

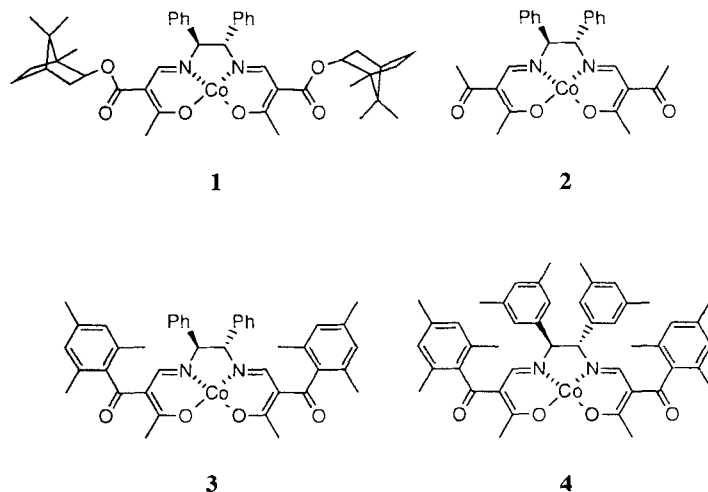
Optisch aktive (β -Oxoaldiminato)cobalt(II)-Komplexe als Katalysatoren in der enantioselektiven Reduktion von Ketonen mit Natriumborhydrid

Takushi Nagata, Kiyotaka Yorozu, Tohru Yamada und Teruaki Mukaiyama*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Für die enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone wurde eine große Zahl asymmetrischer reduzierender Reagentien entwickelt^[1]. Vor allem die durch chirale Oxazaborolidine katalysierte asymmetrische Reduktion ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert^[2]. Für diese Reaktion gibt es viele erfolgreiche Beispiele: So konnten optisch aktive sekundäre Alkohole wie Prostaglandin-Intermediate^[3a], -Agonisten^[3b] und Verbindungen, die das Öffnen der Kaliumkanäle verhindern^[3c], durch Katalyse mit Oxazaborolidinen synthetisiert werden. Dagegen wurde nur über wenige Verbindungen berichtet, die durch Reduktion mit Natriumborhydrid unter Verwendung chiraler Metallkomplexe als Katalysatoren hergestellt werden konnten^[4, 5]. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß optisch aktive β -Oxoaldimine eine neue Klasse effektiver Liganden für die aerobe enantioselektive Epoxidierung einfacher Alkene mit Mangan(III)-Komplexen als Katalysatoren bilden^[6]. Wir berichten hier über eine neuartige enantioselektive Reduktion von Ketonen mit Cobalthydridspezies^[7], die aus Natriumborhydrid und katalytischen Mengen optisch aktiver Cobalt(II)-Komplexe entstehen. Dabei enthält der Metallkomplex ein β -Oxoaldimin vom Typ *N,N'*-Bis(3-oxobut-2-enyliden)ethyldiamin^[6] als Liganden.

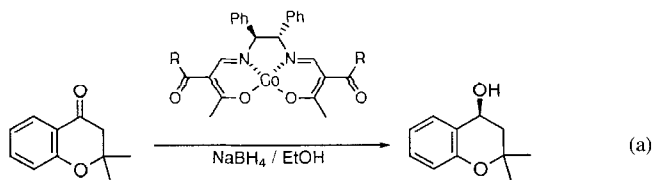
Die optisch aktiven Cobalt(II)-Komplexe 1–4 wurden durch Erhitzen einer Methanol-Wasser-Lösung des entsprechenden β -



Oxoaldimins mit Natriumhydroxid und Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat auf 60 °C erhalten^[8]. Zunächst wurde anhand der Reduktion von 2,2-Dimethylchroman-4-on mit Natriumborhydrid [Gl.(a)] die Güte der Liganden ermittelt (Tabelle 1). Die Reduk-

[*] Prof. Dr. T. Mukaiyama
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokio 162 (Japan)
T. Nagata, Dr. K. Yorozu, Dr. T. Yamada
Basic Research Laboratories for Organic Synthesis
Mitsui Petrochemical Industries
Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba 299-02 (Japan)
Telefax: Int. + 438/625395

