

- [2] a) A. Gansäuer, D. Bauer, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2070; b) A. Gansäuer, D. Bauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2673.
- [3] Übersicht: A. Gansäuer, *Synlett* **1998**, 801.
- [4] Einige enantioselektive Radikalreaktionen nach anderen Konzepten:  
a) J. H. Wu, R. Radinov, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11029; b) M. P. Sibi, J. Ji, J. H. Wu, S. Gürler, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9200; c) M. Blumenstein, K. Schwartzkopf, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 225; d) K. Mikanu, M. Yamaoka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4501.
- [5] R. L. Halterman in *Metallocenes*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 455.
- [6] R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 883.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**·CHCl<sub>3</sub>: C<sub>43</sub>H<sub>55</sub>Cl<sub>5</sub>Ti,  $M_r = 797.0$ , orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 1290.76(12)$ ,  $b = 1310.0(2)$ ,  $c = 2517.8(6)$  pm,  $V = 4.2572$  nm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.244$  g cm<sup>-3</sup>, 3454 unabhängige Reflexe,  $R1 = 0.0473$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR2 = 0.1101$  für alle Daten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff verfeinert; Wasserstoffatome wurden in idealen Positionen hinzugefügt und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118965“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) M. Bochman in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 221, 273; b) T. C. McKenzie, R. D. Scanner, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457; c) J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Speek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004.
- [9] a) B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 969; b) B. Giese, K. Heuck, H. Lenhardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2132.
- [10] a) W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561; b) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986.

## [Al<sub>7</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: ein Primärschritt auf dem Weg zur Aluminiummetallbildung durch Disproportionierung\*\*

Andreas Purath, Ralf Köppe und  
Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese eines Al<sub>77</sub>-Clusters, des größten Metallatomclusters, der bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden ist, hat gezeigt, daß metastabile Aluminiummonohalogenidlösungen Schlüsselverbindungen mit einem großen Synthesepotential für derartige Cluster sein können.<sup>[1]</sup> Sie eröffnen damit einen Zugang zu einem aktuellen Forschungsbereich im Grenzgebiet zur Nanochemie. Über den Mechanismus der Bildung des [Al<sub>77</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>20</sub>]-Dianions als einer

Modellreaktion zur Bildung fester Metalle ist bisher nichts bekannt. Es war deshalb eines unserer Ziele, bei der Disproportionierung von AlNR<sub>2</sub> zu Al(NR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und Aluminiummetall bei tiefen Temperaturen Primärprodukte abzufangen, in denen bereits kleine Ausschnitte aus der Metallstruktur verwirklicht sind. Als Beispiel für derartige metallatomzentrierte Cluster im Bereich der Hauptgruppenelemente war bisher nur die Al<sub>77</sub>-Verbindung bekannt.<sup>[2]</sup> Hier möchten wir einen weiteren metallatomzentrierten Cluster vorstellen, der unseres Wissens das erste Beispiel für einen besonders kleinen, aber charakteristischen Ausschnitt aus der dichtesten Packung von Metallatomen darstellt.

Nach Cokondensation des Hochtemperaturmoleküls AlCl mit einem *m*-Xylo/Diethylether-Gemisch bei -196°C und anschließendem Erwärmen auf -78°C erhält man eine metastabile AlCl-Lösung. Wird diese Lösung bei -78°C zu festem LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeben, erfolgt eine Reaktion; nach anschließendem langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich innerhalb eines Tages festes Lithiumchlorid, das von der dunkel gefärbten Lösung abgetrennt wird. Bei -30°C fallen aus dieser Lösung nach einigen Wochen schwarze Kristalle von [Al<sub>7</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>6</sub>]<sup>-</sup>[Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> **1** aus, in denen der Röntgenstrukturanalyse zufolge die in Abbildung 1 wiedergegebene molekulare Struktur verwirklicht ist.<sup>[3]</sup>

