

Wasserstoffbrücken als strukturbildendes Element - Synthese und Berechnung supramolekularer Komplexe



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Alexander Degen

aus

Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

2004

(DF 1)

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Egert

2. Gutachter: Prof. Dr. M. U. Schmidt

Datum der Disputation: 21.10.2004

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Egert in der Zeit von Mai 1999 bis Juni 2004 angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ernst Egert für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr guten Arbeitsbedingungen, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Mein weiterer herzlicher Dank gilt insbesondere:

- Herrn Dr. Michael Bolte für zahlreiche Hilfestellungen und Diskussionen bei kristallographischen Problemen;
- Herrn Dr. Stephan Rühl für das Korrekturlesen der Arbeit, Hilfestellungen bei Problemen mit Linux sowie fachliche und allgemeine Gespräche;
- Frau Dr. Kristina Münnich für das Korrekturlesen der Arbeit sowie Unterstützungen beim synthetischen Arbeiten;
- Frau Maria Scholtyssik für ihre Hilfsbereitschaft in jeder Angelegenheit sowie die Durchführung verschiedener Synthesen;
- Herrn Dr. Olaf Söntgen für die Hilfestellung bei den Berechnungen der Komplexe mit MOMO;
- Herrn Dipl. Chem. Guido Wagner für die Unterstützung bei den Rechnungen mit Gaussian und das Korrekturlesen der Arbeit
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das außergewöhnlich gute Arbeitsklima;
- Frau Edith Alig für die Durchführung der Pulverbeugungsmessungen;

- Herrn Dr. Detlef Hofmann für die Hilfestellung bei der Durchführung der Strukturvorhersagen;
- der Herrmann Willkomm-Stiftung für die finanzielle Unterstützung auf Forschungsreisen;
- Frau Jaqueline Dechamps und Frau Daniela Litman für das Korrekturlesen der Arbeit;
- meinen Eltern für die Unterstützung während der Promotion.

I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Motivation	4
3	Theoretische Grundlagen	6
3.1	Wasserstoffbrückenbindungen	6
3.1.1	Definition einer Wasserstoffbrücke	8
3.1.2	Klassifizierung von Wasserstoffbrücken	10
3.1.3	Geometrie der Wasserstoffbrücken	12
3.1.4	Spezielle Typen von Wasserstoffbrücken.....	16
3.2	Supramolekulare Komplexe	19
3.2.1	Crystal Engineering	21
3.3	Möglichkeiten zur Berechnung der Komplexe	28
3.3.1	Molecular-Modelling-Programm MOMO	28
3.3.2	Vorhersage von Kristallstrukturen.....	31
4	Synthese und Berechnung von supramolekularen Komplexen	33
4.1	Indolverbindungen	34
4.1.1	2-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-essigsäure-methylester (1).....	35
4.1.2	3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-propionsäure-ethylester (2)	39
4.1.3	3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-propionsäure- <i>tert.</i> -butylester (3)	41
4.1.4	(<i>E</i>)-3-(2-Nitro-vinyl)-indol (5)	45
4.1.5	(<i>E</i>)-3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-1-phenylprop-2-en-1-on (6).....	48

4.1.6	4-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-buttersäure-methylester (7)	51
4.1.7	Diskussion der Ergebnisse	56
4.2	Acetylhydrazone	58
4.2.1	1-Acetyl-2-(2-propyliden)-hydrazon (8).....	61
4.2.2	1-Acetyl-2-(1-phenyl-benzyliden)-hydrazon (9)	68
4.2.3	1-Acetyl-2-(1-(4-chlor-phenyl)-benzyliden)-hydrazon (12).....	76
4.2.4	(<i>Z</i>)-1-Acetyl-2-(1-cyclohexyl-benzyliden)-hydrazon (13)	78
4.2.5	1-Acetyl-2-(2,4-dimethyl-3-pentyliden)-hydrazon (14)	81
4.2.6	1-Acetyl-2-(3-pentyliden)-hydrazon (15)	86
4.2.7	(<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(2-butyliden)-hydrazon (16)	89
4.2.8	(<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(2-pentyliden)-hydrazon (17).....	93
4.2.9	(<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(1-(2-naphthyl)-ethyliden)-hydrazon (18)	95
4.2.10	Diskussion der Ergebnisse	100
4.3	Heteromolekulare Komplexe	103
4.3.1	2:1 Komplex aus 1-Acetyl-2-(2-pentyliden)-hydrazon (17) und 1,2-Diacetylhydrazin (19)	104
4.3.2	Komplexe aus Dicarbonylverbindungen und Diolen.....	108
4.3.3	Komplexe aus Dicarbonyl- und Diaminverbindungen	120
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse	121
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
6	Experimenteller Teil	128
6.1	Allgemeine Bemerkungen	128
6.1.1	Lösungsmittel und Chemikalien	128
6.1.2	Chromatographie	128

