

Schema 3. Postulierter Mechanismus der Reaktion von **1** mit O_2 . Der erste Schritt, die Freisetzung einer Koordinationsstelle durch Abspaltung des Chloridliganden aus **1**, ist nicht gezeigt.

graphischen^[16–18] Untersuchungen erhaltenen Strukturdetails des aktiven Zentrums extradiolspaltender Dioxygenasen zufolge weist der Enzym-Substrat-Komplex ein fünffach koordiniertes aktives Eisenzentrum mit zweizähnig gebundenem Catecholat auf, was die Schlüssefolgerungen unserer biomimetischen Untersuchungen stützt.

Experimentelles

1 wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert [11]. Die Oxygenierungen wurden mit 50 mg (0.1 mmol) **1**, gelöst in 10 mL Solvens, unter O_2 in 12 h durchgeführt. Nach Reaktionsende wurden die Produkte mit Ether extrahiert und gaschromatographisch untersucht (Hewlett-Packard-5890-Serie-II-Chromatograph mit DB-1-Säule der Fa. J & W Scientific, Injektionstemperatur 250 °C, Säulentemperatur zu Beginn 200 °C, nach 1 min Erhöhung mit 2 °C min⁻¹ bis auf die Endtemperatur von 260 °C, die 10 min beibehalten wurde); die Retentionszeiten betrugen 7.5 min für **3**, 8.4 min für **4**, 9.7 min für 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid und 10.8 min für **2**. Das 3,5-Isomer **4** wurde durch unabhängige Synthese identifiziert [13]. Das 4,6-Isomer **3** lieferte ähnliche NMR- und Massenspektren, konnte aber anhand der GC-Retentionszeiten von **4** unterschieden werden. Massenspektren wurden auf einem Hewlett-Packard-5989B-Massenspektrometer aufgenommen.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10015]

Stichworte: Bioanorganische Chemie · Biomimetische Komplexe · Dioxygenasen · Eisen · Extradiolspaltungen

- [1] *Microbial Degradation of Organic Molecules* (Hrsg.: D. T. Gibson), Marcel Dekker, New York, 1984.
- [2] J. D. Lipscomb, A. M. Orville, *Metal Ions Biol. Syst.* **1992**, 28, 243–298.
- [3] L. Que, Jr. in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, 1989, S. 467–524.
- [4] L. Que, Jr., J. D. Lipscomb, E. Münck, J. M. Wood, *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 485, 60–74.
- [5] a) H. G. Jiang, D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9200–9204; b) D. D. Cox, L. Que, Jr., *ibid.* **1988**, 110, 8085–8092.
- [6] L. Shu, Y.-M. Chiou, A. M. Orville, M. A. Miller, J. D. Lipscomb, L. Que, Jr., *Biochemistry* **1995**, 34, 6649–6659.
- [7] M. Fujiwara, L. A. Golovleva, Y. Saeki, M. Nozaki, O. Hayaishi, *J. Biol. Chem.* **1975**, 250, 4848–4855.

- [8] L. Que, Jr., *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 84, 60–66.
- [9] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928–2931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671–2674.
- [10] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Tada, M. Tsuji, H. Sakamoto, S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932.
- [11] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1389–1395.
- [12] T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 744–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 669–672.
- [13] Y. Tatsuno, M. Tatsuda, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1100–1101.
- [14] M. Matsumoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1433–1434.
- [15] P. A. Mabrouk, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4053–4061.
- [16] S. Han, L. D. Eltis, K. N. Timmis, S. W. Muchmore, J. T. Bolin, *Science* **1995**, 270, 976–980.
- [17] K. Sugiyama, T. Senda, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, K. Yano, Y. Mitsui, *Proc. Jpn. Acad.* **1995**, 70, 32–35.
- [18] T. Senda, K. Sugiyama, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, M. Sato, K. Yano, Y. Mitsui, *J. Mol. Biol.* **1996**, 255, 735–752.