- Ru 1: 0.69763(9), 0.0000, 0.69367(9) O 1: 0.9103(7), 0.2122(11), 0.5356(6)
Ru 2: 0.38424(9), 0.5000, 0.23182(9) O 2: 0.9606(12), 0.0000, 0.9917(9)
Ru 3: 0.78852(10), 0.5000, 0.96509(10) O 3: 0.6204(10), 0.5000, 0.5257(9)
Sn 1: 0.90146(8), 0.0000, 0.82168(8) O 4: 0.1250(9), 0.5000, 0.9423(10)
Sn 2: 0.48714(8), 0.0000, 0.58026(9) O 5: 0.4237(11), 0.0000, 0.4109(9)
Sn 3: 0.74593(6), 0.74369(10), 0.57386(6) O 6: 0.3449(12), 0.0000, 0.6293(12)
O 7: 0.7014(6), 0.7259(10), 0.4068(6)
Sn 4: 0.59472(8), 0.5000, 0.33965(10) O 8: 0.5866(7), 0.7687(11), 0.1182(8)
Sn 5: 0.94243(9), 0.5000, 0.87329(10) O 9: 0.9901(7), 0.7536(10), 0.8177(6)
Sn 6: 0.65110(9), 0.5000, 0.08000(9) O 10: 0.7258(9), 0.5000, 0.2516(9);
Sn 7: 0.66898(6), 0.75967(10), 0.83762(6)
Sn 8: 0.17984(9), 0.5000, 0.11191(9)
Sn 9: 0.40866(6), 0.26267(10), 0.08877(6)
Sn 10: 0.83666(6), 0.74117(11), 0.34677(6)
Sn 11: 0.51563(8), 0.5000, 0.61972(9)
 $R = 0.044$, $wR2 = 0.109$. Die naheliegende rhomboedrische Aufstellung ($a = 1290.8$ pm, $\alpha = 31.74^\circ$) ist nach den Reflexaufspaltungen im Pulverdiagramm nicht zutreffend. Das Vorliegen von C_m (anstelle von $C2/m$) folgt eindeutig aus der Verfeinerung. Die Rechnung in $C2/m$ ohne Sn 11 ergibt $R1 = 0.20$ ($wR2 = 0.47$), mit halbbesetzter Sn-11-Position $R1 = 0.12$ ($wR2 = 0.28$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401827 angefordert werden.
- [5] Ru = 9.88 Mol-%, Sn = 48.89 Mol-%, O = 41.23 Mol-%: T. Söhnel, W. Reichelt, G. Nichterwitz, 7. Vortragsstagung der Arbeitsgruppe Festkörperchemie der GDCh, Bonn, 1994, Poster PO II 66.
- [6] Mit $s(\text{Sn-O}) = [d(\text{Sn-O})/1.86]^{-4.5}$ nach I. D. Brown [7] folgt als Bindungsordnungssumme $\sum s(\text{Sn-O})$ für Sn 1 = 1.86, Sn 2 = 2.08, Sn 3 = 2.03, Sn 4 = 2.01, Sn 5 = 1.85, Sn 6 = 1.98, Sn 7 = 0.88, Sn 8 = 1.95, Sn 9 = 0.93, Sn 10 = 2.04, Sn 11 = 2.09.
- [7] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981, S. 1 ff.
- [8] Auch in SrSnP liegt Zinn in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +1 vor [9, 10].
- [9] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 251.
- [10] F. R. Wagner, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1993.
- [11] O. Schwomma, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1538.
- [12] T. Yamakawa, H. Moriyama, S. Shinoda, Y. Saito, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3347.
- [13] P. Coppens, M. Eibschütz, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 524.
- [14] T. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 631.
- [15] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1389.
- [16] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. H_f -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686. Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093. Spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240.
- [18] J. Köhler, P. Wunsch, PC-Version des Programms EHMACC (Extended-Hückel-Programm von M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, modifiziert von M. Evain, J. Mitchell), Stuttgart, 1991. Parameter für die EH-Rechnungen: Atomorbitalenergien H_{ii} [eV] (Koeffizienten ζ_i) für O: 2s – 32.26 (2.275), 2p – 14.8 (2.275); Sn: 4s – 16.16 (2.12), 4p – 8.32 (1.82); Ru: 5s – 10.4 (2.08), 5p – 6.87 (2.04), 4d – 14.90 (5.38). Doppel- ζ -Funktionen wurden für Ru verwendet: C_1 0.5340, ζ_2 2.30 und C_2 0.6365.



