

## Aluminiumcluster

DOI: 10.1002/ange.200500671

**Al<sub>20</sub>Cp<sub>8</sub>\*X<sub>10</sub> (X = Cl, Br): Momentaufnahmen bei der Bildung metalloider Cluster aus polyedrischen Al<sub>n</sub>X<sub>m</sub>-Molekülen?\*\***

Jean Vollet, Ralf Burgert und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Peter Paetzold zum 70. Geburtstag gewidmet

Es gibt zwei Untergruppen der Al-Metallatomcluster mit einer überwiegenden Zahl von Metall-Metall-Bindungen:<sup>[1]</sup> die „nackten“ Metallatomcluster, die ausgehend vom Metall durch Laserverdampfungstechniken erzeugt werden, und die metalloiden Cluster, die sich ausgehend von Al<sup>I</sup>-Spezies in Lösung z.B. bei anschließender Reduktion bilden.<sup>[2,3]</sup> Aus dem Bereich der letztgenannten stellen wir hier mit den molekularen, partiell substituierten Subhalogeniden Al<sub>20</sub>Cp<sub>8</sub>\*Br<sub>10</sub> (**1**) und Al<sub>20</sub>Cp<sub>8</sub>\*Cl<sub>10</sub> (**2**) (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl) zwei Verbindungen vor, die auf den ersten Blick eine Beziehung zu den bei massenspektrometrischen Untersuchungen generierten Spezies Al<sub>13</sub>I<sub>x</sub><sup>-</sup><sup>[4]</sup> und Al<sub>14</sub>I<sub>x</sub><sup>-</sup><sup>[5]</sup> (x = 1–12) aufweisen: In beiden Fällen sind Halogenatome direkt an die Al-Atome eines ikosaedrischen Al<sub>12</sub>-Kerns gebunden. Allerdings wird quantenchemischen Rechnungen zufolge bei den „nackten“ Clusteranionen wie z.B. im oben genannten Al<sub>13</sub>I<sub>x</sub><sup>-</sup> ein zusätzliches Al-Atom im Zentrum gefunden.

Des Weiteren stehen **1** und **2** in enger struktureller Beziehung zu den von uns kürzlich charakterisierten Al<sub>22</sub>X<sub>20</sub>-Spezies (X = Cl, Br) wie Al<sub>22</sub>Br<sub>20</sub> (**3**),<sup>[6]</sup> da sich im Zentrum dieser Cluster ein ikosaedrisches Al<sub>12</sub>-Gerüst befindet, das kein zusätzliches Al-Atom enthält. Basierend auf der strukturellen Charakterisierung von **1** und **2** wird im Folgenden versucht, a) die Bildung der Al<sub>22</sub>X<sub>20</sub>-Spezies zu verstehen, da sie potenzielle Intermediate auf dem Weg zu einer denkbaren metastabilen, nichtmetallischen β-Modifikation des Aluminiums sind,<sup>[7]</sup> und b) aufzuzeigen, welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede diese Al<sub>20</sub>-Cluster (**1** und **2**) und die von Castleman et al. spektroskopisch nachgewiesenen Al<sub>n</sub>-Cluster und deren Reaktionsprodukte (z.B. aus der Reaktion mit I<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup> aufweisen.

Werden frisch sublimiertes [{AlCp\*}<sub>4</sub>]<sup>[8]</sup> und frisch isoliertes [{AlBr(NEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}] (**4**)<sup>[9]</sup> in Heptan erhitzt, so wird die

[\*] Dr. J. Vollet, R. Burgert, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, 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 Center for Functional Nanostructures (CFN) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.