Das bisher iodreichste Polyiodid: Herstellung und Struktur von $\text{Fc}_3\text{I}_{29}^{**}$

Karl-Friedrich Tebbe* und Rita Buchem

Polyiodid-Ionen der allgemeinen Formel I_{2m+n}^{-} (oder $\text{I}_{1+2i+2l'/n}^{-}$ mit i, l', n ganzzahlig, $0 \leq i, 0 < l' \leq n$, n Ionenladung, l' kennzeichnet eine unabhängige Verbindungsreihe bei gegebener Ionenladung, i eine Verbindung innerhalb einer solchen Reihe, m den Iodüberschuß) entstehen durch Zusammenfügen von m Iodmolekülen und n Iodid-Ionen.^[1] Die Zahl bekannter Verbindungen mit niedrigem und mittlerem Iodgehalt, insbesondere der Triiodide ist beträchtlich: Zur Zeit gibt es 329 Eintragungen in den kristallographischen Datenbanken.^[2] Hingegen treten die sich durch vielfältige Vernetzungsmuster auszeichnenden iodreichen Verbindungen mit den Ionen I_x^- für $x > 3$ (bisher $x = 8/2, 13/3, 5, 22/4, 12/2, 26/4, 7, 16/2, 9$)^[3] wegen abnehmender Stabilität zunehmend seltener auf. Das Ferrocenium-Ion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ oder Fc^+ ist zur Bildung einer Reihe kristalliner Polyiodide fähig. Bereits kurz nach der Entdeckung des Ferrocens sind Polyiodide FcI_x mit $3 \leq x \leq 15$ beschrieben worden,^[4] deren Strukturen mit Ausnahme der des Triiodids FcI_3 damals nicht charakterisiert wurden. Das einfache Ferroceniumiodid FcI gibt es überraschenderweise nicht. Das Triiodid FcI_3 kann in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit rotatorischer Fehlordnung der Cyclopentadienylringe beschrieben werden.^[5] Kürzlich haben wir ein völlig geordnetes Heptaiodid FcI_7 ^[6] und ein Hexadecaiodid Fc_2I_{16} ^[7] mit Stapelfehlordnung im kationischen Bereich untersucht. Wir berichten hier über die Herstellung der offensichtlich iodreichsten Verbindung dieser Reihe, Fc_3I_{29} , dessen Iodgehalt mit $\text{I}_{9.67}^-$ den von Nonaiodiden I_9^{-} ^[8] noch übertrifft. Gemäß der Formel

[*] Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. R. Buchem
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5196
E-mail: tebbe@rrz.uni-koeln.de

[**] Untersuchungen an Polyhalogeniden, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ durchgeführt und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 28. Mitteilung: H. Stegemann, A. Oprea, K. Nagel, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 89.

I_{29}^{3-} ist die Verbindung das erste Beispiel in der Reihe der formal dreifach geladenen Ionen I_{6i-1}^{3-} mit $i = 5$. Von der Reihe I_{6i+1}^{3-} kennt man dagegen $[Co(NH_3)_6]I_7^{[9]}$ mit $i = 1$ und $(Me_2Ph_2N)_3I_{13}^{[10]}$ sowie $\{Pb(phen)_2\}_2I_{13}^{[11]}$ mit $i = 2$ (phen = 1,10-Phenanthrolin).^[11] Aus dem durch Oxidation von Ferrocen mit Iod in Ethanol erhaltenen $FeCl_3$ wird die neue Verbindung $FeCl_{9,67}$ bei Iodüberschuss (Molverhältnis 1:45) in Acetonitril in Form von Einkristallen erhalten. Die Oberfläche der schwarzen, zunächst glänzenden Polyeder wird an Luft unter Iodabgabe schnell matt. Durch die Elementaranalyse wird die Zusammensetzung bestätigt,^[12] durch Vergleich der Pulveraufnahme (Debye-Scherrer, $CuK\alpha$) mit dem aus den Strukturdaten berechneten Diagramm^[13] die Verbindung abgesichert. Die Schwingungsspektren sind wegen des hohen Iodgehalts und der komplizierten Vernetzung der Verbindung nicht aussagekräftig.^[14] Gemäß Kristallstrukturanalyse^[15] liegt ein aus den komplexen Kationen und einem anionischen Iodraumnetz aufgebautes Salz vor, das die üblichen Strukturmerkmale aufweist (Abb. 1).

