

Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

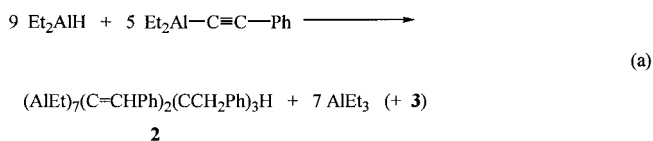
- [6] Für einige der vielen bislang bekannten *closo*-Metallacyclopentadiene siehe z.B.: a) E. Sappa, A. M. M. Landfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 255; b) E. Rosenberg, S. Aime, L. Milone, E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. M. Landfredi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2023; c) D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1658; d) E. Cabrera, J. C. Daran, Y. Jeannin, O. Kristiansson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 367; e) J. C. Daran, E. Gilbert, M. Gouygou, S. Halut, B. Heim, Y. Jeannin, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 373; f) D. Lentz, H. Michael-Schultz, M. Reuter, *Organometallics* **1992**, *11*, 2916; g) B. Heim, J. C. Daran, Y. Jeannin, B. Eber, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 81; h) G. Gervasio, R. Giordano, E. Sappa, M. Costa, G. Predieri, A. Tiripicchio, *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 33; i) M. V. Capparelli, Y. D. Sanctis, A. J. Arce, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1819; j) K. J. Adams, J. J. Barker, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 975.
- [7] Die Reaktion von **1** mit *n*-Hexan wurde folgendermaßen verfolgt: In einem 50-mL-Autoklaven wurde eine Mischung aus 111.5 mg (0.156 mmol) **1** und 10 mL *n*-Hexan 12 h auf 170 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine 0.5-mL-Probe der Reaktionsmischung wurde eingedampft, der Rückstand mit 0.5 mL C₆D₆ aufgenommen und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Der Rest der Reaktionsmischung wurde erneut auf 170 °C erhitzt. Alle 12 h wurde eine Probe entnommen und ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen.
- [8] Bei der Reaktion von **1** mit 1-Hexin wird quantitativ eine Gleichgewichtsmischung der Regioisomere **3-in** und **3-out** erhalten. **3-in**: ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, –80 °C, TMS): δ = 10.22 (s, 1H; Ru-CH), 1.854 (s, 30H; C₃Me₃), 1.845 (s, 15H; C₃Me₃), 1.38 (m, 2H; CH₂), 1.00 (m, 2H; CH₂), 0.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H; CH₃), 0.40 (m, 2H; CH₂), –6.95 (br. s, *w*_{1/2} = 11.0 Hz, 2H; Ru-H), –25.03 (t, *J* = 3.2 Hz, 1H; Ru-H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF, –80 °C, TMS): δ = 180.7 (d, *J*(C,H) = 177 Hz; Ru-CH), 90.7 (s; C₃Me₃), 85.4 (s; C₃Me₃), 67.2 (s; Ru-C), 37.8 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH₂), 34.9 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH₂), 25.1 (t, *J*(C,H) = 124 Hz; CH₂), 16.2 (q, *J*(C,H) = 128 Hz; CH₃), 13.7 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C₃Me₃), 13.6 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C₃Me₃); **3-out**: ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, –80 °C, TMS): δ = 3.84 (m, 2H; CH₂), 1.89 (s, 15H; C₃Me₃), 1.77 (s, 30H; C₃Me₃), 1.63 (m, 2H; CH₂), 1.62 (m, 2H; CH₂), 1.00 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H; CH₃), –0.38 (br. s, *w*_{1/2} = 7.0 Hz, 1H; Ru-CH), –11.78 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H; Ru-H), –25.96 (dt, *J* = 4.4, 3.6 Hz, 1H; Ru-H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]THF, –80 °C, TMS): δ = 188.7 (s; Ru-C), 91.9 (s; C₃Me₃), 85.8 (s; C₃Me₃), 64.6 (d, *J*(C,H) = 156 Hz; Ru-CH), 43.6 (t, *J*(C,H) = 125 Hz; CH₂), 37.0 (t, *J*(C,H) = 122 Hz; CH₂), 25.8 (CH₂; bestätigt durch ¹³C-¹H-HSC- und ¹H-¹H-COSY-Spektren), 16.2 (q, *J*(C,H) = 128 Hz; CH₃), 14.7 (q, *J*(C,H) = 125 Hz; C₃Me₃), 13.0 (q, *J*(C,H) = 126 Hz; C₃Me₃).

