

Schema 3. Übertragung eines Protons vom Guaninradikalkation $G^{+ \cdot}$ auf das gepaarte Cytosin ($9a \rightleftharpoons 9b$) bzw. auf das umgebende Wasser ($10 \rightarrow 11$).

sames Absinken der H_2O -Abfangprodukte weist nicht auf eine geringe Distanzabhängigkeit der Geschwindigkeit (k_{ET}) des Ladungtransferschrittes hin. Vielmehr spielt das Verhältnis aus dem H_2O -Abfang (k_{H_2O}) und dem Ladungtransferschritt (k_{ET}) die entscheidende Rolle. Fehlpaarungen der Guanine unterdrücken den Ladungtransfer, weil sie die positive Ladung als Proton an das umgebende Wasser abgeben.

Eingegangen am 26. Juni 2000 [Z15325]

- [1] M. E. Nunez, D. B. Hall, J. K. Barton, *Chem. Biol.* **1999**, *6*, 85.
- [2] G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253.
- [3] B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, erschienen im WWW am 20. Juni 2000.
- [4] Kommentare über Ladungtransfer in DNA: a) U. Diederichsen, *Angew. Chem.* **1997**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2317; b) E. K. Wilson, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*(34), 43; c) M. Ratner, *Nature* **1999**, *397*, 480; e) M. W. Grinstaff, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3629.
- [5] E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12950.
- [6] Guanin ist die DNA-Base mit dem niedrigsten Ionisierungspotential: S. Steenken, S. V. Jovanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 617.
- [7] E. Meggers, A. Dussy, T. Schäfer, B. Giese, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 485.
- [8] a) H. Sugiyama, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7073; b) F. Prat, K. N. Houk, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 845.
- [9] M. Bixon, B. Giese, S. Wessely, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, J. Jortner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 11713.
- [10] Die experimentellen Bedingungen und die gesamte Sequenz des Doppelstranges **4** sind beschrieben in: B. Giese, S. Wessely, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 996.
- [11] Das Auftragen der Intensitäten (P_{G1}/P_{G0}) genäß Gleichung (a) ergibt einen Proportionalitätsfaktor (scheinbarer β -Wert) von 0.02.
- [12] Die Geschwindigkeit des Ladungtransfers von einem $G^{+ \cdot}$ zu einem 10 Å entfernten G (zwei A:T-Basenpaare als Brücke) beträgt etwa $2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$: F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu, S. E. Miller, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Nature* **2000**, *406*, 51. Diese Geschwindigkeit und die Produktausbeuten führen zu einer Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von $k_{H_2O} = 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.
- [13] Beim Ladungstransport über lange A:T-Sequenzen kann auch Adenin, gebildet durch thermisch aktivierte Ladungsaquilirierung, als Ladungsträger auftreten.
- [14] Mit dem Curtin-Hammett-Prinzip lässt sich auch der weit reichende Ladungstransport in den Experimenten von Schuster^[2] und Barton et al.^[1] erklären. Als Zentren für Relaisstationen treten dort nicht nur einzelne Gs, sondern auch GG-Sequenzen auf. Weil das Ionisierungspotential einer GG-Einheit niedriger ist als das eines einzelnen G,^[8] befindet sich der größte Teil der über die DNA verteilten Ladung auf

den GG-Sequenzen. Deswegen werden H_2O -Abfangprodukte hauptsächlich an den GG-Einheiten beobachtet. Siehe auch: S. M. Gasper, B. Armitage, X. Shui, G. G. Hu, C. Yu, G. B. Schuster, L. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12402.

- [15] Das basenfreie Monomer H trägt anstelle der Nucleinbase ein Wasserstoffatom.
- [16] Die Summe der Spaltprodukte $P_{G1} + P_{G2} + P_{GGG}$ wurde zu 100% gesetzt.
- [17] a) S. Steenken, *Free Radical Res. Commun.* **1992**, *16*, 349; b) S. Steenken, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 1293.
- [18] Eine weitere Ursache für den weniger effizienten Ladungstransfer könnte in der Erhöhung des Ionisierungspotentials von G liegen, wenn durch Fehlpaarung die Wasserstoffbrücken geschwächt werden: M. Huter, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7574.
- [19] In elektrochemischen Experimenten an dünnen DNA-Filmen wurde ebenfalls ein Absinken des Ladungstransfers bei G:T- und G:A-Fehlpaarungen beobachtet: G. Hartwich, D. J. Caruanga, T. de Lumley-Woodyear, Y. Wu, C. N. Campbell, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10803.

