

- [1] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [2] a) *Cluster and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986. Eine neue Arbeit über einen Pd_{145} -Cluster konnte nicht berücksichtigt werden, da diese erst nach der Korrektur des Manuskriptes in der VIP-Vorankündigung erschienen ist, N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4121.
- [4] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [5] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [6] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- [7] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.
- [8] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [9] U. Häußermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1246.
- [10] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [11] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, *127*, 2000.
- [12] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2952.
- [13] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *Organometallics* **1999**, *584*, 94.
- [14] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471; b) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095; c) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795; d) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045.
- [15] Weitere, auf den ersten Blick ähnliche Verbindungen, wie z.B. der Fulleran-analoge In_{74} -Cluster in der Zintl-Phase $Na_{96}In_{77}Ni_2$ sind grundsätzlich verschieden von den metalloiden Clustern: In derartigen Zintl-Phasen wird^[23] ausgehend von den Metallen durch Reduktion mit elektropositiven Elementen die Metallstruktur aufgebrochen, sodass negativ geladene Clustereinheiten mit negativen mittleren Oxidationszahlen entstehen. Demgegenüber sind die molekularen metalloiden Cluster Intermediate auf dem Weg von monomeren oder oligomeren oxidierten Spezies zu den Metallen, d.h., die mittleren Oxidationsstufen liegen z.B. bei den metalloiden Ga-Clustern zwischen +1 und 0.
- [16] M. Inakuma, E. Yamamoto, T. Kai, C.-R. Wang, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, M. Hulmann, M. Krause, H. Kuzmany, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5072.
- [17] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Amstead, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [18] A. Schnepf, C. Doria, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [19] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [20] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [21] Bereits die wenigen strukturell von uns untersuchten Al- und Ga-Clusterverbindungen zeigen, dass die Sperrigkeit der Liganden einen Einfluss auf die maximale Clustergröße hat, d.h., bei gleicher Ligandenanzahl führt ein sperriger Ligand zu einem kleineren Metallcluster als ein weniger sperriger Ligand. Indirekt wird dieses Prinzip beim Vergleich des Ga_{84} - mit dem Al_{77} -Cluster deutlich, die durch die gleiche Ligandenhülle umgeben werden (siehe oben). Analoge Schlussfolgerungen in Bezug auf den Einfluss der Liganden können bisher für die metalloiden Edelmetallcluster noch nicht gezogen werden, da über größere Cluster aufgrund fehlender Einkristallstrukturuntersuchungen fast keine detaillierten Strukturinformationen vorliegen.
- [22] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.
- [23] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.

[{Rh(η^5 -Ph₂C₂B₉H₉)(μ_3 -OH)}₄]: ein tetrameres ikosaedrisches Metallacboran mit einem {Rh₄(OH)₄}-Cubangerüst**

Bruce E. Hodson, David Ellis, Thomas D. McGrath, John J. Monaghan, Georgina M. Rosair und Alan J. Welch*

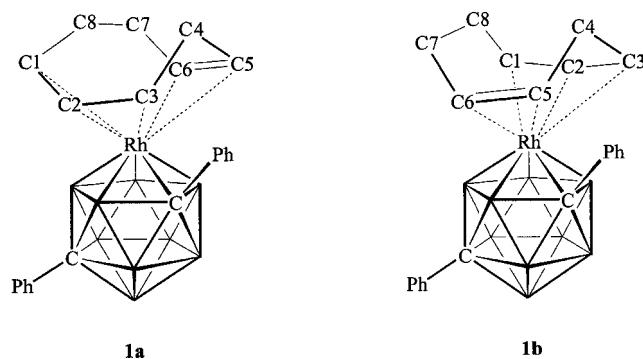
Um den Mechanismus der Isomerisierung von Metalladiphenylcarboranen aufzuklären, untersuchen wir derzeit die die durch sterische Überladung induzierte Tieftemperaturisomerisierung derartiger Verbindungen.^[1] Durch Substituenten an den Eckatomen des Clusters kann die Wanderung des jeweiligen Clusteratoms verfolgt werden, da es als gesichert gilt, dass die Clusteratom-Substituenten-Bindung bei tiefen Temperaturen stabil ist, und so der Isomerisierungsprozess vollständig experimentell nachvollzogen werden. Zu Beginn haben wir Platina-,^[2] Molybda-,^[3] und Nickeladiphenylcarborane^[4] untersucht und nun begonnen, uns auch mit den entsprechenden Rhodiumverbindungen zu beschäftigen. Wir beschreiben im Folgenden die Isolierung und die Charakterisierung eines neuartigen tetrameren Rhodacborans.

