

# Hypoelektronische Dimetallaborane\*\*

Hubert Wadeohl\*

Professor Thomas P. Fehlner zum 65. Geburtstag gewidmet

„There are no such things as electron-deficient compounds,  
only theory-deficient chemists.“

R. E. Rundle<sup>[1]</sup>

Polyedrische Borane und ihre Heteroatom-substituierten Derivate haben eine ganze Chemikergeneration geprägt.<sup>[2]</sup> Die größte Faszination dieser für anwendungsbezogene Zwecke nur wenig brauchbaren Verbindungen lag und liegt in der scheinbaren Komplexität der Strukturen und Bindungsverhältnisse, die sich viele Jahre den Erklärungsversuchen widersetzt haben. Auch nach den bahnbrechenden Arbeiten von H. C. Longuet-Higgins und W. N. Lipscomb<sup>[3]</sup> interessierten sich lange nur wenige für die Borane und ihre Bindungstheorie. Dies änderte sich in den siebziger Jahren drastisch, als ein einfacher Satz von Elektronenabzählregeln (Wade-Mingos-Regeln)<sup>[4]</sup> plötzlich nicht nur die Strukturen nahezu aller damals bekannten Borane und Carborane zwanglos erklären konnte, sondern sich auch im aufblühenden Gebiet der Metallclusterkomplexe als überaus hilfreich erwies.<sup>[5]</sup>

Metallaborane spielten auf dem Weg der Wade-Mingos-Regeln von den Boranen zu den Übergangsmetalclustern eine wichtige Rolle. Ihre Existenz ermutigte, diese Brücke zu schlagen; ihre Regeltreue fand sich später im so einfachen wie mächtigen Konzept der Isolobalanalogie erklärt.<sup>[6]</sup>

Allerdings tauchten bald Metallaborane auf, die den Regeln nicht gehorchen. Die Probleme begannen mit einer Gruppe elektronenarmer Verbindungen, die zwar ein geschlossenes Deltaedergerüst haben, das aber nicht die Form des „kanonischen“ Polyeders annimmt. Ihre geometrische Regelwidrigkeit äußert sich am deutlichsten darin, dass bestimmte (mit Metallen besetzte) Polyederecken auf Kosten anderer Positionen eine höhere Konnektivität aufweisen. Je nach Zählweise lässt sich wenigstens noch die Zahl der Valenzelektronen (VE) im Cluster mit der *closo*-Regel in Übereinstimmung bringen (*isocloso*-Struktur; der Elektronenmangel ist dann am Metall lokalisiert),<sup>[7]</sup> oder man muss sich eben mit einem im Cluster delokalisierten Elektronenmangel abfinden (*hypercloso*-Struktur; 2 VE im Cluster zu wenig).<sup>[8]</sup>

Die Regelwidrigkeit auf die Spitze treibt nun eine Reihe extrem elektronenarmer Metallaborane, über die T. P. Fehlner et al. vor kurzem berichteten.<sup>[9]</sup> Es handelt sich dabei um ungewöhnlich stabile Verbindungen mit Elementen der Mangan- und Eisengruppe, die direkt oder indirekt aus (Pentamethylcyclopentadienyl)metallhalogeniden und Mo-

naboranen zugänglich sind. Die ungewöhnlichen Strukturen dieser Komplexe sind vor allem durch die hohen Koordinationszahlen der Metalle und eine Metall-Metall-Bindung quer durch das Borangerüst geprägt.

Die neuen Struktur- und Bindungstypen sollen hier an der homologen Reihe von Dirhenaboranen  $\{[(C_5Me_5)Re]_2B_nH_n\}$  ( $n=6-10$ ) **1–5** (Abbildung 1, oben) erläutert werden. Bis auf **1**, das bisher nur als Dichlorerivat  $\{[(C_5Me_5)Re]_2B_6H_4Cl_2\}$  **1a** isoliert werden konnte, sind alle Glieder der Reihe spektroskopisch und strukturanalytisch wohl charakterisiert (Abbildung 1, unten).