Ein rechteckiger Zink-Cluster und ein rechteckiger Nickel-Cluster, in dem ferromagnetische Kopplung auftritt**

Rolf W. Saalfrank,* Stefan Trummer, Uwe Reimann, Mubarik M. Chowdhry, Frank Hampel und Oliver Waldmann*

Professor Siegfried Schneider zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren hat die Entwicklung neuer Konzepte für den rationalen Entwurf mehrkerniger Cluster zu beachtlichen Fortschritten in der supramolekularen Chemie geführt.^[1] Die sorgfältige Auswahl geeigneter Liganden und Metallionen ermöglicht den gezielten Aufbau von Clustern mit definierter Geometrie und speziellen Eigenschaften. Besonderes Interesse gilt dabei der Entwicklung so genannter Einzelmolekül-Magnete.^[2]

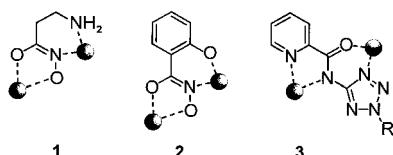
β -Alaninhydroxamsäure und Salicylhydroxamsäure reagieren mit geeigneten Metallionen unter Bildung vierkerner Metallacoronate.^[3] Die cyclische Verknüpfung der vier Me-

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. S. Trummer, Dipl.-Chem. U. Reimann, Dr. M. M. Chowdhry, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-1165
E-mail: saalfrank@organik.uni-erlangen.de

Dr. O. Waldmann
Physikalisches Institut III der Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-15249
E-mail: waldmann@physik.uni-erlangen.de

[**] Chelatkomplexe, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bayerischen Langzeitprogramm „Neue Werkstoffe“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. Mitteilung: Lit. [14].

tallionen erfolgt auf der Basis der Bausteine **1** und **2**, die als gemeinsames Merkmal einen fünf- bzw. einen sechsgliedrigen Chelatring aufweisen (Schema 1). In analoger Weise sollten



Schema 1. Die Bausteine **1**–**3**, die zum Aufbau cyclischer vierkerniger Cluster geeignet sind.

Picolinsäuretetrazolylamide des Typs **HL 4** ebenso zum Aufbau eines viergliedrigen Metallacyclus geeignet sein, vorausgesetzt, deprotoniertes **4** erfüllt die Bedingungen, die für die Bildung des zu **1** bzw. **2** strukturell analogen Moduls **3** erforderlich sind.

Um diese Hypothese zu bestätigen, haben wir **4b** mit Nickel(II)-acetat in Methanol umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnte ein violetter Feststoff isoliert werden. Der Elementaranalyse und dem FAB-Massenspektrum zufolge (m/z 1972) handelt es sich bei **Ni-5b** um einen vierkernigen Metallchelatkomplex der Zusammensetzung $[\text{Ni}_4\text{L}^{\text{b}}_8]$ (Schema 2).

Zur zweifelsfreien Charakterisierung von $[\text{Ni}_4\text{L}^{\text{b}}_8]$ **Ni-5b** haben wir eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse durchgeführt.^[4] Demnach liegt **Ni-5b** im Kristall als quadratisches $[2 \times 2]$ -Gittermolekül vor ($d_{\text{Ni-Ni}} = 5.567 \text{ \AA}$, $\chi_{\text{Ni-Ni-Ni}} = 84.40^\circ$). Auffälligstes Strukturmerkmal von **Ni-5b** sind die beiden unterschiedlichen Bindungsmodi von $(\text{L}^{\text{b}})^-$. Ein Satz von vier vierzähnigen Liganden verknüpft jeweils zwei Nickelionen über einen fünf- und einen sechsgliedrigen Chelatring unter Bildung des $[\text{Ni}_4\text{L}^{\text{b}}_4]^{4+}$ -Kerns. In diesem Falle koordiniert $(\text{L}^{\text{b}})^-$ an ein Nickelion über das Pyridin- und Amid-Stickstoffatom und an das benachbarte Nickelion über das Tetrazolyl-Stickstoffatom und das Carbonyl-Sauerstoffatom. Dagegen fungiert jeder der vier übrigen Liganden $(\text{L}^{\text{b}})^-$ als zweizähniger Donor und koor-

diniert nur über das Pyridin- und das Amid-Stickstoffatom. Dadurch resultiert für die Nickelzentren eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsphäre (Abbildung 1).

