

berechnet. Die durch ELISA ermittelten Werte wurden durch Gitterkopplermessungen bestätigt (F. Kleinjung, nicht gezeigt).

Expression der löslichen Guanylatcyclase und Präzipitationsexperimente: Die  $\alpha_2\beta_1$ -Isoform der löslichen Guanylatcyclase wird in Sf9-Insektenzellen exprimiert.<sup>[20]</sup> Die Zellen werden durch Zentrifugation bei 800 g für 10 min gesammelt, in Pufferlösung (2 mM Dithiothreitol, 2 mM EDTA, 0,2  $\mu$ M Benzamidin, 0,5 mM Phenylmethansulfonsäurefluorid, 1  $\mu$ M Pepstatin A und 50 mM Triethanolamin/HCl, pH 7.4) aufgenommen und durch Ultraschall lysiert; das Cytosol wird durch Ultrazentrifugation (200.000 g, 30 min, 4°C) gewonnen. – Das Syntrophin-PDZ-GST-Fusionsprotein wird an Glutathion-Sepharose CL-4B (Pharmacia, Uppsala, Schweden) entsprechend den Herstellerangaben gekuppelt. Proteinkonzentrationen werden nach der Methode von Bradford<sup>[21]</sup> bestimmt. – Die Präzipitation der Guanylatcyclase wird mit 2 mg cytosolischem Sf9-Zell-Protein und 1 mg Sepharose-gebundener PDZ-Domäne in einem Volumen von 500  $\mu$ L (75 mM NaCl, 1 mM EDTA, 2 mM DL-Dithiothreitol, 50 mM TEA, pH 7.4) 10 min bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Sedimentation der Sepharose erfolgt auf Eis (5 min), anschließend werden die Proteine der entsprechenden Fraktionen durch SDS-PAGE aufgetrennt (7,5proz. Gel). Zur Detektion der Cyclase wird eine Immunoblot-Analyse, wie bei Harteneck et al.<sup>[22]</sup> beschrieben, durchgeführt. Die Antikörper sind gegen das C-terminale Peptid der  $\alpha_2$ -Untereinheit (KKVSYNIGTMFLRETSL) gerichtet.

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12821]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2000–2004

**Stichwörter:** Molekulare Erkennung • Peptide • Protein-Protein-Wechselwirkungen

- [1] P. Bork, J. Schultz, C. P. Ponting, *Trends Biochem. Sci.* **1997**, 22, 296–298.
- [2] P. Bork, E. V. Koonin, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1996**, 6, 366–376.
- [3] a) J. K. Scott, G. P. Smith, *Science* **1990**, 249, 386–390; b) S. Fields, O. Song, *Nature* **1989**, 340, 245–246.
- [4] a) K. O. Cho, C. A. Hunt, M. B. Kennedy, *Neuron* **1992**, 9, 929–942; b) C. P. Ponting, C. Phillips, *Trends Biochem. Sci.* **1995**, 20, 102–103; c) C. P. Ponting, C. Phillips, K. E. Davies, D. J. Blake, *BioEssays* **1997**, 19, 469–479.
- [5] J. E. Brenman, S. S. Chao, S. H. Gee, A. W. McGee, S. E. Craven, D. R. Santillano, Z. Wu, F. Huang, H. Xia, M. F. Peters, S. C. Froehner, D. S. Brendt, *Cell* **1996**, 84, 757–767.
- [6] J. Saras, C. Helden, *Trends Biochem. Sci.* **1996**, 21, 455–458.
- [7] a) R. Frank, *Tetrahedron* **1992**, 48, 9217–9232; b) R. Frank, H. Overwin, *Methods Mol. Biol.* **1996**, 66, 149–169; c) A. Kramer, J. Schneider-Mergener, *Methods Mol. Biol.* **1998**, 87, 25–39.
- [8] a) R. S. Kania, R. N. Zuckermann, C. K. Marlowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8835–8836; b) M. Lebl, V. Krchnak, N. F. Sepetov, V. Nikolaev, A. Stierradova, P. Safar, B. Seligmann, P. Stop, P. Thorpe, S. Felder, D. F. Lake, K. S. Lam, S. E. Salmon in *Innovation and Perspectives in Solid Phase Synthesis* (Hrsg.: R. Epton), Mayflower Worldwide, Oxford, **1994**, S. 233.
- [9] M. E. Adams, T. M. Dwyer, L. L. Dowler, R. A. White, S. C. Froehner, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 25859–25865.
- [10] J. Schultz, U. Hoffmüller, G. Krause, J. Ashurst, M. Macias, P. Schmieder, J. Schneider-Mergener, H. Oschkinat, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 19–24.
- [11] S. H. Gee, R. Madhavan, S. R. Levinson, J. H. Caldwell, R. Sealock, S. C. Froehner, *J. Neurosci.* **1998**, 18, 128–137.
- [12] a) L. Fu, G. Wallukat, A. Hjalmarson, J. Hoebeke, *Clin. Exp. Immunol.* **1994**, 97, 146–151; b) A. H. Ahn, C. A. Freener, E. Gussoni, M. Yoshida, E. Ozawa, L. M. Kunkel, *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 2724–2730.
- [13] D. Koesling, J. Herz, H. Gausepohl, F. Niroomand, K. D. Hinsch, A. Mulsch, E. Böhme, G. Schultz, R. Frank, *FEBS Lett.* **1988**, 239, 29–34.
- [14] D. S. Chao, F. Silvagno, H. Xia, T. L. Corwell, T. M., Lincoln, D. S. Bredt, *Neuroscience* **1997**, 76, 665–672.
- [15] T. C. Liang, W. Luo, J. T. Hsieh, S. H. Lin, *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, 329, 208–214.

