

- [11] K. F. McClure, J. W. Benbow, S. J. Danishefsky, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8185.
[12] 4 konnte unter den Standardbedingungen für eine reduktive Aminierung (NaCNBH_3) nicht umgesetzt werden, und Versuche, die Alkoholgruppe in ein geeignetes Edukt zur Desoxygenerierung umzuwandeln (beispielsweise in einen SPh- oder $\text{OC}(\text{S})\text{R}$ -Rest), gingen mit dem Verlust der C9a-Methoxygruppe und Pyrrolbildung einher. Die Osmylierung der Olefin-Einheit verlief erfolgreich und war stereospezifisch. Das gebildete Diol mit der $1\beta,2\beta$ -Konfiguration (wie anhand des optischen Antipoden gezeigt werden konnte) war für eine Umwandlung in die erwünschte $1\beta,2\beta$ -Aziridin-Einheit nicht geeignet.
[13] Die photolytische Umwandlung von Dihydrotriazolen in Aziridine ist bekannt: a) G. J. Sinta, R. W. Franck, R. J. Kempton, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3739; b) P. Scheiner, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2757.
[14] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647; E. J. Corey, G. Schmidt, *ibid.* **1979**, 399.
[15] Alle neuen Verbindungen ergaben passende $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren sowie zufriedenstellende hochauflöste Massenspektren und/oder Elementaranalysen.
[16] B. M. Trost, W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2483; B. M. Trost, R. A. Kunz, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2648.
[17] Ähnliche Umlagerungen von Thioxocarbonaten sind bekannt: a) H. R. Al-Kazimi, D. S. Tarbell, D. Plant, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2479; b) A. Schönberg, L. Varga, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 178.
[18] Röntgenstrukturanalyse von 9: Triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.754(2)$, $b = 24.35(1)$, $c = 9.982(3)$ Å, $\alpha = 101.00(3)$, $\beta = 100.76(2)$, $\gamma = 86.66(3)$ °, $V = 2755(2)$ Å 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.332 \text{ gcm}^{-3}$; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 20.72 \text{ cm}^{-1}$. Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5S-Diffraktometer (Graphitmonochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å). Ein Kristall mit den Kantenlängen $0.25 \times 0.25 \times 0.15$ mm wurde vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS 86) gelöst und mit einer vollständigen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. $R = 0.070$, $R_w = 0.088$ und $S = 2.81$ für 5013 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 114^\circ$, $I > 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[19] Das *N*-Benzyl-Analogon des Dihydrotriazols 6 wurde durch Umsetzung von 5 mit Benzylazid hergestellt. Die Reduktion der Carbonylgruppe und die anschließende Derivatisierung mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol ergaben 9. Einzelheiten zu dieser Reaktionssequenz werden an anderer Stelle veröffentlicht.
[20] H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, *1*, 1574.
[21] a) D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384; b) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.
[22] K. Kloc, J. Mlochowski, L. Syper, *Chem. Lett.* **1980**, 725.
[23] M. Egbertson, Part I: *Studies Concerning the Reductive Activation of Mitomycins*, Dissertation, Yale University 1989.

Verallgemeinerte Edshammar-Polyeder zur Beschreibung einer Familie von Festkörperstrukturen

Von Sven Lidin*, Thomas Popp, Mehmet Somer und Hans Georg von Schnering

In Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M_nX_p mit $n \gg p$ muß der Bestandteil X, der ein einzelnes Atom, ein Ion oder ein Molekül sein kann, diskrete Einheiten bilden, die gewissermaßen in ein kontinuierliches Medium M eingebettet sind. Die Koordinationszahl (CN) von X ist stets das n/p -fache derjenigen von M: $\text{CN}(X) = n/p(\text{CN}(M))$. Bei großen CN(M) wird also CN(X) sehr groß, und entsprechend groß werden auch die dazugehörigen Koordinationspolyeder. Wir möchten nun eine neue Klasse raumfüllender Polyeder vorstellen, die zur Beschreibung von Strukturen verwendet werden kann, in denen eine kleine An-

[*] Dr. S. Lidin
Dept. Inorganic Chemistry 2
Chemical Centre, P.O. Box 124
S-22100 Lund (Schweden)

Dr. T. Popp, Dr. M. Somer, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

zahl linearer Moleküle, großer Atome oder großer Ionen durch viele monoatomare Einheiten koordiniert wird. Diese Polyeder lassen sich durch sukzessive Durchdringung von Würfeln entlang einer dreizähligen Achse erzeugen.