Zwei neue Carbaalane: Verbindungen mit Al₇C₅- und zu [B₁₁H₁₁]^{2–} isovalenzelektronischem Al₇C₄-Cluster**

Werner Uhl,* Frank Breher, Arne Lützen und Wolfgang Saak

In der Literatur sind einige Verbindungen beschrieben, in denen einzelne Aluminiumatome in polyedrische Carbaboran-Cluster unter Erreichen hoher Konnektivitäten eingebaut sind.^[1] Die erste Synthese eines den Carbaboranen verwandten Carbaalans [(AlMe)₈(CCH₂Ph)₅H] **1**, das einen ausschließlich aus Aluminium- und Kohlenstoffatomen bestehenden Cluster aufweist, gelang dagegen erst kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durch die Umsetzung von Me₂AlH mit Me₂AlC≡CPh.^[2] **1** lässt sich nach Wade^[3] den *arachno*-Verbindungen zuordnen, sein Molekülzentrum enthält aber mehr Atome als üblicherweise für Borane beobachtet. Unter Variation der Substituenten versuchen wir, weitere Derivate mit unterschiedlichen Clustergrößen und -strukturen zu synthetisieren, und berichten hier über unsere mit Ethylgruppen erzielten Resultate.

Ähnlich wie bei der Synthese von **1** setzten wir Diethylaluminiumhydrid mit Diethylaluminiumphenylethinid ohne Lösungsmittel bei 50 °C über 12 Stunden um. Dabei entstand Triethylalan [Gl. (a)], das im Vakuum bei 50 °C abdestilliert wurde. Obwohl sich das Produkt (**2**) nach den NMR-Spektren



in hoher Konzentration bildete, bereitete die Kristallisation Schwierigkeiten, und leuchtend orange Kristalle von **2** wurden in 36 % Ausbeute isoliert. Die Kristallstrukturbestimmung von **2** (Abbildung 1)^[4] ergab ein neues Carbaalan mit einem Cluster aus sieben Al- und fünf C-Atomen. Seine Struktur lässt sich aus derjenigen von **1** ableiten, indem eine Ecke des Al₈-Würfels unbesetzt bleibt. Damit erhält man drei Al₄-Vierecke, die wie in **1** durch C-Benzyl-Einheiten überbrückt werden, und drei an einer Kante offene Al₃-Dreiecke, die durch Wasserstoff (H1) bzw. Alkenylidengruppen C=C(H)Ph (C3, C3') überdacht sind. Somit fehlt ein Hydroaluminierungsschritt mit EtAlH₂, um das Analogon von **1** zu erhalten. Zu Al1, das an drei Al₄-Ringern beteiligt ist, ergeben sich kurze Al-Al-Abstände von 260.0 (Al1-Al2) und 256.9 pm

[*] Prof. Dr. W. Uhl,^[+] Dipl.-Chem. F. Breher, Dr. A. Lützen, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)

[+] Neue Adresse:
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49)-6421-282-8917
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandt/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