Die „blinde“ Anwendung der Wade-Mingos-Regeln klassifiziert **1–5** als Cluster aus  $p=n+2$  Gerüstatomen mit  $(p-2)$  Skelettelektronenpaaren (SEPs), da jede der  $n$  BH-Gruppen zwei und die beiden 12-VE-Fragmente ( $C_5R_5$ )Re keine Elektronen zur Bindung im Clustergerüst zur Verfügung stellen sollten (siehe unten). Nach der Capping-Regel<sup>[5]</sup> sollten die Strukturen von **1–5** ( $p-3=n-1$ )-eckige kanonische Polyeder sein, bei denen noch zusätzlich drei Flächen überdacht sind; so sollte z.B. **2** ein dreifach überdachtes Oktaeder sein. Die wirklichen Strukturen sind aber weit davon entfernt. Es handelt sich vielmehr um nichtüberdachte, geschlossene Polyeder, die aber schon wegen ihrer meist niedrigen Symmetrie kaum eine Ähnlichkeit mit den kanonischen Deltaedern haben.

Schon früh wurde erkannt, dass sich die Strukturen der *isocloso*- (oder *hypercloso*-)Metallaborane durch Gerüstumlagerungen vom Raute-Quadrat-Raute-Typ (diamond-square-diamond, DSD)<sup>[11]</sup> aus den kanonischen *closo*-Strukturen ableiten lassen.<sup>[8]</sup> Bei jeder DSD-Umlagerung nimmt die Konnektivität von zwei der vier beteiligten Atome um eins zu und die der beiden anderen um eins ab (Schema 1). Die Gesamt-Konnektivität aller Ecken (total vertex connectivity, TVC) des Clusters bleibt somit konstant; diese Größe ist der kleinste gemeinsame Nenner für regelgerechte und regelwidrige Strukturen. Leider kann über die Bedingung einer konstanten TVC zwar die Zahl der möglichen Strukturen eingeschränkt werden, eine genauere Strukturvorhersage ist aber nicht möglich. Eine solche rein topologische Betrachtung gibt auch per se keinen Aufschluss über die Elektronenstruktur des Umlagerungsprodukts.

Einfaches Abzählen der bindenden Kontakte (blaue und rote Linien in Abbildung 1) zeigt, dass die Strukturen von **1–5** dieselbe Gesamt-Konnektivität wie die entsprechenden kanonischen *closo*-Polyeder mit 8–12 Ecken haben (Tabelle 1). Es überrascht daher nicht, dass sie durch DSD-Umlagerungen ineinander überführt werden können: In einem Gedankenexperiment können die entsprechenden kanonischen *closo*-Strukturtypen gleichsam aufgerollt werden, wobei die offenen, durch die hochkoordinierten Rheniumatome überdachten und als freie Borane unbekannten  $B_nH_n^-$ -„Brückenliganden“ in **1–5** erzeugt werden. Tatsächlich

[\*] Prof. Dr. H. Wadeohl

Anorganisch-Chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-544197  
E-mail: bu9@ix.urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Ich danke den Professoren Mike Mingos (Oxford) und Walter Siebert (Heidelberg) für anregende Diskussionen.