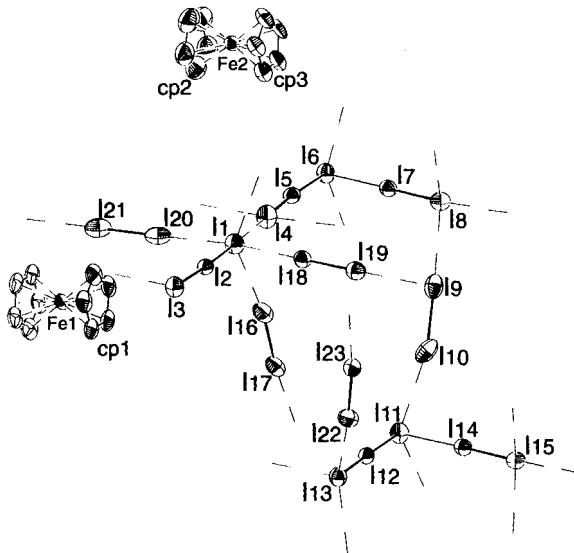


Abb. 1. Fe_3I_{29} : Baugruppen mit Bezeichnungsschema für die Atome (ORTEP-Darstellung mit Ellipsoiden, die auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert sind). Die Wasserstoffatome des Kations wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Bindungslängen und -winkel von Polyiodiden weisen innerhalb der anionischen Teilstruktur häufig charakteristische Werte auf, so betragen die Abstände von „aufgeweiteten“ Iodmolekülen, welche meist in vernetzenden Iodbrücken vorliegen, 270 bis 280 pm, die der gestreckt-symmetrischen Triiodid-Einheit I_3^- dagegen ca. 292 pm. Eine V-förmige Pentaiodid-Einheit I_5^- setzt sich häufig aus einem verzerrten Triiodid-Ion und einem Iodmolekül zusammen, das in einem Abstand von ca. 320 pm an ersteres gebunden ist. Vernetzend wirkende sekundären Wechselwirkungen^[16] überdecken den Bereich bis zum van-der-Waals-Abstand des Iodatoms von 430 pm mit weniger scharfen Maxima bei 340, 360 und 380 pm. Die Bindungswinkel liegen bevorzugt um 90 und 180°, wobei mit den Abständen auch die Abweichungen zunehmen können. Gemäß dieser Merkmale kann das hochvernetzte Polyiodid-Ion I_{29}^{3-} aus Triiodid- und Pentaiodid-Einheiten sowie verbrückenden Iodmolekülen aufgebaut werden.

Die unübersichtliche anionische Teilstruktur zerfällt in Iodatome, die auf den Spiegelebenen mit $y = 1/4, 3/4$ und zwischen

diesen liegen. In einer Spiegelebene befindet sich eine aus Pentaiodid-Einheiten (I_{11} bis I_{15}) aufgebaute, nach $[1\ 0\ 0]$ verlaufende Zickzack-Kette $\overset{\circ}{\underset{\circ}{I}}(I_5^-)$ (Abb. 2a), die aus den Strukturen der Verbindungen $(C_{10}H_{10}N)I_5^{[17]}$, $(C_{20}H_{27}O_4N_2)I_5^{[18]}$ und

