoben, wohingegen das Signal des die Rutheniumatome verbrückenden Wasserstoffatoms um 2.9 ppm tieffeldverschoben ist (daher sind die relativen Positionen der Signale im Spektrum bezogen auf die Spektren von **2** umgekehrt). Auch diese Unterschiede belegen eindeutig die Andersartigkeit der elektronischen Umgebung des zentralen Metallatoms in **3** verglichen mit der in **2**.

Das Elektronenzählen bei **3** wird durchschaubarer, wenn man sich klarmacht, daß das basale Rutheniumatom in **2** jeweils fünf Elektronen von seinem Cp*-Liganden und vom $\{(Cp^*Ru)(\mu\text{-H})B_4H_9\}$ -Fragment erhält. So ändert sich beim Ersetzen des basalen Cp*-Liganden von **2** durch ein $\{(Cp^*Ru)(\mu\text{-H})B_4H_9\}$ -Fragment in **3** an den 18 am zentralen Rutheniumatom befindlichen Elektronen nichts. Alternativ kann man eine Analogie zwischen **3** und $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$ herstellen, wenn man annimmt, daß das zwei Elektronen aufweisende Berylliumatom vom zentralen Rutheniumatom in **3** ersetzt wird, das zwei Valenzelektronen sowie sechs nichtbindende Elektronen (den t_{2g} -Satz) aufweist. Damit ergibt sich auch aus den Zahl der Clustervalenzelektronen (CVE)^[20] die bei der Kondensation der Käfige stattfindende, formale Disproportionierung [Gl. (1)].



Die Struktur von **3** ist der von $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$ zwar analog, unterscheidet sich aber doch merklich von ihr (Schema 2). Der Diederwinkel zwischen den zwei Basalebenen der beiden



Schema 2. Vergleich der durch die nächsten Nachbarn gebildeten Umgebungen der Zentralatome in $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$ (a) und **3** (b).

Borkäfige im Beryllaboran beträgt 66° , so daß die apicalen Borfragmente bezogen auf das sechsfach koordinierte Berylliumatom die gezeigte *gauche*-Orientierung (Schema 2a) zueinander einnehmen. In **3** sind die Basalebenen coplanar zueinander, was eine transoide Anordnung der verknüpften pentagonalen Pyramiden sowie eine lineare Anordnung der Metallatome zur Folge hat (Schema 2b). So könnte **3** als Alternativbaustein zur Herstellung mehrkerniger Metallkomplexe mit linear angeordneten Metallatomen dienen. Tatsächlich ähnelt **3** ($d_{\text{Ru-Ru}} = 2.7930(10)$ Å) dem Komplex $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ (dpa = Bis(2-pyridyl)amido-Anion), der eine mehrfach gebundene, lineare Ru_3 -Einheit enthält ($d_{\text{Ru-Ru}} = 2.2537(5)$ Å).^[21] Die Ru-Ru-Ru-Wechselwirkung in **3** ist allerdings qualitativ insofern anders, als sie sich am besten als Koordination eines Ru^{II} -Zentrum durch zwei Ruthenaboranliganden beschreiben läßt (siehe oben). Da **3** allerdings ein Isomer eines Sandwichkomplexes ist, ist anzunehmen, daß so verschiedene Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe^[22-29] mit linearen Ketten aus Metallatomen zugänglich sind.

Der Mechanismus der Bildung von **3** ist unbekannt; bemerkenswert ist allerdings, daß **1** ein $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\}$ -Fragment mit einem Rutheniumzentrum enthält, das denen in $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H}))_2]_2$ sehr stark ähnelt.^[30] In Gegenwart chlorierter Solventien reagiert die zuletzt genannte Verbindung zu koordinativ ungesättigten Spezies, die schließlich $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{aren})]^+$ -Komplexe geben. Daher scheint es möglich, daß **1** auf ähnliche Weise durch die Abgabe eines Ein-Elektronen- Cp^*Ru -Fragmentes in Gegenwart des Radikalbildners $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ entsteht. Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von **3** sind im Gange.

Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Eine Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.19 g, 0.57 mmol) in 20 mL Hexan wurde tropfenweise zu einer Lösung von **1** (0.29 g, 0.57 mmol) in Hexan (20 mL) gegeben. Die Mischung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Produkte waren $[\text{I}-(\text{Cp}^*\text{Ru})-2\text{-}[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]\text{-}3\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_2](\mu_3\text{-CO})\text{-B}_3\text{H}_6]$, $[\text{I}-(\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{CO})\text{B}_3\text{H}_7]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, $[[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2]$ sowie **3** in kleinen Mengen.^[17] Bei der Säulenchromatographie (Raumtemperatur, Hexan) wurde eine dunkelbraune Bande eluiert, die $[\text{I}-(\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{CO})\text{B}_3\text{H}_7]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ und **3** enthielt. Die anderen Produkte wurden später eluiert.^[17] Durch wiederholte fraktionielle Kristallisation bei -40°C ließ sich $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ IR-Spektren zufolge nahezu vollständig entfernen. Die überstehende Lösung wurde dann eingeengt und bei -40°C mehrere Tage aufbewahrt, wobei nadelförmige Kristalle von **3** sowie einige schwarze Kristalle von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ auf dem Boden des Kolbens entstanden. Die schwarzen Kristalle wurden durch Waschen mit Hexan entfernt, und es wurden orangefarbene Nadeln von **3** erhalten (12 mg, ca. 8 % Ausb. bezogen auf das in **1** enthaltene Bor). MS (EI): m/z : 684 (Isotopenmuster für 3 Ru- und 8 B-Atome); ber. für ein gewichtetes Mittel von Isotopomeren (Auflösung des Spektrometers): 684.1787; gef.: 684.1751; $^{11}\text{B-NMR}$ (Hexan, 22°C): $\delta = 4.7$ (d, $^1\text{J}(\text{B}, \text{H}) = 130$ Hz, 4 B), 19.3 (d, $^1\text{J}(\text{B}, \text{H}) = 120$ Hz, 4 B); im $^1\text{H}^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum liegen diese beiden Signale als Singulett vor; $^1\text{H-NMR}$: ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 22°C): $\delta = 3.72$ (teilweise kollabiertes Quartett (pcq), 4 H, BH_3), 2.83 (überlappendes pcq, 4 H, BH_3), 1.72 (s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), -2.88 (br., 6 H, B-H-B), -10.64 (s, 2 H, Ru-H-Ru), -16.66 (br., 4 H, B-H-Ru).

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1986–1989

Stichwörter: Bor • Clusterverbindungen • Hydride • Ruthenium

- [1] G. Medford, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3953.
 - [2] T. J. Coffy, G. Medford, J. Plotkin, G. J. Long, J. C. Huffman, S. G. Shore, *Organometallics* **1989**, *8*, 2404.
 - [3] T. L. Venable, E. Sinn, R. N. Grimes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2275.
 - [4] J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 519.
 - [5] J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 211.
 - [6] C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes*, Ellis Horwood, Chichester, **1990**.
 - [7] C. E. Housecroft in *Inorganometallic Chemistry* (Hrsg.: T. P. Fehlner), Plenum, New York, **1992**, S. 73.
 - [8] *Inorganometallic Chemistry* (Hrsg.: T. P. Fehlner), Plenum, New York, **1992**.
 - [9] R. Weiss, J. R. Bowser, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1522.
 - [10] R. Weiss, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8087.
 - [11] R. Weiss, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3291.
 - [12] K. B. Gilbert, S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 879.

- [13] A. M. Mebel, D. G. Musaev, K. Nobuaki, K. Morokuma, *Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3259.
- [14] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1242.
- [15] E. L. Andersen, K. J. Haller, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4390.
- [16] T. P. Fehlner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1525.
- [17] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1275.
- [18] Y. Kawano, H. Matsumoto, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **1999**, eingereicht.
- [19] Kristallstrukturanalyse von **3**: $M_r = 680.29$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.4152(11)$ Å, $b = 12.5332(16)$ Å, $c = 13.8649(13)$ Å, $\beta = 90.929(13)^\circ$, $V = 1462.1(3)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.537$ g cm $^{-3}$. Die Daten wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer bei 293 K aufgenommen. Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmpaket (G. M. Sheldrick, Siemens Industrial Automation Inc. Madison, WI, **1994**) gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung der Gütekoeffizienten konvergierte zu $R1 = 0.0762$, $wR2 = 0.2084$ für 2140 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und $R1 = 0.0895$, $wR2 = 0.2157$ für alle 2571 unabhängigen Reflexe einschließlich derer mit negativen Intensitäten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112935“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: +(44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New York, **1990**.
- [21] J.-T. Sheu, C.-C. Lin, I. Chao, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315.
- [22] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 197.
- [23] M. A. Curtis, E. J. Houser, M. Sabat, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 102.
- [24] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630.
- [25] X. Wang, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12227.
- [26] M. Stephan, J. H. Davis Jr., X. Meng, K. J. Chase, J. Hauss, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5214.
- [27] J. W. Merkert, J. H. Davis Jr., W. E. Geiger, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9846.
- [28] O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1153.
- [29] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479.
- [30] H. Suzuki, H. Omori, D.-H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.