Grundsätzlich sind bei oktaedrischen Komplexen vom Typ $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ (mit zweizähnigen Liganden $[\text{M}(\text{AB})_3]$) zwei Paare von Enantiomeren möglich: $(\Delta),(\Delta)\text{-}fac$ und $(\Delta),(\Delta)\text{-}mer$.^[7] Der Cluster $[\text{Ni}_4\text{L}^{\text{b}}_8]$ **Ni-5b** ist annähernd S_4 -symmetrisch und somit achiral $((\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)\text{-}fac,meso)$ -Form.

In gleicher Weise wie **Ni-5b** ist der Zinkkomplex **Zn-5a** als weißer Feststoff erhältlich. Im Kristall liegt $[\text{Zn}_4\text{L}^{\text{a}}_8]$ **Zn-5a**

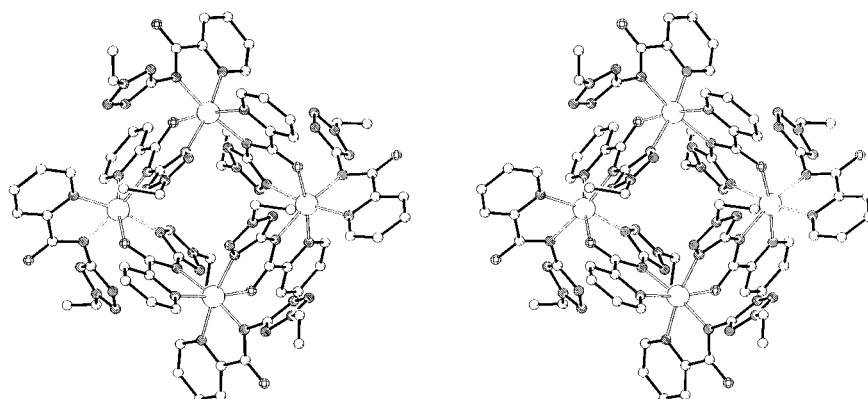
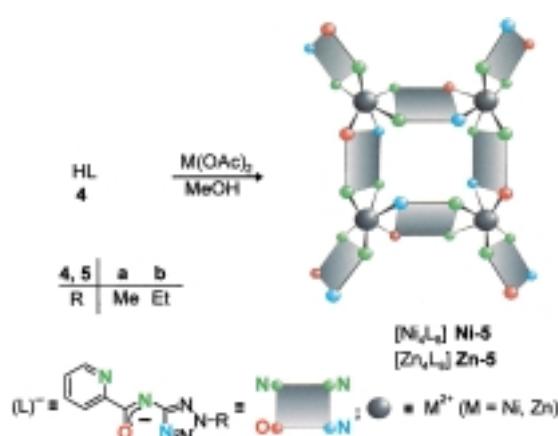


Abbildung 1. Struktur von **Ni-5b** im Kristall (PLUTON-Darstellung). Stereoansicht senkrecht zur Ni_4 -Ebene (entlang der S_4 -Achse); aus Gründen der besseren Übersicht wurden die H-Atome weggelassen: Kohlenstoff schattiert, Stickstoff schraffiert, Sauerstoff kariert, Nickel transparent. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von vierzähnigem (L^{b}^-): N(Pyridin)-Ni 2.111(3), N(Amid)-Ni 2.065(3), N(Tetrazol)-Ni 2.062(3), O-Ni 2.032(2); N(Pyridin)-Ni-N(Amid) 79.26, N(Tetrazol)-Ni-O 131.00.

ebenfalls als quadratisches $[2 \times 2]$ -Gittermolekül ($d_{\text{Zn-Zn}} = 5.657 \text{ \AA}$, $\chi_{\text{Zn-Zn-Zn}} = 81.04^\circ$) vor und ist somit isostrukturrell^[8] zu $[\text{Ni}_4\text{L}^{\text{b}}_8]$ **Ni-5b**. Eine zusätzliche Charakterisierung von **Zn-5a** durch NMR-Messungen scheiterte an der geringen Löslichkeit.

Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer Pulverprobe von **Ni-5b**, dargestellt als χT . Mit fallender Temperatur steigt der Wert von χT an. Für Ni^{II} -Ionen ist bekannt, dass eine Ligandenfeld-Wechselwirkung zu einer Nullfeldaufspaltung (NFA) und damit bei tiefen Temperaturen zu einer Abweichung vom



Schema 2. Synthese der vierkernigen Nickel- und Zinkcluster $[\text{M}_4\text{L}_8]$ **5**.