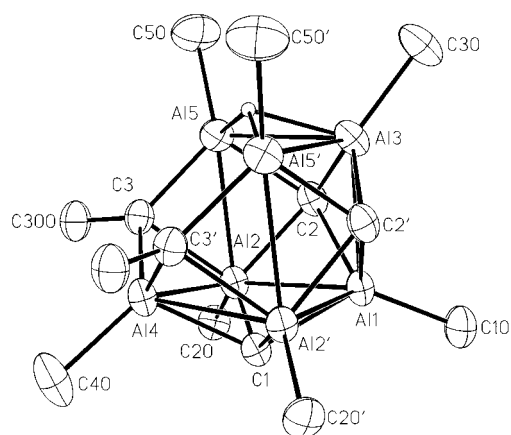


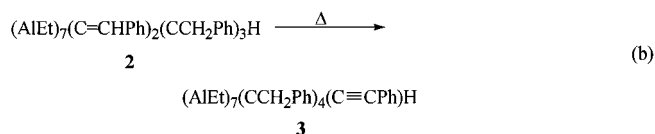
Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**; die Benzylreste an C1 bis C3, die Phenylgruppen an C300 und die Methylgruppen der Ethylreste wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; verbrückendes H-Atom H1 mit künstlichem Radius. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al1-Al2 260.0(1), Al1-Al3 256.9(2), Al2-Al4 268.5(1), Al2-Al5 267.8(1), Al3-Al5 270.7(1), Al3-H1 185(4), Al5-H1 198(1), Al1-C1 205.7(3), Al1-C2 213.9(3), Al2-C1 203.6(2), Al2-C2 206.1(3), Al2-C3 214.4(3), Al3-C2 202.7(3), Al4-C1 215.0(4), Al4-C3 204.2(3), Al5-C2 205.4(3), Al5-C3 200.3(3), Al1-C10 196.6(4), Al2-C20 195.9(3), Al3-C30 195.6(4), Al4-C40 198.2(5), Al5-C50 194.8(3), C3-C300 136.0(4).

(Al1-Al3), während in den C- und den H-überbrückten Al_3 -Dreiecken mit 268.2 bzw. 270.7 pm größere Werte beobachtet werden. Sie gleichen den Al-Al-Abständen in $(\text{AlMe}_3)_2$ (261 pm) mit 3z-2e-Bindungen sowie in elementorganischen Verbindungen mit Al-Al-Bindungen (R_2AlAlR_2 ; 265–266 pm).^[5, 6] Die Al-C-Abstände im Cluster (200–215 pm) sind länger als diejenigen zu den terminalen Ethylgruppen (196.2 pm) und hängen stark von der Koordinationssphäre der Al-Atome ab. Die C=C-Bindungen (136.0 pm) sind so orientiert, dass die π -Elektronenwolke senkrecht zur Ebene Al4-C3-Al5 steht und teilweise auf die offene Fläche des Clusters zeigt. Unter Berücksichtigung der π -Elektronen errechnet sich für den Cluster eine Zahl von 16 Elektronenpaaren, woraus sich bei 12 Ecken eine *hypho*-Struktur ergeben würde. Der Cluster von **2** lässt sich in der Tat vom *closo*- $[\text{B}_{15}\text{H}_{15}]^{2-}$ ^[7] ableiten, das nach quantenchemischen Rechnungen über ein dreifach überdachtes hexagonales Antiprisma verfügt. In **2** bleiben drei Ecken unbesetzt. Diese Interpretation bedarf aber noch der Absicherung durch quantenchemische Untersuchungen, die zurzeit durchgeführt werden.

Die Molekülstruktur von **2** enthält fünf Sorten chemisch nichtäquivalenter Ethylgruppen, zwei Sorten nichtäquivalenter Benzylreste und die Ethenylidengruppen. Die Interpretation der sehr komplizierten NMR-Spektren zeigt, dass wie in **1** die C-Atome im Cluster ungewöhnlich weit tieffeld verschoben sind ($\delta = 31.6$ (C1), 25.7 (C2) und 156.9 (Alken-C-Atom C3)), während die übrigen an Aluminium gebundenen C-Atome die erwartete chemische Verschiebung von im Mittel +1 ppm aufweisen. Die chemische Verschiebung der Alkenyliden-Wasserstoffatome beträgt $\delta = 9.33$.

Nach dem Abtrennen von **2** und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol isolierten wir in geringen Mengen eine weitere, gelbe Verbindung (**3**). Die Verbindung **2** wandelt sich vollständig in **3** um, wenn man eine Lösung in Benzol

mehrere Tage bei 60 °C aufbewahrt (aus NMR-Daten abgeschätzt: Reaktion erster Ordnung, $k \approx 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger \approx 110 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder das Rohprodukt der Synthese von **2** ohne Lösungsmittel kurz auf 110 °C erhitzt [Gl. (b)]. Die neue Verbindung **3** ist zu **2** isomer, weist aber eine andere,



bemerkenswerte Molekülstruktur mit einem Zentrum aus sieben Al- und vier C-Atomen auf (Abbildung 2).^[4] Die Atome des Clusters tragen terminale Ethyl- und Benzylgruppen. Eine Kante des Clusters (Al3-Al6) wird durch ein