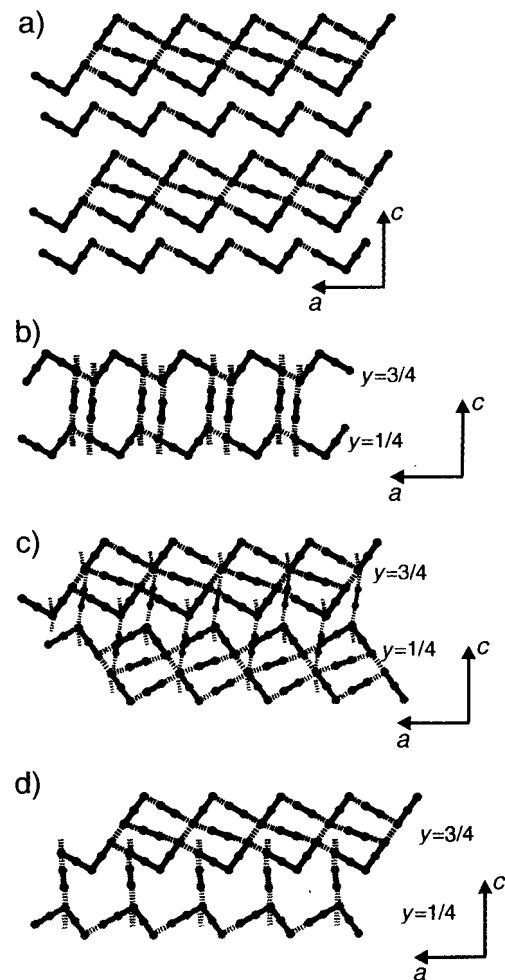


Abb. 2. Fe_3I_{29} : Vernetzungsmuster innerhalb der Iodteilstruktur. a) Pentaiodidkette und Dodecaiodidband; b) Verknüpfung der Pentaiodidkette zu einem Heptaiodidnetz; c) Verknüpfung des Dodecaiodidbandes zu einer Hexadecaiodidschicht; d) räumliche Vernetzung zwischen der Pentaiodidkette und dem Dodecaiodidband.

$(C_{34}H_{28}Br_2Fe_3)I_5^{[19]}$ bekannt ist. Parallel zur Kette liegt ein Iodband $\overset{\circ}{\underset{\circ}{I}}(I_2^-)$ der Zusammensetzung eines Dodecaiodids vor, das ähnlich wie treppenartig gelegte Dominosteine aufgebaut ist. Dieses neuartige Baumuster beinhaltet ein gestreckt-unsymmetrisches Triiodid-Ion (I_1, I_2, I_3), das eine V-förmige Pentaiodid-Einheit (I_4 bis I_8) längs eines Schenkels (I_4) fortsetzt und dadurch eine einzigartige hakenförmige, an Eishockeyschläger erinnernde Octaiodid-Einheit liefert. Nebeneinander liegende Octaiodidhaken werden über zwei Iodmoleküle (I_{18} - I_{19} ; I_{20} - I_{21}) verbrückt und zum neuartigen Dodecaiodidband ergänzt. Die Pentaiodidkette wird über ein zwischen den Spiegelebenen liegendes Iodmoleköl (I_{22} - I_{23}) zu einer Schicht vernetzt (Abb. 2b).

Eine weitere zwischen den Spiegelebenen liegende Iodbrücke (I_{16} - I_{17}), die die Bänder zwischen den Iodatomen I_1 und I_6 zu einer zur vorigen parallelen Schicht verbindet, liefert ein sechsfach koordiniertes Iodatom I_1 (Abb. 2c), wie es bislang nur für die Struktur von $\overset{\circ}{\underset{\circ}{I}}[\{Ag([18]anS_6)\}I_7]^{[20]}$ im Kristall beschrieben wurde ($[18]anS_6 = 1,4,7,10,13,16$ -Hexathiacyclooctadecan).

Die Kette und das Band werden über eine dritte Iodbrücke ($\text{I}-\text{I}-\text{I}$) miteinander verknüpft (Abb. 2d). Dadurch entsteht ein Raumnetz mit den Merkmalen einer anionischen Käfigstruktur $(\text{I}_5^-\cdot\text{I}_{12}^-)_{1/2}\cdot3\text{I}_2$ oder genauer $[(\text{I}_5^-)_{1/2}\cdot\text{I}_2]\cdot(\text{I}_{12}^-)_{1/2}\cdot\text{I}_2\cdot\text{I}_2$, in deren Hohlräumen die völlig geordneten Kationen eingelagert sind (Abb. 3).