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

blassgelbe Suspension langsam orange, und ein zunächst beigegebener Niederschlag bildet sich, der sich im Anschluss braun färbt; schließlich scheidet sich Al-Metall ab. Aus diesem Reaktionsgemisch erhält man einen orangefarbenen Heptan-Extrakt, aus dem sich orangefarbene Kristalle von **1** abscheiden. Außerdem erhält man gelbe Kristalle von  $[\{AlBr_2(NEt_3)\}_2]$  (**5**) und farblose von  $[AlBr_3(NEt_3)]$  (**6**; siehe Hintergrundinformationen).<sup>[10]</sup>

Die zu **1** analogen Chloridverbindungen **2** bildet sich aus einer mit  $MgCp^*_2$  versetzten „ $AlCl \cdot Et_2O$ “-Lösung, deren Diethylether-Anteil zuvor durch wiederholtes Evakuieren verringert worden ist (siehe *Experimentelles*). Durch das Evakuieren soll *in situ* das zu **4** analoge,  $Et_2O$ -stabilisierte Chlorid generiert werden, das bisher noch nicht isoliert werden konnte.

Die Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**<sup>[10]</sup> ergaben für beide Verbindungen ein zentrales, fast reguläres  $Al_{12}$ -Ikosaeder mit einem durchschnittlichen Al-Al-Abstand von 268.5 pm (Abbildung 1). Formal ist das zentrale  $Al_{12}$ -Ikosaeder aus vier  $Al^1$ -Atomen, die jeweils terminal an ein Halogenatom binden, und acht  $Al^0$ -Atomen, die jeweils nur eine Bindung zu einem exohedralen Al-Atom bilden, aufgebaut. Jedes der acht exohedralen Al-Atome trägt einen  $Cp^*$ -Rest. Während zwei der ligandtragenden Al-Atome zusätzlich terminal an ein Halogenatom binden, sind zwei von vier der verbleibenden sechs exohedralen Al-Atome einfach und zwei doppelt über Halogenatome miteinander verbrückt. Insgesamt werden also die  $Al_{12}$ -Ikosaeder jeweils von vier Halogenatomen sowie von formal sechs  $Al^{II}BrCp^*$ - und zwei  $Al^I Cp^*$ -Einheiten umgeben. Für die Bindungen im zentralen  $Al_{12}$ -Ikosaeder stehen somit formal 26 Gerüstelektronen ( $4 \times 2 e^-$  für bromtragende +  $6 \times 2 e^-$  für  $Al^{II}BrCp^*$ -tragende +  $2 \times 3 e^-$  für  $Al^I Cp^*$ -gebundene Al-Atome) zur Verfügung, womit in Übereinstimmung mit den Wade-Regeln<sup>[11]</sup> diese Bindungsbeschreibung derjenigen für ein *closo*-Gerüst entspricht. Alle relevanten Strukturdaten für **1** und **2** sind in Tabelle 1 und ergänzend in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Die Abstände und Bindungsverhältnisse der  $Al_{12}$ -Ikosaeder stehen im Einklang mit denen im  $Al_{12}R_{12}^{2-}$ -Anion (268.6 pm, R = iBu)<sup>[12]</sup> und in den  $Al_{22}X_{20}$ -Spezies (270.1 pm).<sup>[6,7]</sup> Außerdem zeigen die Daten in Tabelle 1, dass die experimentell ermittelten Abstände sehr gut mit den berechneten<sup>[13]</sup> übereinstimmen.

Die  $^{27}Al$ -NMR-Spektren von **1** und **2** in Lösung zeigen jeweils nur zwei Signale, obwohl prinzipiell mindestens sechs unterschiedliche Signale (siehe Hintergrundinformationen) auftreten sollten. Die beobachteten Signale für **1** stimmen dabei gut mit den berechneten<sup>[13]</sup> überein und zeigen für **2** die (gegenüber denen für **1**) erwartete Verschiebung zu tieferer Frequenz (siehe Hintergrundinformationen).