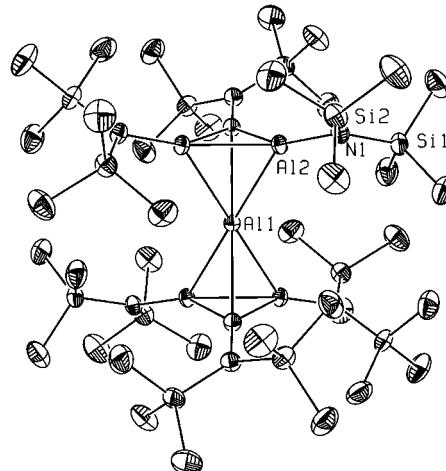


Abbildung 1. Ansicht der Molekülstruktur von [Al<sub>7</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>6</sub>]<sup>-</sup> im Kristall (ORTEP; thermische Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Darstellung der Übersicht halber ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-Al2 2.7370(4), Al2-Al2' 2.5395(7), Al2-N1 1.8439(12), N1-Si1 1.7306(12), Al2-Al1-Al2 124.717(14), Al1-Al2-N1 138.00(4), Si1-N1-Si2 122.50(7).

In **1** wird das zentrale Al-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs weiteren Al-Atomen umgeben, die ihrerseits mit je einem NR<sub>2</sub>-Liganden abgesättigt sind. Der Abstand des sechsfach koordinierten Zentralatoms zu seinen Nachbarn beträgt 273 pm, d. h., der Abstand liegt in einem Bereich, der zwischen dem von typischen Al-Al-Bindungen in molekularen Verbindungen (266 pm)<sup>[4]</sup> und dem von Al-Al-Bindungen im Al-Metall (286 pm) liegt. Somit haben wir hier wie im [Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub>]<sup>\*</sup>-Molekül<sup>[5]</sup> (277 pm) relativ schwache Al-Al-Bindungen vorliegen (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Auf der anderen Seite sind die Al-Al-Bindungen in den beiden Al<sub>3</sub>R<sub>3</sub>-Gruppen mit 254 pm unerwartet kurz, d. h., die Bindungen sind so stark

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Purath, Dr. R. Köppe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

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

wie in der Al-Al-„1½-fach“-Bindung der Radikal anionen vom Typ  $R_4Al_2^-$  (253 pm).<sup>[6]</sup>

Die Al-N- und N-Si-Abstände sowie die beobachteten Winkel entsprechen den Erwartungen. Das zum Ladungsausgleich erforderliche Kation ist so weit vom  $Al_7R_6^-$ -Anion entfernt, daß strukturbestimmende Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

Die geometrische Anordnung der sieben Al-Atome ist ungewöhnlich; unseres Wissens ist kein weiteres Beispiel für die Eckenverknüpfung von zwei Metallatomtetraedern über ein gemeinsames „nacktes“ Metallatom bekannt. Eine solche Atomanordnung kann als Primärkonfiguration zur dichtesten Packung angesehen werden, denn es fehlen nur noch sechs weitere Al-Atome, die das Zentralatom in der Ebene zwischen den Dreiringen umgeben, um zu einer kuboktaedrischen Koordinationssphäre zu gelangen (Abbildung 2).<sup>[7]</sup>

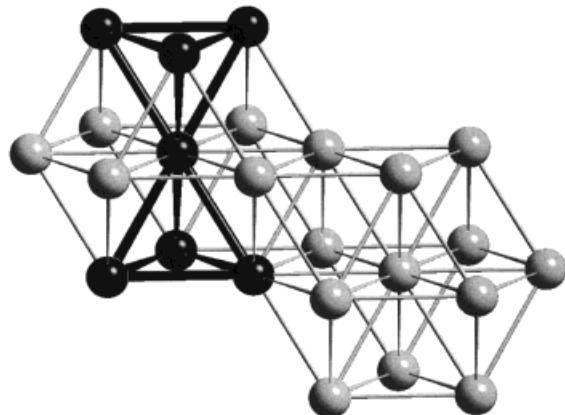


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Aluminium (ccp). Das Al-Fragment ist dunkel hervorgehoben.