6.1.3	Spektroskopie und Diffraktometrie	129
6.1.3.1	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	129
6.1.3.2	IR-Spektroskopie	129
6.1.3.3	Pulverdiffraktometrie	129
6.1.3.4	Einkristalldiffraktometrie.....	130
6.2	Synthese und Charakterisierung der Substanzen	131
6.2.1	Synthese der Indolcarbonsäureester.....	131
6.2.1.1	Synthese von 3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-propionsäure- ethylester (2)	131
6.2.1.2	Synthese von 3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-propionsäure- <i>tert.</i> - butylester (3)	132
6.2.1.3	Synthese von 4-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-buttersäure- methylester (7)	132
6.2.2	Synthese der Indol-3-yl-vinyl-Verbindungen.....	133
6.2.2.1	Synthese von (<i>E</i>)-3-(2-Nitro-vinyl)-indol (5)	133
6.2.2.2	Synthese von (<i>E</i>)-3-(1 <i>H</i> -Indol-3-yl)-1-phenylprop- 2-en-1-on (6)	133
6.2.3	Synthese der Acetylhydrazone.....	134
6.2.3.1	Synthese von 1-Acetyl-2-(2-propyliden)-hydrazon (8)	134
6.2.3.2	Synthese von 1-Acetyl-2-(1-phenyl-benzyliden)- hydrazon (9).....	134
6.2.3.3	Synthese von (rac)-1-Acetyl-2-[1-(4-Chlor-phenyl)- benzyliden]-hydrazon (12).....	135
6.2.3.4	Synthese von (<i>Z</i>)-1-Acetyl-2-(1-cyclohexyl- benzyliden)-hydrazon (13).....	135
6.2.3.5	Synthese von 1-Acetyl-2-(2,4-dimethyl-3-pentyliden)- hydrazon (14).....	136
6.2.3.6	Synthese von 1-Acetyl-2-(3-pentyliden)- hydrazon (15).....	137

6.2.3.7	Synthese von (<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(2-butylyden)-hydrazon 16	137
6.2.3.8	Synthese von (<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(2-pentylyden)-hydrazon 17	138
6.2.3.9	Synthese von (<i>E</i>)-1-Acetyl-2-(1-(2-naphthyl)-ethyliden)-hydrazon 18	138
7	Anhang	139
7.1	Kristallographische Daten der Indol-Derivate	139
7.1.1	Verbindung 1	142
7.1.2	Verbindung 2	145
7.1.3	Verbindung 3	150
7.1.4	Verbindung 4	154
7.1.5	Verbindung 5	158
7.1.6	Verbindung 6	162
7.1.7	Verbindung 7	165
7.2	Kristallographische Daten der Acetylhydrazone	168
7.2.1	Verbindung 8	172
7.2.2	Verbindung 9	174
7.2.3	Verbindung 12a	178
7.2.4	Verbindung 12b	182
7.2.5	Verbindung 13	186
7.2.6	Verbindung 14	190
7.2.7	Verbindung 15	193
7.2.8	Verbindung 16	196
7.2.9	Verbindung 17	199
7.2.10	Verbindung 18	202

7.3	Kristallographische Daten der Komplexe	205
7.3.1	Komplex <u>17</u> • <u>19</u>	206
7.3.2	Komplex <u>25</u> • <u>22</u>	210
7.3.3	Verbindung <u>25</u>	214
8	Literaturverzeichnis	218
9	Abbildungsverzeichnis	223
10	Tabellenverzeichnis	229

II Abkürzungsverzeichnis

a, b, c	Achsen der Elementarzelle [Å]
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle[°]
A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
Å	Ångström (10^{-10} m)
D	Donor
δ	chemische Verschiebung
DHA	Donor-Wasserstoff-Akzeptor
DMSO	Dimethylsulfoxid
CCD	Charge-Coupled-Device
CSD	Cambridge Structural Database
EE	Essigsäureethylester
<i>et al.</i>	et alia (und weitere)
FT	Fourier-Transformation
<i>i</i>	iso
IPDS	Image Plate Diffraction System
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>p. a.</i>	pro analysis (zur Analyse)
ppm	Parts per million

RMSD	Root Mean Square Deviation [\AA]
R_F	Retention Factor
RT	Raumtemperatur
sog.	sogenannte
<i>tert.</i>	tertiär
Tab.	Tabelle
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
U	Auslenkungsparameter
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Moleküle bestehen aus einer Ansammlung von Atomen, die durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Die Energie dieser kovalenten Bindungen ist sehr hoch, sie liegt im Bereich von 200-400 kJ mol⁻¹. Heutzutage ist es möglich, nahezu jede dieser Bindungen durch chemische Reaktionen zu knüpfen, was zu einer Vielfalt von biologisch, pharmazeutisch, pharmakologisch, toxikologisch und nicht zuletzt chemisch interessanten Synthesen führt. So ist es z. B. möglich, hoch komplexe Moleküle mit Molekulargewichten von ungefähr 1000 Da, wie Taxol^[1], durch Totalsynthese herzustellen. Die Synthese molekularer Verbindungen mit Molekulargewichten weit über 1000 Da, die über die schrittweise Knüpfung kovalenter Bindungen erfolgt, stellt für den Chemiker eine enorme Herausforderung dar. Hier stößt das Gebiet der organischen, kovalenten Synthese häufig an ihre Grenzen.