Bei der Umsetzung von $Na_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-}7,8\text{-}nido\text{-}C_2B_9H_9]$ (in situ hergestellt aus $[HNEt_3][7,8\text{-Ph}_2\text{-}7,8\text{-}nido\text{-}C_2B_9H_{10}]$ und einem Überschuss an NaH in THF unter Rückfluss) mit $[[Rh(C_8H_{12})Cl_2]]$ in THF entstehen zwei neue Verbindungen, die sich chromatographisch trennen lassen. Das Hauptprodukt ist $[1,8\text{-Ph}_2\text{-}2\text{-}(1,2,3\text{-}\eta^3\text{-}5,6\text{-}\eta^2\text{-}C_8H_{11})\text{-}closo\text{-}2,1,8\text{-}RhC_2B_9H_9]$ **1**, welches ¹H-NMR- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert wurde. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **1** enthält elf statt wie erwartet nur neun Signale zwischen $\delta = +10$ und -15 , d.h. in dem für *closo*-Metallacborane üblichen Bereich. Dieser überraschende Befund wurde durch die Analyse der ¹H-, ¹H-¹H-COSY- und ¹H-¹H-NOE-NMR-Spektren aufgeklärt, welche eindeutig zeigten, dass **1** in Form der beiden Konformere **1a** und **1b** vorliegt (Schema 1), welche sich in der Anordnung des $\eta^3\text{:}\eta^2\text{-}C_8H_{11}$ -Rings relativ zum Carborankäfig unterscheiden. Leider kann nicht festgestellt werden, welches der beiden Konformere die Hauptkomponente in Lösung ist. Sämtliche Versuche, mit einer Vielzahl verschiedener Eluenten **1a** und **1b** dünnenschichtchromatographisch voneinander zu trennen, schlugen fehl.

Der kristallographisch bestimmten Struktur von **1** (Abbildung 1)^[5] zufolge ist eine Tieftemperaturisomerisierung auf-

[*] Prof. A. J. Welch, B. E. Hodson, Dr. D. Ellis, Dr. T. D. McGrath, Dr. G. M. Rosair
Department of Chemistry
Heriot-Watt University
Edinburgh EH144AS (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-451-3180
E-mail: a.j.welch@hw.ac.uk
Prof. J. J. Monaghan
Department of Chemistry
University of Edinburgh (Großbritannien)

[**] Steric Effects in Heteroboranes, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und von der Heriot-Watt University unterstützt. Wir danken Dr. A. F. S. Boyd und A. Taylor für ihre technische Unterstützung. – 26. Mitteilung: D. Ellis, G. M. Rosair, S. Robertson, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1399.



Schema 1. Die Konformere **1a** und **1b**. Im Festkörper beträgt das Verhältnis von **1a** zu **1b** laut röntgenographischer Analyse ungefähr 3:1; in Lösung lassen sich NMR-spektroskopisch ebenfalls zwei Konformere im Verhältnis 3:1 ausmachen, allerdings ist es nicht möglich zu entscheiden, welches von beiden das Hauptkonformer ist.

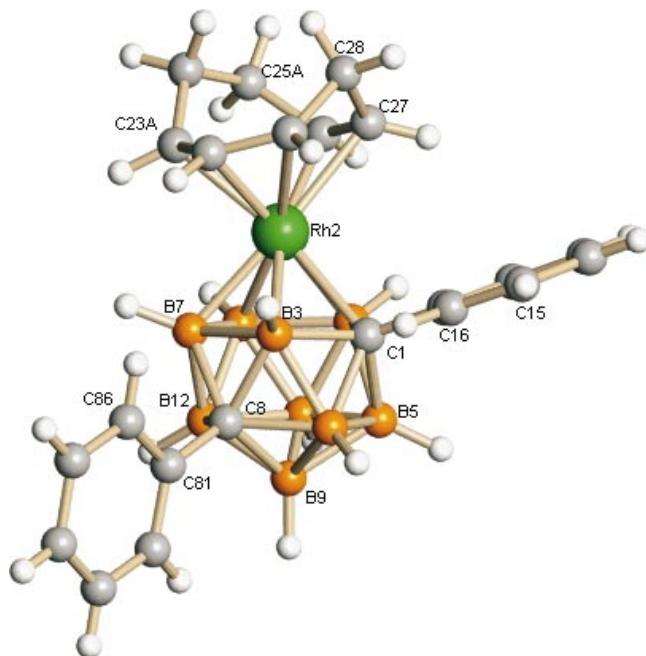


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Hauptisomers **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh2-C1 2.268(4), Rh2-B3 2.137(4), Rh2-B7 2.176(4), Rh2-B6 2.189(5), Rh2-B11 2.224(5), Rh2-C21 2.310(4), Rh2-C22 2.196(4), Rh2-C23A 2.217(7), Rh2-C26 2.296(4), Rh2-C27 2.302(4), C21-C22-C23A 123.0(4). C23A und C25A haben Besetzungsfaktoren von 76 %. In **1b** besteht keine Rh2-C23B-, wohl aber eine Rh2-C25B-Bindung (Besetzungsfaktoren von C23B und C25B 24 %; Rh2-C25B 2.215(18), C25B-C26-C27 123.2(8)).