Bei der Interpretation der Bindungsverhältnisse lag es nahe, die auffallend kurzen Bindungen in den  $Al_3R_3$ -Gruppen auf eine aromatische Stabilisierung, wie sie für  $Ga_3R_3^{2-}$ -Spezies formuliert worden ist, zurückzuführen, da in letzteren die prozentual gleichen Bindungsverkürzungen gegenüber normalen (2e2c)-Ga-Ga-Bindungen wie in **1** beobachtet wurde.<sup>[8]</sup> Da bei dieser Interpretation den  $Al_3R_3$ -Gruppen je eine zweifach negative Ladung zugeschrieben werden sollte, muß das Zentralatom als  $Al^{3+}$  betrachtet werden, d. h., die Verhältnisse wären ähnlich denen im Aluminoceniumkation  $[AlCp_2^*]^+$ .<sup>[9]</sup> Auf der Grundlage der für  $[AlCp_2^*]^+$  gemessenen und berechneten Hochfeldverschiebungen des  $^{27}Al$ -NMR-Signals ließ sich für dieses Kation eine Bindungsbeschreibung als ferrocenartige Sandwichverbindung rechtfertigen. Diese Bindungsinterpretation dürfte für **1** jedoch nicht zutreffen, denn das berechnete  $^{27}Al$ -NMR-Signal – eine Messung war bisher nicht möglich – ist nicht hochfeld-, sondern extrem tieffeldverschoben.<sup>[10]</sup> Es liegt mit  $\delta = +801.6$  in einem Bereich, der bisher für keine andere molekulare Al-Verbindung erreicht wurde. Da dieser Frequenzbereich bereits auf halbem Wege zu der Verschiebung im Aluminiummetall liegt ( $\delta = +1640$ ),<sup>[11]</sup> erscheint es plausibel, dem zentralen Al-Atom mit seiner speziellen Koordinationssphäre einen Charakter zuzuschreiben, der Atomen in festem Aluminium nahekommt. Ein Vergleich mit kleinen, anionischen Al-Clustern (z. B. einer  $Al_{13}^-$ -Spezies<sup>[12a]</sup>), bei der für das zentrale Al-Atom eine

Hochfeldverschiebung von  $-195.2$  ppm berechnet wird,<sup>[12b]</sup> ist nicht hilfreich und kein Widerspruch zur oben genannten Hypothese, denn das Potential an diesem zentralen Al-Atom ist verständlicherweise vollkommen anders als das des zentralen Al-Atoms in der  $Al_7R_6^-$ -Gruppe, in der die negative Ladung hauptsächlich an den Liganden und eine leicht positive Ladung an den sechs äußeren Al-Atomen lokalisiert ist. Offensichtlich kommt die Umgebung des zentralen Al-Atoms in **1** der von Al-Atomen im Aluminiummetall elektronisch näher als diejenige kleiner, nackter  $Al_n$ -Cluster.<sup>[13]</sup> Es ist deshalb denkbar, daß diese oder ähnliche Verbindungen mit definierten Umgebungen von nackten Al-Atomen geeignete Modellverbindungen zur physikalischen Charakterisierung einzelner Metallatome mit Methoden der Nanotechnik sein könnten (Abbildung 3). Alle bisherigen aufsehenerregenden Messungen dieser Art wurden an Proben durchgeführt, in denen die Kontaktierung des einzelnen Al-Atoms an die Atome des Bulkmaterials nicht genau definiert war.<sup>[14]</sup>

