

Clusterverbindungen

Al₅₀C₁₂₀H₁₈₀: Eine Pseudofullerenhülle aus 60 Kohlenstoffatomen und 60 Methylgruppen schützt einen Clusterkern aus 50 Aluminiumatomen**

Jean Vollet, Jens R. Hartig und Hansgeorg Schnöckel*

Die kontrollierte Disproportionierung von metastabilen Al^I-Halogenid-Lösungen hat sich in den letzten Jahren zu einer erfolgreichen Strategie für die Herstellung von metalloiden Al-Clusterverbindungen als Zwischenstufen auf dem Weg zu Aluminiummetall-Volumenphasen entwickelt [Gl. (1), X=Cl, Br, I].^[1]



Um die thermodynamisch bevorzugte Metallbildung zu verhindern, werden die Halogenidliganden – parallel zur Disproportionierungsreaktion – durch sperrige Liganden substituiert. Die Mehrzahl der metalloiden Al-Cluster, die in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurden, ist durch N(SiMe₃)₂-Liganden geschützt.^[1] Hier stellen wir einen großen metalloiden Al-Cluster vor, der ausschließlich aus Al-, C- und H-Atomen aufgebaut ist. Einen ersten Hinweis auf eine ungewöhnliche Al_nCp_m^{*}-Verbindung ($n > m$, Cp^{*}=Pentamethylcyclopentadienyl) lieferte ein stark hochfeldverschobenes ²⁷Al-NMR-Signal bei [AlCp^{*}]₄-haltigen Proben, das eine ähnliche Signallage wie der Si-zentrierte Cluster SiAl₁₄Cp₆^{2]} aufweist. Ein zweiter Hinweis auf die Bildung Al-reicher Spezies Al_nCp_m^{*} stammt aus MALDI-Experimenten

[*] Dipl.-Chem. J. Vollet, Dipl.-Chem. J. R. Hartig, Prof. Dr. H. Schnöckel
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für finanzielle Unterstützung, insbesondere für ein Stipendium für J.R.H.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

mit festem, ungereinigtem [AlCp^{*}]₄, bei denen Al₈Cp₄^{*}-Spezies entweder primär vorlagen oder sekundär im Massenspektrometer erzeugt wurden.^[3]

Der Al₅₀Cp₁₂^{*}-Cluster **1** wurde mithilfe der von uns vielfach erprobten Methoden hergestellt.^[4] Wird AlX mit MgCp₂^{*} bei -78°C umgesetzt, so führt ein Austausch der Halogenidliganden durch Cp^{*} zu [AlCp^{*}]₄ als einzigem Produkt.^[4] Hier stellten wir jedoch gezielt Bedingungen ein, bei denen die Disproportionierung (d.h. die Al_n-Clusterbildung) schneller erfolgen sollte als der Halogenau austausch (siehe z.B. Gleichung (2), die einen Stöchiometrievorschlag für eine parallel ablaufende Substitution und Disproportionierung in Toluol/THF bei -30°C wiedergibt).



Eine metastabile, durch Ausfrieren des Hochtemperaturteilchens AlBr^[4] erhaltene AlBr-Lösung in einer Mischung aus Toluol und THF wird bei -78°C mit Decamethylmagnesocen (MgCp₂^{*}), gelöst in n-Heptan, zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird auf -30°C erwärmt und etwa 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die rote Lösung neben der Al-reichen Clusterverbindung **1** die Grignard-Verbindung (MgCp^{*}Br·THF)₂^[5] – analog zu (MgCp^{*}Cl·Et₂O)₂^[6] – und [AlCp^{*}]₄ sowie eine noch nicht charakterisierte Al^{III}-Verbindung. Durch wiederholtes Einengen und Kühlen (bis zu -25°C) können die Nebenprodukte schrittweise abgetrennt werden. Schließlich wird die Al₅₀-Clusterverbindung **1** von [AlCp^{*}]₄ getrennt, indem Toluol aus der tiefroten Lösung abgezogen und **1** anschließend aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert wird. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse kristallisieren in [D₆]Benzol.

