

lich-technische Information GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-54566, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] K. O. Klepp, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* 127 (1987) 65–71.
- [14] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098–1111; b) F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* 100 (1988) 1600–1602 bzw. 27 (1988) 1542–1544; c) M. N. I. Kahn, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.* 28 (1988) 2150–2154; d) J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2750–2751.
- [15] Diese Verbindungen enthalten sowohl lineare Au^{2+} - als auch quadratisch-planare Au^{3+} -Zentren. Die Durchschnittswerte für die Au^{2+} -Se- und Au^{3+} -Se-Bindungslängen betragen 2.42 bzw. 2.48 Å. A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* 48 (1976) 89.
- [16] a) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2120–2127; b) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* 17 (1978) 2187–2189.
- [17] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4667–4669.
- [18] C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2740–2741.
- [19] M. G. Kanatzidis, S. Dhangra, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2024–2026.
- [20] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem. Acta* 89 (1984) L11–L13.
- [21] D. Fenske, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 931–933.

Hydrogenobyrinsäure: Zur Gewinnung, Biosynthese und Funktion**

Von Francis Blanche*, Denis Thibaut, Denise Frechet, Marc Vuilhorgne, Joel Crouzet, Béatrice Cameron, Kersten Hlineny, Ute Traub-Eberhard, Maureen Zboron und Gerhard Müller*

Hydrogenobyrinsäure **1**, das cobaltfreie Analogon des tetrapyrrolischen Vitamin- B_{12} -Grundkörpers Cobyrinsäure **2**, ist erstmals in einem Bakterium, dem B_{12} -Produzenten *Pseudomonas denitrificans* SC 510^[1], entdeckt worden; zur Gewinnung haben wir ein biosynthetisches Verfahren entwickelt, über das wir hier berichten. Bernerkenswert ist, daß **1** a) in einem nicht photosynthetisierenden Bakterium^[2], b) sowohl bei cobalthaltiger als auch -freier Kultivierung und c) intrazellulär an einem hierfür spezifischen Protein *bP* gebunden auftritt. Der biosynthetische Zugang zu **1** eröffnet neue Perspektiven für Studien zur Biosynthese von **1** und **2** und zur Frage, ob und wie sich die Biosynthesewege dieser beiden Verbindungen unterscheiden; über erste Experimente wird berichtet.

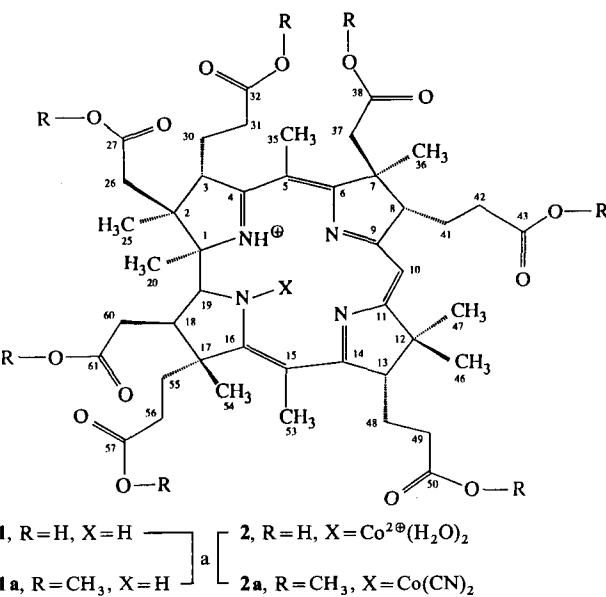
Das **1** führende Protein **1-bP** wurde isoliert und gereinigt^[3]. **1-bP** ist rotorange, im SDS-Polyacrylamid-Elektropherogramm die einzige Bande, entsprechend 23 kD, und die ersten 15 Aminosäuren am NH_2 -Terminus können sauber sequenziert werden. Da **1** durch Hitzebehandlung (70 °C, 10 min) von **1-bP** freigesetzt wird, liegt eine nicht kovalente Protein/Pigment-Bindung vor. Zur Gewinnung von **1** wird **1-bP** oder der aus 100 g Bakterienfeuchtmasse gewonnene Rohextrakt^[3a] hitzebehandelt, zentrifugiert und im Überstand vorliegendes **1** an DEAE-Sephadex A-25 (0.5 × 1 cm, 0.1 M Phosphatpuffer, pH 7.0) fixiert. Nach Waschen mit 20 mL 0.3 M Phosphatpuffer, pH 7.0, wird **1** mit 10 mL wässriger 1 M KH_2PO_4 eluiert und auf LiChroprep RP-18 (0.5 × 2 cm) gegeben. Dann wird mit 10 mL 0.25 M KH_2PO_4