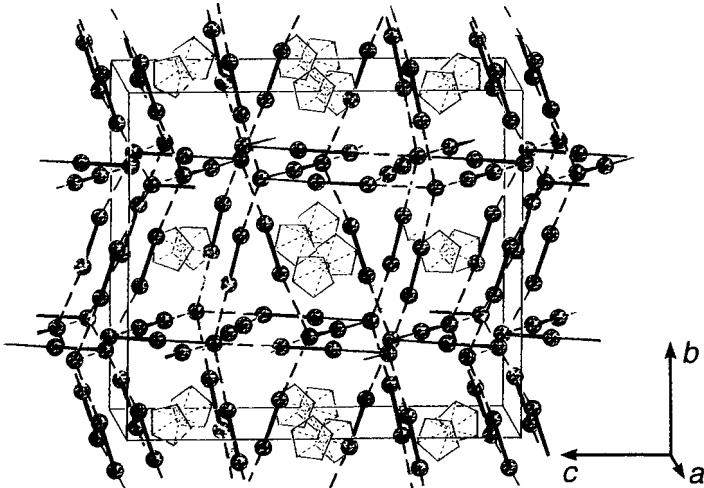


Abb. 3. Elementarzelle von Fe_3I_{29} ; Ansicht (annähernd) längs der Spiegelebenen; anionisches Iodnetz (dunkel schattiert), darin eingeschlossene komplexe Kationen (gestrichelt dargestellt).

Es liegen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Ferrocenium-Ionen Fc^+ der Punktsymmetrie $\bar{1}$ und 1 vor. Das Inversionszentrum führt zu paralleler Anordnung der beiden Liganden, so daß in ausgezeichneter Näherung D_{5d} -Symmetrie vorliegt. Die Liganden des zweiten Kations, das um 14.70° gegenüber dem ersten geneigt ist, sind nahezu parallel (Abweichung 1.52°). Die Liganden nehmen dabei die gestaffelte Anordnung mit einer Verdrehung um etwa 15° ein. Die Abstände der Kohlenstoffatome zueinander innerhalb der Ringe und zum Eisenatom entsprechen den Erwartungen. Weniger wichtige Wechselwirkungen innerhalb der anionischen Teilstruktur und mit dem Kation weisen Abstände von $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 309$, $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 378$ und $d(\text{I}\cdots\text{I}) = 405.7$ pm auf. Die Auslenkungsparameter sämtlicher Atome scheinen normal zu sein.

Experimentelles

Ein Gemisch aus FeCl_3 (1.2 g, 2.1 mmol) und Iod (11.2 g, 88 mmol) wird in Acetonitril (ca. 80 mL) bei 50 bis 60 °C unter Röhren gelöst (3 bis 4 h). Nach dem Abkühlen auf RT und beim anschließenden Eindampfen bilden sich schwarze polyedrische Kristalle (Schmp. 352 K). Die Verbindung ist in Nitromethan und Aceton löslich. Beim Umkristallisieren erhält man allerdings nur die iodärmeren Phasen Fe_2I_{16} oder FeI_3 zurück.

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z9261]