Die Bildung von  $Al_{22}X_{20}$ -Spezies<sup>[6,7]</sup> (z.B. **3**) ist bisher nur summarisch als Phänomen einer inneren Disproportionierung beschrieben worden: Ausgehend von metastabilen  $AlX$ -

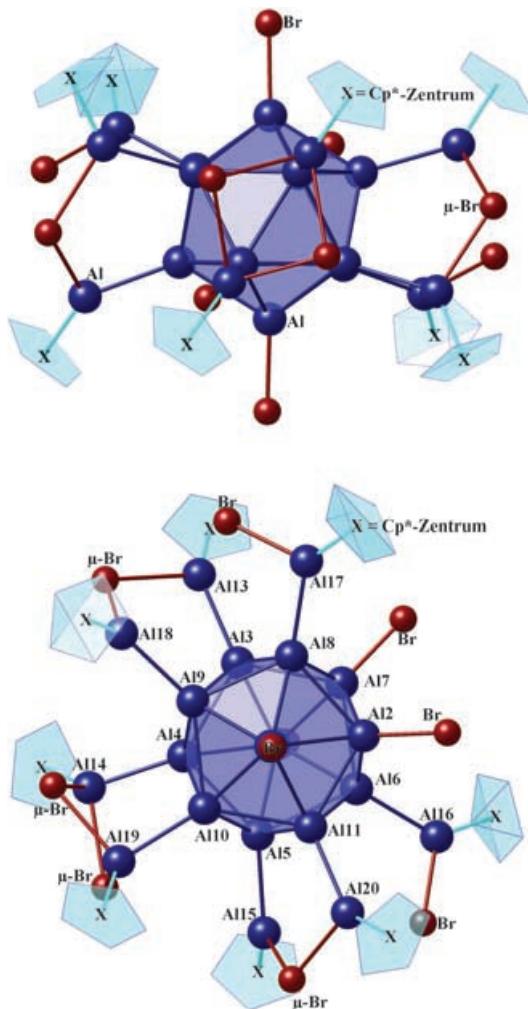


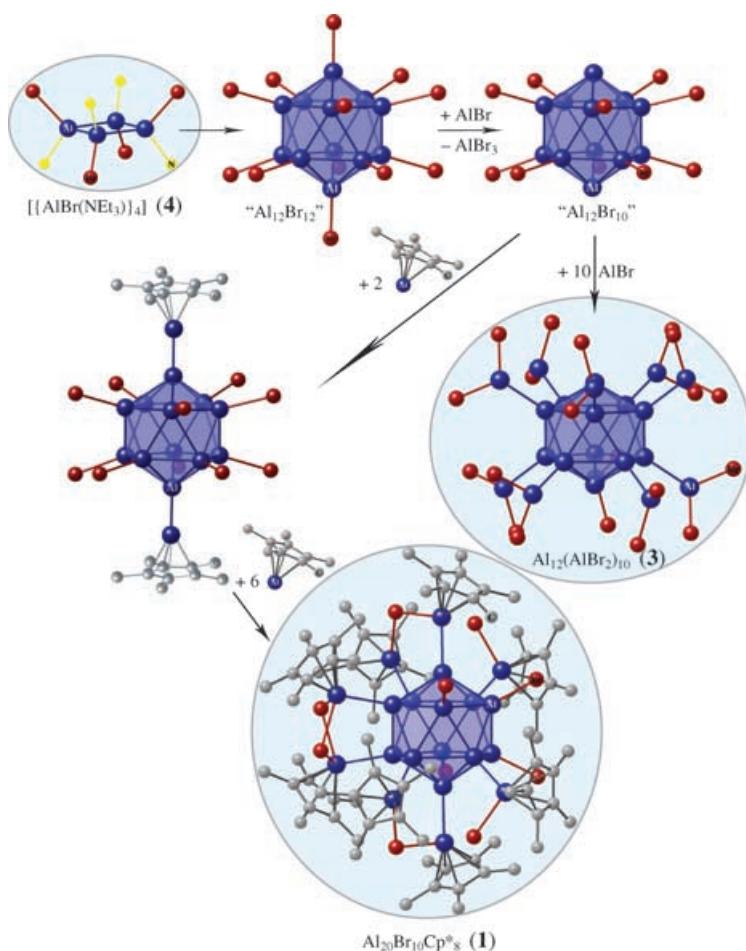
Abbildung 1. Seitenansicht und Draufsicht von **1**.  $Cp^*$ -Reste der Übersicht wegen vereinfacht als Pentagone dargestellt.