[*] Dr. F. Blanche, D. Thibaut, D. Frechet, M. Vuilhorgne, Dr. J. Crouzet, B. Cameron
Centre de Recherche de Vitry, Rhône-Poulenc Santé
BP 14, F-94403 Vitry-sur-Seine (Frankreich)
Dr. G. Müller, Dipl.-Biol. K. Hlineny, Dipl.-Chem. U. Traub-Eberhard, Dipl.-Chem. M. Zboron
Institut für Organische Chemie,
Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Azenbergstraße 18, D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. J. Lunel (Rhône-Poulenc-Santé) danken wir für die Förderung der Zusammenarbeit.

gewaschen und **1** mit $\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOH}$ (9:1, v/v) eluiert; lyophilisiertes **1** wird lichtgeschützt bei –20 °C trocken gelagert. Ausbeute 100 µg **1** pro 100 g Bakterienfeuchtmasse. Zur Gewinnung des Heptamethylesters **1a** wird **1** 48 h mit MeOH/ H_2SO_4 (100:5, v/v) stehengelassen und **1a** wie beschrieben isoliert^[5].

Gleiche Spektren und Analysenwerte (UV/VIS, Circular-dichroismus, Fluoreszenz, FAB-MS, ^1H - und ^{13}C -NMR, Elektrophoresen und Dünnschichtchromatographie (DC) von authentischem **2** (aus *P. shermanii*^[4]) und der nach chemischer Cobalt-Incorporation^[5] aus **1** gewonnenen Verbindung beweisen die Struktur von **1** (Schema 1). Die Spek-



1, R=H, X=H a 2, R=H, X=Co²⁺(H₂O)₂

1a, R=CH₃, X=H 2a, R=CH₃, X=Co(CN)₂

Schema 1. a: 1 µmol **1** bzw. **2** in 5 mL MeOH/ H_2SO_4 (100:5, v/v, entgast) 48 h bei Raumtemperatur im Dunkeln, Stehenlassen, dann Extraktion und DC wie beschrieben[4, 5]. Reaktionsbedingungen für **1** → **2** → **2a** und chromatographische Reinigungen wie beschrieben[4, 5].

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) von Hydrogenobyrinsäure in D_2O und Zuordnung[a]. Position der C-Atome vgl. Schema 1 [6 b].

Position	$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$\delta(^1\text{H})$ [c]	Position	$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$\delta(^1\text{H})$ [c]
1	81.1 (s)		30	27.1 (t)	1.75, 1.85
2	47.0 (s)		31	36.0 (t)	2.08, 2.15
3	56.8 (d)	3.45	32	183.2 (s)	
4	180.5 (s)		35	15.0 (q)	1.95
5	105.7 (s)		36	20.0 (q)	1.3
6	164.4 (s)		37	47.8 (t)	2.35
7	48.2 (s)		38	179.7 (s)	
8	54.7 (d)	3.25	41	26.8 (t)	1.65, 1.85
9	173.5 (s)		42	39.0 (t)	2.05
10	90.3 (d)	5.43	43	181.0 (s)	
11	188.5 (s)		46	32.0 (q)	0.95
12	49.4 (s)		47	20.0 (q)	1.15
13	54.1 (d)	2.92	48	54.1 (t)	1.75, 1.85
14	177.4 (s)		49	27.4 (t)	1.8
15	103.7 (s)		50	183.0 (s)	
16	180.8 (s)		53	15.0 (q)	1.95
17	58.6 (s)		54	20.5 (q)	1.15
18	42.0 (d)	2.72	55	33.7 (t)	1.75, 2.05
19	68.6 (d)	4.00	56	34.3 (t)	1.75, 2.35
20	23.0 (q)	1.1	57	182.6 (s)	
25	17.2 (q)	1.2	60	37.2 (t)	2.3, 2.55
26	47.0 (t)	2.05	61	182.9 (s)	
27	180.6 (s)				