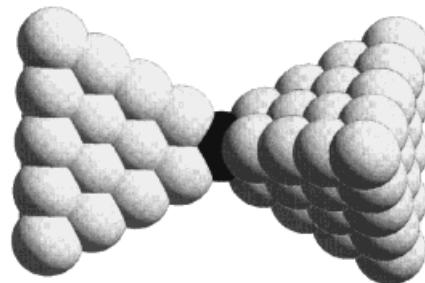


Abbildung 3. Modellgeometrie für einen atomaren Aluminiumkontakt.<sup>[14]</sup>

Die Isolierung und Charakterisierung eines  $Al_7R_6^-$ -Clusters als Primärschritt zur Metallbildung ist eine Ermutigung, auf diesem Reaktionspfad nach weiteren Beispielen derartiger metalloider Cluster<sup>[15]</sup> zu suchen, um zu einem besseren Verständnis eines derart komplexen, aber elementaren Reaktionsschrittes zu gelangen. Offensichtlich ist die von uns gewählte Synthesemethode der schonenden Disproportionierung von  $Al^I$ -Verbindungen geeignet, in dieses bisher nur durch wenige strukturell gesicherte Verbindungen wie  $[Ga_9(Si(SiMe_3)_3)_6]^-$ <sup>[16]</sup> oder  $[Au_{39}(PPh_3)_{14}Cl_6]^{2+}$ <sup>[17]</sup> belegte Gebiet vorzudringen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit Schlenk-Technik oder unter Argon in einem Handschuhkasten (MBRAUN 150) mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

**1:** Zu 200 mg (1.2 mmol) festem  $LiN(SiMe_3)_2$  wurden bei  $-78^\circ C$  8.0 mL kalte ( $-78^\circ C$ )  $AlCl$ -Lösung (0.15 M, *m*-Xylo/Et<sub>2</sub>O, 1.2 mmol) gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung über mehrere Stunden auf  $20^\circ C$  erwärmen. Nach 24 Stunden bei  $20^\circ C$  wurde ausgefallenes  $LiCl$  abgetrennt und die dunkle Lösung bei  $-30^\circ C$  gelagert. Nach mehreren Wochen bei  $-30^\circ C$  bildeten sich schwarze Kristalle von **1** in einer ölichen Abscheidung aus der Lösung. **1** ist in Pentan und Benzol nicht löslich und zersetzt sich in THF. Ausbeute in kristalliner Form: ca. 10 mg (4%), Kristallstrukturanalyse: siehe Abbildung 1.

Eingegangen am 19. Mai 1999 [Z13441]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926–2928

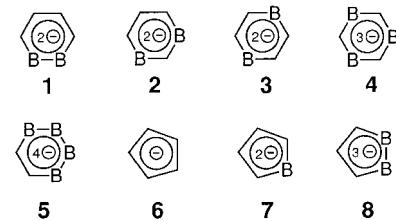
**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Aluminium · Cluster · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Strukturaufklärung