Um des Problems Herr zu werden, bedient man sich nicht-kovalenter Synthesemöglichkeiten. Diese gehen davon aus, daß auch zwei oder mehrere Moleküle über schwache Wechselwirkungen (0,5-20 kJ mol⁻¹), wie Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte oder Dispersionskräfte, interagieren können. Die so entstandenen Aggregate werden dann als supramolekulare Komplexe bezeichnet. Vorrangig sollen innerhalb dieser Arbeit Komplexe untersucht werden, die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind.

Das Konzept der Wasserstoffbrücke spielt in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen eine zentrale Rolle. So können die physikochemischen Eigenschaften von Wasser sowie Abläufe von säure- oder basenkatalysierten Reaktionen durch die Bildung von Wasserstoffbrücken erklärt werden. Auch in der Biochemie und Biologie haben Wasserstoffbrücken eine enorme Bedeutung: Sie sind beispielsweise verantwortlich für die Selektivität der Basenpaarungen in Nukleinsäuren und spielen eine entscheidende Rolle bei der räumlichen Faltung von Proteinen (β -Faltblätter oder helikale Bereiche).

Auch im Alltag besitzen Wasserstoffbrücken eine enorme Bedeutung. Ohne sie würden hölzerne Strukturen kollabieren, Zement würde zerfallen, Ozeane verdampfen und alle lebenden Dinge würden sich zu formlos verteilter, inerter Materie auflösen.

Schließlich tragen Wasserstoffbrücken noch zur Affinität und Selektivität bei der molekularen Erkennung bei. Diese reichen von einfachen organischen Komplexen über

kleine Wirt-Gast-Systeme bis hin zu den Multikomponentenkomplexen aus Proteinen, Nukleinsäuren etc., welche Voraussetzung vieler biologischer Funktionen sind. Die Grundlagen der molekularen Erkennung zeigte Emil Fischer in seiner Veröffentlichung im Jahre 1894 auf^[2]. Sein „Schlüssel-Schloß-Prinzip“ sagt aus, daß bei der molekularen Erkennung die beiden beteiligten Moleküle eine gewisse geometrische Komplementarität aufweisen müssen, um ähnlich wie ein Schlüssel, der in ein Schloß gesteckt wird, wechselwirken zu können. Diese Bindungsstellen wurden später von Paul Ehrlich^[3] als Rezeptoren bezeichnet.

Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, Kenntnis über die Struktur solcher supramolekularen Komplexe zu besitzen bzw. eine Möglichkeit zu haben, die Geometrie solcher Komplexe zu berechnen. Gleichzeitig ist es von Vorteil, die Struktur supramolekularer Komplexe im Festkörper zu kennen, denn so besteht die Möglichkeit, berechnete und experimentell bestimmte Komplexgeometrien miteinander zu vergleichen. Heute existieren verschiedene Analysemethoden, um die Strukturen von supramolekularen Komplexen zu bestimmen. Dazu zählen die NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden. Liegen Einkristalle eines supramolekularen Komplexes vor, so ist es möglich, mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur dieses Aggregats zu erhalten. Das Problem dieser Methode liegt aber oft darin, geeignete Einkristalle derartiger Komplexe zu züchten bzw. zu erreichen, daß ein Komplex mit definiertem Wasserstoffbrückenmuster kristallisiert. Einen solchen Kristall schließlich zu designen, wird in der supramolekularen Chemie als „Crystal Engineering“ bezeichnet. Hier dienen kleine, sich wiederholende Einheiten als Ausgangsbasis für bestimmte Wasserstoffbrückenmuster. Jedoch führen nicht alle „Crystal-Engineering“-Ansätze zum gewünschten Resultat, denn der Kristallisationsprozeß ist sehr komplex und wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst.

Es ist somit von Vorteil, den gewünschten Komplex zuerst einmal zu berechnen, bevor er synthetisiert wird. Hier kann bereits überprüft werden, ob sich die gewünschte Geometrie beispielsweise aus sterischen Gründen überhaupt bilden kann oder welche Konformation die Einzelmoleküle im Komplex besitzen. Ein Verfahren, das in der supramolekularen Chemie oft eingesetzt wird, ist das „Virtuelle Screening“, bei dem eine Vielzahl von Liganden per Computer darauf getestet wird, ob sie an vorgegebene Moleküle

(Zielmoleküle) binden können oder nicht. Eine zweite Methode, die immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Vorhersage von Kristallstrukturen. Bei diesem Verfahren werden die möglichen Kristallstrukturen von Einzelmolekülen rechnergesteuert generiert und anschließend in einem zweiten Schritt auf ihre Plausibilität hin überprüft. Beide Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß mitunter Rechenzeiten von einigen Tagen bis mehreren Wochen benötigt werden. Zur Konformationsanalyse und zur Berechnung supramolekularer Komplexe von kleinen organischen Molekülen kann das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Kraftfeldprogramm MOMO^[4] eingesetzt werden. Mit MOMO ist es möglich, innerhalb weniger Stunden die günstigsten Konformationen eines supramolekularen Komplexes zu berechnen. Somit liegt ein einfaches und wenig zeitaufwendiges Verfahren vor, um sich vor den Kristallisationsansätzen ein Bild darüber machen zu können, ob die gewünschte Komplexgeometrie und das Wasserstoffbrückenmuster überhaupt möglich sind.