[a] Die Spektren sind in D_2O mit einem Bruker-AM-400-Gerät aufgezeichnet worden; ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz. Die HDO-Resonanz wurde durch „Gated Decoupling“ unterdrückt. [b] Zuordnung durch heteronukleare Korrelationsexperimente[10, 11], optimiert für normale (130 Hz) und Fernkopplung (10 Hz). [c] Abgeleitet von homonuklearen COSY-[12] und RELAY-2D-Experimenten[13].

tren von **1**^[6a] sind passend und vervollständigen die für semisynthetisches **1a** erhaltenen Daten^[5]. Tabelle 1 gibt eine komplett Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale von **1**^[6b].

Die in-vitro-Biosynthese von **1** gelingt mit den zellfreien Rohextrakten^[3a] sowie den bis dato bekannten Vorstufen von **2**^[4, 7, 8] und eignet sich zur Markierung und Biosynthesestudien von **1**. Der am Uroporphyrinogen III beginnende und über die Präcorrine 1–3^[7] führende Methylierungsprozeß weist bei der Bildung von **1** die gleiche Methylierungssequenz am tetrapyrrolischen Liganden auf wie bei der Bildung von **2**^[7, 6b]: C2, C7, C20, C17, C12, C1, C5/C15. Abbildung 1 A belegt die Umwandlung des Präcorrins 3 (letzte bekannte Vorstufe von **2**) zu **1**: Sein ¹³C-markiertes Didehydro-Isolat, das Trimethylisobacteriochlorin [C2, C7, C20-Methyl-¹³C₃] Faktor III^[4c, 7, 8a] ist mit **1** synthetisierendem Rohextrakt^[3a] inkubiert worden, anschließend wurde **1** isoliert und nach bekannter Methode^[4, 5] in den Dicyanoheptamethylester **2a** (Cobester) überführt. Das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Probe zeigt im Methylgruppenbereich die für **2a** typischen ¹³CH₃-Signale^[7], wobei die Signale der Methylgruppen an C1, C12, C17, C5 und C15 dem natürlichen ¹³C-Gehalt der Probe entsprechen. Die beiden intensivsten Signale entstammen den ¹³CH₃-Gruppen an C2 und C7