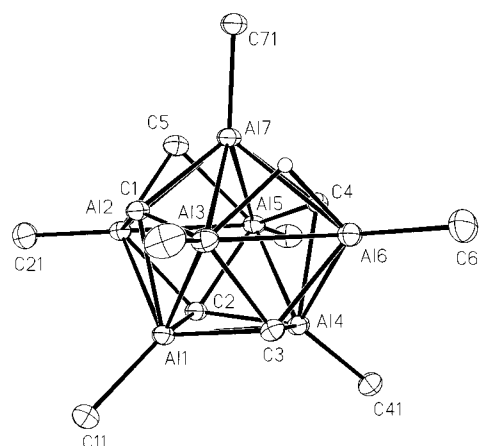


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**; die Benzylreste an C1 bis C4 und die Methylgruppen der Ethylreste wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; von der Ethinidgruppe über der Kante Al2-Al5 wurde nur das erste, anionische Kohlenstoffatom C5 aufgenommen; verbrückendes H-Atom H1 mit künstlichem Radius. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al1-Al2 259.42(8), Al1-Al3 258.77(8), Al1-Al4 258.65(8), Al2-Al5 267.47(8), Al2-Al7 292.12(9), Al3-Al6 261.23(9), Al3-Al7 281.75(8), Al4-Al5 258.13(8), Al4-Al6 258.91(8), Al5-Al7 290.00(8), Al6-Al7 285.91(8), Al3-H1 178(2), Al6-H1 180(2), Al1-C1 219.6(2), Al1-C2 207.0(2), Al1-C3 209.8(2), Al2-C1 203.5(2), Al2-C2 204.6(2), Al2-C5 211.8(2), Al3-C1 202.5(2), Al3-C3 206.1(2), Al4-C2 208.5(2), Al4-C3 207.2(2), Al4-C4 221.2(2), Al5-C2 206.8(2), Al5-C4 202.3(2), Al5-C5 210.3(2), Al6-C3 204.8(2), Al6-C4 202.6(2), Al7-C1 209.5(2), Al7-C4 209.0(2), Al1-C11 197.7(2), Al2-C21 196.5(2), Al3-C31 195.8(2), Al4-C41 197.5(2), Al5-C51 195.6(2), Al6-C61 195.5(2), Al7-C71 197.1(2).

H-Atom, eine zweite, gegenüberliegende Kante (Al2-Al5) durch eine Ethinideinheit verbrückt; beide Brückenatome stehen benachbart zu Al7 an der Spitze des Clusters mit allerdings sehr langen Kontaktabständen (Al7-H1 226, Al7-C5 255.2 pm). Das Al_7C_4 -Zentrum enthält zwölf Elektronenpaare, woraus sich nach Wade eine *closo*-Struktur ergibt. In der Tat entspricht die Anordnung der Atome im Cluster derjenigen in *closo*- $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ ^[8] mit dem charakteristischen Strukturelement eines durch ein Atom überbrückten Sechsrings in Wannenform. Auch bezüglich der Abstandsverhältnisse ergibt sich eine große Ähnlichkeit. Mit Ausnahme von Al7 beobachtet man zwischen den Al-Atomen die bereits aus den anderen Clustern bekannten kurzen Al-Al-Abstände von 258.1 bis 259.4 pm bzw. 261.2 und 267.5 pm, wobei die zwei größeren Werte den überbrückten Kanten zuzuordnen sind.

Zum Atom Al7 oberhalb des wannenförmigen Sechsrings, das im Unterschied zu den übrigen Metallatomen zu vier Al-Atomen Kontakte aufweist, ergeben sich längere Abstände von 281.8 bis 292.1 pm. Die Al-C-Abstände ähneln denjenigen der anderen Cluster. Im Vergleich zur Borverbindung sind in **3** allerdings die Konnektivitäten im Bereich des unteren Vierecks aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Kohlenstoff und Aluminium etwas verändert. Die NMR-Spektren sind wiederum sehr kompliziert, die chemischen Verschiebungen ähneln denjenigen von **2**.