- [16] M. Davies, M. Bradley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1135–1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1097–1099.
- [17] R. Volkmer-Engert, B. Hoffmann, J. Schneider-Mergener, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1029–1032.
- [18] M. B. Wilson, P. K. Nakane in *Immunofluorescence Related Staining Techniques* (Hrsg.: W. Knapp, K. Hlubar, G. Wick), Elsevier, Amsterdam, **1978**, S. 215–224.
- [19] B. Friguet, A. F. Chaffotte, L. Djavadi-Ohanian, M. E. Goldberg, *J. Immunol. Methods* **1985**, 77, 305–319.
- [20] M. Russwurm, S. Behrends, C. Harteneck, D. Koesling, *Biochem. J.* **1998**, 335, 125–130.
- [21] M. M. Bradford, *Anal. Biochem.* **1976**, 72, 248–254.
- [22] C. Harteneck, B. Wedel, D. Koesling, J. Malkewitz, E. Böhme, G. Schultz, *FEBS Lett.* **1991**, 292, 217–222.
- [23] M. Michalak, M. Opas, *Curr. Opin. Neurol.* **1997**, 10, 436–42.
- [24] A. Castello, V. Brocheriou, P. Chafey, A. Kahn, H. Gilgenkrantz, *FEBS Lett.* **1996**, 383, 124–128.

## Ein polymeres Gastmolekül wandelt Clathratkäfige in Kanäle um: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Tetra-*n*-butylammoniumpolyacrylat-Hydrat (*n*Bu<sub>4</sub>NPA·40H<sub>2</sub>O)\*\*

Konstantin A. Udachin und John A. Ripmeester\*

Ein tiefergehendes Verständnis der Hydratisierung von Makromolekülen ist hinsichtlich der Anordnung des Wassers im engen Kontakt mit Biopolymeren sowie synthetischen organischen Polymeren von bedeutendem praktischem und theoretischem Interesse.<sup>[1–3]</sup> Obwohl die strukturellen Aspekte der Hydratisierung von Biopolymeren gut untersucht sind,<sup>[4]</sup> hauptsächlich aufgrund der Fortschritte in der Proteinkristallographie und bei Computersimulationen,<sup>[5]</sup> erwies es sich bislang als schwierig, hydratisierte Polymere mit genügend weitreichender Ordnung zu finden, um Beugungsbilder mit Auflösungen wie bei kleinen Molekülen zu erhalten. Hier berichten wir über die erste Strukturuntersuchung eines in einem kristallinen Clathrat eingelagerten Polymers, Polyacrylsäure (PA), mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid als zweiter Gastverbindung.

Den umfangreichen Arbeiten von Jeffrey et al.<sup>[6]</sup> über die Struktur von Alkylammoniumsalz-Hydraten mit verschiedenen kleinen anionischen Gegenionen folgend berichtete Nakayama<sup>[7]</sup> über die ersten Hydrate mit polymeren Anionen. Er ermittelte die Phasendiagramme von *n*Bu<sub>4</sub>NPA·H<sub>2</sub>O<sup>[8]</sup> und *i*Am<sub>4</sub>NPA·H<sub>2</sub>O und beschrieb die ungefähre Zusammensetzung der Hydrate als *n*Bu<sub>4</sub>NPA·30H<sub>2</sub>O und *i*Am<sub>4</sub>NPA·42H<sub>2</sub>O. Bemerkenswerterweise fanden Bogatyrov et al.,<sup>[9]</sup> daß Tetra-*n*-alkylammonium-Polyhydrate auch innerhalb