getreten, welche zur Separierung der beiden Käfigkohlenstoffatome im Sinne einer $1,2 \rightarrow 1,7$ -Isomerisierung^[1] wie bei *cis*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ führt. Im Kristall ist der $\eta^3\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}$ -Ligand infolge einer Überlagerung der Konformere **1a** und **1b** im ungefähren Verhältnis 3:1 teilweise fehlgeordnet (C23 und C25).

Dass **1** direkt zugänglich ist, ist unerwartet. Jeffery et al.^[6] haben bereits die verwandte (aber nicht isomerisierte) Verbindung [$1,2\text{-Me}_2\text{-3-(1,2,3-}\eta^3\text{:5,6-}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{)-}closo\text{-3,1,2-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9$] durch gezielt herbeigeführte H^- -Abspaltung aus [$1,2\text{-Me}_2\text{-3-(1,2-}\eta^2\text{:5,6-}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{)-}closo\text{-2,1,8-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9$]⁻ hergestellt. Wir nehmen an, dass sich **1** analog aus einer (nicht

isolierbaren) $\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}$ -enthaltenden anionischen Zwischenstufe durch hier allerdings spontanen Verlust von H^- , vermutlich an das Medium, bildet.

Als Nebenprodukt bei der Bildung von **1** entsteht Verbindung **2**. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in CD_3Cl bei 298 K zeigt nur fünf breite, sich überlagernde Signale zwischen $\delta = +15$ und -15 , die allerdings bei 333 K in sieben scharfe Signale aufspalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur noch die Signale der Phenylringe, was auf den Verlust des C_8H_{12} -Liganden hinweist.

Wie die Struktur von **2** im Kristall (Abbildung 2).^[7] zeigt, handelt es sich hierbei um das Tetramer [$\{(\text{HO})\text{RhPh}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\}_4$]. Es setzt sich aus vier 2,1,8-RhC₂B₉

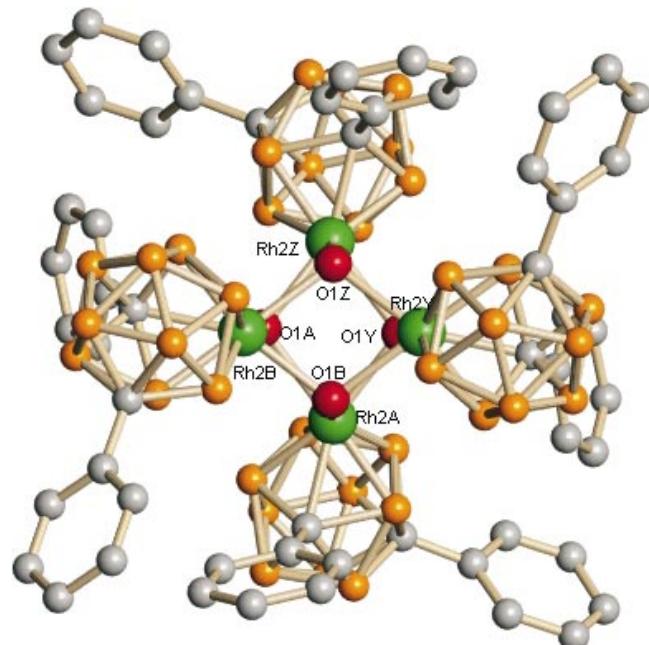


Abbildung 2. Das Tetramer **2**, Blick in Richtung der S_4 -Achse (kristallographisch C_2). Die H-Atome wurden der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh2A-O1A 2.249(7), Rh2A-O1B 2.194(9), Rh2A-O1Y 2.142(8), Rh2B-O1A 2.190(8), Rh2B-O1B 2.169(8), Rh2B-O1Z 2.202(9).

