

- [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 Pd₄₅-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**, *18*, 584, 94.
- [14] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, 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 In₇₄-Cluster in der Zintl-Phase Na₆In₇₇Ni₂ 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. Doriat, 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 Ga₈₄- mit dem Al₇₇-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 Metallacarboran 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 Metalladi-phenylcarboranen 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 Rhodacarborans.

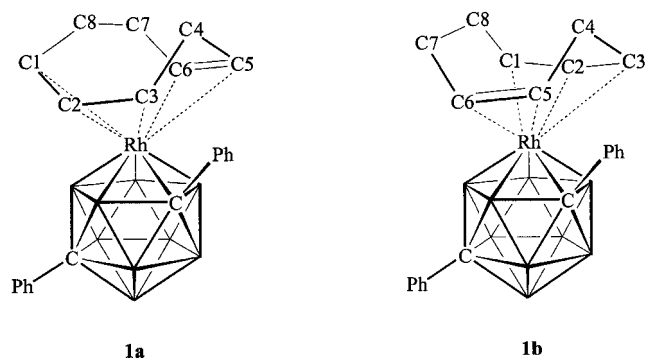
Bei der Umsetzung von Na₂[7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₉] (in situ hergestellt aus [HNEt₃][7,8-Ph₂-7,8-nido-C₂B₉H₁₀] und einem Überschuss an NaH in THF unter Rückfluss) mit [{Rh(C₈H₁₂)Cl}₂] in THF entstehen zwei neue Verbindungen, die sich chromatographisch trennen lassen. Das Hauptprodukt ist [1,8-Ph₂-2-(1,2,3- η^3 :5,6- η^2 -C₈H₁₁)-closo-2,1,8-RhC₂B₉H₉] **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-Metallacarborane 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 η^3 : η^2 -C₈H₁₁-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** dünn-schichtchromatographisch 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.

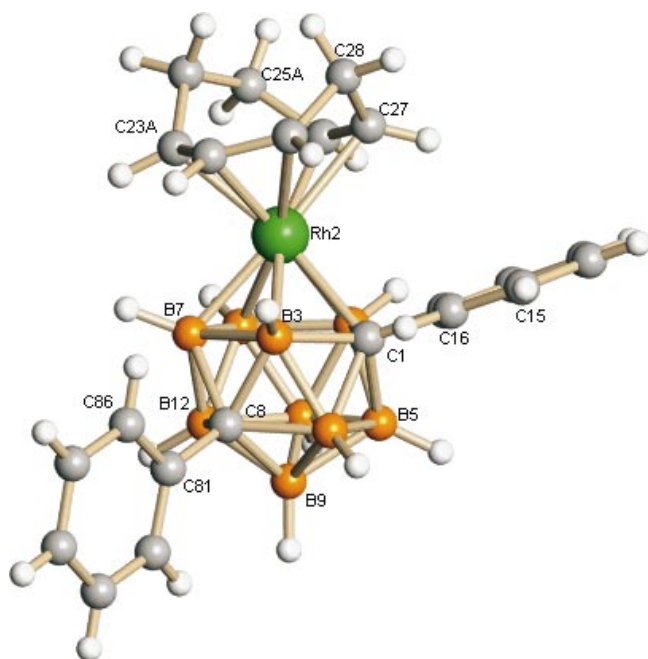


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Hauptisomers **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh2-C1 2.268(4), Rh2-B3 2.137(4), Rh2-B7 2.176(4), Rh2-B6 2.189(5), Rh2-B11 2.224(5), Rh2-C21 2.310(4), Rh2-C22 2.196(4), Rh2-C23A 2.217(7), Rh2-C26 2.296(4), Rh2-C27 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 → 1,7-Isomerisierung^[1] wie bei *closo*-C₂B₁₀H₁₂ führt. Im Kristall ist der $\eta^3:\eta^2$ -C₈H₁₂-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-Me₂-3-(1,2,3- η^3 :5,6- η^2 -C₈H₁₁)-*closo*-3,1,2-RhC₂B₉H₉] durch gezielt herbeigeführte H⁻-Abspaltung aus [1,2-Me₂-3-(1,2- η^2 :5,6- η^2 -C₈H₁₂)-*closo*-2,1,8-RhC₂B₉H₉]⁻ hergestellt. Wir nehmen an, dass sich **1** analog aus einer (nicht

isolierbaren) $\eta^2:\eta^2$ -C₈H₁₂-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 ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **2** in CD₃Cl bei 298 K zeigt nur fünf breite, sich überlagernde Signale zwischen δ = +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 C₈H₁₂-Liganden hinweist.