2 Zielsetzung und Motivation

Die nicht-kovalente Synthese supramolekularer Komplexe mit definierter Geometrie und vorgegebenen Wasserstoffbrückenmustern ist keine triviale Angelegenheit, denn der Kristallisationsprozess hängt mitunter von vielen unterschiedlichen Parametern, wie z. B. Lösungsmittel und Konformation der Einzelbausteine sowie weiteren physikalischen und chemischen Faktoren^[5] ab. Nur wenn eine Kontrolle und Einflussnahme auf diese Parameter möglich ist, können Komplexe mit einem definierten Wasserstoffbrückenmuster gebildet werden.

Innerhalb dieser Arbeit sollten supramolekulare Dimere, d. h. Komplexe, die aus zwei Molekülen bestehen, durch „Crystal-Engineering“-Ansätze gezielt synthetisiert werden. Gleichzeitig sollten diese Aggregate zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken enthalten, über die beide Moleküle im Komplex in Wechselwirkung treten. Hierbei sollten sowohl Homo-Dimere, d. h. Komplexe, die aus zwei gleichen Molekülen bestehen, als auch Hetero-Dimere, die aus zwei unterschiedlichen Bausteinen bestehen, kristallisiert werden.

Die Entwicklung eines neuen Algorithmus in unserem Kraftfeldprogramm MOMO durch O. Söntgen^[6], ermöglicht es seit kurzer Zeit, die Geometrie solcher supramolekularen Komplexe sowie deren Wasserstoffbrückenmuster zu berechnen. Hiermit existiert eine Möglichkeit, die experimentelle Komplexgeometrie (aus röntgenographischen Daten) mit der berechneten Struktur zu vergleichen. Gleichzeitig kann auch die Leistungsfähigkeit des sog. SUPRA-Algorithmus getestet und ggf., wenn experimentelle und berechnete Struktur stark voneinander abweichen, das Programm verbessert werden.

Bevor jedoch mit der Auswahl der zu kristallisierenden Verbindungen begonnen wurde, fand eine Recherche in der Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.24 (Nov. 2002)^[7] statt, die belegen sollte, von welchen Komplexen bzw. Komplexklassen bereits experimentelle Daten vorlagen. Dabei wurde festgestellt, daß viele der röntgenographisch untersuchten Komplexe, die durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken verknüpft sind und aus zwei unterschiedlichen Molekülen bestehen, planar waren und gleichzeitig nur wenige oder keine konformationellen Freiheitsgrade besaßen. Diese Art von Komplexen wird auch von MOMO gut wiedergegeben; dies wurde von O. Söntgen innerhalb seiner Dissertation gezeigt. Die zu untersuchenden Moleküle

sollten jedoch eine gewisse konformationelle Flexibilität besitzen, was zu folgenden Verbindungsklassen führte:

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird die Verbindungsklasse der *1H*-Indol-3-yl-carbonsäureester untersucht. In dieser Einzelkomponente mit einer Amino-Gruppe im Indolring und einer Carbonyl-Gruppe in der Seitenkette befinden sich Donor und Akzeptor im gleichen Molekül. Anhand von Verbindungen mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge sollte herausgefunden werden, bei welcher Kettenlänge sich supramolekulare Homo-Dimere bilden und welche Komplexgeometrie diese besitzen. Dazu sollten Einkristalle gezüchtet und die Kristallstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Gleichzeitig sollte erörtert werden, ob aufgrund der großen konformationellen Flexibilität Unterschiede zwischen experimenteller und berechneter Struktur auftreten.