Icosaedern zusammen, die über vier $\mu_3\text{-OH}$ -Einheiten verbrückt sind, was zu einem $\{\text{Rh}_4(\text{OH})_4\}$ -Kern mit Cubanstruktur führt. Das Tetramer ist effektiv S_4 -symmetrisch (kristallographisch resultiert die Symmetrie C_2) mit alternierend entgegengesetztem Chiralitätssinn der RhC₂B₉-Käfige. Die kristallographische Untersuchung wird erschwert durch eine teilweise Fehlordnung des [$\{(\text{HO})\text{RhPh}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\}_4$]-Tetramers in Richtung der kristallographischen b -Achse („Ghosts“ mit Besetzungsfaktoren von 4 % wurden ca. 1 Å oberhalb und unterhalb der Hauptverbindung lokalisiert) und durch fehlgeordnete CH_2Cl_2 - und C_5H_{12} -Solvensmoleküle. Einen Beweis für die Formulierung [$\{(\text{HO})\text{RhPh}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\}_4$] liefert das Massenspektrum^[8] von **2** und die Tatsache, dass **2** durch Umsetzung von **1** mit NaOH in THF erhalten werden kann.^[9]

Die Verbindung **2** ist das erste tetramere ikozaedrische Metallacboran^[10] und insofern das nächste Glied dieser Verbindungsklasse in der Reihe Monomer (z.B.

[$\text{CpFeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$]^[11]), Dimer (z. B. [$(\text{CO})_2\text{FeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$]₂]^{2-[12]}), Trimer (z. B. [$(\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$]₃]^[13]). Es ist außerdem die erste Verbindung mit einem $[\text{M}_4(\text{OH})_4]$ -Kern, der eine Cubanstruktur aufweist und bei dem M ein Übergangsmetall der Gruppe 9 ist. Strukturell und elektronisch ist **2** analog zur bekannten Verbindung [$\text{Cp}_4^*\text{Rh}_4\text{S}_4$]^[14] ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), was erneut klar macht, welche Möglichkeiten sich durch formales Ersetzen von 5-Elektronen-Cyclopentadienylliganden durch 4-Elektronen-Carboranliganden eröffnen.

Experimentelles

Zu einer gefrorenen Lösung von $\text{Na}_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-}7,8\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (1.08 mmol) in THF (40 mL) wurde eine Lösung von $[(\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl})_2]$ (0.54 mmol) in THF (30 mL) gegeben. Nach 24 h Röhren unter Stickstoff bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das resultierende braune Pulver in Dichlormethan (5 mL) gelöst. Anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel) mit einem 1:1-Gemisch aus Dichlormethan und Petrolether (60/80) als Eluent lieferte eine Mischung aus **1** und **2** als orangefarbenen Feststoff (28% Ausbeute). Durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel) dieses Rohprodukts mit einem 3:2-Gemisch aus Petrolether (60/80) und Dichlormethan wurden **1** als gelbes ($R_f = 0.55$) und **2** als orangefarbenes Produkt ($R_f = 0.63$) im ungefähren Verhältnis 5:1 erhalten.

- 1:** IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2574\text{ cm}^{-1}$ (s, br.; B-H); $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.7\text{--}7.0$ (m, Ph), Hauptkonformer: 5.86 (ddd, 6-H), 5.28 (ddd, 1-H), 5.00 (dd, 2-H), 3.83 (ddd, 3-H), 3.17 (ddd, 4-H), 2.87 (ddd, 5-H), 2.64 (dd, 6-H), 2.59 (ddd, 4-H), 2.37 (dd, 7-H), Nebenkonformer: 5.82 (ddd, 6-H), 5.48 (ddd, 1-H), 4.77 (dd, 2-H), 3.79 (ddd, 3-H), 3.12 (ddd, 5-H), 2.67 (ddd, 4-H), eine Zuordnung der Signale mit $\delta < 2.5$ war nicht möglich; $^{11}\text{B-}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 5.10, 3.61, 2.50, 0.48, -2.22, -3.26, -4.65, -11.01, -11.70, -12.87, -14.20$.
2: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2586\text{ cm}^{-1}$ (s, br.; B-H); $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.5\text{--}6.9$ (m, Ph); $^{11}\text{B-}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3 , 333 K): $\delta = 12.15, 8.74, 5.13, 4.20, -0.68, -3.83, -10.81$.

