

bereich auf $m/z = 2700$ bis $m/z = 4500$ eingeengt, so daß nur der $M - \text{OTf}$ -Peak erfaßt wurde. Für den $M - \text{OTf}$ -Peak wurden 10–15 Einzelmessungen durchgeführt und gemittelt. Für jedes Fragment wurde das Isotopenmuster berechnet und mit dem experimentellen verglichen. Anschließend wurde der Kalibrierstandard zur Überprüfung der Kalibrierung des Spektrometers unter den gleichen Bedingungen wie die Probe vermessen. Die massenspektrometrischen Daten der Proben wurden mit denen des Standards verglichen und programmtechnisch korrigiert. Die Extrapolierung ausgehend vom Spektrum des Standards führte zu m/z -Werten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den vorhergesagten übereinstimmen.

Das Monomer **6** wurde in Dimethylsulfoxid gelöst, das Monomer **16** in Dichlormethan (jeweils 0,01 M). 0,5 µL 3-Nitrobenzylalkohol wurden als Matrix verwendet und mit 1 µL der jeweiligen Monomerlösung gemischt. Die Messung erfolgte im Massenbereich von $m/z = 20$ bis $m/z = 1000$.

Eingegangen am 3. Mai 1996 [Z9095]

Stichworte: Chelate · Iodverbindungen · Komplexe mit Stickstoffliganden · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichten: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; b) *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. Decola), Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [2] V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- [3] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666.
- [4] a) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273; b) P. J. Stang, D. H. Cao, *ibid.* **1994**, *116*, 4981; c) P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, *13*, 3776.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151; M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *ibid.* **1993**, *115*, 1574; M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *ibid.* **1990**, *112*, 5645.
- [6] a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616; b) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- [7] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9808; b) A. I. Boldyrev, V. V. Zhdankin, J. Simons, P. J. Stang, *ibid.* **1992**, *114*, 10569.
- [8] a) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793; b) P. J. Stang, K. Chen, *ibid.* **1995**, *117*, 1667.
- [9] P. M. Stricklen, E. J. Voleko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494.
- [10] R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.
- [11] Übersichten: *Monographs in Supramolecular Chemistry 1 and 2* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989 bzw. 1991; *Host-Guest Complex Chemistry: Macrocycles* (Hrsg.: F. Vögtle, E. Weber), Springer, Berlin, 1985; *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. L. Atwood), Plenum, New York, 1990; „Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates II“: E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *149*.
- [12] K. C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209.
- [13] X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204.
- [14] a) „Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers“: J. Janca, *Chromatogr. Sci. Ser.* **1984**, *25*, 87; b) „Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography“: H. G. Barth, *ACS Symp. Ser.* **1987**, *352*, 31–41.
- [15] J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588.
- [16] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [17] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720.
- [18] Y.-T. Li, Y.-L. Hsien, J. D. Henion, T. D. Ocain, G. A. Schiehser, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7487.
- [19] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023.
- [20] R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, *14*, 79.
- [21] M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 806.
- [22] *Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. M. Caprioli), Wiley, West Sussex, 1990, S. 1–9.

Spontane Magnetisierung in einem Schwefel-Stickstoff-Radikal bei 36 Kelvin**

Arthur J. Banister, Neil Bricklebank, Ian Lavender, Jeremy M. Rawson*, Christopher I. Gregory, Brian K. Tanner, William Clegg, Mark R. J. Elsegood und Fernando Palacio

Das magnetische Verhalten freier organischer Radikale^[1, 2] und besonders die Entwicklung von Materialien mit spontanem Magnetismus oder Ferromagnetismus sind von beträchtlichem Interesse. Bei den wenigen bisher bekannten Radikalen dieses Typs handelt es sich ausschließlich um NO-Radikale^[3–5] mit Magnetisierungstemperaturen von wenigen Kelvin. Wir berichten nun über eine neue Phase von 4-(4-Cyan-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-1,2-dithia-3,5-diazolyl **1**, welches bei der unerwartet hohen Temperatur von 36 K, d. h. oberhalb der Temperatur von flüssigem Helium, als erstes Hauptgruppenradikal spontane Magnetisierung zeigt.