Zunächst wollen wir die Kondensation zweier Würfel zu einer Struktureinheit unter Ausbildung gemeinsamer Eckpunkte betrachten. Dies kann auf fünf Arten erfolgen, wie in Abbildung 1 a–e gezeigt. Die ersten vier Fälle ergeben nichts signifikant Neues. Sie lassen sich durch Verschmelzen von jeweils ein, zwei, vier oder acht Eckpunkten erzeugen, was zu gemeinsamen Eckpunkten, Kanten, Flächen bzw. einer vollständigen Überlagerung führt. Die fünfte Möglichkeit (Abb. 1 e) ist dagegen von größerem Interesse. In diesem Fall durchdringen sich die Würfel so, daß jeweils drei Eckpunkte verschmolzen werden.

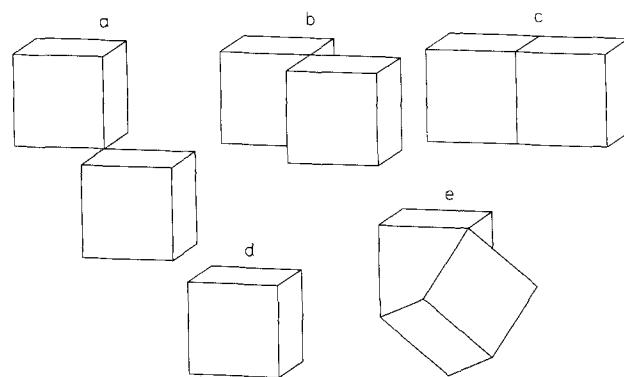


Abb. 1. Zwei Würfel mit a) einer, b) zwei, c) vier, d) acht, e) drei gemeinsamen Ecken.

Jeweils ein Eckpunkt beider Würfel liegt jetzt im Innern des anderen Würfels, wobei eine Struktur entsteht, die an einen kubisch-innenzentrierten Würfel erinnert (body centered cubic, bcc). Die Zentrierung ist bei weitem nicht perfekt; der eingeschlossene Punkt befindet sich eher in der Position $(1/3, 1/3, 1/3)$ als in der Position $(1/2, 1/2, 1/2)$ des umhüllenden Würfels. Die beiden ursprünglichen Würfel enthielten je acht Eckpunkte, zusammen also sechzehn. Nach der Kondensation sind nur noch dreizehn Eckpunkte vorhanden. Von diesen verbleibenden dreizehn Eckpunkten werden zwei von elf anderen eingeschlossen, welche ein neues raumfüllendes Polyeder bilden, das Edshammar-Polyeder^[11], im weiteren durch das Symbol ^{11}E und die Konfiguration 4^63^6 gekennzeichnet (Abb. 2 a).

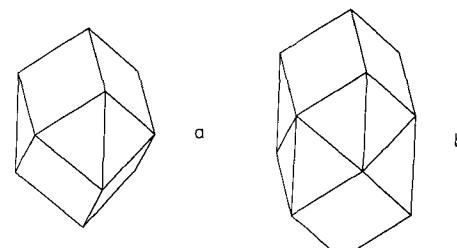


Abb. 2. a) Das Edshammar(^{11}E)-Polyeder. b) Das ^{14}E -Polyeder.