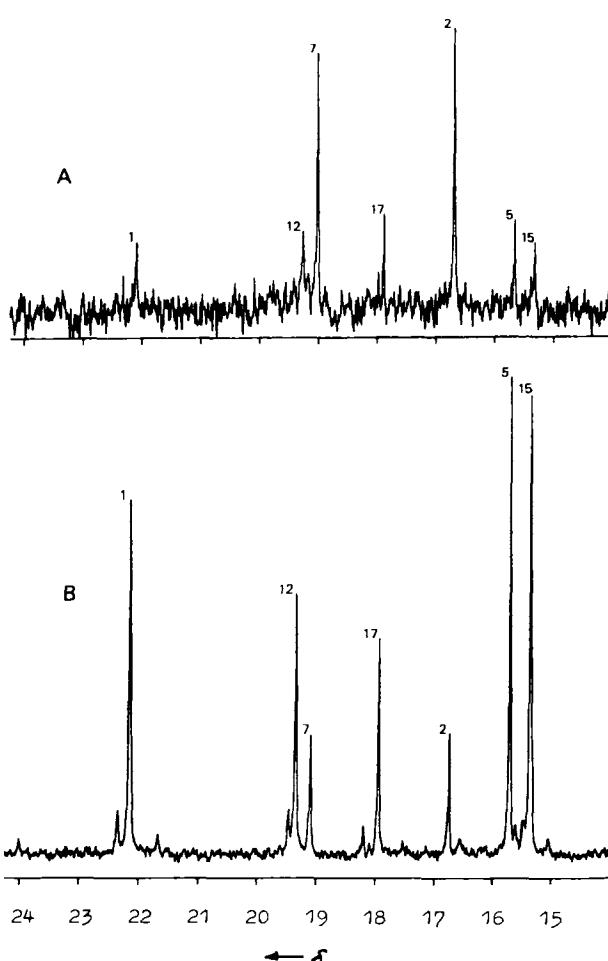


Abb. 1. ¹H-breedbandkoppelte 100.6-MHz-¹³C-NMR-Spektren, 64 000 Scans, in [D₆]Benzol von **2a**, hergestellt aus biosynthetisiertem **1** [5]. Biosynthesen: A: Rohextrakt aus 100 g Zellen [3a] + 1 μmol [C2, C7, C20-Methyl-¹³C₃]Faktor III [4c] (90 Atom-% ¹³C) + 20 μmol S-Adenosyl-L-methionin (SAM) 18 h bei 30 °C inkubiert. Zur Isolierung 3 mg nicht markiertes **1** zugesetzt, dann Hitzbehandlung, Isolierung von **1** und Darstellung von **2a** [5]: 2 mg. B: Rohextrakt aus 100 g Zellen + 20 μmol 5-Aminolävulinsäure + 20 μmol [¹²CH₃]SAM 5 h bei 30 °C inkubiert, dann 100 μmol [¹³CH₃]SAM (90 Atom-% ¹³C) zugegeben, 6 h weiterinkubiert und **1** isoliert, **1**: ca. 500 μg, **2a**: 400 μg.

vom Präcorrin 3; die ¹³CH₃-Gruppe von C20 ist erwartungsgemäß nicht registriert worden und sollte – wie bei der Bildung von **2** – mitsamt dem C20 als Essigsäure eliminiert werden^[8]. Die weitere Methylierungssequenz ergab sich wie bei den Biosynthesestudien zu **2** aus einem ¹³C-Pulsmarkierungsexperiment^[7]. Dem **1** bildenden und zur Vorstufenakkumulation vorinkubierten Zellextrakt wurde S-Adenosyl-L-[methyl-¹³C]methionin zugesetzt, anschließend ist weiterinkubiert und **1** isoliert worden. Abbildung 1 B zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **2a**, hergestellt aus **1**; die Intensitätszunahme der Signale lässt auf die Methylierungssequenz schließen.

Die in-vitro-Transformation von radioaktivem **1** oder **1-bP** zu **2** gelang weder mit *Pseudomonas denitrificans* noch mit *Propionibacterium shermanii*, obwohl der Mechanismus der Biosynthese von **2** – soweit bekannt – auch bei der Bildung von **1** verwirklicht ist. Art und Zeitpunkt des zu **2** führenden Cobalteinbaus bleiben somit offen. Die in Tabelle 2 zusammen-

Tabelle 2. Bildung von Cobyrinsäure **2** mit Enzympräparationen aus *P. shermanii*[4, 5] und den radioaktiv markierten Substraten Hydrogenobyrinsäure 1 und proteingebundener Hydrogenobyrinsäure **1-bP**[a].