1 gehört zu einer großen Klasse von Dithiadiazolylradikalen^[6], die sich besonders gut für das Studium potentieller „organischer Metalle“ eignen^[7]. Die meisten Dithiadiazolylradikale sind diamagnetisch und dimerisieren im festen Zustand über eine Out-of-plane-Spinpaarungswechselwirkung zwischen Schwefelatomen^[6]. Die Dimerisierungsenergie ist klein und wird auf ca. 35 kJ mol^{−1} geschätzt^[8]. Um Dithiadiazolylradikale mit ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften herzustellen, muß zunächst die Dimerisierung verhindert werden. Dies wurde bei **1** durch die sorgfältige Wahl der Substituenten erreicht, wobei 1) die CN...S-Wechselwirkungen in der Ebene mit der Dimerisierung außerhalb der Ebene konkurrieren und 2) Fluor-Fluor-Abstoßungen zwischen den Molekülen das Aufbrechen der dimeren Struktur unterstützen. Die Herstellung von **1** ist bereits beschrieben worden^[9], und es können zwei Polymorphe entstehen. Welches gebildet wird, hängt von den Sublimationsbedingungen ab. Wir haben kürzlich die Struktur^[9] und die magnetischen Eigenschaften der durch sehr schnelle Sublimation (120 °C, 10^{−2} Torr) des Rohprodukts **1** erhaltenen α -Phase α -**1** beschrieben. Die Phase ist bei Raumtemperatur paramagnetisch und weist ein effektives magnetisches Moment von 1,60 μ_B auf, das etwas unter dem für ungepaarte Spins ($S = 1/2$) erwarteten Wert liegt. Bis zu ca. 15 K zeigt sie Curie-Weiss-Verhalten (Weiss-Konstante $\theta = -25$ K), dann tritt mit einer Néel-Temperatur von 8 K weitreichende magnetische Ordnung ein^[9]. Einer Röntgenstrukturanalyse dieser Phase zufolge besteht sie aus Ketten monomerer Radikale in Kopf-Schwanz-Anordnung^[9].

[*] Dr. J. M. Rawson

Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336362

Dr. A. J. Banister, Dr. N. Bricklebank, Dr. I. Lavender, Dr. J. M. Rawson
Department of Chemistry, University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

Dr. C. I. Gregory, Prof. B. K. Tanner
Department of Physics, University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

Prof. W. Clegg, Dr. M. R. J. Elsegood
Department of Chemistry, University of Newcastle
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. F. Palacio

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. CSIC-Universidad de Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die SERC, die Royal Society und die CICYT (Grant-Nr. MAT92-896, MAT94-043) gefördert. Wir danken Dr. C. M. Grant (University of Edinburgh) für weitere magnetische Messungen.

Die β -Phase von **1** (β -**1**) entsteht in Form langer, plastisch verformbarer Nadeln durch langsame Sublimation von **1** (100 °C, 10^{-2} Torr). In dieser Struktur^[10] liegen diskrete, monomere Dithiadiazolyradikale vor. In β -**1** ist der Winkel zwischen den heterocyclischen Ringen und den Arylringen ausgeprägter als in α -**1**; die Verdrillung der C-C-Bindungen beträgt 58° und 32° in β -**1** bzw. α -**1**. Sowohl α -**1** als auch β -**1** bilden unendliche Ketten aus monomeren Radikalen (Abb. 1), die in