Die letztere Schreibweise gibt an, daß das Polyeder aus sechs Quadraten und sechs Dreiecken aufgebaut ist^[21]. Es liegt auf der Hand, daß sich dieser Prozeß noch weiterführen läßt. Die Kondensation dreier Würfel entlang einer gemeinsamen dreizähligen Achse führt zu einem Polyeder mit vierzehn Eckpunkten, ^{14}E , das die Konfiguration 4^63^1 hat

(Abb. 2 b). Ganz allgemein lassen sich diese Polyeder mit dem Symbol ^{5+3n}E und der Konfiguration $4^63^{6(n-1)}$ wiedergeben, wobei n die Zahl der an der Polyederbildung beteiligten Würfel ist. Diese Polyeder sind entweder Kombinationen hexagonaler Prismen und Würfel (n ungerade, Abb. 3 a) oder Kombinationen hexagonaler Prismen und trigonaler Bipyramiden (n gerade, Abb. 3 b).

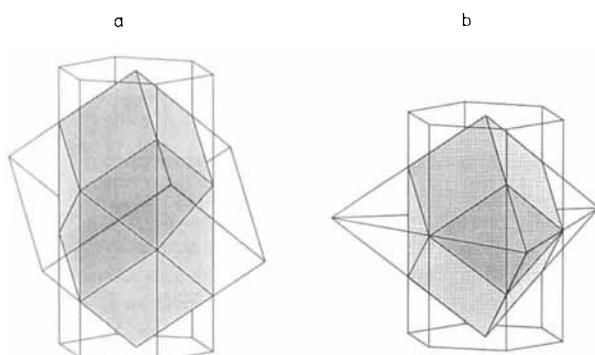


Abb. 3. a) Das ^{14}E -Polyeder als eine Kombination aus Würfel und hexagonalem Prisma. b) Das ^{11}E -Polyeder als eine Kombination aus trigonaler Bipyramide und hexagonalem Prisma.

Die Symmetrie der Polyeder ändert sich mit der Zahl n (oder der Zahl der Eckpunkte). Ist n ungerade, so liegt die Symmetrie $\bar{3}m$ vor, bei geradem n dagegen die Symmetrie $\bar{6}m2$. Mit steigendem n werden die Polyeder mehr und mehr röhrenförmig. Die größeren Polyeder wie ^{14}E oder ^{17}E lassen sich durch eine Verformung in Richtung der dreizähligen Achse den zu koordinierenden sphärischen oder annähernd sphärischen Einheiten (dem „Kern“) anpassen.

Alle Polyeder des Typs ^{5+3n}E sind raumfüllend. Sie lassen sich in Schichten senkrecht zur dreizähligen Achse packen, wobei die hexagonalen Prismenflächen aufeinander liegen. Solche Schichten haben eine typische, gewellte Oberfläche (Abb. 4), die charakteristisch für eine einfache Würfelpackung senkrecht zur [111]-Richtung ist.

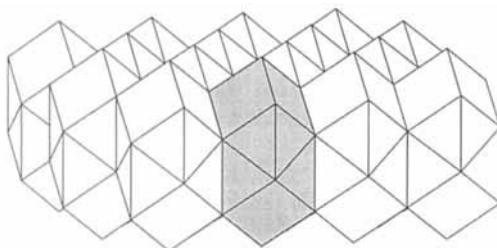


Abb. 4. Eine dichtest gepackte Schicht von ^{14}E -Polyedern.

Diese Schichten können dann raumfüllend gestapelt werden. Auch das Stapeln von Polyederschichten, beispielsweise aus ^{14}E , mit abwechselnden Schichten aus Würfeln oder anderen Polyedern ist möglich, da sie allesamt identische Oberflächen aufweisen. In der Natur tritt in der Tat eine immense Fülle unterschiedlicher Stapelstrukturen auf, ganz besonders solche, bei denen sich Schichten aus ^{5+3n}E -Polyedern mit Schichten aus Würfeln abwechseln.

Werden diese Polyeder zur Beschreibung von Clustern mit $5+3n$ Atomen auf den Eckpunkten benutzt, so können im Inneren maximal n Struktureinheiten Z eingeschlossen werden. Die Einheiten Z können Defekte \square , ein- oder mehratomig, voneinander isoliert oder miteinander verknüpft sein. Man kann die Zusammensetzung eines solchen Clusters mit

der Schreibweise $^{5+3n}EZ_n$ zum Ausdruck bringen. n gibt an, wieviele der ursprünglichen Würfelecken im Hohlraum des Polyeders liegen.