Tabelle 1: Mittlere Abstände (min./max. Werte) [pm] in **1** und **2** (ber. **2** gibt zusätzlich die mit DFT-Methoden ermittelten Daten an, siehe Lit. [13]).

Abstände <sup>[a]</sup>	<b>1</b> ( $X=Br$ )	<b>2</b> ( $X=Cl$ )	ber. <b>2</b>
$Al_{iko}-Al_{iko}$	268.43 (264.1/272.9)	268.47 (264.1/272.9)	270.43 (265.5/276.4)
$Al_{iko}-Al_{Cp^*}$	253.89 (250.1/256.8)	253.29 (250.0/255.7)	256.34 (253.5/258.2)
$Al_{iko}-X_{ter}$	231.13 (230.6/231.4)	218.63 (218.1/219.9)	220.20 (219.8/220.6)
$Al_{Cp^*}-X_{ver}$	265.53 (256.1/275.9)	244.55 (237.4/252.3)	250.48 (246.7/253.2)
$Al_{Cp^*}-X_{ter}$	242.05 (240.7/243.4)	223.05 (221.7/224.4)	227.40 (227.4/227.4)
$Al_{Cp^*}-C_{cen}$	191.28 (188.8/197.1)	191.28 (188.2/195.1)	194.98 (192.9/200.4)
$Al_{Cp^*}-C_{CS}$	226.10 (213.4/243.8)	225.74 (213.1/241.7)	230.24 (217.0/248.2)

[a]  $Al_{iko}$ : Al-Atom der Ikosaeder-Einheit;  $Al_{Cp^*}$ : exohedrales Al-Atom;  $X_{ter}$ : terminal gebundenes Halogen-Atom;  $X_{ver}$ : μ-verbrückendes Halogenatom;  $Cp_{cen}$ :  $Cp$ -Scheiben-Centroid;  $C_{CS}$ :  $Cp$ -Ring-Kohlenstoff-atom.

Lösungen bilden sich aus 22  $AlX$ -Molekülen zwölf  $Al^0$ -Atome des ikosaedrischen Zentrums und zehn  $AlX_2$ -Einheiten in der Peripherie dieser Clusterspezies (Abbildung 2). Bei **1** und **2** werden nun erstmals direkt am  $Al_{12}$ -Ikosaeder gebundene Halogenatome beobachtet. Die Synthese von **1** gelingt nur, wenn vom definierten Halogenid **4**<sup>[9]</sup> ausgegangen wird.<sup>[14]</sup> Daher schlagen wir den in Abbildung 2 wiedergegeben-



**Abbildung 2.** Auf experimentellen Befunden und quantenchemischen Rechnungen basierender Bildungsweg ausgehend von **4** zu **1** und dem Subhalogenid **3**; blau Al, rot Br, gelb N, grau C. Diese drei Verbindungen (farbig hinterlegt) wurden strukturell charakterisiert, alle anderen Spezies wurden berechnet.

benen Bildungsweg für **3** und **1** (oder **2**) vor, bei dem die Dehalogenierung von **4** nach **1** auch durch das im Überschuss vorliegende  $\text{AlCp}^*$  erfolgen könnte.<sup>[15]</sup> Durch die Isolierung von **1** und **2** scheint ein intermediäres Auftreten einer  $\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}$ -Spezies (während der Disproportionierung der  $\text{AlX}$ -Spezies) plausibel,<sup>[16]</sup> die je nach Reaktionsbedingungen zu **3** oder zu der hier vorgestellten Verbindung **1** weiterreagieren kann (siehe Abbildung 2).