[\*] Dr. J. A. Ripmeester, Dr. K. A. Udachin  
Steele Institute for Molecular Sciences  
National Research Council of Canada, 100 Sussex Drive  
Ottawa, Ontario, K1A 0R6 (Kanada)  
Fax: (+1) 613-998-7833  
E-mail: jar@ned1.sims.nrc.ca

[\*\*] NRCC-Publikation 40908. K.A.U. wurde im Rahmen des NATO Science Programme durch einen Collaborative Research Grant unterstützt.

der Körner vernetzter Polyacrylsäureharze gebildet werden können. Bisher ist keine Strukturinformation über feste Hydrate einfacher organischer Polymere verfügbar. Es wurde ein Modell vorgeschlagen,<sup>[5, 6]</sup> nach dem die Polyacrylatketten in dodekaedrischen (D-5<sup>12</sup>)-Hohlräumen<sup>[10]</sup> angeordnet sind. Dieses Modell kann jedoch nicht stimmen, weil die vorgeschlagene Struktur eine tetragonale Form des Hydrats der Struktur I ist und es nicht möglich ist, eine Kette verknüpfter D-Hohlräume zu finden, wie sie das Modell fordert. Außerdem sollte ein in den Hohlräumen vorhandenes Polymer das Polymerhydrat relativ zur Bu<sub>4</sub>NOH-Hydratstruktur mit leeren Hohlräumen stabilisieren,<sup>[5]</sup> aber statt dessen spricht das Phasendiagramm vom *n*Bu<sub>4</sub>NPA-Hydrat für eine geringere Stabilität.

Wir haben die Struktur vom *n*Bu<sub>4</sub>NPA-Hydrat durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. Das *n*Bu<sub>4</sub>N-Ion in *n*Bu<sub>4</sub>NPA · 40H<sub>2</sub>O **1** befindet sich in einem vierfach unterteilten, verknüpften T<sub>3</sub>P-Hohlraum<sup>[9]</sup> (Abbildung 1; zur

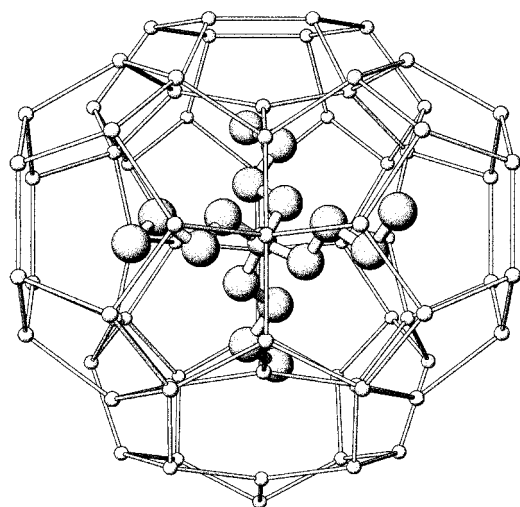


Abbildung 1. Das Tetra-*n*-butylammoniumion im vierfach unterteilten, verknüpften T<sub>3</sub>P-Superkäfing.

Erläuterung der Nomenklatur siehe Lit. [10]), und das Polymermolekül liegt in einem aus modifizierten T-Hohlräumen gebildeten Kanal.<sup>[9]</sup> Zwei T-Hohlräume mit gemeinsamer horizontaler Fläche bilden das Grundsegment des Kanals. Ein senkrechter Stapel wird durch Aneinanderreihen solcher Grundsegmente gebildet, so daß alternierende Segmente rechtwinklig zueinander stehen. Der eigentliche Kanal bildet sich durch das Entfernen zweier Wassermoleküle aus jeweils vier T-Hohlräumen, so daß man den Kanal als eine (T<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-Anordnung auffassen könnte. Die Kohlenwasserstoffkette des Polymermoleküls ist im Kanal über acht mögliche Positionen fehlgeordnet; die Fehlordnung der Carboxygruppen ist noch komplizierter. Das Kohlenstoffatom der Carboxygruppe ist an jeder Kohlenwasserstoffkette über vier mögliche Positionen fehlgeordnet, und auch die Sauerstoffatome besetzen jeweils eine von zwei möglichen Positionen. Während der Strukturverfeinerung wurden die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkette in der Differenzkarte gefunden. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Carboxygruppen wurden in berechneten Positionen vorgegeben und isotrop verfeinert.