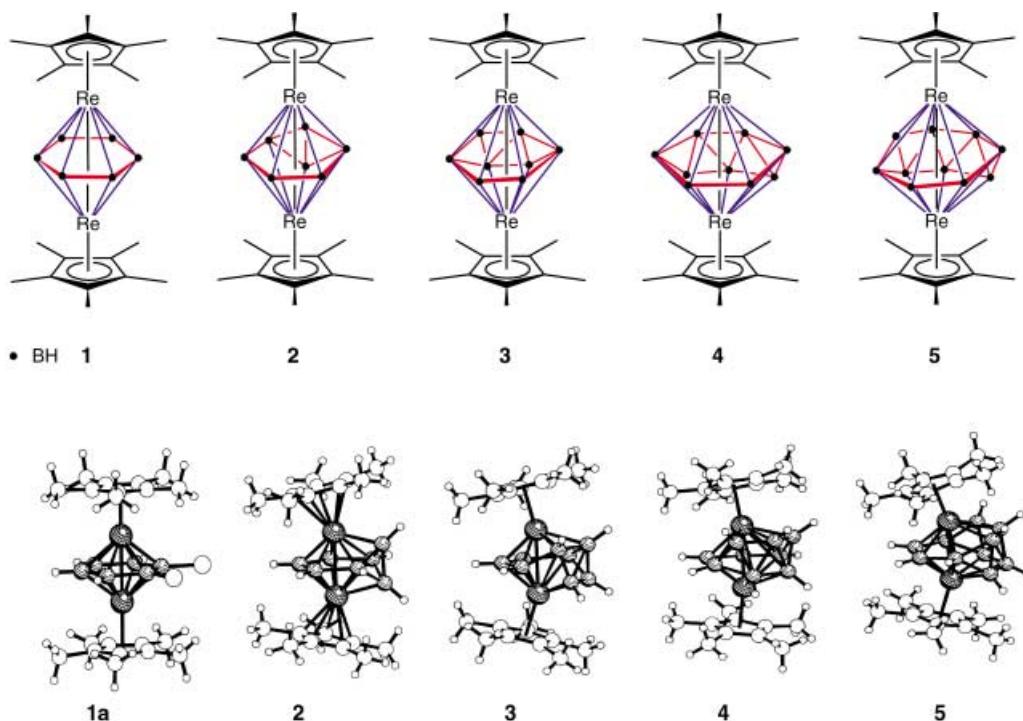
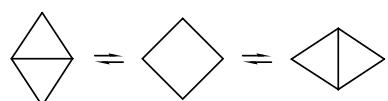


Abbildung 1. Formeln und Molekülstrukturen der Dirhenaborane **1–5**. Für  $n=6$  wurde nur das Dichlorderivat **1a** strukturell charakterisiert.



Schema 1. Schematische Darstellung der Raute-Quadrat-Raute(DSD)-Umlagerung.

Tabelle 1. Elektronenzahl und Cluster-Konnektivität für die Dirhenaborane **1–5**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$d(\text{Re-Re}) [\text{\AA}]$	2.689	2.787	2.835	2.860	2.819
$n$	6	7	8	9	10
$p$	8	9	10	11	12
SEP (ist) <sup>[a]</sup> ( $p-2$ )	6	7	8	9	10
SEP (kanon.) <sup>[b]</sup> ( $p+1$ )	9	10	11	12	13
Punktgruppe (kanon.) <sup>[c]</sup>	$D_{2d}$	$D_{3h}$	$D_{4d}$	$C_{2v}$	$I_h$
TVC	36	42	48	54	60
Konnektivität (ist) <sup>[a,d,e]</sup>	$2^{(6)}6^{(4)}$	$2^{(6)}2^{(5)}5^{(4)}$	$2^{(6)}4^{(5)}4^{(4)}$	$1^{(7)}1^{(6)}5^{(5)}4^{(4)}$	$2^{(7)}6^{(5)}4^{(4)}$
Konnektivität (kanon.) <sup>[b,d]</sup>	$4^{(5)}4^{(4)}$	$6^{(5)}3^{(4)}$	$8^{(5)}2^{(4)}$	$6^{(1)}8^{(5)}4^{(2)}$	$12^{(5)}$

[a] Tatsächlicher Wert. [b] Von den Wade-Mingos-Regeln für eine *closo*-Struktur geforderter (kanonischer) Wert. [c] Symmetrie des kanonischen Deltadärs. [d] In der Form: Zahl der Ecken<sup>(Konnektivität)</sup>; die Konnektivität einer Ecke bezieht sich nur auf das Clustergerüst. [e] Die Metalle haben immer die Plätze höchster Konnektivität.

konnte gezeigt werden, dass außer bei **5** zwei Schritte dafür ausreichen.<sup>[10]</sup> Die Zahl der SEPs wird dabei um drei von  $p+1$  (kanonisch *closo*) auf  $p-2$  (in **1–5**) verringert. Ein Elektronenpaar wird bereits durch die Bildung der Metall-Metall-Bindung kompensiert, sodass jeder der DSD-Prozesse bei **1–4** offenbar ein Elektronenpaar „kostet“ (d.h., es geht ein CbMO verloren).