Die Verbindungen **1** und **2** sind nicht nur für das Verständnis der Bildung einer  $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ -Spezies wichtig – unseren Ergebnissen kommt noch eine weiterreichende Bedeutung zu: Sie sind ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der bereits früher von uns geäußerten Annahme,<sup>[6,7,17]</sup> dass es für Aluminium mindestens zwei unterschiedliche Wege zur Bildung der Bulkphase gibt. Der erste Reaktionsweg (a) führt über die Al-zentrierten Cluster zu metallischem Al, und der zweite Reaktionsweg (b) führt über  $\text{Al}_n$ -Cluster mit ikosaedrischem  $\text{Al}_{12}$ -Zentrum (ohne ein zentrales Al-Atom wie in **3**) zu einer denkbaren neuen, nichtmetallischen Al-Modifikation ( $\beta$ -Al):

a) Hier sind zum einen alle metallociden Al-Cluster mit stabilisierenden  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden einzurufen,<sup>[2]</sup> die sich

während der Disproportionierung von  $\text{AlX}$  ( $3\text{AlX} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlX}_3$ ) auf dem Weg zum Metall bilden.<sup>[2,3,18]</sup> Zum anderen sind die bei massenspektrometrischen Untersuchungen<sup>[4,5]</sup> beobachtbaren „nackten“  $\text{Al}_n$ -Cluster zu nennen, von denen der ikosaedrische  $\text{Al}_{13}^-$ -Cluster mit zentralem Al-Atom besonders häufig ist. Die Bildung letzterer Cluster,<sup>[19]</sup> die vereinfacht gesagt beim Verdampfen der Bulkphase entstehen, verläuft also entgegen der Bildungsrichtung unserer metalloiden Cluster. Dennoch sind offensichtlich entlang beider Richtungen Al-zentrierte Spezies bevorzugt.<sup>[20]</sup>

b) Die Möglichkeit der Bildung einer metastabilen, nichtmetallischen (z.B. der  $\alpha$ -Bor-Struktur entsprechenden)  $\beta$ -Al-Modifikation auf Basis der  $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$ -Spezies (z.B. **3**) mit nichtzentriertem ikosaedrischem  $\text{Al}_{12}$ -Kern ist bereits diskutiert worden und quantenchemischen Rechnungen zufolge plausibel.<sup>[21]</sup> Inserieren an dem in Abbildung 2 hypothetisch formulierten Halogenid-Intermediat „ $\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}$ “ sperrige Reste wie  $\text{AlCp}^*$  teilweise in die  $\text{AlBr}$ -Bindungen, führt dies zu **1**. Unter ganz ähnlichen Reaktionsbedingungen bildet sich der  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Cluster mit seinem nichtzentrierten  $\text{Al}_8$ -Kern und seiner Hülle von zwölf  $\text{Cp}^*$ -Resten, die eine Weiterreaktion in Richtung elementaren Aluminiums verhindert.<sup>[22]</sup> Dieser metallocide  $\text{Al}_{50}$ -Cluster mit seiner singulären Struktur kann ebenso wie die hier diskutierten Verbindungen **1** und **2** als eine „molekulare Sackgasse“ angesehen werden, d.h. als eine erst durch die Ligandstabilisierung möglich gewordene Momentaufnahme aus dem komplexen Reaktionsgeschehen metastabiler  $\text{AlX}$ -Spezies auf dem Weg der Bildung elementaren Aluminiums über eine hypothetische  $\beta$ -Modifikation.

Die Komplexität solcher Reaktionsabläufe wird durch die hier isolierten Zwischenprodukte **1** und **2** sowie durch massenspektrometrische Untersuchungen erstmals ansatzweise erkennbar. Diese ersten Ergebnisse weisen bereits auf die schwierigen Aufgaben hin, die für eine eingehende Klärung solcher Reaktionsmechanismen mithilfe präparativer, spektroskopischer und theoretischer Arbeiten zu bewältigen sein werden.