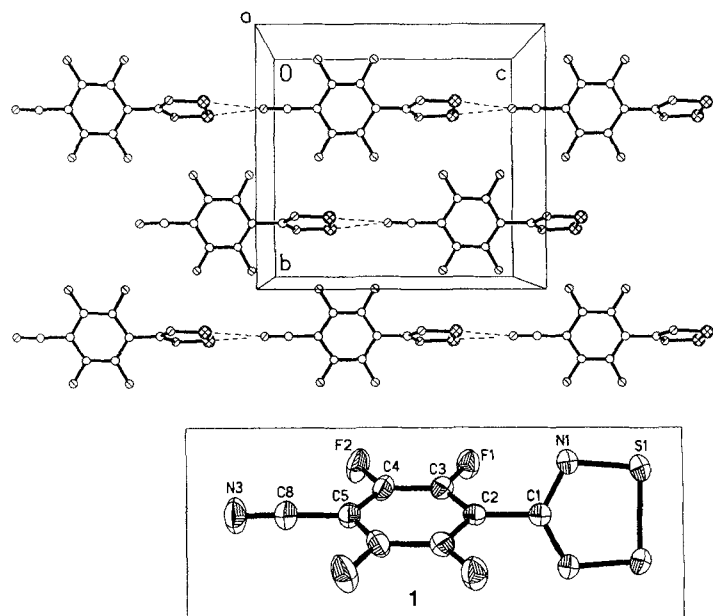


Abb. 1. Molekulpackung in β -**1**. Zu erkennen ist die parallele Anordnung der Radikalketten. Eingerahmt: Atomnummerierung und Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

einer Kopf-Schwanz-Anordnung durch starke $\text{CN} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Radikaleinheiten zusammengehalten werden. Die intermolekularen $\text{CN} \cdots \text{S}$ -Abstände in β -**1** sind geringfügig kleiner und symmetrischer als in α -**1** ($d_{\text{N} \cdots \text{S}}$ β -**1** 2.986 Å, α -**1** 3.068 und 3.105 Å). Der entscheidende Unterschied in den Strukturen der beiden Phasen besteht in der Anordnung der Ketten, die in β -**1** in einer Richtung, in α -**1** dagegen antiparallel ausgerichtet sind, wobei die Moleküle in benachbarten Ketten über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen. Dieser Unterschied hat, wie später gezeigt wird, erheblichen Einfluß auf den Magnetismus. Zwischen den Radikalketten von β -**1** existieren keine kurzen $\text{S} \cdots \text{S}$ - oder $\text{S} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen, es sind aber einige enge $\text{S} \cdots \text{F}$ - und $\text{CN} \cdots \text{F}$ -Kontakte vorhanden.

Berichte über „organische“ Materialien mit quasi-ferromagnetischem Verhalten wurden oft kontrovers diskutiert^[11] (besonders bei schwach ferromagnetischen Proben), und häufig wurde der beobachtete Ferromagnetismus auf geringe Mengen ferromagnetischer Verunreinigungen zurückgeführt^[11]. Unsere eigenen magnetischen Messungen wurden an drei unterschiedlichen Geräten^[12] an verschiedenen Instituten jeweils mit anderen Proben durchgeführt. Kristalline Proben (typisch waren 40–150 mg) wurden durch Vakuumsublimation hergestellt, und von vielen Proben einer und auch verschiedener Chargen wurden reproduzierbare Daten erhalten. Insgesamt wurden 12 einzelne Proben untersucht. Atomabsorptionsspektren zufolge waren Fe, Co und Ni nicht anwesend, so daß die gut reproduzierbaren Ergebnisse und das Fehlen einer Frequenzabhängigkeit in den Wechselstromsuszeptibilität/ T -Kurven im Bereich zwischen 1

und 1000 Hz die Anwesenheit kleiner Mengen ferromagnetischer Verunreinigungen sehr unwahrscheinlich machte.

Bei Raumtemperatur liegt das effektive magnetische Moment von $1.55 \mu_{\text{B}}$ etwas unter dem für nicht wechselwirkende Spins erwarteten Wert von $1.73 \mu_{\text{B}}$ und ähnelt dem der α -Phase ($1.60 \mu_{\text{B}}$). Die Extrapolation der Auftragung der inversen Suszeptibilität über 120 K liefert eine Weiss-Konstante ($\theta = -102$ K), die für ein stark antiferromagnetisch gekoppeltes System spricht, und die deutlich größer ist als der für die α -Phase gefundene Wert. Mit sinkender Temperatur steigt die Suszeptibilität bis zu einem breiten Maximum bei 60 K, unterhalb davon nimmt sie ab, was auf die Existenz kurzreichweitiger antiferromagnetischer Wechselwirkungen hindeutet. Dieses Verhalten kann unter Verwendung einer modifizierten Bonner-Fischer-Gleichung^[13] für eine eindimensionale Kette mit einem Austauschterm für Wechselwirkungen innerhalb einer Kette, $J = -83$ K (Abb. 2), modelliert werden, wobei sich herausstellte, daß auch Wechselwirkungen zwischen den Ketten nicht vernachlässigt werden können.