Eine Kristallstrukturanalyse von **1**^[7] zeigt eine Al₈-Einheit in Form eines verzerrten rechteckigen Antiprismas (analog zum kürzlich beschriebenen Ga₈R₈²⁻-Anion)^[8] im Zentrum des neutralen Clusters (Abbildung 1 a). Dieser Al₈-Kern wird von 30 Al-Atomen in Form eines Ikosidodekaeders mit 12 Fünfecks- und 20 Dreiecksflächen umgeben. Jede Fünfecksfläche wird von einer AlCp^{*}-Einheit überdeckt, sodass die 12 Al-Atome der 12 AlCp^{*}-Einheiten ein sehr regelmäßiges

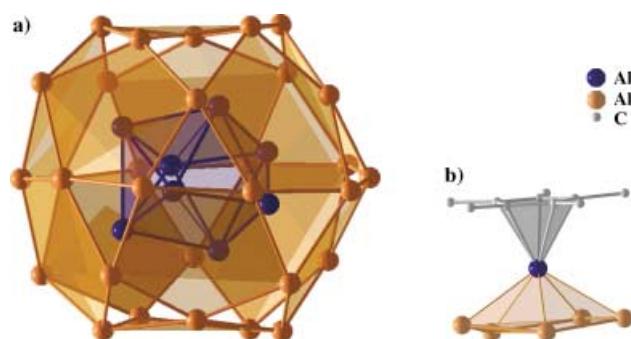


Abbildung 1. a) Kugel-Stab-Modell des Al₈-Kerns (blau) und der umgebenden ikosidodekaedrischen Al₃₀-Schale (orange); b) „Mixed-Sandwich“-Koordination der äußeren 12 Al-Atome durch η⁵-C₅(CH₃)₅ und η⁵-Al₅.

Ikosaeder bilden (Al-Al-Abstände: exp. 570.2 pm, theor. 579.4 ± 9.4 pm). Jedes dieser 12 Al-Atome ist durch insgesamt 10 Atome (5 Al und 5 C) in Form eines „mixed sandwich“ koordiniert (Abbildung 1b).

Die mittleren Al-Al-Bindungslängen von **1** (Abbildung 2a) steigen von der Al_8 -Einheit über die Al_{30} -Einheit

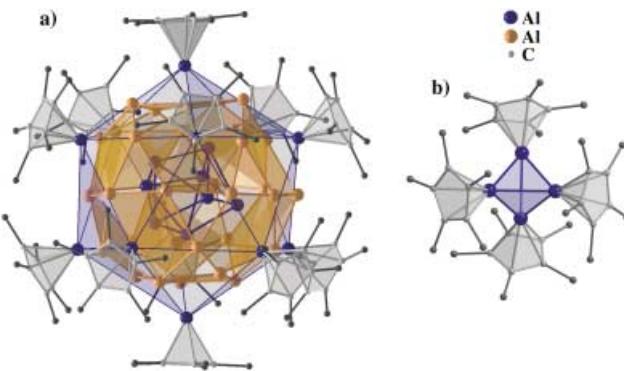


Abbildung 2. a) Darstellung des vollständigen $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$ -Moleküls **1**. Die ikosaedrische Anordnung der 12 ligandentragenden Al-Atome ist in Blau dargestellt; b) Darstellung des Al_4Cp_4^* -Moleküls. H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

hin zu den Abständen zwischen AlCp^* und den Al-Atomen der Fünfecksflächen (die auch die schwächsten Bindungen aufweisen, Tabelle 1). Die Al-C- und die C-C-Abstände

Tabelle 1: Berechnete (in Klammern) und experimentelle Bindungslängen von **1** und Al_4Cp_4^* bei 150 K (in pm).

	1			Al_4Cp_4^*		
	Mittel	min/max	ber.	Mittel	min/max	ber.
Al-Al	277.0	257.8/287.7	(285.0)	275.8	274.8/277.3	(282.1)
Al-C _{Cp}	232.0	228.8/236.2	(237.4)	234.3	230.8/238.8	(239.7)
C _{Cp} -C _{Cp}	142.1	140.3/143.4	(143.9)	141.9	140.1/143.1	(143.8)
C _{Cp} -C _{Me}	149.7	148.0/151.1	(150.4)	150.0	148.7/150.8	(150.5)
C _{Me} -H	(98.0)		(111.3)	(98.0)		(111.3)
C _{centre} ^[a] -Al	198.1	197.2/198.3		200.8	198.8/201.9	
Durchmesser ^[b]	1489.6		(1502.6)	739.0		

[a] $\text{Cp}_{\text{centre}}$ ist der Mittelpunkt des Cp-Rings. [b] Der Durchmesser ist der doppelte mittlere Abstand zwischen dem Clusterzentrum und $\text{Cp}_{\text{centre}}$ (der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen von **1** ist mit etwa 2 nm deutlich größer).