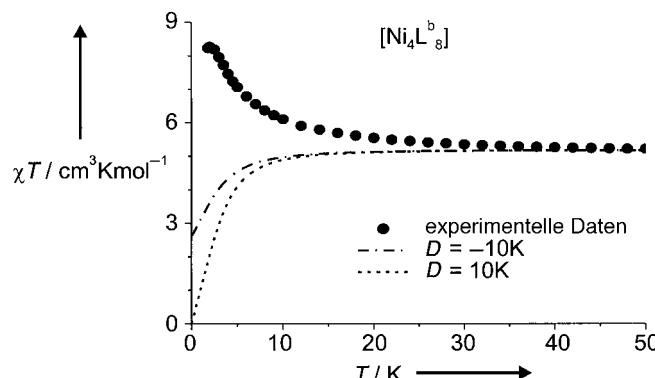


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **Ni-5b**, gemessen bei einem Feld von 3 kG. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Spin-Hamiltonian $\mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}_{\text{NFA}}$ für $J=0$ und $D=\pm 10 \text{ K}$ ($g=2.24$) berechnet.

Curie-Gesetz ($\chi T = \text{konst.}$) führt.^[9, 10] Unabhängig vom Vorzeichen der NFA wäre jedoch immer eine Abnahme von χT zu erwarten (siehe Abbildung 2).^[10] Der Anstieg von χT spricht eindeutig für eine ferromagnetische Kopplung der Ni-Ionen.

Für eine quantitative Analyse der magnetischen Eigenschaften von **Ni-5b** wurden Messungen bei 3, 10, 30 und 55 kG alle zusammen mit einem Modell-Hamiltonian angepasst. Ein erster Versuch mit dem Spin-Hamiltonian $H_{\text{ex}} = -J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1)$, der nur eine magnetische Kopplung beschreibt, konnte die experimentellen Kurven grob wiedergeben. Die zusätzliche Berücksichtigung der Ligandenfeld-Wechselwirkung in Form einer uniaxialen NFA, $H_{\text{NFA}} =$

$D \sum_i \left(S_{i,z}^2 - \frac{2}{3} \right)$, führte zu hervorragenden Übereinstimmungen mit den Daten mit $|D| \approx 3$ K und $g = 2.24$. Das Vorzeichen von D konnte mit den Pulvermessungen allein nicht eindeutig bestimmt werden. Unabhängig vom Vorzeichen von D wurden für die Kopplung J jedoch immer ferromagnetische Werte ($J \approx 1.5$ K) erhalten, in Übereinstimmung mit der obigen qualitativen Überlegung.

Experimentelles

Die Synthese von **HL 4** erfolgt ausgehend von 2-Picolinoylchlorid^[11] und dem jeweiligen 2-Alkyl-5-aminotetrazol^[12] nach Lit. [13].

Ni-5b und **Zn-5a**: Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man gibt tropfenweise zu einer Lösung von Nickel(II)- bzw. Zink(II)-acetat (0.5 mmol) in 30 mL Methanol eine Lösung von **HL 4** (1.0 mmol) in 20 mL Methanol, röhrt das Reaktionsgemisch 2 h bei 20°C, engt die Reaktionslösung auf 20 mL ein und überschichtet mit 10 mL Diethylether. Der Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt, im Ölumpenvakuum getrocknet und kristallisiert.

Ni-5b: Ausbeute: 210 mg (85%), violette Tetraeder (Methanol/Dichlormethan/Diethylether 1:1:1); korrekte Elementaranalyse; Zers. >250°C; IR (CHBr₃): $\tilde{\nu} = 1620$ cm⁻¹ (C=O), 1558 (C=C); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA)): m/z (%): 1972 (6) [Ni₄L^b₈]⁺.

Zn-5a: Ausbeute: 193 mg (86%), farblose Tetraeder (Methanol/Diethylether 1:1); korrekte Elementaranalyse; Zers. >250°C; IR (CHBr₃): $\tilde{\nu} = 1610$ cm⁻¹ (C=O), 1560 (C=C); FAB-MS (3-NBA): m/z (%): 741 (100) [Zn₂L^a₃]⁺.