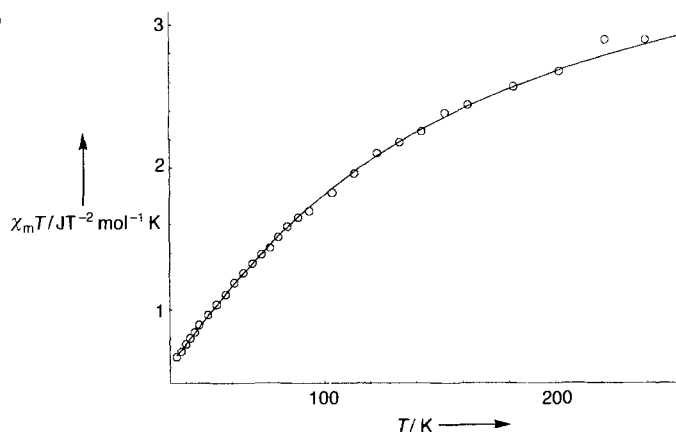


Abb. 2. $\chi_{\text{m}}T/T$ -Kurve für β -**1** im Bereich 40–240 K. Durchgezogene Linie: Beste nach Fischer für klassische lineare Ketten angepaßte Kurve.

Die in Abbildung 3 gezeigte Änderung des Magnetismus als Funktion sowohl der Temperatur als auch des angelegten magnetischen Felds unterstreicht die Diskontinuität des Magnetisierungsgradienten in Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb 36 K ist die Suszeptibilität feldabhängig, was den Beginn einer weitreichenden Magnetisierung anzeigt. Obwohl die gemessene differentielle Suszeptibilität konstant ist, wird eine feld-unabhängige Restmagnetisierung beobachtet. Diese ist stark

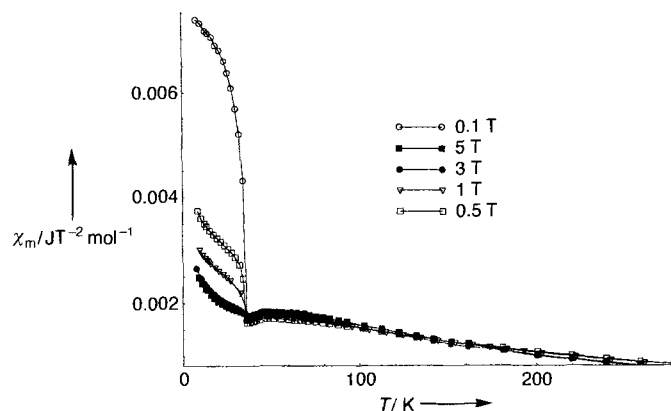


Abb. 3. Änderung der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{m} von β -**1** als Funktion der Temperatur und verwendete Flußdichten.

temperaturabhängig; sie geht bei 36 K gegen Null und erreicht bei extrem niedrigen Temperaturen Sättigung (Abb. 4). Magnetische Messungen bei tiefem Feld und 1.8 K zeigen eine deutliche Hysterese (Abb. 5). Für die spontane Magnetisierung extrapoliert auf $T = 0$ K ergibt sich ein Wert von $M_s(0) = 1.5(\pm 0.1) \times 10^{-3} \mu_B$, welcher deutlich unter dem für rein ferromagnetische Materialien erwarteten liegt.