tion wurde in Chloroform und in Gegenwart geringer Mengen Ethanol bei -20°C durchgeführt. Die Enantiomerenüberschüß wurde durch HPLC ermittelt. Das Katalysatorsystem **3**, das sterisch anspruchsvollere Acylgruppen enthält, zeigte ausreichende asymmetrische Induktion (88 % *ee*). Ein an der chiralen, C_2 -symmetrischen Diamineinheit sterisch gehindertes Aldimin lieferte einen Katalysator (**4**), der einen noch besseren Enantiomerenüberschüß ergab (92 % *ee*, Tabelle 1, Nr.4).

Tabelle 1. Katalysatoreinfluß in der asymmetrischen Reduktion von 2,2-Dimethylchroman-4-on **5** [a].

Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] [b]
1	1	95	51
2	2	90	51
3	3	98	88
4	4	94	92

[a] Reaktionsbedingungen: 2,2-Dimethylchroman-4-on **5** 0.50 mmol, Cobalt(II)-Komplex 0.025 mmol (5 Mol-%), NaBH_4 0.75 mmol, Ethanol 250 μL in CHCl_3 (9 mL), -20°C . [b] Bestimmung durch HPLC (Daicel Chiralpak AD).

In diesem Katalysatorsystem war eine kleine Menge Alkohol für eine gute Seitendifferenzierung unentbehrlich. Hinsichtlich optischer wie chemischer Ausbeute erwies sich dabei Ethanol als der am besten geeignete Alkohol. Andere Borhydride (LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ und $[\text{R}_4\text{N}][\text{BH}_4]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$) sind für die Reduktion in Gegenwart von Cobalt(II)-Komplexen ebenfalls verwendbar. Natrium- und Kaliumborhydrid lieferten jedoch immer bessere Resultate.

Das Katalysatorsystem **4** konnte erfolgreich in der Reduktion aromatischer Ketone eingesetzt werden^[9] (Tabelle 2.). Hohe Enantiomerenüberschüsse wurden bei Chromanonderivaten erreicht, die am Kohlenstoffatom C2 alkyliert waren (Verbindungen **5**, **6** und **7**). Im Falle von 2,2-Dimethyltetralon **10** zeigte das Katalysatorsystem **3** unter Verwendung von Natriumborhydrid mit einem Enantiomerenüberschüß von 90 % *ee* eine bessere Induktion als das Katalysatorsystem **4** (66 % *ee*). Der zusätzliche Wechsel auf Kaliumborhydrid als Reduktionsmittel verbesserte das Ergebnis noch weiter (Tabelle 2, Nr.6, 94 % *ee*).

Beide Enantiomere der Diarylethylendiamine sind kommerziell erhältlich oder lassen sich einfach nach Literaturvorschrift herstellen^[12]. Die Enantiomere der Cobalt(II)-Komplexe können aus den entsprechenden Diarylethylendiaminen hergestellt werden. Es ist uns daher möglich, das vorliegende Katalysatorsystem zur Synthese beider Alkohol-Enantiomere zu verwenden. Die enantioselektive Reduktion prochiraler aromatischer Ketone mit Natriumborhydrid in Gegenwart optisch aktiver Katalysatoren vom Typ *N,N'*-Bis(3-oxobut-2-enyliden)ethylen-diaminacobalt(II) ist somit eine elegante Methode, um optisch aktive sekundäre Alkohole mit guten bis sehr guten Enantiomerenüberschüssen herzustellen. Weitere Untersuchungen zur Synthese chiraler Cobalt(II)-Komplexe und zu ihrer Anwendung sind derzeit im Gange.