Werden im Festkörper die Cluster dicht gepackt, so sind ihre Eckpunkte mehreren Clustern gemeinsam. Damit reduziert sich die Stöchiometrienzahl N der Eckpunkte. In einer Würfelpackung hat jeder Eckpunkt den Wert $N = 1/8$, denn er gehört gleichzeitig zu acht Würfeln, 8E . Für den gesamten Würfel ist $N = 8/8 = 1$. In einer dichten Packung von ^{11}E (Abb. 5) existieren zwei Typen von Eckatomen, nämlich fünf Eckatome vom Typ I und sechs Eckatome vom Typ II, die jeweils fünf bzw. sechs ^{11}E -Polyedern gemeinsam sind: $N_I = 1/5$, $N_{II} = 1/6$, d.h. $N(^{11}E\text{-Packung}) = 5/5 + 6/6 = 2$. Allgemein gilt also für dichte ^{5+3n}E -Packungen $N = n$.

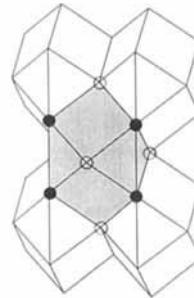


Abb. 5. Dichteste Packung von Edshammar-Polyedern. Positionen des Typs I sind durch leere Kreise, solche des Typs II durch gefüllte Kreise gekennzeichnet.

Die Positionen der Polyedereckpunkte lassen sich direkt aus dem Kondensationsprozeß herleiten. Das primär entstehende (idealisierte) Polyeder ist durch zwei unterschiedliche Kantenlängen gekennzeichnet. Diese lassen sich einander angleichen, wenn man das Polyeder längs der dreizähligen Achse staucht oder in der Ebene senkrecht zu dieser Achse dehnt (Abb. 6). Ein Maß für die Verformung läßt sich durch das Verhältnis von Länge des Polyeders entlang der dreizähligen Achse zur orthogonalen Flächendiagonalen der „quadratischen“ Fläche des Polyeders angeben. Dieses interne Achsenverhältnis (c/a) soll nun zur Kennzeichnung der Verformung dienen.

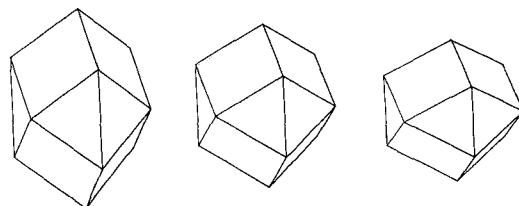


Abb. 6. Edshammar-Polyeder. Links: Idealisiertes Polyeder P_{id} . Mitte: Polyeder mit identischen Kantenlängen P_{ee} . Rechts: Polyeder mit nahezu gleichen Abständen zum Zentrum P_{ez} .

Abgesehen von den Zuständen mit idealisierten Positionen (kein Kantenungleichheit, Abb. 6, links) und denen mit identischen Kantenlängen (Abb. 6, Mitte) gibt es noch weitere c/a -Werte mit besonderer Bedeutung. Beim ^{11}E -Polyeder kann man z.B. durch weitere Stauchung erreichen, daß die Abstände zwischen Zentrum und den beiden Eckpunkten auf der dreizähligen Achse so groß werden wie die zwischen Zentrum und den drei Eckpunkten auf der (orthogonalen) Spiegelebene (Abb. 6, rechts). Dieser Zustand mit $c/a = 1.154$ wird häufiger bevorzugt, wenn ein einzelnes Atom

Tabelle 1. Eckpositionen des Edshammar(¹¹E)-Polyeders für die drei ausgezeichneten Konfigurationen \mathbb{P}_{id} ($c/a = 1.633$), \mathbb{P}_{ee} ($c/a = 1.333$) und \mathbb{P}_{ez} ($c/a = 1.155$). Angegeben sind relative kartesische Koordinaten mit der dreizähligen Achse als z-Achse.