Experiment	Substrate [nmol][f]	Cobyrinsäure 2 isoliert als Cobester 2a [nmol][g]	[nmol][h]
1[i]	235[b]		0.44
2	– –	60	
3	235[b]	10	0.17
4	450[b]	13	0.33
5	500[c]	5	0.10
6	700[d]	165	102.00
7	700[e] + 500[c]	27	0.10

[a] Jeweils gleiche Enzympräparation aus 100 g Bakterienfeuchtmasse pro Experiment[5] + 2.5 μmol Co²⁺ + 50 μmol S-Adenosyl-L-methionin + Substrate (spezif. Radioaktivitäten in Klammern): [b] [Methyl-³H]-1 (762 Bq/nmol), [c] [Methyl-³H]-**1-bP** (162 Bq/nmol, 10 mg Protein), [d] [Methyl-³H]-Faktor III [4c] (303 Bq/nmol), [e] = nicht markiertes [d]. [f] Durch in-vitro-Biosynthese aus 5-Amino-lävulinat + S-Adenosyl-L-[methyl-³H₃]methionin. [g] Bei sämtlichen Inkubationen wird **2** aus endogenen Vorstufen der Enzympräparation gebildet. [h] Basieren auf radiochemischen Ausbeuten der Substrat/Produktumwandlung. [i] Ohne Enzym inkubiert, demonstriert chemische Cobalt-Incorporation in **1**; zur Isolierung wurde mit **2** „geträgert“.

mengefaßten Befunde sind eindeutig und bestätigen Folgerungen aus Experimenten mit nicht markiertem semisynthetischem **1**^[5]. **1** und **1-bP** werden von den **2** synthetisierenden Enzympräparationen nicht verwertet, es sind vielmehr Inhibitoren bei der Bildung von **2**, wobei die zum Präcorrin 3 führenden Schritte nicht gehemmt werden. Zusätzliche Experimente zeigten, daß das C38-Mono- und C27,C38-Diamid von **1** sowie das Ni^{II}-Analogon von **2**^[19] die **2**-Bildung nicht hemmen. Diese Befunde vermitteln einen ersten Einblick in das molekulare Geschehen der Hemmung, von deren Aufklärung Informationen zur Biosynthese von **2** erwartet werden. Man ist insbesondere gespannt, ob das **1**-bindende Protein **bP** bei der Bildung von **2** eine Rolle spielt, und falls ja, welche.

Eingegangen am 22. März 1990 [Z 3868]

- [1] B. Cameron, K. Briggs, S. Pridmore, G. Brefort, J. Crouzet, *J. Bacteriol.* 171 (1989) 547.
- [2] Das Auftreten cobaltfreier Corrinide in photosynthetisierenden Mikroorganismen ist bekannt, ihre Bedeutung offen; V. B. Koppenhagen in D. Dolphin: *Vitamin B₁₂*, Vol. 2, Wiley, New York 1983, S. 106–149.
- [3] Isolierung und Reinigung von **1-bP** bei 4 °C: a) Rohextrakt: Ultraschallbehandlung von 100 g Bakterienfeuchtmasse von *Pseudomonas denitrificans* SC 510 in 200 mL Phosphatpuffer, pH 7.4, 12 min und Zentrifugation bei 50 000 × g; freie Tetrapyrrolcarbonsäuren werden an DEAE-Sephadex A-25 fixiert (1 × 3 cm)[4b]. b) Ammoniumsulfatfraktionierung, 40–60%