Tabelle 2. Enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone, katalysiert durch **4**[a].

Nr.	Keton	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] [b]
1	5	94	92 [c]
2	6	95	89 [c]
3	7	96	87 [c]
4	8	92	70 (S) [d]
5	9	99	73 (S) [e]
6 [f]	10	76	94 [d]
7	11	95	68 (S) [d]

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. [b] Absolute Konfigurationen stehen in Klammern und basieren auf dem Drehwert; für **8** siehe Lit. [10], für **9** Lit. [11]; **11**: Vergleich mit authentischer Probe, die von TCI erhalten wurde. [c] HPLC an Chiralpak AD. [d] HPLC an Daicel Chiralcel OD-H. [e] HPLC an Chiralcel OB. [f] Der Katalysator **3** und KBH_4 wurden anstelle von **4** und NaBH_4 verwendet.

Experimentelles

Die enantioselektive Reduktion von **5** (Tabelle 2, Nr.1) wurde mit dem Cobaltkomplex **4** als Katalysator folgendermaßen durchgeführt: Zu einer Suspension von Natriumborhydrid (29 mg, 0.75 mmol) in Chloroform (5.0 mL) wurden in einer Argonatmosphäre 250 μL Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde eine Lösung des (*S,S*)-Cobalt(II)-Komplexes **4** (19 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) in Chloroform (2.0 mL) zugegeben. Danach wurde auf -20°C gekühlt und **5** (88 mg, 0.50 mmol) in Chloroform (2.0 mL) hinzugegeben. Diese Lösung wurde 120 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe 1N Salzsäure (2.0 mL) abgebrochen und die Mischung in eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Man extrahierte mit Ether, wusch die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknete sie anschließend über Natriumsulfat. Einengen im Vakuum und nachfolgendes Reinigen durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester) ergab den entsprechenden optisch aktiven Alkohol in 98 % Ausbeute (87 mg) als weiße Kristalle. Der Enantiomerenüberschüß wurde durch HPLC zu 92 % *ee* bestimmt. $[\alpha]_D^{25} = -c + > 49.0$ ($c = 1.0$ in CHCl_3)

Eingegangen am 15. Mai 1995 [Z 7986]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen • Chirale Hilfsstoffe • Cobaltverbindungen • Katalyse • Reduktionen

[1] a) Zu diesem Thema sind mehrere Übersichtsartikel erschienen: K. Harada, T. Munezumi in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 139; M. Nishizawa, R. Noyori, *ibid.*, S. 159; V. K. Singh, *Synthesis* **1992**, 605–617; b)–d) neuere Entwicklungen bei asymmetrischen, metallkatalysiert verlaufenden Reduktionen von Ketonen, Iminen bzw. Olefinen: b) X. Zhang, T. Taketomi, T. Yoshizumi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, K. Mashima, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115,