x	y	$z(\mathbb{P}_{id})$	$z(\mathbb{P}_{ee})$	$z(\mathbb{P}_{ez})$
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
-0.816	0.000	0.577	0.471	0.408
0.408	0.707	0.577	0.471	0.408
0.408	-0.707	0.577	0.471	0.408
0.816	0.000	1.155	0.943	0.816
-0.408	0.707	1.155	0.943	0.816
-0.408	-0.707	1.155	0.943	0.816
-0.816	0.000	1.732	1.414	1.225
0.408	0.707	1.732	1.414	1.225
0.408	-0.707	1.732	1.414	1.225
0.000	0.000	2.309	1.886	1.633

durch ein ¹¹E-Polyeder koordiniert ist. Tabelle 1 gibt die Positionen der Eckpunkte für diese drei ausgezeichneten Zustände.

Im Falle des ¹⁴E-Polyeders liegen bei $c/a = 1.836$ alle Eckpunkte exakt auf Positionen eines kubisch-raumzentrierten Gitters (bcc), bilden also eine metrisch perfekte Substruktur dieses Typs (Abb. 7). Man kennt eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen mit einem Achsenverhältnis nahe diesem Wert. Tabelle 2 enthält die Positionen der Eckpunkte für den idealisierten Zustand, für den mit identischen Kanten und für den bcc-Zustand. Die wichtigsten Charakteristika der Polyeder mit $1 \leq n \leq 5$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

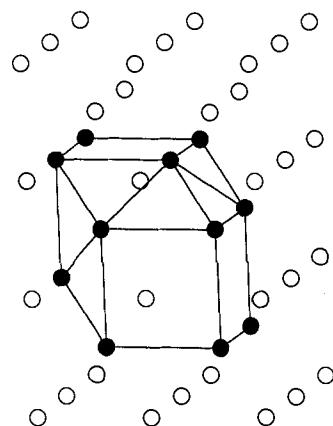


Abb. 7. Das ¹⁴E-Polyeder als eine metrisch perfekte Substruktur des bcc-Gitters.

Tabelle 2. Eckpositionen des ¹⁴E-Polyeders für die drei ausgezeichneten Konfigurationen \mathbb{P}_{id} ($c/a = 2.041$), \mathbb{P}_{bcc} ($c/a = 1.836$), und \mathbb{P}_{ee} ($c/a = 1.667$). Angegeben sind relative kartesische Koordinaten mit der dreizähligen Achse als z-Achse.

x	y	$z(\mathbb{P}_{id})$	$z(\mathbb{P}_{bcc})$	$z(\mathbb{P}_{ee})$
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
-0.816	0.000	0.577	0.577	0.471
0.408	0.707	0.577	0.577	0.471
0.408	-0.707	0.577	0.577	0.471
0.816	0.000	1.155	1.155	0.943
-0.408	0.707	1.155	1.155	0.943
-0.408	-0.707	1.155	1.155	0.943
-0.816	0.000	1.732	1.443	1.414
0.408	0.707	1.732	1.443	1.414
0.408	-0.707	1.732	1.443	1.414
0.816	0.000	2.309	2.020	1.886
-0.408	0.707	2.309	2.020	1.886
-0.408	-0.707	2.309	2.020	1.886
0.000	0.000	2.886	2.597	2.357

Tabelle 3. Einige wichtige Charakteristika der Polyeder. Die Anzahl der Eckpunkte entspricht der Koordinationszahl der gesamten eingeschlossenen Struktureinheit (Kern). Q ist das Verhältnis von Stöchiometrienzahl N zu eingeschlossenen Kern.