Woran liegt es nun, dass die Strukturen der Rhenaborane **1–5** (und noch etlicher anderer hypoelektronischer Metalla-

borane) nicht mit den Wade-Mingos-Regeln konform sind? Nicht an den Regeln, denn für solche Situationen sind sie nicht gemacht worden! Sie setzen nämlich voraus, dass die Gerüstatome in etwa auf einer Kugeloberfläche liegen.<sup>[12]</sup> An der Bindung in den polyedrischen Boranen sind für jede BH-Gruppe zwei p-Orbitale ( $\pi$ -Symmetrie zum Radiusvektor) und ein sp-Hybridorbital ( $\sigma$ -Symmetrie) beteiligt (das zweite sp-Hybridorbital bildet eine Zweizentren-Zweielektronen( $2c-2e$ )-Bindung zum *exo*-Wasserstoffatom). Die „magischen“ Elektronenzahlen werden durch den Anteil an Molekülorbitalen bestimmt, die *nicht* für eine Besetzung mit Elektronen (oder Elektronenpaaren von Liganden) zur Verfügung stehen. Das klassische Beispiel des oktaedrischen  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -Ions ( $p=6$ ) illustriert die ( $p+1$ )-SEP-Regel für *closo*-Cluster: Von den erlaubten 18 Linearkombinationen der Atomorbitale haben 11 eine hohe Energie, sodass nur ein zum Zentrum des Clusters gerichtetes  $\sigma$ -Orbital und sechs  $\pi$ -Orbitale auf der Clusteroberfläche mit  $p+1=7$  Elektronenpaaren besetzt werden können. Allgemein gelten die Wade-Mingos-Regeln nur, wenn jedes Gerüstatom drei Valenzorbitale für die Bindung im Cluster zur Verfügung stellt und sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Wechselwirkungen wichtig sind.<sup>[13]</sup>

Das Isolobalkonzept verknüpft die von  $\text{CH}_4$  abgeleiteten Fragmente  $\text{CH}_{4-x}$  mit Metallkomplexfragmenten, die formal aus den elektronisch gesättigten Komplexen  $d^m\text{-}[\text{ML}_n]$  durch Homolyse von M-L-Bindungen erzeugt werden.<sup>[6]</sup> Dies führt zu wohlbekannten Isolobalbeziehungen wie  $\text{CH}_3 \rightarrow d^7\text{-ML}_5$ ,  $\text{CH}_2 \rightarrow d^8\text{-ML}_4$  und  $\text{CH} \rightarrow d^9\text{-ML}_3 \rightarrow d^{10}\text{-M(C}_5\text{R}_5)$ , bei denen die Fragmente links und rechts der Isolobalpfeile ähnliche Zahl, Symmetrieeigenschaften und Energie der Grenzorbitale haben. Analog gilt  $\text{BH} \rightarrow d^8\text{-ML}_3 \rightarrow d^9\text{-M(C}_5\text{R}_5)$ . Diese kanonischen Metallkomplexfragmente stellen wie BH genau drei Grenzorbitale ( $1\sigma + 2\pi$ ) und zwei Valenzelektronen zur

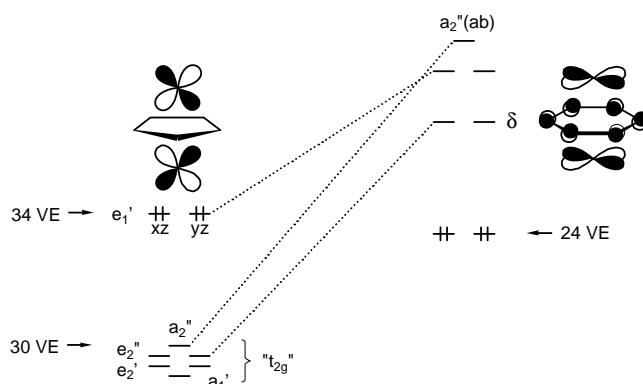
Verfügung und können daher BH im Cluster vertreten. Falls die übrigen Voraussetzungen erfüllt sind, gelten die Wade-Mingos-Regeln. Andere, „regelwidrige“ Elektronenzahlen finden sich bei Clustern, in denen die  $\sigma$ -Wechselwirkungen dominieren (z. B. Alkalimetall- und Goldcluster), oder bei solchen, in denen  $\delta$ -Orbitale eine Rolle spielen [z. B.  $[M_6Cl_8L_6]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) und  $[M_6Cl_{12}L_6]^{2+}$  ( $M = Nb, Ta$ )]. Letzteres ist für Systeme ohne  $\pi$ -Acceptorliganden leicht verständlich.<sup>[14]</sup>