- 3318–3319; X. Zhang, H. Kumabayashi, H. Takaya, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1179–1182; T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675–2676; c) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7627–7629; C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952–8965; d) K. Wan, M. E. Davis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2461–2468; M. Kitamura, Y. Hsiao, M. Ohta, M. Tsukamoto, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 297–310; T. Ohta, T. Miyake, N. Seido, H. Kumabayashi, H. Takaya, *ibid.* **1995**, *60*, 357–363, zit. Lit.
- [2] S. Itsuno, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 469–470; E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553; M. Nakagawa, T. Kawate, T. Kakikawa, H. Yamada, T. Matsui, T. Hino, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1739–1748; G. J. Quallich, J. F. Blake, T. M. Woodall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8516–8525; P. Delair, C. Einhorn, J. L. Luche, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 165–172; Übersichtsartikel: S. Wallbaum, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1475–1504; L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763–784.
- [3] a) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925–7926; b) Y. Hong, Y. Gao, X. Nie, C. M. Zepp, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5551–5554; c) Y.-J. Shi, D. Cai, U.-H. Dolling, A. W. Douglas, D. M. Tschaen, T. R. Verhoeven, *ibid.* **1994**, *35*, 6409–6412.
- [4] Zu stöchiometrischen Reduktionen mit chiralen Metallborhydriden siehe: "Reductions with Chiral Boron Reagents": M. Midland in *Asymmetric Synthesis, Vol. 2, Part A* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1983**, S. 45; K. Soai, H. Oyamada, T. Yamanoi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 413–414; H. Okawa, T. Katsuki, M. Nakamura, N. Kumagai, Y. Shuin, T. Shimmyozu, S. Kida, *ibid.* **1989**, 139–140; S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1859–1863.
- [5] Cobalt-Semicorrin-Katalysatoren ergaben hohe Enantiomerenüberschüsse bei asymmetrischen 1,4-Reduktionen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Natriumborhydrid: U. Leutenegger, A. Madin, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 61–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 60–61.
- [6] a) T. Mukaiyama, T. Yamada, T. Nagata, K. Imagawa, *Chem. Lett.* **1993**, 327–330; b) *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 283–287; c) *Chem. Lett.* **1994**, 1259–1262; d) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1455–1465.
- [7] S.-K. Chung, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1014–1016.
- [8] Die Synthese von β -Oxoaldiminen wurde in [6d] beschrieben. Zur Komplexbildung aus Cobalt(II)-chlorid und Ligand siehe K. Kato, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 1917–1920.
- [9] Die Ketone **5**, **6**, **7** und **10** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. **5**, **6** und **7**: R. Bergmann, R. Gericke, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 492–504; **10**: J. G. Garcia, J. D. Enas, F. R. Fronczek, H. F. VanBrocklin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8299–8301. Die Ketone **8**, **9** und **11** wurden von Tokyo Kasei Kogyo bezogen.
- [10] H. L. Holland, T. S. Manoharan, F. Schweizer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 335–338.
- [11] R. Wiedmann, J.-P. Guetté, M. H. Normant, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 268, 2225–2227.
- [12] (*R,R*)- und (*S,S*)-Diphenylethylendiamin wurden von Aldrich bezogen; für Details der Synthese siehe S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1992**, *71*, 22–29; H. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzuki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11827–11838.

Das „Submetallat“ $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$: die erste Verbindung einer neuen Klasse**

Caroline Röhr* und Rita George

Neuere Untersuchungen an metallreichen ternären Oxiden und Nitriden haben gezeigt, daß diese auch mit Barium als elektropositivem Bindungspartner Strukturmerkmale haben können, die bei Rb/Cs-Suboxiden auftreten. Es handelt sich um Einheiten aus flächenverknüpften sauerstoffzentrierten Oktaedern in metallischer Matrix^[1]. In den ternären Natrium-

Barium-Subnitriden $\text{NaBa}_3\text{N}^{[2]}$ und $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}^{[3]}$ liegen Oktaederketten $^{1/2}[\text{NBa}_{6/2}]$ wie in $\text{Cs}_3\text{O}^{[4]}$ vor; in den Kristallstrukturen der isotypen Reihe $\text{Ba}_{21}\text{M}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{In, Tl, Si, Ge}$)^[5, 6] wurden $[\text{O}_5\text{Ba}_{18}]$ -Cluster aus fünf über vier gemeinsame Flächen verknüpften $[\text{O}\text{Ba}_6]$ -Oktaedern beobachtet. In den genannten Verbindungen sind die Cluster, vergleichbar z.B. mit den $[\text{O}_3\text{Cs}_{11}]$ -Einheiten in $\text{Cs}_7\text{O}^{[7]}$, durch weitere Metallatome (Na bzw. M und Ba) separiert.