Polyeder	Ecken ($5 + 3n$)	Q	Symmetrie	c/a \mathbb{P}_{id}	c/a \mathbb{P}_{ee}
Würfel, ⁸ E	8	1:1	$\bar{3}m$	1.225	1.225
Edshammar-Polyeder, ¹¹ E	11	2:1	$\bar{6}m2$	1.633	1.333
¹⁴ E	14	3:1	$\bar{3}m$	2.041	1.667
¹⁷ E	17	4:1	$\bar{6}m2$	2.449	2.000
²⁰ E	20	5:1	$\bar{3}m$	2.858	2.333

Wie bereits erwähnt, können alle Polyeder dieser Klasse den Raum erfüllen, auch in Kombination mit anderen Polyedern. Die Zahl der möglichen Kombinationen erscheint unendlich groß und außerdem können auch die Würfel leer oder mit einem Atom besetzt sein. In der Tat gelang es uns nun, eine Vielzahl unterschiedlicher Beispiele zu finden, die in real existierenden Verbindungen vorkommen. Im einfachsten Fall liegen nur Würfel vor. Diese können gleichartig sein wie in CsCl oder Po (zentriert oder nicht), oder es können mehrere verschiedene vorliegen wie in Ca(UO₂)O₂; wir wollen uns hier jedoch auf solche Strukturen beschränken, an denen größere Polyeder beteiligt sind. Unser Hauptaugenmerk galt dabei binären und ternären Verbindungen mit Alkalimetallen, mit einigen Abstechern zu anderen Systemen. Besonders Zintl-Phasen scheinen Strukturen anzunehmen, denen sich verallgemeinerte Edshammar-Polyeder zu grunde legen lassen. Hyde und Andersson haben Edshammar-Polyeder zur Strukturbeschreibung von IrAl₃ (Na₃As-Typ), LaF₃ und Cu₃P herangezogen. In diesen Strukturen wechseln sich Schichten aus gefüllten ¹¹E- und leeren ⁸E-Polyedern miteinander ab. Die Zusammensetzung E₃Z (3:1) ergibt sich aus ¹¹EZ₂ mit $N_1 = 2$ und $Z = 1/2$ sowie ⁸E□₁ mit $N_2 = 1$, also $N_1 + N_2 = 3$ und $Z = 1$. Der Na₃As-Typ ist bei Alkalimetall-Pniktiden sehr verbreitet. Die Phosphide, Arsenide und Antimonide von Lithium, Natrium und Kalium weisen diese Struktur auf. Andere Beispiele sind die Bismutide von Natrium, Kalium und Rubidium sowie Rb₃As. In Tabelle 4 werden die c/a -Verhältnisse der ¹¹E-Polyeder dieser Verbindungen verglichen mit den Achsenverhältnissen des idealen Polyeders (vgl. oben), des Polyeders mit identischen Kantenlängen und des Polyeders mit nahezu gleichen Abständen zum Zentrum (\mathbb{P}_{id} , \mathbb{P}_{ee} bzw. \mathbb{P}_{ez}). In diesen Verbindungen ist c/a nahe dem Wert für \mathbb{P}_{ez} , wie für einatomige Kerne zu erwarten.

Das Edshammar-Polyeder, ¹¹E, tritt auch in anderen Kombinationen auf. In den Festkörperstrukturen von Li₁₃Si₄^[4] und Li₇Sn₂ wird das Gerüst von Zickzackketten aus ¹¹E- und ⁸E-Polyedern gebildet. Diese Strukturen lassen sich von der Na₃As-Struktur durch eine Spiegeloperation ableiten^[3].

Besonders interessant ist das System, welches entsteht, wenn man abwechselnd Schichten aus ¹⁴E- und ⁸E-Poly-

Tabelle 4. Achsenverhältnisse der Edshammar-Polyeder, ¹¹E, in Verbindungen mit Na₃As-Struktur. Es ist $c/a = 1.633$ (\mathbb{P}_{id}), 1.333 (\mathbb{P}_{ee}) oder 1.155 (\mathbb{P}_{ez}).