ähneln den Abständen in $(\text{AlCp}^*)_4^{[9]}$ (Abbildung 2b). Geometrien aus DFT-Rechnungen sind mit den experimentellen Ergebnissen in gutem Einklang (Tabelle 2).

Die 60 CH_3 -Gruppen der 12 $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Liganden ergeben eine Oberflächentopologie, die an ein verzerrtes Fullerene erinnert. Das archimedische Polyeder des Fullerenen, ein gekapptes Ikosaeder, weist 12 Fünfecks- und 20 Sechseckflächen mit 60 Ecken und 90 Kanten auf. In **1** sind die 20 Sechseckflächen aufgeteilt in 80 Dreiecksflächen, die zusammen mit den 12 Fünfecksflächen ein Snub-Dodekaeder^[10] mit 60 Ecken und 150 Kanten ergeben (Abbildung 3a). Die übrigen 60 Kohlenstoffatome der C_5 -Einheiten befinden sich innerhalb der 12 Fünfecksflächen.

Tabelle 2: Abstände zwischen den Al-Atomen innerhalb gleicher (z.B. Al_8 -Schale) und unterschiedlicher Schalen (z.B. $\text{Al}_8\text{-Al}_{30}$) des Clusterkerns von **1**; ebenfalls aufgeführt sind die Abstände zwischen den nächsten Methyl-C-Atomen benachbarter Liganden (in pm).

	Mittel	exp. min/max	ber.
Al_8 -Schale	266.4	257.8/279.7	(271.2)
$\text{Al}_8\text{-Al}_{30}$	280.9	260.3/300.3	(293.7)
Al_{30} -Schale	276.5	268.2/282.0	(280.5)
$\text{Al}_{30}\text{-Al}_{12}$	286.7	276.0/297.2	(294.8)
$\text{C}_{\text{Me}}\text{-C}_{\text{Me}}$	385.9	313.3/477.5	

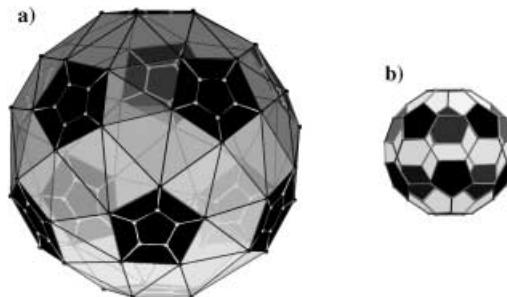


Abbildung 3. a) Polyeder-Darstellung der Kohlenstoffhülle des $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$ -Moleküls **1** (bestehend aus 60 Methylgruppen und 12 Kohlenstoff-Fünfecken); b) Polyeder-Darstellung des Fulleren C₆₀ im gleichen Maßstab.

Die Topologie der 60 Methylgruppen in **1** ähnelt also sehr stark der Topologie der 60 C-Atome im Fulleren, wenngleich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in beiden Molekülen vollkommen unterschiedlich sind. Im C₆₀ sind C-sp²-Zentren durch kovalente Bindungen verknüpft, wohingegen **1** jeweils 60 wasserstoffge-sättigte sp³- und 60 sp²-artig gebundene C-Atome in den Cp-Ringen aufweist. Die mittleren Abstände der nächsten Methylgruppen von benachbarten Cp*-Liganden (386 pm) entsprechen etwa dem doppelten Van-der-Waals-Radius einer Methylgruppe (195 pm). Das Volumen des $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$ -Moleküls (bestimmt durch Einzelpunktrechnungen ausgehend von experimentellen Geometrien) ist etwa fünfmal so groß wie das eines C₆₀-Moleküls (Abbildung 3b). Die fünfzählige Symmetrie der Außenhülle, die sich auch in der zweiten Al₄₂-Schale widerspiegelt (Abbildung 2a), wird nur durch die zentrale Al₈-Einheit verletzt. Die Al-Al-Bindungen in der Al₈-Einheit sind kürzer als im Al₈-Gerüst von $(\text{SiAl}_8)(\text{AlCp}^*)_6^{[2]}$ (mit einer Al-Al-Bindungslänge von 289.6 pm). Eine solche Kompression des Clusterkerns durch die hochsymmetrische Außenhülle wurde kürzlich auch für die Ga₄- und die Ga₁₅-Einheiten im Zentrum eines Ga₁₆^[11] bzw. Ga₅₁-Clusters^[12] beobachtet. Somit unterscheidet sich