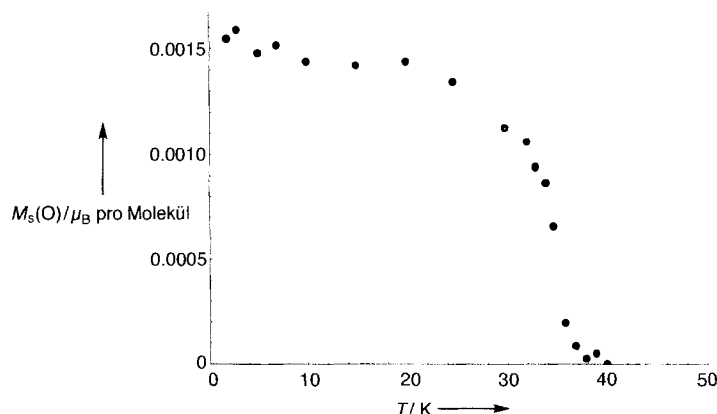


Abb. 4. Extrapolation der spontanen Magnetisierung M_s von β -1 auf $T = 0$ K.

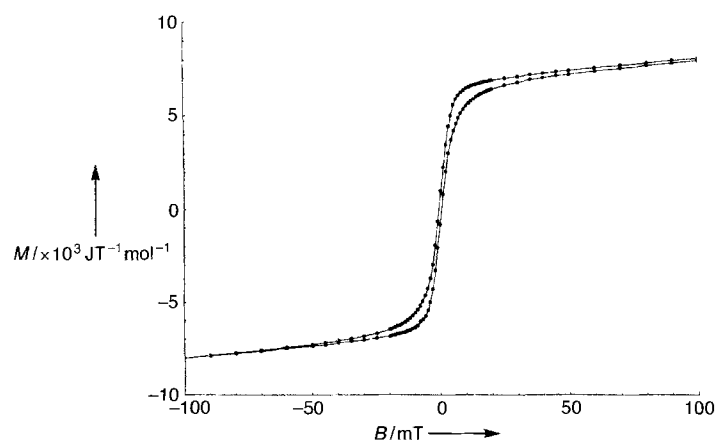


Abb. 5. Magnetisierung M von β -1 in Abhängigkeit von der magnetischen Flußdichte B .

Der Phasenwechsel von einem niedrig dimensionierten, antiferromagnetisch gekoppelten Material zu einem schwach ferromagnetischen Zustand kann mit einem Spinverkantungsmechanismus erklärt werden, bei dem eine Verkantung der antiferromagnetisch aufgereihten Spins jedes Teilgitters zu einer kleinen spontanen Magnetisierung führt, welche in einem kleinen Feld Sättigung erfährt. Unter Verwendung des Werts für die spontane Magnetisierung M_s läßt sich ein Verkantungswinkel von ca. $0.085 (\pm 0.005)^\circ$ abschätzen. Spinverkantung ist bekanntlich in niedrig dimensionierten Systemen bevorzugt^[13] und resultiert aus der antiferromagnetischen Spinanordnung zweier Teilgitter gleicher Zahl aber nicht exakt paralleler Anordnung. Die Teilgitter verkanten bei Abwesenheit eines magnetischen Felds, unveränderte Gesamtsymmetrie vorausgesetzt, was zu einer Nettomagnetisierung führt. Spinverkantung wird bei Verbindungen, deren Spins über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen, nicht beobachtet (wie in α -1, Raumgruppe $P\bar{1}$), wohl aber in β -1. Die Verkantung kann über eine Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung hervorgerufen werden^[13], wobei durch die senkrechte Spinanordnung die Kopplungsenergie minimiert wird. Diese ist proportional zu $\Delta g/g$ und beträgt laut

ESR-Messungen 0.005 ± 0.001 . Der isotrope g -Tensor für S-N-Radikale dieses Typs liegt normalerweise bei ca. 2.01, während der g -Faktor für organische Radikale typischerweise nahe dem Wert für freie Elektronen liegt und $\Delta g/g$ gegen null geht.