Verb.	c/a	Lit.	Verb.	c/a	Lit.
Li ₃ P	1.185	[7]	K ₃ As	1.179	[9]
Li ₃ As	1.188	[7]	K ₃ Sb	1.183	[10]
Li ₃ Sb	1.288	[7]	K ₃ Bi	1.180	[7]
Na ₃ P	1.177	[7]	Rb ₃ As	1.182	[8]
Na ₃ As	1.177	[7]	Rb ₃ Bi	1.180	[11]
Na ₃ Sb	1.182	[7]	LaF ₃	1.355	[12]
Na ₃ Bi	1.181	[7]	IrAl ₃	1.187	[13]
K ₃ P	1.177	[8]			

edern stapelt. Bei dieser Anordnung kann man zwischen drei deutlich verschiedenen Zusammensetzungen differenzieren (Tabelle 5).

Tabelle 5. Strukturen aus Kombinationen unterschiedlicher Polyeder.

Verb.	Polyeder	Kern	c/a	Lit.
K ₄ BeP ₂	¹⁴ E	BeP ₂	1.876	[14]
	Würfel	—	1.110	
UO ₂ F ₂	¹⁴ E	—	1.537	[15]
	Würfel	U	0.910	
K ₄ BeAs ₂	¹⁴ E	BeAs ₂	1.892	[16]
	Würfel	—	1.124	
Na ₄ HgP ₂	¹⁴ E	HgP ₂	1.911	[17]
	Würfel	—	0.997	
K ₄ ZnP ₂	¹⁴ E	ZnP ₂	1.923	[17]
	Würfel	—	1.019	
K ₄ CdP ₂	¹⁴ E	CdP ₂	1.976	[17]
	Würfel	—	1.025	
K ₄ HgP ₂	¹⁴ E	HgP ₂	1.979	[17]
	Würfel	—	1.055	
Li ₁₄ Si ₆	¹⁴ E	Si ₂	1.703	[18]
	Würfel	Li	1.209	
Li ₅ Sn ₂	¹⁴ E	Sn ₂	1.756	[19]
	Würfel	Li	1.238	
Li ₅ Tl ₂	¹⁴ E	Tl ₂	1.815	[20]
	Würfel	Li	1.228	
K ₅ CuSb ₂	¹⁴ E	CuSb ₂	2.060	[21]
	Würfel	K	1.291	
Li ₈ Pb ₃	¹⁴ E	Pb ₂	1.835	[22]
	Würfel	Li	1.224	
Li ₈ Pb ₃	Würfel	Pb	1.224	
	Würfel	Li	1.224	
Li ₁₃ Sn ₅	¹⁴ E	Sn ₂	1.812	[23]
	Würfel	Li	1.226	
Li ₉ Ge ₄	¹⁴ E	Sn ₂	1.812	
	Würfel	Li	1.221	
Na ₉ Sn ₄	¹⁴ E	Sn ₂	1.95	[25]
	Würfel	Li	1.221	
K ₅ CuAs ₂	¹⁴ E	Ge ₂	1.719	[24]
	Würfel	Li	1.052	
K ₅ CuAs ₂	Edshammar	Ge ₂	1.495	
	Würfel	Li	1.052	
K ₅ CuAs ₂	¹⁷ E	Sn ₂	1.465	
	Würfel	Li	1.048	
K ₅ CuAs ₂	Edshammar	Sn ₂	1.578	
	Würfel	Li	1.048	
K ₅ CuAs ₂	¹⁷ E	CuAs ₂	—	[26]
	Würfel	K	—	

Li₅Sn₂ ist eine der Verbindungen, bei denen sowohl die ¹⁴E-Polyeder als auch die ⁸E-Polyeder gefüllt sind (das ¹⁴E-Polyeder mit Sn₂-Hanteln und das ⁸E-Polyeder mit Li-Atomen). Die Strukturen von Verbindungen des Typs K₄BeX₂ sind bereits mit ¹⁴E-Polyedern beschrieben worden^[6]. So sind z.B. in der Struktur von K₄BeP₂ die ⁸E-Polyeder leer und die ¹⁴E-Polyeder mit dem linearen 16-Elektronen-Anion [BeP₂]¹⁴⁻ gefüllt. Schließlich sind im Falle von UO₂F₂ die ¹⁴E-Polyeder leer und die ⁸E-Polyeder gefüllt, was eher ungewöhnlich ist! Eine Liste von Verbindungen, die sich durch unterschiedliche Kombinationen von Polyedern beschreiben lassen, ist in Tabelle 5 zu finden. Bemerkenswert sind die Koordinationsänderungen in Abhängigkeit vom c/a-Wert. Für alle Polyeder scheint der jeweilige Idealwert eine obere Grenze zu sein (Tabelle 5).