Die zweite Verbindungsklasse, deren Moleküle kristallisiert und berechnet werden sollten, stellt die der Acetylhydrazone dar. Diese Verbindungen besitzen alle einen konstanten Donor-Akzeptor-Abstand. Zunächst sollte anhand von Datenbanksuchen herausgefunden werden, ob es, ähnlich wie bei Amiden, Vorzugskonformationen des Hydrazon-Gerüsts gibt und zu welchen Wasserstoffbrückenmustern diese führen. Gleichzeitig galt zu untersuchen, welchen Einfluß die Reste am Hydrazonfragment auf die Konformation der Einzelmoleküle haben und ob es möglich wäre, durch gezielte Auswahl dieser Reste supramolekulare Homo-Dimere zu kristallisieren. Schließlich sollten noch Aussagen darüber getroffen werden, welches die Vorzugskonformation der Acetylhydrazone ist. Im nächsten Schritt sollte dann in den Fällen, in denen sich Dimere gebildet haben, die Struktur der Komplexe mit MOMO berechnet und mit der experimentellen Struktur verglichen werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollten supramolekulare Hetero-Dimere aus zwei unterschiedlichen Verbindungen synthetisiert werden. Hierbei dienten Dicarbonyl-Verbindungen als Akzeptoren und Dirole als Donoren. Die Komplexe sollen dann ebenfalls durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Voraussetzung für die Einzelmoleküle war jedoch, daß zumindest eine der beiden Komponenten konformationell flexibel ist und während des Kristallisationsprozesses eine Konformationsänderung durchlaufen kann. Die möglichen Komplexe sollten dann ebenfalls mit dem SUPRA-Algorithmus in MOMO berechnet und mit den experimentellen Strukturen verglichen werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrücken sind neben den van-der-Waals-Kräften und den Dispersionskräften eine der wichtigsten, wenn nicht sogar die wichtigste der nicht-kovalenten Wechselwirkungen in der Strukturchemie. Sie spielen in den Bereichen der Chemie, Biologie, molekularen Medizin und der Pharmazie wichtige Rollen. Deshalb wurde das Phänomen der Wasserstoffbrücke, welches vor etwa 100 Jahren entdeckt wurde, immer intensiver untersucht, wobei sich die Komplexität der untersuchten Strukturen ständig erhöht hat.

Beim „klassischen“ Modell der Wasserstoffbrücke ging man davon aus, daß diese Art von intermolekularen Wechselwirkungen nur zwischen zwei Wassermolekülen herrscht. Die Elektronegativitäten der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome im Wassermolekül sind sehr verschieden, was dazu führt, daß die O—H Bindungen stark polarisiert sind. Wassermoleküle orientieren sich nun so, daß lokale Dipole $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ auf negative Partialladungen ($O^{\delta-}$) eines weiteren Wassermoleküls zeigen, wobei die negativen Partialladungen in den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs lokalisiert sind. Der intermolekulare O···H Abstand beträgt in diesem Fall ca. 1,72 Å und ist somit um etwa 1 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff und Wasserstoff^[8]. Dadurch kommt es zur Orbitalüberlappung und zum Elektronentransfer. Man könnte also von einer Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung sprechen. Das gezeigte Phänomen ist jedoch hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen charakterisiert, was zu einer großen Variation von Bindungslängen und -winkeln führt. Die Dissoziationsenergie dieser „Bindung“ liegt im Bereich von 12-20 kJ mol⁻¹ [9].

Heute weiß man, daß der oben charakterisierte Typ einer Wasserstoffbrücke nur einer unter vielen ist. Wasserstoffbrücken verbinden nämlich Atome X und Y, deren Elektronegativität größer als die von Wasserstoff ist, z. B. Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und die Halogene. In kondensierten Phasen gibt es somit Dutzende Systeme von Wasserstoffbrücken, deren Dissoziationsenergien im Bereich von 1-170 kJ

mol^{-1} [9] liegen. Des weiteren ist klar geworden, daß Wasserstoffbrücken weder alleine durch elektrostatische Wechselwirkungen noch ausschließlich durch eine schwache kovalente Bindung erklärt werden können. Sie sind vielmehr eine komplizierte Überlagerung von fünf Energiebeiträgen fast gleicher Größenordnung^[10]. Die Gesamtenergie (E_{tot}) einer Wasserstoffbrücke setzt sich somit aus folgenden Termen zusammen:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{Cou}} + E_{\text{er}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{ct}} + E_{\text{disp}}$$

elektrostatische oder Coulomb-Energie (E_{Cou})

Austausch-Abstoßung (E_{er})

Polarisationsenergie (E_{pol})

Ladungstransfer-Energie (E_{ct})

Dispersionskräfte (E_{disp})