Mit den Verbindungen **2** und **3** wurden zwei neue Carbaalane synthetisiert. Die Derivate **1** und **3** lassen sich aufgrund ihrer Clusterelektronenzahl in Analogie zu den polyedrischen Boranen oder Carbaboranen den *arachno*- bzw. *closo*-Verbindungen zuordnen, lediglich die Einordnung der Struktur von **2** ist wegen der fraglichen Beteiligung der π -Elektronen nicht eindeutig. Damit haben sich die Carbaalane bereits nach kurzer Zeit in bemerkenswerter Strukturvielfalt als neue Verbindungsklasse etabliert.^[9]

Experimentelles

n-Pentan und Cyclopentan wurden über LiAlH₄ getrocknet. Et₂AlC≡CPh wurde in Analogie zur entsprechenden Dimethylverbindung synthetisiert;^[2] es fällt als viskose Flüssigkeit an, die sich nicht kristallin erhalten oder ohne Zersetzung destillieren lässt und daher ohne Reinigung eingesetzt wurde (¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.46 (t, CH₃), 0.59 (q, AlCH₂); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 120.1 und 93.0 (C≡C), 9.7 (CH₃), 3.2 (AlCH₂)).

2 und **3**: 4.04 g (5 mL, 46.9 mmol) Et₂AlH^[10] und 2.90 g (15.6 mmol) Et₂AlC≡CPh werden ohne Lösungsmittel unter Argon 12 h auf 50 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Bei höherer Temperatur erfolgt die vollständige Umlagerung zu **3**. Der Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst. Bei –70 °C kristallisieren langsam orangerote, luftempfindliche Kristalle von **2** (1.02 g, 36 %). Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und mit Toluol aufgenommen. Daraus kristallisieren über Wochen bei –30 °C gelbe, luftempfindliche Kristalle von **3** (0.255 g, 9 %). **3** wird ausschließlich gebildet, wenn man das Rohprodukt der Reaktion nach dem Abtrennen der flüchtigen Bestandteile 1 h auf 110 °C erhitzt und den Rückstand mehrfach aus *n*-Pentan umkristallisiert (Ausbeute 42 %). Die NMR-Daten wurden aufgrund von ¹H-, ¹³C-, H,H-COSY-, HMQC- und HMBC-NMR-Spektren zugeordnet. Nur die wesentlichen Signale sind angegeben; die vollständigen NMR-Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

2: Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 146 °C; ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]Toluol, 275 K): δ = 9.33 (2H, s, C=CH300), 4.77 (1H, s, AlH), 3.67 (2H, s, CH₂ an C1), 3.58 und 3.45 (je 2H, d, ²J_{HH} = –13.8 Hz, CH₂ an C2, diastereotop); ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₈]Toluol, 275 K): δ = 34.91 (CH₂ an C1), 31.55 (C1), 33.85 (CH₂ an C2), 25.71 (C2), 183.51 (CH an C3), 156.87 (C3), Ethylgruppen: 1.05 (Al1-C), 9.75 (C11), 2.44 (Al2-C), 8.86 (C21), Al3-Et und Al4-Et: –0.38 (Al-C), 10.36 (Me), –1.00 (Al-C), 9.82 (Me), 3.44 (Al5-C), 9.98 (C51); IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 1945 vw und 1802 vw (Ph), 1647 br. (ν(AlH)), 1598 w (Ph), 1578 w (ν(C≡C)), 1506 m (δ(CH)), 1462 vs (Nujol), 1406 w (δ(CH₃)), 1377 vs (Nujol), 1343 m, 1294 w, 1226 vw, 1198 vw und 1154 w (δ(CH), ν(CC)), 1073 w und 1030 vw (ν(CC)), 985 m, 957 m, 921 m, 906 m und 832 m (Ph), 748 vs, 703 vs, 689 s, 655 vs und 616 s (δ(Ph), δ(AlH), ν(AlC)), 556 m, 456 m und 434 m (ν(AlC)); UV/Vis (Cyclopentan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 250 (4.4, sh), 310 (4.7); Molekülmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 878; ber. 907.0.