Wie die Struktur von **2** im Kristall (Abbildung 2).^[7] zeigt, handelt es sich hierbei um das Tetramer [(HO)RhPh₂C₂B₉H₉]₄. Es setzt sich aus vier 2,1,8-RhC₂B₉-

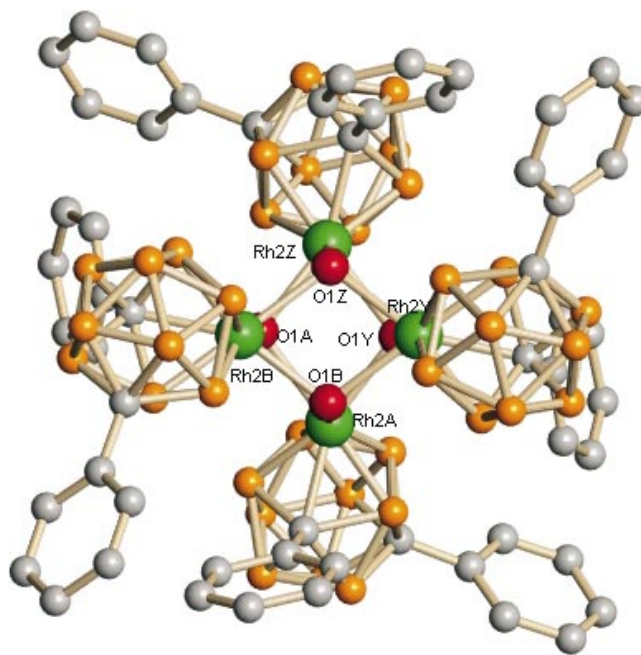


Abbildung 2. Das Tetramer **2**, Blick in Richtung der S₄-Achse (kristallographisch C₂). Die H-Atome wurden der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh2A-O1A 2.249(7), Rh2A-O1B 2.194(9), Rh2A-O1Y 2.142(8), Rh2B-O1A 2.190(8), Rh2B-O1B 2.169(8), Rh2B-O1Z 2.202(9).

Ikosaedern zusammen, die über vier μ_3 -OH-Einheiten verbrückt sind, was zu einem {Rh₄(OH)₄}-Kern mit Cubanstruktur führt. Das Tetramer ist effektiv S₄-symmetrisch (kristallographisch resultiert die Symmetrie C₂) mit alternierend entgegengesetztem Chiralitätssinn der RhC₂B₉-Käfige. Die kristallographische Untersuchung wird erschwert durch eine teilweise Fehlordnung des [(HO)RhPh₂C₂B₉H₉]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 CH₂Cl₂- und C₅H₁₂-Solvensmoleküle. Einen Beweis für die Formulierung [(HO)RhPh₂C₂B₉H₉]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 ikosaedrische Metallacarboran^[10] und insofern das nächste Glied dieser Verbindungsklasse in der Reihe Monomer (z.B.

[CpFeC₂B₉H₁₁]^[11], Dimer (z. B. [(CO)₂FeC₂B₉H₁₁]₂)^[12], Trimer (z. B. [(Cu(NC₅H₄CO₂Me)₂C₂B₉H₁₀)]₃)^[13]. Es ist außerdem die erste Verbindung mit einem [M₄(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 [Cp*₄Rh₄S₄]^[14] (Cp* = C₅Me₅), 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 Na₂[7,8-Ph₂-7,8-*nido*-C₂B₉H₉] (1.08 mmol) in THF (40 mL) wurde eine Lösung von [Rh(C₈H₁₂Cl)₂] (0.54 mmol) in THF (30 mL) gegeben. Nach 24 h Rühren unter Stickstoff bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das resultierende braune Pulver in Dichlormethan (5 mL) gelöst. Anschließend 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 (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2574 cm⁻¹ (s, br.; B-H); ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.7–7.0 (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 (dddd, 7-H), 2.59 (ddd, 4-H), 2.37 (dddd, 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; ¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 5.10, 3.61, 2.50, 0.48, -2.22, -3.26, -4.65, -11.01, -11.70, -12.87, -14.20.