Gleichung 3.1: *Energierme einer Wasserstoffbrücke*

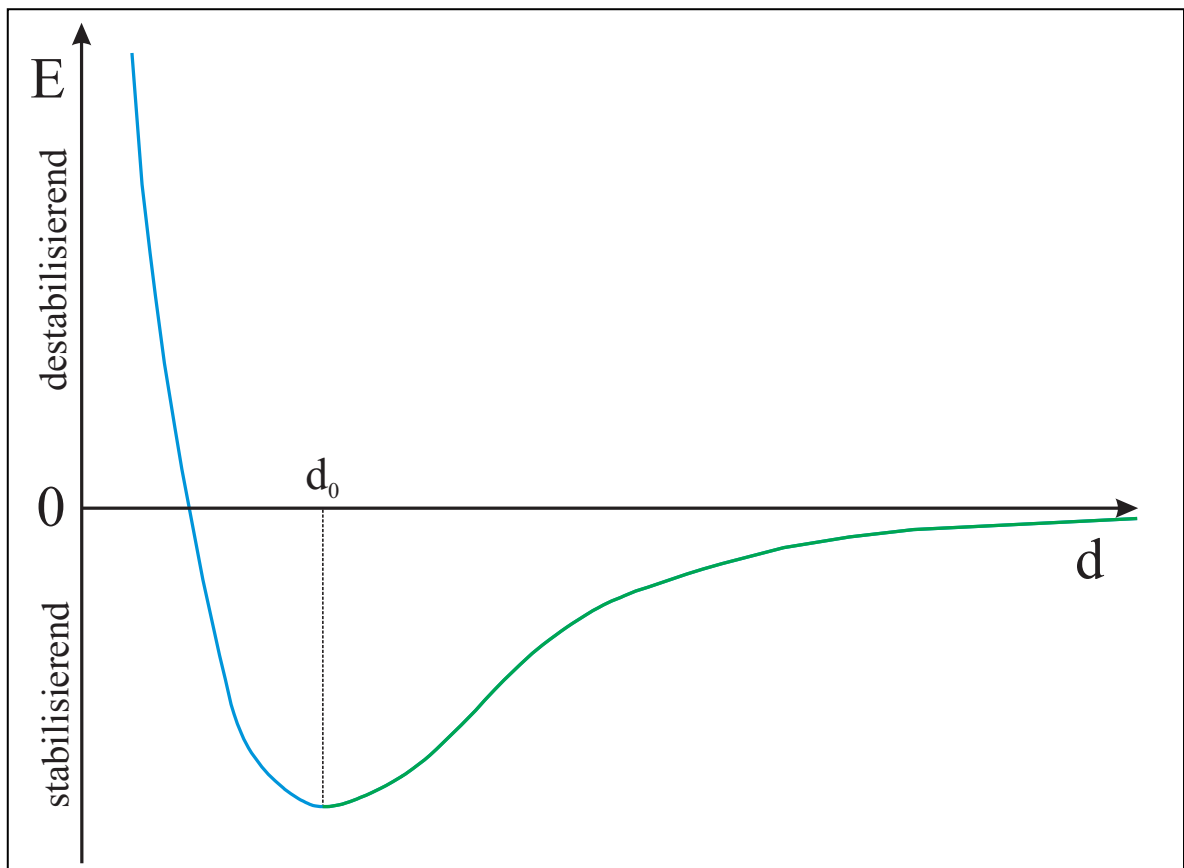


Abbildung 3.1: *Schematische Darstellung eines Wasserstoffbrückenpotentials*

Die Abstands- und Winkeleigenschaften dieser Beiträge sind sehr verschieden, d.h. es kann nicht global festgestellt werden, daß die Wasserstoffbrücke durch diesen oder jenen Term dominiert wird.

Betrachtet man jedoch die Abstandseigenschaften einer Wasserstoffbrücke, so stellt man folgendes fest: Wasserstoffbrücken über größere Entfernungen sind im wesentlichen elektrostatischer Natur, da diese Energie mit dem Abstand (d) nur sehr langsam (mit $-r^{-3}$ für Dipol-Dipol- und mit $-r^{-2}$ für Dipol-Monopol-Wechselwirkungen) abnimmt (grüne Kurve in Abb. 3.1). Bei kurzen Abständen steigt hingegen der Betrag der Austauschabstoßung stark an (näherungsweise mit $+r^{-12}$) (blaue Kurve in Abb. 3.1). Austauschabstoßung und Dispersion werden oft zu einem isotropen van-der-Waals-Term kombiniert.

Man sieht nun schnell ein, daß die Wasserstoffbrücke ein weitaus komplizierteres Phänomen ist, als es in diesem Abschnitt beschrieben wurde. So liegt es nahe, eine allgemeine Definition für die Wasserstoffbrücke zu finden, welche für alle Wasserstoffbrücken-Typen gültig ist.

3.1.1 Definition einer Wasserstoffbrücke

Lange Zeit schien es recht schwierig gewesen zu sein, eine allgemeine Definition für den Begriff „Wasserstoffbrücke“ zu finden, denn es sollten ja alle Wasserstoffbrücken, starke wie schwache, inter- und intramolekulare Brücken berücksichtigt werden. Deshalb ist es sinnvoll, nur eine allgemeine und relativ flexible Definition der Wasserstoffbrücke vorzunehmen.