3: Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 262 °C. ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]Toluol, 275 K): δ = 4.89 (1H, s, AlH), 3.68 und 3.63 (je 2H, d, ²J_{HH} = –14.9 Hz, CH₂ an C1 und C4, diastereotop), 3.47 (2H, s, CH₂ an C2), 3.34 (2H, s, CH₂ an C3); ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₈]Toluol, 275 K): δ = 118.89 (PhC=Al₂), 86.95 (PhC=Al₂), 35.26 (CH₂ an C1 und C4), 34.76 (CH₂ an C2), 34.24 (CH₂ an C3), 19.57 (C1 und C4), 28.56 (C2), 20.78 (C3), Al1-Et und Al4-Et: 2.57 (Al-CH₂) und 9.91 (Me), Al2-Et und Al5-Et:

2.18 (Al-CH₂) und 10.08 (Me), Al3-Et und Al6-Et: –2.01 (Al-CH₂) und 10.19 (Me), Al7-Et: 0.76 (Al-CH₂) und 13.06 (Me); IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2044 m (ν(C≡C)), 1937 vw, 1800 vw, 1599 m und 1582 w (Ph), 1509 w und 1491 m (δ(CH₃)), 1460 vs (Nujol), 1403 m (δ(CH₃)), 1377 vs (Nujol), 1297 m, 1226 m, 1201 m (br.) und 1177 m (ν(AlH), δ(CH), ν(CC)), 1074 w und 1028 w (ν(CC)), 986 s, 955 m, 927 m, 897 m und 823 m (Ph), 790 m (br.; δ(AlH)), 747 vs, 700 vs, 684 vs und 665 vs (br.) (δ(Ph), ν(AlC)), 554 m, 484 w, 455 w und 427 w (ν(AlC)); λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 225 (4.0), 250 (4.1), 290 (4.1); Molekülmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 887; ber. 907.0.

Eingegangen am 24. Juni 1999 [Z13619]

- [1] D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2046; C. A. Morrison, B. A. Smart, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2155.
- [2] W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1578; W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1477; Polyborane durch Hydroborierung: B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 533; B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 633; R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2294.
- [3] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [4] Kristallstruktur von **2**: Kristalle aus Cyclopentan durch langsames Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur; C₅₄H₆₉Al₇, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma; *a* = 2028.45(11), *b* = 1713.07(6), *c* = 1490.23(6) pm, *V* = 5178.4(4) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.163 g cm^{–3}. Kristallabmessungen 0.75 × 0.46 × 0.34 mm, Diffraktometer Stoe IPDS, MoK α -Strahlung, 193 K, Messbereich 4.2 < 2 θ < 52.0°, 168 Belichtungen, $\Delta\varphi$ = 1.1°, 5221 unabhängige Reflexe, 3512 Reflexe mit *F* > 4 σ (*F*), μ = 0.175 mm^{–1}, Programme SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-93, 307 Parameter, *R*1 = 0.052 und *wR*2 (alle Messwerte) = 0.156, max./min. Restelektronendichte 0.77/–0.37 × 10³⁰ e m^{–3}. – Kristallstruktur von **3**: Einkristalle aus Toluol; C₅₄H₆₉Al₇, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 1082.39(7), *b* = 1440.15(12), *c* = 1648.2(2) pm, α = 80.516(11), β = 89.883(11), γ = 81.348(9)°, *V* = 2504.6(4) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.203 g cm^{–3}, Kristallabmessungen 0.80 × 0.39 × 0.26 mm, Diffraktometer Stoe IPDS, MoK α -Strahlung, 193 K, Messbereich 4.2 < 2 θ < 51.8°, 282 Belichtungen, $\Delta\varphi$ = 1.1°, 9016 unabhängige Reflexe, 6515 Reflexe mit *F* > 4 σ (*F*), μ = 0.181 mm^{–1}, 561 Parameter, *R*1 = 0.035 und *wR*2 (alle Messwerte) = 0.107; max./min. Restelektronendichte 0.30/–0.31 × 10³⁰ e m^{–3}. Die Positionen der Wasserstoffatome H1 wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, sie wurden isotrop frei verfeinert. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127469 (**2**) und CCDC-127470 (**3**) 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).
- [5] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121; J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 911.
- [6] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113; R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [7] J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3443; M. Gielen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 363; P. von R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6765.
- [8] E. H. Wong, L. Prasad, E. J. Gabe, M. G. Gatter, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1143; O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1193.
- [9] Übersicht über die Carbaalane und weitere Clusterverbindungen mit Aluminiumatomen hoher Konnektivität: W. Uhl, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1.
- [10] H. Lehmkuhl, K. Ziegler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Vol. XIII/4, S. 58.