- Sättigung. c) Vier Chromatographieschritte und Reihenfolge der angewendeten Systeme, Puffer: 10 mM Tris/HCl, pH 7.7: 1.) Ultrogel AcA 54 (50 × 2.5 cm). 2.) DEAE Trisacryl M, 0 – 0.2 M KCl. 3.) Bio-Gel HPHT, 0.15 M Kaliumphosphat, pH 7.7. 4.) FPLC Mono Q HR 5/5, 0 – 0.25 M NaCl. Ausbeute: 2.5 mg **1**-bP.
- [4] a) H. O. Dauner, G. Müller, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 356 (1975) 1353; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, *ibid.* 358 (1977) 339; c) G. Müller, K. D. Gneuss, H.-P. Kriemler, A. J. Irwin, A. I. Scott, *Tetrahedron (Suppl.)* 737 (1981) 81.
- [5] T. E. Podschun, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 46.
- [6] a) Spektroskopische Daten von **1**: UV/VIS (H₂O): $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm (lg_e = 4.54), 317 (sh. 4.52), 329 (4.69), 376 (3.73), 395 (3.69), 497 (4.26), 524 (4.28); MS (FAB): *m/z* 881 ($M^+ + H$); b) Die Numerierung von **1** und **2** in Schema 1 erfolgte in Anlehnung an NMR-spektroskopische Studien [10]. Die Numerierung des tetrapyrrolischen Liganden entspricht der üblichen, die der peripheren Substituenten kann zu Verwechslungen führen, da C20 von Uroporphyrinogen III mitsamt der C20-Methylgruppe von Präcorrin 3 bei der Corrinringbildung eliminiert wird [7, 8]. Die mit 20 in Schema 1 bezifferte Methylgruppe an C1 ist jedenfalls durch *S*-Adenosyl-L-methionin während des Methylierungsprozesses eingeführt worden.
- [7] a) H. C. Uzar, A. R. Battersby, T. A. Carpenter, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 1689; b) A. I. Scott, H. J. Williams, N. J. Stolowich, P. Karuso, M. D. Gonzalez, G. Müller, K. Hlineny, E. Savvidis, E. Schneider, U. Traub-Eberhard, G. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1897.
- [8] a) C. Nussbaumer, M. Imfeld, G. Wörner, G. Müller, D. Arigoni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 9; b) L. Mombelli, C. Nussbaumer, H. Weber, G. Müller, D. Arigoni, *ibid.* 78 (1981) 11; c) A. R. Battersby, M. J. Bushell, L. Jones, N. G. Lewis, A. Pfenniger, *ibid.* 78 (1981) 13.
- [9] Ni^{II}-**1a**: 1 μmol **1a** + 2.5 μmol Ni(OAc)₂ in CH₂Cl₂/CH₃OH (2:1, v/v) 6 h unter Rückfluß, dann DC. UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 252$ nm (rel. Intensität = 0.93), 261 (sh. 0.82), 318 (sh. 0.87), 335 (1.00), 400 (sh. 0.29), 448 (0.53), 468 (sh. 0.46); MS (FAB): *m/z* 1036 ($M^+ + H$). Esterhydrolyse mit 2 M wässrigem Piperidin [5].
- [10] A. Bax, *J. Magn. Reson.* 53 (1983) 517.
- [11] V. Rutar, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 306.
- [12] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229.
- [13] G. Wagner, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 151.

CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O: Strukturelle Differenzierung im Hydrat eines ternären Alkalimetallhydroxids**

Von Dietrich Mootz* und Heinz Rütter

Professor Dietrich Babel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Strukturen der meisten Hydrate von Hydroxiden der leichten Alkalimetalle sind schon vor einer Reihe von Jahren bestimmt worden^[1, 2]. In jüngerer Zeit wurden auch entsprechende Verbindungen der schweren Alkalimetalle^[3] sowie wasserfreie ternäre Alkalimetallhydroxide^[4] strukturell charakterisiert. Hydrate ternärer Alkalimetallhydroxide sind dagegen unseres Wissens noch nicht Gegenstand einer Strukturanalyse gewesen. In der Literatur wird nur eine derartige Phase erwähnt, welche die Zusammensetzung CsOH · 2NaOH · 4H₂O zugeschrieben wurde^[5]. Die Kristallstrukturanalyse^[6] ergibt nun eindeutig, daß es sich bei dieser bei 46.5 °C kongruent schmelzenden Verbindung um ein Hexahydrat handelt, das durch Differenzierung sowohl zwischen den verschiedenen großen Kationen als auch zwischen den H₂O-Molekülen und OH[⊖]-Ionen^[7] in charakteristischer Weise geprägt ist.

In kristallinem CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O sind die Na⁺-Ionen verzerrt oktaedrisch von den sechs H₂O-Molekülen koordiniert (Na-O-Abstände zwischen 2.275(3) und 2.688(3) Å).

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. H. Rütter
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Jost-Henkel-Stiftung gefördert. Sie ist ein Teil der geplanten Dissertation von H. Rütter, Universität Düsseldorf.