- [1] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- [2] In der kürzlich vorgestellten  $\text{In}_{12}$ -Verbindung ist ebenfalls ein Ausschnitt aus der dichtesten Packung von In-Atomen verwirklicht: N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS-Diffraktometer,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung, Meßtemperatur 200(2) K; der Kristall wurde in Perfluorpolyether montiert. Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , hexagonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 20.6709(15)$ ,  $c = 17.9876(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 6656.1(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho = 1.033 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.28 \text{ mm}^{-1}$ ,  $5.06 \leq 2\theta \leq 51.78$  in  $-25 \leq h \leq 25$ ,  $-25 \leq k \leq 25$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ , gemessene Reflexe 21 826, davon 2870 unabhängige, davon 2484 mit  $> 2\sigma(I)$ , 138 Parameter, numerische Absorptionskorrektur ( $T_{\text{max}} = 0.8396$ ,  $T_{\text{min}} = 0.9122$ ),  $R_1 = 0.0351$ ,  $wR_2 = 0.0939$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 1.171$ , 0 „restrains“,  $\text{max./min. Restelektronendichte } 0.425/-0.256 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Software: SHELXS 94, SHELXL 93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120842“ 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).
- [4] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [5] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; b) Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [6] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388.
- [7] Diese metastabile Zwischenstufe auf dem Weg zu größeren Aggregaten (z. B.  $\text{Al}_{17}$ -Cluster) oder sogar zum Aluminiummetall konnte bisher nicht abgefangen werden, da z. B. bei der Synthese von  $\text{Al}_{17}$  bei Raumtemperatur und kurzfristig auch bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde.
- [8] Während man im neutralen Digallan  $[(i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ga}]_2$ <sup>[8a]</sup> einen Ga-Ga-Abstand von 251.5 pm findet, ist dieser Abstand in der Dreiringverbindung  $\text{K}_2[\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ga}]_3$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[8b]</sup> auf 244 pm verkürzt. a) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; b) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578.
- [9] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.
- [10] Für die quantenchemischen Rechnungen an der Modellverbindung  $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]^-$  wurden folgende Programme verwendet: a) Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; Zur Berechnung der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebung wurden SCF-Orbitale auf der Basis der mit Hilfe der DFT-Methode ermittelten Molekülgeometrie verwendet.
- [11] Auch für Al-Partikel im Nanobereich (ca. 3 nm) wurde eine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebung in diesem Bereich ( $\delta = 1650$ ) gemessen: S. Faber, Dissertation, Saarbrücken, **1996**.
- [12] a) Das zentrierte Al-Atom ist ikosaedrisch von zwölf weiteren Al-Atomen umgeben: R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 12; b) dabei wurden für  $\text{Al}_{13}^-$  folgende Mulliken-Ladungen berechnet:  $\text{Al}_{\text{zentral}} = -1.86$ ;  $\text{Al}_{\text{ikos}} = +0.07$ .
- [13] Für  $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]^-$  beträgt die Mulliken-Ladung am zentralen Al-Atom  $-0.18$ , für die anderen Al-Atome  $+0.11$ . Demgegenüber ist jedes N-Atom stark negativ ( $-0.66$ ) und jedes H-Atom positiv ( $+0.20$ ) polarisiert. Die Berechnung erfolgte unter Annahme von  $S_6$ -Symme-
- trie und einer Orientierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen, die derjenigen in **1** entspricht. Die berechneten Al-Al-Abstände sind:  $d(\text{Al}2\text{-Al}2') = 254.5 \text{ pm}$  und  $d(\text{Al}1\text{-Al}2) = 275.0 \text{ pm}$ . Der HOMO( $13\text{a}_u$ )-LU-MO( $25\text{e}_u$ )-Abstand beträgt  $1.64 \text{ eV}$ .
- [14] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, L. A. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **1998**, *394*, 154.
- [15] Die von Cotton gewählte Definition für Metallcluster ist so weit gefaßt,<sup>[18]</sup> daß sie auf viele Verbindungen zutrifft, die wenig Ähnlichkeit mit Spezies wie  $[\text{Al}_{17}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}^{2-}$  oder dem hier vorgestellten  $[\text{Al}_7\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ -Ion haben. Mit der Bezeichnung metallocide Cluster möchten wir metallreiche molekulare Spezies gegenüber diesen Verbindungen abgrenzen. Metallocide (metallähnliche) Cluster sollten sich dadurch auszeichnen, daß in ihnen die Zahl der Metall-Metall-Kontakte die der Metall-Ligand-Kontakte übersteigt und daß es Metallatome gibt, die ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen eingehen.
- [16] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644.
- [17] B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2743.
- [18] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 389.

Ein Fünfring mit drei negativen Ladungen und solvensfreien Lithium-Gegenionen\*\*

David Scheschkewitz, Matthias Menzel, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Gertraud Geiseler, Werner Massa, Klaus Harms und Armin Berndt\*

Zweifach negativ geladene Borheterocyclen der Typen **1** bis **3** und **7** sind gut untersucht,<sup>[1]</sup> drei- sowie vierfach negativ geladene des Typs **4** bzw. **5** bisher nur als Liganden in Übergangsmetall-Tripeldeckerkomplexen bekannt.<sup>[2]</sup> Wir stellen hier mit einem Derivat von **8** den ersten Fünfring



mit drei negativen Ladungen vor.<sup>[3]</sup> Seine  $\eta^5$ -gebundenen Lithium-Gegenionen haben bemerkenswert kurze Abstände

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Scheschkewitz, Dr. M. Menzel, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa, Dr. K. Harms  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Fax: (+49) 6421-28-89-17  
E-mail: berndt@ps1515.chemie.uni-marburg.de  
Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
Computer Chemistry Annex, Department of Chemistry  
University of Georgia, Athens, GA 30602-2525 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Frank Stahl für seine Hilfe. Ein Teil dieser Arbeit wurde an der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, durchgeführt.