Bei den *isocloso*-Metallaboranen ist aber eigentlich nicht einsichtig, warum die typisch metallorganischen Fragmente [z.B.  $(C_5H_5)Fe$ ,  $(Aren)Ru$ ], die in diesen Komplexen Bestandteil des Gerüsts sind, eine von der Isolobalregel abweichende Zahl an Orbitalen und Elektronen in den Cluster einbringen sollten. R. B. King hat eine Erklärung vorgeschlagen, die mit drei Skelettorbitalen pro Metall auskommt.<sup>[15]</sup> Während kanonische *closo*-Cluster durch ein radiales  $\sigma$ -Orbital über  $p$  Zentren und  $p$  2c-2e-Bindungen auf der Oberfläche charakterisiert sind, sollen es hier nur  $p$  3c-2e-Bindungen in  $p$  der  $(2p - 4)$  Dreiecksflächen der *isocloso*-Polyeder sein. Es ist allerdings unklar, ob sich solche topologischen Überlegungen auf die noch weniger symmetrischen Verbindungen **1–5** übertragen lassen.

Eine alternative Beschreibung der Metallaborane **1–5** betrachtet diese als Tripeldecker-Sandwichkomplexe, die mit zunehmender Zahl an Boratomen immer kompliziertere Brückenliganden haben (rot markiert in Abbildung 1). Diese Sicht ist natürlich besonders zwingend für **1**. Die 18-VE-Regel (d-Elektronen der Metalle +  $\pi$ -Elektronen der Decks) für Sandwichkomplexe lässt sich in eine 30-VE-Regel für Tripeldecker überführen.<sup>[16]</sup> Tripeldecker mit 30 VE erfüllen für die zentrale  $M_2(\mu_2\text{-}\eta^n\text{:}\eta^n\text{-}cyclo-X_n)$ -Einheit die Wade-Mingos-Regeln. Die ( $p = n + 2$ )-eckigen *closo*-Polyeder haben dann  $p + 1 = n + 3$  Skelettelektronenpaare (8 SEP für  $n = 5$ , 9 SEP für  $n = 6$ ). Mit 24 VE ( $\pi^5 + d^7 + \pi^0 + d^7 + \pi^5$ ) halten sich die Komplexe **1–5** aber auch nicht an die VE-Regel der Tripeldecker-Sandwichkomplexe. Der geometrisch einfachste Fall, Komplex **1**, ist sogar der derzeit elektronenärmste aller echten Tripeldecker mit ebenem Mitteldeck!

Das vermeintliche Elektronendefizit des Tripeldeckers 1 lässt sich durch einfache Überlegungen allerdings überzeugend erklären. Allen Tripeldecker-Sandwichkomplexen liegt das qualitative Grenzorbitalschema von  $\left[\left(C_5H_5\right)Ni\right]_2(\mu-\eta^5:\eta^5-C_5H_5)]^+$  (Abbildung 2, links) zugrunde.<sup>[17]</sup> Das HOMO dieses Komplexes ( $e_1$ ) leitet sich von den  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen der beiden Metallatome (bzw. der  $(C_5H_5)M$ -Fragmente) ab. Da der Brückenligand keine  $\pi$ -Orbitale passender Symmetrie hat, sind diese Orbitale nahezu nichtbindend. Eine oft mit  $t_{2g}$  bezeichnete, tiefer liegende Gruppe von sechs Molekülorbitalen (im Wesentlichen  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_z^2$ ) ist bei größeren Metall-Metall-Abständen an der Bindung zum Brückenliganden nur wenig beteiligt. Aus der Besetzung der  $e'_1$ -Orbitale lässt sich eine (30–34)-VE-Regel ableiten. Bei 30 VE ( $\left[(C_5Me_5)_3Ru_2\right]^+$ ) sind diese Orbitale leer, bei 34 VE voll besetzt ( $\left[(C_5H_5)_3Ni_2\right]^+$ ); Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit 31–33 VE sind paramagnetisch.