Eine frühe Definition, die diese Phänomene im wesentlichen abdeckt, stammt von Pimentel und McClellan^[11] und besagt: „... *a hydrogen bond exists if (a) there is evidence of a bond and (b) there is evidence that this bond sterically involves a hydrogen atom already bonded to another atom.*“ Pimentel und McClellan lassen wie gefordert offen, welche Atome an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Auch werden keine Aussagen hinsichtlich der Geometrie gemacht, mit der Ausnahme, daß ein Wasserstoff-Atom in

„irgendeiner Weise beteiligt“ sein muß. Es gibt aber auch Nachteile dieser Definition, denn sie berücksichtigt genau genommen auch reine (bindende) van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Aus diesem Grund wurde die von Pimentel und McClellan aufgestellte Definition durch Steiner^[9] konkretisiert. Steiner schlägt nun folgende Definition einer Wasserstoffbrücke vor: „Eine $X-H\cdots A$ Wechselwirkung wird Wasserstoffbrücke genannt, wenn sie (a) eine lokale Bindung darstellt und wenn (b) $X-H$ als Protonendonator gegenüber A agiert.“

Punkt (b) wurde nun so modifiziert, daß $X-H$ nicht mehr als Elektronendonator, sondern als Protonendonator fungiert. Auch sollte er nicht zu streng interpretiert werden, damit symmetrische Wasserstoffbrücken, nämlich solche, bei denen man nicht zwischen Donor und Akzeptor unterscheiden kann, nicht unberücksichtigt bleiben.

In der Praxis ist es aber von Nutzen, „technische“ Definitionen der Wasserstoffbrücke zu wählen, d. h. Bindungswinkel und Donor-Akzeptorabstände (Abb. 3. 2). Hier sollte das sog. „van-der-Waals-Grenzwert“-Kriterium, welches fordert, daß der $H\cdots A$ Abstand

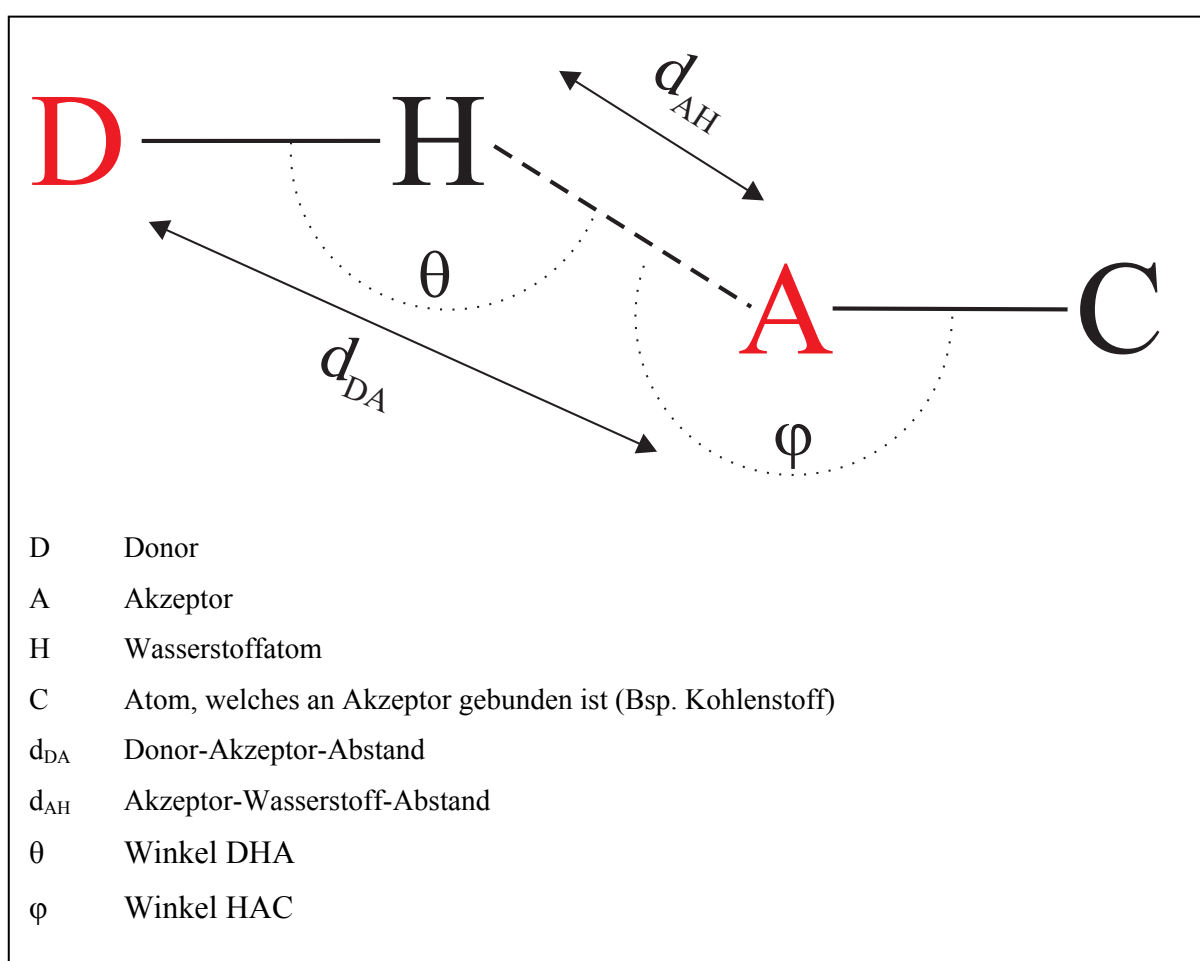


Abbildung 3.2: Geometrische Parameter einer Wasserstoffbrückenbindung

deutlich kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Akzeptor, nicht angewendet werden, denn es können auch Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden, deren Wasserstoff-Akzeptor-Abstand wesentlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist^[12].