Wir haben gezeigt, daß β -1 offenbar das erste Beispiel für ein offenschaliges Molekül mit spontaner Magnetisierung bei Temperaturen oberhalb der des flüssigen Heliums ist. Ferner ist es vermutlich das erste Beispiel für ein organisches Radikal mit Spinverkantung. Derzeit untersuchen wir die Austauschwechselwirkungen, die sowohl zu der starken antiferromagnetischen Kopplung oberhalb der Ordnungstemperatur als auch zur Verkantung der Teilgitter führen.

Eingegangen am 6. Mai 1996 [Z 9102]

Stichworte: Magnetische Eigenschaften • Radikale • Schwefelverbindungen • Stickstoffverbindungen

- [1] D. A. Dougherty in *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. J. O'Connor), World Scientific, Singapore **1993**; P. Day, *Nature* **1993**, 363, 113.
- [2] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Eng. News* **1995**, 73, Oct. 2, 30; M. Kinoshita, *Jap. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 5718.
- [3] H. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.
- [4] P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, H. Kolczar, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, 253, 301.
- [5] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, 363, 147.
- [6] J. M. Rawson, A. J. Banister, I. Lavender, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 137.
- [7] A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, **1995**; A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 798.
- [8] S. A. Fairhurst, K. M. Johnson, L. H. Sutcliffe, K. F. Preston, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1465.
- [9] A. J. Banister, N. Brickelbank, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, C. I. Gregory, I. Lavender, J. M. Rawson, B. K. Tanner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 679.
- [10] β -1: $C_8F_4N_2S_2$, $M_r = 278.23$, orthorhombisch, *Fdd2*, $a = 15.105(3)$, $b = 10.828(2)$, $c = 11.933(3)$ Å, $V = 1951.7(8)$ Å³, $Z = 8$ (das Molekül liegt auf einer zweizähligen Drehachse), $\rho_{\text{ber}} = 1.894$ g cm⁻³, $\mu = 0.582$ mm⁻¹ (Mo α_1 -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å), $F(000) = 1096$, $T = 160$ K. 1403 gemessene Reflexe, Stoe-Siemens-Diffraktometer, semiempirische Absorptionskorrektur (Transmission 0.650–0.789), 865 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0248$). Lösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit Full-Matrix-Methoden gegen F^2 für alle Reflexe [14] mit anisotropen Auslenkungsparametern und statistischer Gewichtung bis $wR2 = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2))^2]/\sum(w(F_c^2)^2)]^{1/2} = 0.0784$; konventioneller R -Wert gegen F für alle Reflexe $R = 0.0315$; $GOOF = 1.057$ (gegen F^2) für alle Reflexe und 80 verfeinerte Parameter; größte Restelektronendichten $+0.22/-0.16$ e Å⁻³; ein Flack-Parameter von $-0.11(10)$ zeigt die richtige absolute Struktur an [15]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-93“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033, E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 435.
- [12] Statische Magnetisierungs-messungen wurden mit einer Oxford-Instruments-Maglab-Faraday-Waage (Universität Durham) durchgeführt; eine typische Materialprobe (50–150 mg) wurde ohne Magnetfeld auf 4.2 K gekühlt, und die Daten wurden bei steigender Temperatur in Feldern von 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 und 5.0 T aufgenommen. Weitere Messungen erfolgten mit Quantum-Design-SQUID-Magnetometern (Universität Zaragoza und Edinburgh) zwischen 1.8 und 300 K. Gleichstrom-Suszeptibilitätsmessungen wurden an einem mit Suszeptibilitätszubehör (Zaragoza) ausgestatteten SQUID-Magnetometer gemacht. In einer weiteren Versuchsreihe wurden isotherme Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des Magnetfelds aufgezeichnet.
- [13] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1989**. Anmerkung: Obwohl die hier berichteten Daten mit der Bonner-Fischer-Gleichung reproduziert werden können, deutet die Größe von $zJ_{\text{inter}}/J_{\text{intra}}$ (ca. 0.1) an, daß β -1 kein gutes eindimensionales System ist. Wir haben zwei unabhängige Näherungen zur Berechnung dieses Verhältnisses herangezogen, und eine vollständige Analyse wird getrennt publiziert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1990**; G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876.