Eingegangen am 26. September 2000 [Z15857]

- [1] a) A. J. Welch, *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 26; b) G. Barbera, S. Dunn, M. A. Fox, R. M. Garrioch, B. E. Hodson, K. S. Low, G. M. Rosair, F. Teixidor, C. Viñas, A. J. Welch, A. S. Weller, *Contemporary Boron Chemistry* (Hrsg.: M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, S. 329.
[2] a) D. R. Baghurst, R. C. B. Copley, H. Fleischer, D. M. P. Mingos, G. O. Kyd, L. J. Yellowlees, A. J. Welch, T. R. Spalding, D. O'Connell, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, C14; b) A. J. Welch, A. S. Weller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1205.
[3] a) S. Dunn, G. M. Rosair, R. L. Thomas, A. S. Weller, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 645; b) S. Dunn, G. M. Rosair, A. S. Weller, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **1998**, 1065; c) S. Dunn, R. M. Garrioch, G. M. Rosair, L. Smith, A. J. Welch, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1013.
[4] R. M. Garrioch, P. Kuballa, K. S. Low, G. M. Rosair, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 57.
[5] a) Kristallstrukturanalysen: die Kristalle wurden durch Diffusion einer CH_2Cl_2 -Lösung und Petrolether (40/60) (1:5) bei 263 K erhalten, Bruker-P4-Diffraktometer, $T = 160(1)$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), Strukturlösung durch Direkte Methoden, Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 . b) Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{B}_9\text{Rh}$, $M_r = 494.66$, Kristall abmessungen $0.15 \times 0.32 \times 0.22$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$,

$a = 9.7270(14)$, $b = 10.7460(12)$, $c = 12.1641(17)$ Å, $\alpha = 106.834(9)$, $\beta = 105.519(10)$, $\gamma = 98.800(9)^\circ$, $V = 1135.4(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 504$, $\mu = 0.761\text{ mm}^{-1}$, 3896 unabhängige Reflexe, davon 3289 beobachtet [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 308 Parameter, $R_i = 0.0385$, $wR_2 = 0.0824$ (beobachtete Reflexe), $S = 1.033$, min./max. Restelektronendichte: $-0.557/0.398\text{ e \AA}^{-3}$. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-149160 (**1**) und -149161 (**2**) 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).

- [6] J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, I. Topaloğlu, *Polyhedron* **1993**, 12, 319.
[7] Kristallstrukturdaten von **2**:^[5a] $[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{B}_9\text{ORh})_4] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$, $M_r = 1811.10$, Kristallabmessungen $0.55 \times 0.52 \times 0.24$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 20.830(5)$, $b = 28.683(8)$, $c = 15.916(3)$ Å, $\beta = 106.84(2)^\circ$, $V = 9101(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.322\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3640$, $\mu = 0.813\text{ mm}^{-1}$, 7849 unabhängige Reflexe, davon 4003 beobachtet [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 541 Parameter, $R_i = 0.0973$, $wR_2 = 0.2140$ (beobachtete Reflexe), $S = 0.984$, min./max. Restelektronendichte $-2.667/1.188\text{ e \AA}^{-3}$. Die hier angegebenen Werte für M_r , $\rho_{\text{ber.}}$, $F(000)$ und μ wurden berechnet, wobei die CH_2Cl_2 -Solvensmoleküle durch ein Dreieck aus Kohlenstoffatomen mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 50% ersetzt wurden.
[8] MS: CH_2Cl_2 -Lösung, verdünnt mit CH_3OH und $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, Thermoquest-LCQ-Ionenfallen-Massenspektrometer, Negativ-Ionen-MS, Messbereich m/z 100–2000. Für die MS/MS-Produktionenspektren wurden ein Vorläuferionen-Massenfenster von 14 amu und Kollisionsenergien zwischen 24 und 30% des Maximalwertes benutzt. Molekülionenbereich m/z 1611–1623, zentriert bei m/z 1616. Produktion-MS/MS-Scans, die bei m/z 1616 gestartet wurden, zeigten den aufeinander folgenden Verlust von $2 \times \text{OH}$.
[9] Nach ca. 14 h Röhren einer Lösung von **1** in THF mit NaOH im Überschuss unter N_2 erhält man **2** in ca. 40% Ausbeute (nicht optimiert). Über Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.
[10] a) Im Tetramer $[(\text{Ru}(\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4)\text{Co}(\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_3\text{Bu})_4)]$ sind Cobaltacarboran-Sandwich-Einheiten durch Rutheniumatome außerhalb des Polyeders verknüpft: K. G. Parker, J. M. Russell, M. Sabat, R. N. Grimes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 819; b) $[(\text{Hg}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}))_4]$ ist ebenfalls tetramer und ikosaedrisch, aber kein Metallaboran im eigentlichen Sinne, da das Metallatom nicht Teil des Heteroborankäfigs ist: X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1507.
[11] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1818.
[12] P. T. Greene, R. F. Bryan, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1464.
[13] H. C. Kang, Y. K. Do, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1716.
[14] A. E. Skaugset, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **1990**, 9, 2875.