Das magnetische Moment einer Pulverprobe von **Ni-5b** wurde mit einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Quantum Design) gemessen. Die Daten wurden auf diamagnetische Beiträge und temperaturunabhängigen Paramagnetismus korrigiert.

eingegangen am 7. April 2000 [Z14952]

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 975–982; P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 19–27; M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417–425; S. L. James, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2323–2324; C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289–299; „Transition Metals in Supramolecular Chemistry“: R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 1–51; E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, R. W. Saalfrank in *Structure and Bonding*, Vol. 96 (Hrsg.: M. Fujita), Springer, Berlin, **2000**, S. 149–175; S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853–908.
- [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732; Z. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265–266; M. A. Bolcar, S. M. J. Aubin, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, 1485–1486; C. Benelli, A. J. Blake, E. K. Brechin, S. J. Coles, A. Graham, S. G. Harris, S. Meier, A. Parkin, S. Parson, A. M. Seddon, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2000**, 5, 883–896; C. J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, L. K. Thompson, L. Zhao, D. O. Miller, K. Biradha, K. Poirier, M. J. Zaworotko, C. Wilson, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5266–5276; C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3477–3479; M. Monfort, I. Resino, J. Ribas, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 197–199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 191–193; Z. E. Serna, L. Lezama, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, M. G. Barandica, R. Cortés, T. Rojo, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 352–355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 344–347; A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1577–1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1443–1446; J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 517–522; O. Waldmann, J. Schülein, R. Koch, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, H. P. Andres, H. U. Güdel, P. Allenspach, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5879–5886; O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3390–3393.
- [3] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 83–177.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **Ni-5b**: C₇₂H₇₂N₄₈O₈Ni₄·4CH₂Cl₂, $M_r = 2312.32$; Kristallabmessungen: 0.30 × 0.30 × 0.20 mm³, tetragonal; Raumgruppe $I\bar{4}(1)/a$; $a = b = 22.8466(6)$, $c = 20.1411(1)$ Å, $V = 10513.0(5)$ Å³; $Z = 8$; $F(000) = 4736$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.461$ Mg m⁻³; Diffraktometer: Nonius KappaCCD; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $T = 173(2)$ K; Graphitmonochromator; Messbereich: $6.95^\circ \leq \theta \leq 24.98^\circ$; Ausschnitt des reziproken Gitters: $-27 \leq h \leq 27$, $-19 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$; von 8260 gemessenen Reflexen waren 4509 unabhängig und 3436 mit $I > 2\sigma(I)$; linearer Absorptionskoeffizient: 0.983 mm⁻¹. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97), 326 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit (SHELXL97)^[5] gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; $R_1 = 0.0533$ (beobachtete Reflexe); $wR_2 = 0.1552$ (alle Daten); max./min. Restelektronendichthe: 0.758/–0.403 e Å⁻³.^[6]
- [5] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, C. Krüger, P. Goddard, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175; G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-140701 (**Ni-5b**) und -140702 (**Zn-5a**) 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).
- [7] R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1179–1182.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **Zn-5a**: C₆₄H₅₆N₄₈O₈Zn₄·4CH₃OH, $M_r = 2011.20$; Kristallabmessungen: 0.30 × 0.30 × 0.15 mm³, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = b = 14.251(2)$, $c = 21.302(2)$ Å, $V = 4326.3(9)$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 2056$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.544$ Mg m⁻³; Diffraktometer: Nonius Mach3; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $T = 193(2)$ K; Graphitmonochromator; Messmethode: ω -Scan; Messbereich: $2.78^\circ \leq \theta \leq 26.27^\circ$; Ausschnitt des reziproken Gitters: $-17 \leq h \leq 0$, $-0 \leq k \leq 17$, $-0 \leq l \leq 26$; von 2441 gemessenen Reflexen waren 2433 unabhängig und 1907 mit $I > 2\sigma(I)$; linearer Absorptionskoeffizient 1.183 mm⁻¹; Absorptionskorrektur: ψ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), 298 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX93)^[5] gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; $R_1 = 0.0391$ (beobachtete Reflexe); $wR_2 = 0.0987$ (alle Daten); max./min. Restelektronendichthe: 0.514/–0.421 e Å⁻³.^[6]
- [9] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3277–3281.
- [10] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.
- [11] H. Brunner, G. Spettel, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 149–158.
- [12] R. A. Henry, W. G. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 923–926.
- [13] A. G. Oertli, W. R. Meyer, U. W. Suter, F. B. Joho, V. Gramlich, W. Petter, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 184–189.
- [14] R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1305–1311.