2: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2586 cm⁻¹ (s, br.; B-H); ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.5–6.9 (m, Ph); ¹¹B-¹H-NMR (128.4 MHz, CDCl₃, 333 K): δ = 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 CH₂Cl₂-Lösung und Petrolether (40/60) (1:5) bei 263 K erhalten, Bruker-P4-Diffraktometer, *T* = 160(1) K, Mo_{K α} -Strahlung, λ = 0.71073 Å, $2\theta_{\text{max}}$ = 50°, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), Strukturlösung durch Direkte Methoden, Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*². b) Kristallstrukturdaten von **1**: C₂₂H₃₀B₉Rh, *M_r* = 494.66, Kristallabmessungen 0.15 × 0.32 × 0.22 mm, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 9.7270(14), *b* = 10.7460(12), *c* = 12.1641(17) Å, α = 106.834(9)°, β = 105.519(10)°, γ = 98.800(9)°, *V* = 1135.4(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.447 g cm⁻³, *F*(000) = 504, μ = 0.761 mm⁻¹, 3896 unabhängige Reflexe, davon 3289 beobachtet [*F_o* > 4 σ (*F_o*)], 308 Parameter, *R*₁ = 0.0385, *wR*₂ = 0.0824 (beobachtete Reflexe), *S* = 1.033, min./max. Restelektronendichte: -0.557/0.398 e Å⁻³. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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 CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, I. Topaloglu, *Polyhedron* **1993**, 12, 319.
- [7] Kristallstrukturdaten von **2**:^[5a] [(C₁₄H₂₀B₉ORh)₄]·*x* CH₂Cl₂·C₅H₁₂, *M_r* = 1811.10, Kristallabmessungen 0.55 × 0.52 × 0.24 mm, monoklin, Raumgruppe *C*2/c, *a* = 20.830(5), *b* = 28.683(8), *c* = 15.916(3) Å, β = 106.84(2)°, *V* = 9101(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.322 g cm⁻³, *F*(000) = 3640, μ = 0.813 mm⁻¹, 7849 unabhängige Reflexe, davon 4003 beobachtet [*F_o* > 4 σ (*F_o*)], 541 Parameter, *R*₁ = 0.0973, *wR*₂ = 0.2140 (beobachtete Reflexe), *S* = 0.984, min./max. Restelektronendichte -2.667/1.188 e Å⁻³.^[5c] Die hier angegebenen Werte für *M_r*, ρ_{ber} , *F*(000) und μ wurden berechnet, wobei die CH₂Cl₂-Solvensmoleküle durch ein Dreieck aus Kohlenstoffatomen mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 50% ersetzt wurden.
- [8] MS: CH₂Cl₂-Lösung, verdünnt mit CH₃OH und N(CH₂CH₂OH)₃, Thermoquest-LCQ-Ionenfallen-Massenspektrometer, Negativ-Ionen-MS, Messbereich *m/z* 100–2000. Für die MS/MS-Produktionspektren wurden ein Vorläuferionen-Massenfenster von 14 amu und Kollisionsenergien zwischen 24 und 30% des Maximalwertes benutzt. Molekülenbereich *m/z* 1611–1623, zentriert bei *m/z* 1616. Produktionen-MS/MS-Scans, die bei *m/z* 1616 gestartet wurden, zeigten den aufeinander folgenden Verlust von 2 × OH.
- [9] Nach ca. 14 h Rühren einer Lösung von **1** in THF mit NaOH im Überschuss unter N₂ erhält man **2** in ca. 40% Ausbeute (nicht optimiert). Über Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.
- [10] a) Im Tetramer [(Ru(Et₂C₂B₄H₄)Co(Et₂C₂B₃H₃Bu))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) [(Hg(C₂B₁₀H₁₀))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.