Wegen ihrer sehr verschiedenen Periodizitäten würde man nicht erwarten, daß das Polymer und das Hydratgitter strukturell zueinander passen. Durch Faltung in eine komplexe Spirale mit geeigneter Periodizität paßt sich jedoch das Polymer bemerkenswert gut an das Hydratgitter an. Dies wird durch das Vorliegen zweier Konformationen des Kohlenstoffgerüsts erreicht. Die erste ist eine *all-anti*-, die zweite eine *gauche-anti-anti-anti*-Konformation. Die Polymerkette liegt so im Kanal (Abbildung 2), daß einige der Carboxygruppen

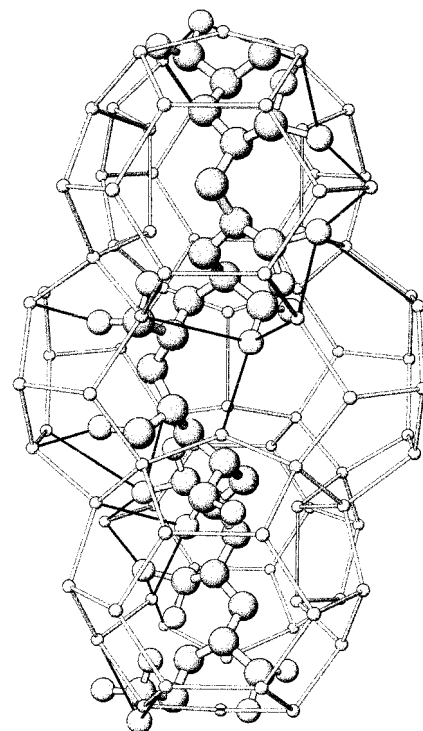


Abbildung 2. Die Polyacrylat-Polymerkette in dem aus gestapelten T-Käfigen gebildeten Kanal. Nur eine der acht möglichen fehlgeordneten Kettenkonformationen ist dargestellt. Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen den „hydrophilen“ Carboxylatgruppen und dem Kanal sind als dicke Linien eingezeichnet. Die übrigen Carboxylatgruppen liegen als hydrophobe Einheiten ohne starke gerichtete Wechselwirkungen mit den im Kanal befindlichen Wassermolekülen vor.

Wassermoleküle im Clathratgerüst ersetzen. Andererseits gibt es auch einige Carboxygruppen in den Hohlräumen, die keine Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen bilden. Nach diesem Modell sind einige der großen, den Kanal bildenden T-Hohlräume ausschließlich mit hydrophob wechselwirkenden Carboxygruppen besetzt. Solche bimodalen Formen der Hydratisierung wurden kürzlich auch bei einer Struktur eines komplexen Clathrathydrats mit Cholinhydroxid beschrieben.<sup>[11]</sup>

Ungefähr 10% der T- sowie alle kleinen D-Hohlräume sind unbesetzt. Diese Teilbesetzung der großen Hohlräume durch die Polymerkette kann die Ursache für das Absinken des Schmelzpunktes des Hydrats von 19 °C (des inkongruenten Schmelzpunktes von *n*Bu<sub>4</sub>NOH · 32H<sub>2</sub>O) auf 14,3 °C sein. Das Phänomen der Teilbesetzung großer T-Hohlräume ist unter Berücksichtigung jüngster Arbeiten über eine ähnliche tetragonale Struktur<sup>[12]</sup> von Bromhydrat mit nur zum Teil gefüllten Hohlräumen nicht weiter überraschend.

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  $\text{Bu}_4\text{NPA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ , was Nakayamas Ergebnissen recht nahe kommt.<sup>[7]</sup> Da  $n\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (isostrukturell zu  $n\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>) 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  $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PA})_{1.2} \cdot 41.6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup> 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,<sup>[9]</sup> 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.<sup>[15]</sup>

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. Anfinsen, 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  $x^y$ -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. Udachin, J. A. Ripmeester, *Nature* **1999**, 397, 420.
- [12] K. A. Udachin, 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,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/m$ ,  $a = 23.420(3)$ ,  $c = 12.342(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 6769.5(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.015 \text{ mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.099 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 123 \text{ K}$ , 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 Strukturaktoren) 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 CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## 2,2'-commo-Bis[2-ruthena-nido-1-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenahexaboran(12)]: ein ungewöhnliches, Ruthenocen-artiges Ruthenaboran mit linearem Trirutheniumfragment\*\*

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  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  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  $[1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_8]$  als auch  $[2-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_8]$  bekannt.<sup>[3,9]</sup> 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.