### Experimentelles

**1:** 0.7 g frisch sublimiertes  $[\text{AlCp}^*]_4$  (1.1 mmol) wurden mit 1.34 g  $[\text{AlBr}(\text{NEt}_3)]_4$  (1.6 mmol) in 50 mL *n*-Heptan vermischt. Die anfänglich blassgelbe Suspension wurde 12 h gerührt, danach wurde die Bildung eines beigefarbenen Niederschlags beobachtet. Nach dreistündigem Erhitzen auf 60°C wurde der Niederschlag braun, und die Bildung eines Al-Spiegels an der Kolbeninnenwand wurde beobachtet. Nach Abkühlen und Filtration der Reaktionssuspension wurde ein orangefarbener Heptanextrakt erhalten. Über Nacht bilden sich bei -30°C stäbchenförmige, orangefarbene Kristalle von

**1** [150 mg (0.057 mmol)], gelbe nadelförmige Kristalle von **3** und farblose Kristalle von **4**.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.72$  ppm (s, 120 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.7$  ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ) und 115.1 ppm ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ );  $^{27}\text{Al-NMR}$  (78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14$  und -55 ppm.

**2**: 43 mL einer 0.38M „ $\text{AlCl-Et}_2\text{O}$ “-Toluollösung (25 Vol.-%  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\omega(\text{AlCl}) = 92\%$ , 15 mmol) wurden bei -50 bis -40°C im Vakuum 8 h kontinuierlich eingeengt. 4.42 g  $\text{MgCp}_2^*$  (15 mmol) wurden in Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Die an der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Komponente verarmte „ $\text{AlCl-Et}_2\text{O}$ “-Toluollösung wurde gleich temperiert unter Röhren in die Vorlage getropft. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde auf -30°C erwärmt und 3 h gerührt, dann wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und es wurde mit wenig *n*-Pentan gewaschen. 1.8 g  $\{[\text{AlCp}^*]_4\}$ -Rohprodukt wurden isoliert, während aus dem roten Pentan-Waschextrakt über Nacht winzige, rote Kristalle wuchsen. Durch vorsichtiges, kontinuierliches Einen gen der Pentanlösung konnten für die Strukturanalyse geeignete Kristalle von **2** [90 mg (0.044 mmol)] isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.90$  ppm (s, 120 H, ber. 1.90 ppm);  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.1$  ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ , ber. 14.6), 117.5 ppm ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ , ber. 118.0);  $^{27}\text{Al-NMR}$  (78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 88$ , 37 und -27 ppm.

Eingegangen am 22. Februar 2005,  
veränderte Fassung am 6. Juni 2005  
Online veröffentlicht am 10. Oktober 2005