Die Synthese von metallisch glänzenden, spröden, äußerst luftempfindlichen Kristallen von $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$ **1** gelingt durch Reduktion von Al_2O_3 in Barium-reichen Schmelzen. In der Kristallstruktur (tetragonal, Raumgruppe $P4_2/\text{ncm}^{[8]}$) liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Al- und drei O-Positionen vor. Die Al1-Atome sind tetraedrisch von Oxid-Ionen umgeben. Je zwei Tetraeder sind über eine gemeinsame Ecke (O3) zu Dialuminat-Ionen $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$ verknüpft (Abb. 1 a). Die

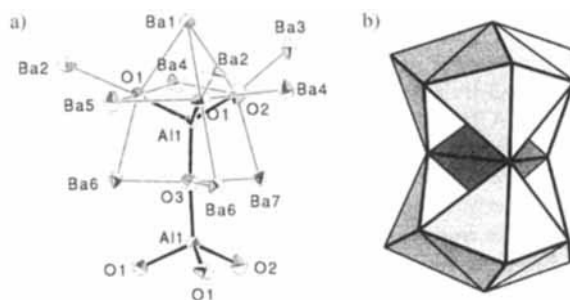


Abb. 1. Der $[\text{O}_7(\text{Al}_2\text{Ba}_{17})]$ -Cluster mit internem Dialuminat-Ion $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$. a) ORTEP-, b) Polyederdarstellung.

endständigen Sauerstoffatome dieses Anions (O1 und O2) sind jeweils Zentren verzerrter Oktaeder aus dem Al1-Atom und fünf Ba-Atomen. Drei dieser $[\text{O}(\text{AlBa}_5)]$ -Oktaeder sind jeweils über drei gemeinsame Flächen so miteinander verbunden, daß die Kante Al1-Ba1 allen drei Oktaedern gemeinsam angehört und ein Teilverband $[\text{O}_3(\text{AlBa}_{10})]$ resultiert. Die Oktaederverknüpfung entspricht damit topologisch der der $[\text{OCs}_6]$ -Oktaeder in den Cs-Suboxiden (z.B. $\text{Cs}_{11}\text{O}_3^{[9]}$). Das Brückensauerstoffatom des Dialuminat-Ions ist trigonal-bipyramidal von drei Barium- (Ba6 und Ba7) und zwei Al1-Atomen koordiniert. Zwei Cluster $[\text{O}_3(\text{AlBa}_{10})]$ (in Abb. 1 b hell dargestellt) sind über gemeinsame Kanten der trigonalen Bipyramide $[\text{O}(\text{Al}_2\text{Ba}_3)]$ um O3 (dunkel) so verknüpft, daß Gesamtcluster mit der Summenformel $[\text{O}_7(\text{Al}_2\text{Ba}_{17})]$ entstehen. In der Elementarzelle sind diese Subaluminat-Cluster vollständig voneinander separiert. Im Bereich zwischen den Clustern sind die Al2-Atome positioniert, die eine verzerrt tetragonal-antiprismatische Koordination durch umgebende Ba-Atome erreichen (Abb. 2). Cluster und Koordinationspolyeder um Al2 sind eckenverknüpft und bilden senkrecht $[001]$ verlaufende Schichten (Abb. 3).

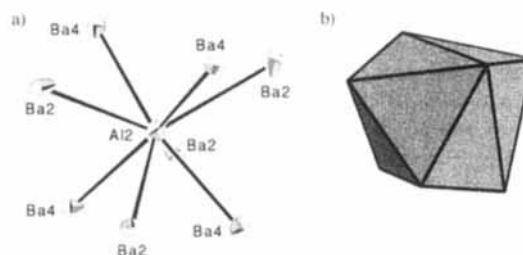


Abb. 2. Das Koordinationspolyeder der Al2-Atome in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_{17}\text{Al}_3\text{O}_7$. a) ORTEP-, b) Polyederdarstellung.

[*] Dr. C. Röhr, R. George
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Anorganische Chemie II
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. +6151/166029
E-mail: caroline@iisiriuss.ac.chemie.th-darmstadt.de

[**] Herrn Prof. R. Kniep und Frau Dr. habil. B. Eisenmann danken wir für die großzügige Unterstützung und für viele Anregungen und Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung finanziell unterstützt.