Ta₄BTe₈, Tantaltellurid-Clusterketten mit interstitiellen Boratomen**

Holger Kleinke, E. Wolfgang Finckh und Wolfgang Tremel*

Cluster des Typs $M_6X_{12}^{n+}$ und $M_8X_8^{m+}$ mit Übergangsmetallen der Gruppe 5 und 6 sind wohlbekannt.^[1, 2] Für den etwas häufiger auftretenden M_6X_{12} -Typ existieren binäre und ternäre Niob- und Tantalverbindungen, welche $M_6X_{12}^{2+/3+}$ -Cluster mit verschiedenen Halogenid-Ionen enthalten.^[3, 4] Die elektronischen Spielregeln für die Stabilität dieser Clusterverbindungen werden im wesentlichen durch die (idealisierte) kubische Symmetrie und den Verknüpfungsmodus innerhalb der Cluster-Zentren vorgegeben: Das Stabilitätsmaximum der $M_6X_{12}^{n+}$ -Clusterphasen liegt bei 14 bis 16 Clusterelektronen.^[5] Typische Elektronenzahlen für M_6X_8 -Cluster bewegen sich zwischen 19 und 24 mit einer scharfen Obergrenze von 24.^[6] Nimmt man an, daß eine Gesamtelektronenzahl im Bereich dieser „magischen“ Elektronenzahlen für die Clusterstabilität erforderlich ist, so wird klar, daß der M_6X_8 -Typ für Chalcogenide der Gruppe 6 – wie bei den Chevrel-Phasen^[7] – bevorzugt ist, während der M_6X_{12} -Typ von Halogeniden der Gruppe 5, z. B. Ta₆Cl₁₅,^[8] bevorzugt wird.

Das Elektronendefizit analoger Cluster mit Metallen der Gruppen 3 und 4 kann durch den Einbau von Heteroatomen in den Cluster-Kern ausgeglichen werden, indem die Heteroatome ihre Elektronen an unbesetzte Clusterorbitale abgeben.^[9] Alternativ ist der Elektronenmangel durch Reduktion und nachfolgenden Einbau der Kationen in das resultierende Gitter zu beheben.^[10] Die präzise Kenntnis dieser elektronischen und strukturellen Grundregeln hat in den vergangenen Jahren zur Entdeckung einer enormen Vielzahl von Halogenid-Clustern der elektronenarmen Übergangsmetalle mit interstitiellen Atomen geführt.^[11]

Eine entsprechende Chemie zentrierter Chalcogenid-Cluster ist bisher nicht bekannt. McCarley^[12] sowie Simon und Köhler^[13] entwickelten eine systematische Chemie der „reduzierten“ Niobate und Molybdate wie NaMo₄O₆.^[14] Die Strukturen dieser Verbindungen basieren auf isolierten und kondensierten M₆O₁₂-Einheiten, deren Elektronenmangel durch Reduktion und den Einbau der Kationen in das Gitter kompensiert wird. Die Strukturen von Chalcogeniden (S, Se, Te) der elektronenarmen Übergangsmetalle basieren dagegen fast ausschließlich auf M₆Q₈-Clustereinheiten. Alternative Strukturmotive sind Ketten einander durchdringender Ikosaeder^[15] oder flächenverknüpfter quadratisch-antiprismatische Einheiten;^[16] eine bemerkenswerte Ausnahme bildet Ta₂S₂C, dessen Struktur Schichten kantenverknüpfter, C-zentrierter Ta₆-Oktaeder enthält.^[17]

[*] Prof. Dr. W. Tremel, Dr. H. Kleinke, Dr. E. W. Finckh
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der
Universität
Duesbergweg, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-39-3922
E-mail: tremel@indigotrem1.chemie.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir bedanken uns bei Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H.C. Starck Co. (Dr. Peters) für die materielle Unterstützung.