der neutrale Al₅₀-Cluster **1** deutlich von den anionischen metalloiden Al-Clustern Al₇₇^[13] und Al₆₉^[14], deren Topologie im Wesentlichen die der metallischen Festkörperphasen widerspiegelt und bei denen die Al-Al-Abstände sowie die Koordinationszahlen von der inneren (278 pm, Koordinationszahl 12) zur äußeren Schale (268 pm, Koordinationszahl 4) abnehmen.

Die berechneten ²⁷Al-NMR-Verschiebungen von **1** betragen $\delta = -269.8, -372.9$ und 108.5 ppm für die Al₈-, Al₃₀- bzw. Al₁₂-Untereinheiten. Wegen der gewöhnlich sehr breiten ²⁷Al-NMR-Signale in Lösung beobachteten wir lediglich ein scharfes Signal bei -272 ppm ($\omega_{1/2} = 584$ Hz), das wir den Al-Atomen der zentralen Al₈-Schale zuordnen.

Um die relative Energie von **1** auf dem Weg von den Metallatomen zur Volumenphase des Metalls zu ermitteln, haben wir Modellreaktionen berechnet, bei denen neben **1** auch nackte Al₃₈-Cluster^[15] eine Rolle spielen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 4 gezeigt: Das Über-

erkannt werden, weil Kristalle von **1** erhalten wurden, deren Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden zu den genauesten Strukturinformationen führte, wie sie für geordnete Nanostrukturen möglich sind.^[17]

Trotz der Einzigartigkeit von **1** im Bereich metalloider Cluster und sonstiger metallorganischer Verbindungen findet man überraschende Strukturparallelen in anderen Bereichen der Naturwissenschaften. So ähneln die fünfzähligen Symmetrieelemente von **1**

- a) den Fulleren-ähnlichen Spezies,^[18]
- b) den Müllerschen hochsymmetrischen MoO-Clustern mit fünfeckigen Baueinheiten bis hin zu Kepleraten,^[19]
- c) intermetallischen Verbindungen (wie durch Corbett^[20] oder Lidin^[21] untersucht),
- d) reinen Metall-Kohlenstoff-Molekülen, d.h. Metallocarbohedren wie Ti₈C₁₂ (das nur massenspektrometrisch nachgewiesen wurde),^[22]
- e) sphärischen Viren, z.B. dem Sindbis-Virus.^[23]

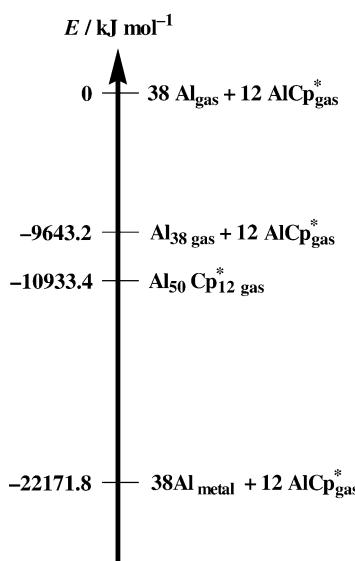


Abbildung 4. Berechnetes Energiediagramm einer Modellreaktion von 38 Al-Atomen mit 12 AlCp*-Molekülen, das zeigt, dass **1** (gasförmig) als Zwischenstufe der Metallentstehung ausgehend von gasförmigem Aluminium angesehen werden kann.

dachen des Al₃₈-Clusters mit 12 AlCp*-Molekülen führt demnach zu einer Stabilisierung und ermöglicht die Isolierung von **1** aus der Lösung. Durch zurzeit laufende thermische Messungen sollen diese quantenchemischen Resultate überprüft werden.