Hat der Brückenligand eines Tripeldeckers einen großen Durchmesser, können sich die Metallatome bis auf den bindenden Abstand nähern, ohne dass zugleich ihre Bindun-



$[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$  34 VE       $[(C_5H_5)_2Re_2(B_6H_6)]$  1 24 VE

Abbildung 2. Qualitatives MO-Schema für die Komplexe  $\{[(C_5H_5)Ni]_2 \cdot [\mu-\eta^5:\eta^5-(C_5H_5)]\}^{[17]}$  und  $\{[(C_5H_5)Re]_2[\mu-\eta^6:\eta^6-(B_6H_6)]\}$  **1**.<sup>[18]</sup> Nur die wichtigsten Grenzorbitale sind gezeigt.

gen zum Brückenliganden zu kurz werden. Durch den kurzen Metall-Metall-Abstand werden die  $a_1'$ - ( $d_{z^2}$ , M-M-bindend) und  $a_2''$ -Orbitale ( $d_{x^2-y^2}$ , M-M-antibindend) stark aufgespalten; letzteres liegt nun so hoch, dass es nicht mehr besetzt werden kann. Auch der  $e_1'$ -Satz ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) wird angehoben (Wechselwirkung mit  $\sigma$ -Orbitalen der Brücke) und bleibt immer unbesetzt. Die magische Elektronenzahl liegt nun bei 28 (z. B.  $[(C_5Me_5)Mo]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-P_6)]^{[19]}$ ).<sup>[20]</sup> Die Elektronenstruktur lässt sich auch so deuten, dass ausgehend vom 30-VE-Tripeldecker ein Elektronenpaar durch eine Metall-Metall- $\sigma$ -Bindung aus der Valenzschale entfernt wird.

Eine weitere Verstärkung der Wechselwirkung Metall-Brückenligand, z.B. durch weitere Annäherung und/oder diffusere Metallorbitale, führt dazu, dass noch mehr Orbitale aus dem „ $t_{2g}$ “-Satz nach oben herausfallen. Es sind dies die  $e_2'$ -Kombinationen ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ; M-M-bindend mit  $\delta$ -Symmetrie), die durch eine antibindende Wechselwirkung mit bindenden  $\sigma$ -Orbitalen in der Ebene des Brückenliganden drastisch destabilisiert werden.<sup>[20c]</sup> Dies ist in Abbildung 2 (rechts) für **1** gezeigt. Die Elektronenzahl reduziert sich um weitere 4 auf 24 VE. Entsprechende bindende Kombinationen mit  $\delta$ -Symmetrie werden natürlich stabilisiert. Für **1** bedeutet dies, dass die Re-Re- und Re-B-Bindung auf Kosten der B-B-Bindungen zunehmen (ein Re-Re-antibindendes ( $a_2''$ ) und zwei Re-B-antibindende, B-B-bindende Orbitale ( $e_2'$ ) werden entleert).

Sind die Regelbrecher **1–5** nun Dimetallaboran-Cluster oder Tripeldecker-Sandwichkomplexe? Auf diese Frage könnte man sehr wohl antworten: Wo ist da der Unterschied? In der Tat wurde schon früh das Strukturprinzip des Tripeldeckers – ein äquatorialer Ring und zwei apicale (polare) Fragmente – zur Faktorisierung der Säkulargleichung vom Boran-Käfigen verwendet.<sup>[21]</sup> In den Boranen und Carboranen gibt es natürlich keine energetisch zugänglichen Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie bezüglich der axialen Richtung; die kanonischen Strukturen sind sehr bevorzugt. Zu **1–5** strukturanaloge Metallaborane mit späten (elektronenreichen) Übergangsmetallen [z. B. mit dem zu CH isolobalen Ni(C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)] sind ebenfalls nicht bekannt. Hier sind alle metallzentrierten  $\delta$ -

Orbitale gefüllt, sodass jede Wechselwirkung mit den (gefüllten)  $\delta$ -Orbitalen des Boranfragments repulsiv wäre. Die „regelwidrigen“ Strukturen von Komplexen wie **1–5** sind daher nur mit frühen Übergangsmetallen möglich.