Die Oktaeder sind über gemeinsame Flächen zu Säulen parallel zur kristallographischen *b*-Achse verknüpft. Diese sind nach dem Muster einer dichtesten Packung zylindrischer Stäbe^[8] angeordnet und über ein komplexes System von Wasserstoffbrücken mit den H₂O-Molekülen als zweifachen Protonendonatoren und den OH[⊖]-Ionen als vierfachen Protonenacceptoren miteinander verbunden (O···O-Abstände zwischen 2.633(4) und 2.798(4) Å). Jedes OH[⊖]-Ion überbrückt dabei zwei Oktaederkanten in benachbarten Säulen. Jede Säule umschließt mit je zwei weiteren und den einbezogenen OH[⊖]-Ionen in pseudo-trigonaler Anordnung insgesamt drei kleine und drei große Hohlräume, von denen der letztdenominante Typ in Abbildung 1 hervorgehoben ist. In die

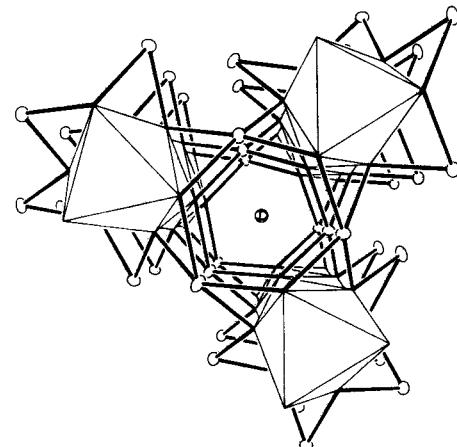


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O gegen die *b*-Achse. (ORTEP [10], Schwingungsellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ellipsoide ohne Äquatoren: OH[⊖]-Ionen, Ellipsoid mit Äquatoren: Cs⁺-Ion, dicke Linien: Wasserstoffbrücken). Dargestellt sind die pseudo-trigonale Anordnung dreier Säulen der flächenverknüpften Na(H₂O)₆-Oktaeder und die durch ihre Verbindung über die OH[⊖]-Ionen gebildeten, die Cs⁺-Ionen enthaltenden großen Hohlräume. Zur Komplettierung der drei kleinen Hohlräume ist je eine weitere – nicht abgebildete – Säule hinzuzunehmen.

kleinen Hohlräume ragen wahrscheinlich die H-Atome der OH[⊖]-Ionen, die in Übereinstimmung mit der allgemein geringen Protonendonatorstärke des OH[⊖]-Ions hier nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind^[9]. Die großen Hohlräume schließen die Cs⁺-Ionen ein und können als längs der pseudo-dreizähligen Achse gestauchte Kuboktaeder aus neun H₂O-Molekülen und den drei OH[⊖]-Gruppen betrachtet werden (Abb. 2). Die zwölf Cs-O-Abstände in dieser Koordination betragen 3.287(3) bis 3.981(3) Å; der nächstlängere folgt aber bereits bei 4.113(3) Å.

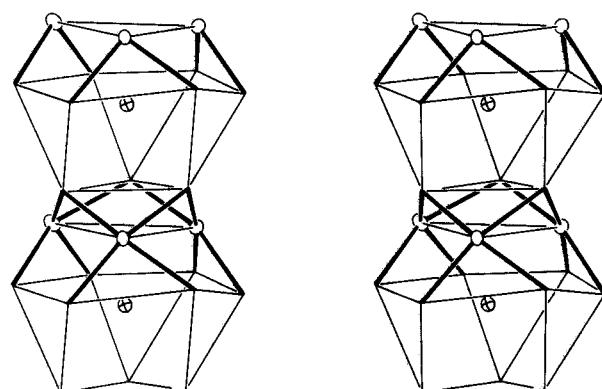


Abb. 2. Stereobild zweier längs der pseudo-dreizähligen Achse aufeinanderfolgender Koordinationspolyeder (Kuboktaeder) um die Cs⁺-Ionen (dickere Linien: Wasserstoffbrücken). Weitere Erläuterungen: siehe Abbildung 1.