Warum ist nun dieser neue Al₅₀-Cluster und besonders seine Struktur bemerkenswert? Der Al₅₀-Cluster ist das größte strukturell charakterisierte metallorganische Molekül, das ausschließlich Metall-, C- und H-Atome enthält. Die 12 homoleptischen Bindungen zwischen dem Metallkern und den 60 C-Atomen sind ebenfalls einzigartig (vgl. SiAl₁₄Cp₆^[2] und Ni₆Cp₆^[16]). Die interessanten Bindungssituationen im Al₅₀-Gerüst und in der C₁₂₀-Hülle konnten nur deshalb

im Kristall gebildet werden, weil Kristalle von **1** erhalten wurden, deren Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden zu den genauesten Strukturinformationen führte, wie sie für geordnete Nanostrukturen möglich sind.^[17] Trotz der Einzigartigkeit von **1** im Bereich metalloider Cluster und sonstiger metallorganischer Verbindungen findet man überraschende Strukturparallelen in anderen Bereichen der Naturwissenschaften. So ähneln die fünfzähligen Symmetrieelemente von **1**

Neben so vielfältigen Verwandtschaften und vielversprechenden Perspektiven auf zahlreichen Gebieten der Chemie und Physik deutet Al₅₀C₁₂₀H₁₈₀ auf eine neue Ära der Organometallchemie hin. Am Beispiel der Organoaluminiumchemie wird die rasante Entwicklung besonders eindrucksvoll deutlich, die hier nur durch wenige Beispiele skizzieren werden soll: Aluminiumtrimethyl (3c-2e-Bindungen in Al₂(CH₃)₆), Al₂R₄^[24] (R = CH(SiMe₃)₂, erste molekulare Verbindung mit Al-Al-Bindungen), Al₁₂R₁₂²⁻^[25] (R = iBu) und Al₄Cp₄^{*[26]} (erste Al¹-organische Verbindungen). Da letztgenannte Verbindung als ein Meilenstein der modernen Organometallchemie^[27] bezeichnet wurde, könnte **1** als ein Vertreter einer „postmodernen“ Organometallchemie aufgefasst werden, bei der immer größere Kerne aus nackten Metallatomen ausschließlich von einer Hülle aus C- und H-Atomen geschützt werden. Vielleicht können so eines Tages Li_x(CH₃)_y-Verbindungen ($x > y$) wie die Al₅₀R₁₂-Spezies erhalten werden und analog zu den Alkalimetallsuboxiden (z.B. Cs₁₁O₃^[28]) ein neues Gebiet in der Festkörperchemie und Materialforschung eröffnen.

Experimentelles

Allgemein: Alle Schritte wurden unter Stickstoffgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Der Ligand MgCp_2^* wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.^[29]

1 wurde in einem ausgeheizten Kolben aus einem Äquivalent AlBr (4 mmol), gelöst in einer THF/Toluol-Mischung (1:3), und 1.25 Äquivalenten (5 mmol) MgCp_2^* , gelöst in 20 mL *n*-Heptan, synthetisiert. Die Reaktanten wurden bei -78°C vereinigt und unter Röhren auf -30°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erreichen der Raumtemperatur war die Lösung rot. Durch mehrmaliges Einengen und Kühlen (bis -25°C) konnten die Nebenprodukte $[\text{AlCp}^*]_4$ und $\text{Mg}_2\text{Br}_2\text{Cp}_2^*\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ schrittweise abgetrennt werden. Schließlich wurde **1** durch Entfernen des Toluols und anschließende Extraktion in Pentan von $[\text{AlCp}^*]_4$ abgetrennt. Schwarze Kristalle von **1** (39 mg, 24.6%), geeignet für eine Röntgenstrukturbestimmung, kristallisierten in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. Diese Synthese konnte mehrmals reproduziert werden, sodass **1** auch für weitere physikalische Untersuchungen zur Verfügung stand. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.97$ ppm (s, 180 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.7$ (CH_3), 111.0 ppm (C_5); $^{27}\text{Al-NMR}$ (78 MHz, C_6D_6): $\delta = -272$ ppm (Al_8 , $\omega_{1/2} = 584$ Hz).

Um die Struktur von **1** zu lösen, mussten die Atome Al1 und Al2 der inneren Schale mit zwei Splitlagen definiert werden, die in die Verfeinerung mit den Besetzungszahlen 82 und 18 % eingingen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programpakett durchgeführt.^[30a] Für alle chemischen Elemente wurde die BP-Methode mit SVP-Basisätzen verwendet. NMR-Verschiebungen wurden mit dem MPSHIFT-Modul berechnet. Die molekularen Volumina wurden mit Gaussian98 auf SCF-Niveau mit 3-21G*-Basissätzen berechnet.^[30b] Einzelpunktrechnungen basierend auf experimentellen Geometrien wurden unter Anwendung des „ICPM solvation model“ durchgeführt.^[30c]