Stichworte: Eisen · Iod · Käfigverbindungen · Polyanionen · Sandwichkomplexe

- [1] K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1996**, *11*, 52.
- [2] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *31*, 187; G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1983**, *23*, 66.
- [3] K.-F. Tebbe in *Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551; K.-F. Tebbe, B. Freckmann, *Z. Naturforsch. b* **1982**, *37*, 542; K.-F. Tebbe, W. Lindenthal, T. Farida, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1991**, *4*, 203; K.-F. Tebbe, A. Kavoosian, *Z. Naturforsch. b* **1993**, *48*, 438; K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 2042; K.-F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch. b* **1995**, *50*, 1440; *ibid.* **1995**, *50*, 1685; K.-F. Tebbe, M. Bittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 218; H. Stegemann, K.-F. Tebbe, L. A. Bengtsson, *ibid.* **1995**, *621*, 165.
- [4] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremain, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; T. J. Kearly, P. L. Pauson, *Nature* **1950**, *168*, 1039; A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, N. Nesmeyanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, *100*, 1099; E. W. Neuse, M. S. Loonat, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 329; K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1995**, *9*, 353.
- [5] T. Bernstein, F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1640.
- [6] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 438.
- [7] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 689.
- [8] W. J. James, R. J. Hach, D. French, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 814; K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* **1988**, *185*, 496.
- [9] K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 154.
- [10] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 138.
- [11] W. Crump, K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1991**, *3*, 44.
- [12] Analytische (berechnete) Daten für Fe_3I_{29} : I 84.25 (86.83), argentometrische Titration nach Reduktion mit Zinkpulver in Essigsäure (Mettler, Greifensee, Schweiz, 1978); C 8.59 (8.50), H 0.79 (0.71), Verbrennungsanalyse (Leybold Heraeus, Hanau); Fe 3.99 (3.95), AAS (Varian).
- [13] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
- [14] FT-IR: $\tilde{\nu} = 139$ (s), 133 (s), 106 (s), 87 (s) cm^{-1} (Nicolet); Raman: $\tilde{\nu} = 428.5$ (w), 213 (w), 172.5 (m), 115.5 (m), 74 (s) cm^{-1} (Spectr Physics, $\lambda = 514.5$ nm).
- [15] Daten zur Strukturanalyse von Fe_3I_{29} : $M_r = 4238.19 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 1063.1(5)$, $b = 1816.3(3)$, $c = 2037.7(3)$ pm, $\beta = 91.31(3)^\circ$, $V = 3.933(2)$ nm^3 (24 Reflexe mit $5.68^\circ \leq \theta \leq 13.49^\circ$), $\lambda = 71.069$ pm, $T = 293$ K, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.578 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 11.949 \text{ mm}^{-1}$. Schwarzes Polyeder ($0.20 \times 0.18 \times 0.11$ mm), Aufbau des Zersetzungsdrukks durch nachgestopftes und miteingeschlossenes Substanzpulver. 8866 Lp- und über Psi-Scans empirisch absorptionskorrigierte Reflexe ($2.00 \leq \theta \leq 24.97^\circ$, max./min. Transmission: 62.62/99.92%) mit Intensitätsverlusten von max. 0.4% in 81.3 h, 7142 symmetriuneabhangige Daten ($R_{\text{int.}} = 0.0483$); $R_1 = 0.0595$ (3005 Reflexe mit $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.0808(|F|^2$, alle Reflexe), $S(|F|^2) = 1.136$ (306 Parameter), Restelektronendichte 0.991 e \AA^{-3} ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Strukturlösung bei Iodatomen mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [21]; Verfeinerung gegen $|F|^2$, Eisen- und Kohlenstoffatome: Differenz-Elektronendichte mit SHELXL-93 [22]; I, Fe: anisotrope Auslenkungsparameter, C: ISOR, H: berechnet mit HFIX. Kleinere Abstände innerhalb der Iodteilstruktur [pm]: I13-I15 365.1, I1-I4 364.3, I1-I20 342.7, I1-I8 344.9, I3-I19 347.7, I4-I21 371.1, I4-I8 369.9, I1-I16 357.1, I6-I17 341.7, I13-I22 377.9, I15-I23 351.9, I8-I9 363.0. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100216“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Dateien können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemistry.cam.ac.uk).
- [16] N. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
- [17] F. H. Herbstein, G. M. Reisner, W. Schwotzer, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 173.
- [18] F. H. Herbstein, M. Kapon, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1979**, *291*, 199.
- [19] T.-Y. Dong, C.-C. Schei, M.-Y. Hwang, T.-Y. Lee, S.-K. Yeh, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1992**, *11*, 573.
- [20] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2374.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**, unveröffentlicht.