Diese Methode der Strukturbeschreibung bietet einen einfachen Weg, die Koordination in einer Vielzahl von Verbindungen zu verstehen, die vorher in der Rubrik „irregulär“ eingeordnet waren. Diese Methode ist auch zur Vorhersage von Strukturen geeignet. Die Zintl-Klemm-Regel liefert Hinweise auf mögliche Zusammensetzungen; sind diese einmal bekannt, bleiben nur wenige Möglichkeiten einer räumlichen Anordnung. So kann man für die hexagonale Struktur von K₄BeSb₂, deren Details noch nicht an Einkristallen be-

stimmt wurden, drei mögliche Anordnungen vorhersagen: eine dichte Packung von ¹⁷E-Polyedern, eine Schichtstruktur aus ¹⁴E-Polyedern und leeren Würfeln oder aus ¹¹E-Polyedern und gefüllten Würfeln. Die Kombination mit ¹¹E-Polyedern kann wegen der Größenverhältnisse ausgeschlossen werden; die BeSb₂-Einheit ist für den Hohlraum eines so kleinen Polyeders zu voluminös. Die beiden verbleibenden Möglichkeiten unterscheiden sich in ihrer Symmetrie und den Zellparametern; die Röntgenbeugung an Pulvern ist in Einklang mit einer dichten Packung von ¹⁷E-Polyedern. Ähnliche Untersuchungen werden momentan an den Verbindungen Na₅Pb₂, Na₉Pb₄, Na₁₃Pb₅^[27] und Na₅Pb^[28] durchgeführt. Die Positionen der Hg- und Pb-Atome wurden bereits ermittelt, die der Na-Atome ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 27. Dezember 1991,
veränderte Fassung am 7. Mai 1992 [Z 5091]

- [1] L.-E. Edshammar, *X-Ray Studies on Binary Alloys of Aluminium with Platinum Metals*, Dissertation, University of Stockholm, 1969.
- [2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1984, S. 71–72.
- [3] B. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989.
- [4] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 10–13.
- [5] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 6–9.
- [6] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 217–223.
- [7] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *37*, 323.
- [8] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210.
- [9] F. W. Dorn, W. Klemm, S. Lohmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 204.
- [10] F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 189.
- [11] G. Gnutzmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 181.
- [12] A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1466.
- [13] L.-E. Edshammar, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1104.
- [14] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 263–264.
- [15] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 277.
- [16] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 265–266.
- [17] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1228–1232.
- [18] H. G. von Schnerring, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 357.
- [19] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 1.
- [20] J. Stöhr, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 653.
- [21] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 771.
- [22] A. Zalkin, W. J. Ramsey, D. H. Templeton, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1275.
- [23] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 316.
- [24] V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 653.
- [25] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 275.
- [26] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *J. Alloys Compd.*, im Druck.
- [27] N. E. Weston, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 775.
- [28] G. J. Lamprecht, L. Dicks, P. Crowther, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1439.

Synthese und Struktur von Al(OAr*)₃ (Ar* = 2,6-tBu₂-4-MeC₆H₂): das erste dreifach koordinierte homoleptische Aluminiumaryloxid**

Von Matthew D. Healy und Andrew R. Barron*

Metallalkoxid- und -aryloxid-Verbindungen versuchen in der Regel die höchste mögliche Koordinationszahl des Metallatoms durch Assoziation zu erreichen, wobei Aggregate mit tetraedrischen und oktaedrischen Zentren gebildet werden^[1]. Die Verwendung von 2,6-Di-*tert*-butyl-substituierten Aryloxiden hat die Isolierung einer Anzahl von monomeren

[*] Prof. Dr. A. R. Barron, M. D. Healy
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Aluminium Research Board gefördert.