Erfolgreiche Modelle bergen die Gefahr, dass ihre Möglichkeiten überschätzt werden. Man kann viele Fälle anführen, in denen einfache (und innerhalb ihrer Grenzen enorm erfolgreiche) Konzepte Hemmschwellen für die Weiterentwicklung unseres Verständnisses waren. Als nur ein Beispiel aus der Chemie sei das Paradigma der 2c-2e-Bindung angeführt, bei dessen ausschließlicher Gültigkeit es z.B. weder Borane noch Edelgasverbindungen geben würde. Bei solchen „schlechten Nachrichten für erfolgreiche Modelle“<sup>[22]</sup> können wir für „gute Nachrichten über Regelverstöße“ dankbar sein.

- [1] Zitiert in Lit. [2], S. 1.
- [2] K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London, **1971**.
- [3] a) W. H. Eberhardt, B. L. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989; b) H. C. Longuet-Higgins, M. de Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1954**, 224, 336; H. C. Longuet-Higgins, M. de Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1955**, 230, 110; c) W. N. Lipscomb in *Les prix Nobel 1976* (Hrsg.: The Nobel Foundation), Almqvist & Wiksell, Stockholm, **1977**, S. 108; W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685.
- [4] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792; K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1; b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 236, 99; D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 239, 16.
- [5] In vereinfachter Form fordern die Regeln  $p$ -eckige Deltaeder als Grundkörper der *closo*-Polyedergerüste; diese haben ( $p+1$ ) Clusterbindende MOs (CbMOs). Die Wegnahme von  $m$  Ecken ( $m=1-3$ ) führt über *nido*- und *arachno*- zu *hypoph*-Strukturen mit nun  $p'=p-m$  Ecken und  $(p'+1+m)$  CbMOs. Überdachung von  $l$  Flächen ( $l=1-4$ ) ergibt  $(p'+1-l)$  CbMOs ( $p'=p+l$ ; „Capping“-Regel). Die allgemeine Formel für die Zahl  $x$  der CbMOs in einem gegebenen Cluster mit  $p'$  Gerüstatomen ist somit  $x=p'+m-l+1$ .
- [6] R. Hoffmann in *Les prix Nobel 1981* (Hrsg.: The Nobel Foundation), Almqvist & Wiksell, Stockholm, **1982**, S. 173; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [7] J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 519; J. D. Kennedy, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 111.
- [8] R. T. Baker, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 109.
- [9] a) K. Kawamura, M. Shang, O. Wiest, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 608; b) A. S. Weller, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics* **1999**, 18, 853; c) T. P. Fehlner, *Organometallics* **2000**, 19, 2643; d) S. Ghosh, X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5373; e) S. Ghosh, A. L. Rheingold, T. P. Fehlner, *Chem. Commun.* **2001**, 895.
- [10] a) S. Ghosh, M. Shang, Y. Li, T. P. Fehlner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1125; b) S. Ghosh, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9188.
- [11] W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, 153, 373.
- [12] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1990**, Kap. 3.
- [13] Eine Ausnahme sind die polaren Deltaeder (genau ein Gerüstatom auf einer  $C_3$ -Achse) mit  $p$  oder  $p+2$  SEPs (R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 647).
- [14] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2041.
- [15] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5151; R. B. King, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 537; R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 75.
- [16] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 301.
- [17] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3219.
- [18] Eigene Extended-Hückel- und DFT-Rechnungen; siehe auch Lit. [9a].
- [19] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351.
- [20] a) E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **1988**, 7, 1561; b) W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2030; c) A. C. Reddy, E. D. Jemmis, O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1992**, 11, 3894.
- [21] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179.
- [22] T. P. Fehlner, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 111; T. P. Fehlner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1525.