**Stichwörter:** Aluminium · Clusterverbindungen · Halogene · Metallocene · Strukturaufklärung

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 397.  
[2] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532.  
[3] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 235.  
[4] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman Jr., N. O. Jones, S. N. Khanna, *Science* **2005**, 307, 231.  
[5] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, T. Morisato, S. N. Khanna, *Science* **2004**, 304, 84.  
[6] C. Klemp, R. Köppen, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1740.  
[7] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stößer, L. van Wuellen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.  
[8] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.  
[9] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 862.  
[10] Kristallstukturdaten von **1** ( $[\text{Al}_{20}\text{Cp}_8^*\text{Br}_{10} \cdot 2n\text{-C}_7\text{H}_{16}]$ ):  $Z = 2$ ,  $f_w = 2620.86 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.65 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 18.9019(6)$ ,  $b = 13.0056(4)$ ,  $c = 24.6656(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.523(3)$ ,  $\beta = 84.549(2)$ ,  $\gamma = 90.231(2)^\circ$ ,  $V = 5952.6(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.462 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2652$ ,  $T = 150(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.553 \text{ mm}^{-1}$ , 35320 Reflexe, 15611 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0368$ ), Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 46.24^\circ$ ), 14556 unabhängig ( $2\sigma$ ), 1597 Parameter, 0 Restraints,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0343$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0933,  $\text{GooF}(F^2) = 1.045$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.559/0.835 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Elementarzellenbestimmung: 63356 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur:  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.1316/0.4191$ ; **2** ( $[\text{Al}_{20}\text{Cp}_8^*\text{Cl}_{10} \cdot n\text{-C}_5\text{H}_{12}]$ ):  $Z = 4$ ,  $f_w = 2048.01 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$ ,  $a = 12.9034(7)$ ,  $b = 26.7258(11)$ ,  $c = 31.431(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.129(6)^\circ$ ,  $V = 10795.8(12) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.260 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 4288$ ,  $T = 150(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.460 \text{ mm}^{-1}$ , 25241 Reflexe, 13269 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0928$ ), Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 44.58^\circ$ ), 6331 unabhängig ( $2\sigma$ ), 1045 Parameter, 0 Restraints,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0546$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1309,  $\text{GooF}(F^2) = 0.834$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.282/0.366 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Elementarzellenbestimmung: 10839 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur:  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.7954/0.9623$ ; **5** ( $[\text{AlBr}_2(\text{NEt}_3)]_2$ ):  $Z = 8$ ,  $f_w = 575.98 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.6 \times 0.6 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2(1)$ ,  $a = 14.8678(9)$ ,  $b = 20.6342(12)$ ,  $c = 14.4841(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 4443.5(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.772 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2256$ ,  $T = 199(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.319 \text{ mm}^{-1}$ , 30477 Reflexe, 8594 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0675$ ), Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 51.88^\circ$ ), 7271 unabhängig ( $2\sigma$ ), 362 Parameter, 1 Restraint,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0378$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0913,  $\text{GooF}(F^2) = 0.967$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.542/1.156 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Elementarzellenbestimmung: 8000 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur:  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.0423/0.2916$ ; **6** ( $[\text{AlBr}_3(\text{NEt}_3)]$ ):  $Z = 2$ ,  $f_w = 367.90 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2(1)$ ,  $a = 7.2921(11)$ ,  $b = 11.8660(16)$ ,  $c = 7.9135(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.907(11)^\circ$ ,  $V = 605.11(15) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.019 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 352$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.024 \text{ mm}^{-1}$ , 2706 Reflexe, 2112 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0669$ ), Verfeinerung auf  $F^2$  ( $2\theta_{\text{max}} = 52.14^\circ$ ), 2004 unabhängig ( $2\sigma$ ), 101 Parameter, 1 Restraint,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0513$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1346,  $\text{GooF}(F^2) = 1.050$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.719/0.695 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Elementarzellenbestimmung: sphärische Absorptionskorrektur. Diffraktometer:  $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ , Stoe-IPDS-2-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer; Computerprogramme: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997), SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997), Stoe-IPDS-Software; Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet. CCDC-263377 (**1**), CCDC-263378 (**2**), CCDC-263375 (**5**) und CCDC-263376 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792; K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1.  
[12] K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, W. Hiller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.  
[13] Die Ab-initio-Rechnungen an **2** wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346. Die Geometrieeoptimierungen erfolgten mit dem RI-DFT-Modul: a) K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; b) K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119. Für alle chemischen Elemente wurde das BP86-Funktional mit SVP-Basisätzen verwendet: c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, 38, 3098; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822. Die Berechnung der NMR-Verschiebungen erfolgte mit dem MPSHIFT-Modul nach der GIAO-Methode auf SCF-Niveau, wobei die SCF-Molekülorbitale der mit DFT-Methoden ermittelten Molekülgometrie verwendet wurden: e) G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 606; f) M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, 83, 455.  
[14] Die Synthese gelingt auch, wenn die  $\text{AlCl}$ -Lösung bei tiefen Temperaturen unter Vakuumbedingungen an Donorkomponenten verarmt, siehe *Experimentelles*.  
[15] Eine solche Dehalogenierung wurde für die Bildung von  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}_6^*$  aus den halogenierten Vorstufen beschrieben: A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppen, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6955.  
[16] Hier zeigt sich ein deutlicher Bezug zur Borchemie mit ihren  $\text{B}_{12}\text{X}_{12}$ -Käfigen sowie zur wegweisenden Arbeit von W. Uhl über das  $\text{Al}_{12}\text{R}_{12}$ -Dianion ( $\text{R} = \text{Isobutyl}$ , siehe Lit. [12]).