Eingegangen am 14. Januar 2004 [Z53754]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Aluminium · Clusterverbindungen · Metall-Metall-Bindungen · Organometallverbindungen

- [1] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [2] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955; C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [3] K. Weiß, H. Schnöckel, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1098.
- [4] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [5] Kristallstrukturdaten von $\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: $Z = 2$, $f_w = 623.09 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, $a = 8.9706(10)$, $b = 13.4564(16)$, $c = 12.6868(17)$ Å, $\beta = 94.320(10)^\circ$, $V = 1527.1(3)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 648$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 150(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.72$ mm $^{-1}$, Stoe-IPDS-2-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer, 5073 Reflexe, 2701 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0553$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf F^2 ($2\theta_{\text{max.}} = 51.92^\circ$), 2067 unabhängig (2σ), H-Atome berechnet, 149 Parameter, $R_I(I > 2\sigma(I)) = 0.0461$, wR_2 (alle Daten) = 0.1155, $\text{GooF}(F^2) = 1.031$, $\rho(e)(\text{min/max}) = -0.443/0.562 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Elementarzellenbestimmung: 5073 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur; $T_{\text{min.}}/T_{\text{max.}} = 0.4521/0.7340$.
- [6] C. Dohmeier, D. Loos, C. Robl, H. Schnöckel, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 5.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1** ($\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$): $Z = 2$, $f_w = 3440.29 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnnm$, $a = 19.2166(7)$, $b = 21.4933(10)$, $c = 21.8054(12)$ Å, $V = 9006.2(7)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.269 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3604$, $\lambda = 0.7103$ Å, $T = 150(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.297$ mm $^{-1}$, Stoe-IPDS-2-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer, 35307 Reflexe, 6838 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0958$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf F^2 ($2\theta_{\text{max.}} = 47.32^\circ$), 4465 unabhängig (2σ), H-Atome berechnet, 485 Parameter, 3 Restraints, $R_I(I > 2\sigma(I)) = 0.0742$, wR_2 (alle Daten) = 0.2036, $\text{GooF}(F^2) = 1.028$, eingeschränkter $\text{GooF} = 1.028$, $\rho(e)(\text{min/max}) = -0.606/0.819 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Elementarzellenbestimmung: 19808 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur; $T_{\text{min.}}/T_{\text{max.}} = 0.9583/0.9847$. CCDC-228316 ($\text{Mg}_2\text{Br}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) und 228049 (**1**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1676.
- [9] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [10] Ein Snub-Dodekaeder (Schläfli-Symbol $3^4.5$) ist ein geometrisches Isomer des C_{60} -Fullerens (5.6^2) und des Rhombikositododekaeders (3.4.5.4). Letzteres ist in der Pd_{60} -Schale der Clusterverbindung $\text{Pd}_{145}\text{CO}_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$ realisiert (siehe Lit. [17]).
- [11] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1971.
- [12] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 302.
- [13] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [14] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stösser, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [15] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 13.
- [16] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6621.
- [17] Die hier vorgestellte Al_{50} -Verbindung zeigt, dass die alleinige Verwendung von mikroskopischen Methoden wie Kraftfeldmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie wahrscheinlich nicht die richtigen Strukturvorhersagen ergeben hätte: Für **1** würde man vermutlich mit derartigen Methoden auf eine innere Schale von 13 und nicht von 8 Al-Atomen schließen (wie für die Pd_{13} -Einheit im Pd_{145} -Cluster, siehe: N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121, sowie Hintergrundinformationen).
- [18] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, New York, **2000**, S. 968; R. E. Dinnebier, O. Gunnarsson, H. Brumm, E. Koch, P. W. Stephens, A. Huq, M. Jansen, *Science* **2002**, *296*, 109.
- [19] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193.
- [20] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [21] C. P. Gómez, S. Lidin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4037.
- [22] H. Sakurai, S. E. Kooi, A. W. Castleman, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 493.
- [23] Zu Details siehe Hintergrundinformationen.
- [24] W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [25] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.

- [26] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [27] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2003**.
- [28] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 253.
- [29] a) F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 489; b) M. G. Whitesides, D. Feitler, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466; c) W. A. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 271.
- [30] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 331; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143; b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; c) J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 16098; das berechnete Volumen enthält 90% der Gesamtelektronendichte.