Wenn man Abstandskriterien zur Charakterisierung von Wasserstoffbrücken verwendet, so sollten diejenigen berücksichtigt werden, die einen H \cdots A-Abstand von bis zu 3.2 Å besitzen und bei denen der Winkel θ größer 110° ist.

Prinzipiell ist eine Wasserstoffbrücke eine Wechselwirkung eines Donors mit einem Akzeptor. Es können wegen der großen Reichweiten der Wasserstoffbrücken aber auch Donoren mit mehreren Akzeptoren wechselwirken. Diese Art der Wasserstoffbrücke wird dann als „gegabelt“ oder „mehrfach gegabelt“ bezeichnet. Solche Wasserstoffbrücken werden im Laufe dieser Arbeit noch genauer charakterisiert.

3.1.2 Klassifizierung von Wasserstoffbrücken

Wie schon im Abschnitt 3.1 angesprochen, sind die Bindungsstärken von Wasserstoffbrücken sehr unterschiedlich. G. A. Jeffrey^[13] versuchte deshalb, eine sinnvolle Einteilung zu machen. Er teilte die Wasserstoffbrücken in drei Kategorien ein: starke, mäßig starke und schwache Wasserstoffbrücken (Tab. 3.1). Starke Wasserstoffbrücken werden hauptsächlich durch aktivierte Donoren und Akzeptoren gebildet, z. B. zwischen Säuren und deren konjugierten Basen (X—H \cdots X⁻). Manche dieser Wasserstoffbrücken sind so stark, daß sie fast den Charakter einer kovalenten Bindung haben^[14], so daß der X—H- sowie der H \cdots A-Abstand hier ungefähr gleich groß sind.

Als mäßig starke oder auch moderate Wasserstoffbrücken werden solche bezeichnet, die eine Dissoziationsenergie im Bereich von etwa 15-60 kJ mol⁻¹ ^[12] besitzen. In diesen Bereich fallen auch die meist bekanntesten C=O \cdots H—O- oder C=O \cdots H—N-Brücken, die in dieser Arbeit eine große Rolle spielen. Mäßig starke Wasserstoffbrücken sind in der Lage, die Packung der Kristallstruktur signifikant zu beeinflussen, weshalb sie häufig als „Werkzeug“ beim *Crystal Engineering* bzw. zur Synthese supramolekularer Komplexe eingesetzt werden.

Parameter	starke H-Brücke	mittelstarke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch/ dispersiv
Beispiele	[F...H...F] ⁻ [N...H...N] ⁺ P—OH...O = P	O—H...O = C N—H...O = C O—H...O—H	C—H...O O—H ...P
Bindungslängen H...A [Å]	1,2-1,5	1,5-2,2	>2,2
X-H gegenüber H...A	X—H ≈ H ...A	X—H < H ...A	X—H << H...A
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel θ [°]	170-180	>130	>90

Tabelle 3.1: Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach Jeffrey

Schwache Wasserstoffbrücken sind im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen meist nicht viel stärker als van-der-Waals-Wechselwirkungen, ihre Dissoziationsenergien liegen unterhalb von 15 kJ mol^{-1} . Ein typisches Beispiel für schwache Wasserstoffbrücken sind die in Kristallstrukturen rein organischer Verbindungen häufig vorkommenden C—H...O/N-Wasserstoffbrücken. Aufgrund ihrer geringen Dissoziationsenergie sind sie zur Bildung supramolekularer Komplexe häufig wertlos, jedoch wird die Kristallpackung in einigen Fällen durch diese schwachen Wasserstoffbrücken so stabilisiert, daß unerwartete Konformationen der Moleküle im Kristall vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist eine Modifikation der Fumarsäure^[15]: Während in α,β -gesättigten Carbonsäuren gewöhnlich eine *syn*-planare Anordnung der beiden Carboxyl-Gruppen bevorzugt wird, stabilisieren C—H...O-Wasserstoffbrücken im Fall der Fumarsäure die *anti*-planare Anordnung.

Nachdem nun eine grobe Einteilung der Wasserstoffbrücken gemäß ihrer Stärke in drei Gruppen vorgenommen wurde, muß noch darauf hingewiesen werden, daß es zwischen den einzelnen Gruppen keine festen Grenzen gibt; vielmehr gehen diese fließend ineinander über. Somit sollte diese Einteilung als nicht zu „streng“ betrachtet werden.

3.1.3 Geometrie der Wasserstoffbrücken

Im Unterschied zu reinen van-der-Waals Kontakten sind Wasserstoffbrücken meist nahezu linear, d. h. sie besitzen eine Richtungspräferenz. Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.24 (Nov. 2002)^[7] für den Winkel θ einer O—H \cdots O-Wasserstoffbrücke lieferte das erwartete Ergebnis (Abb. 3.3).

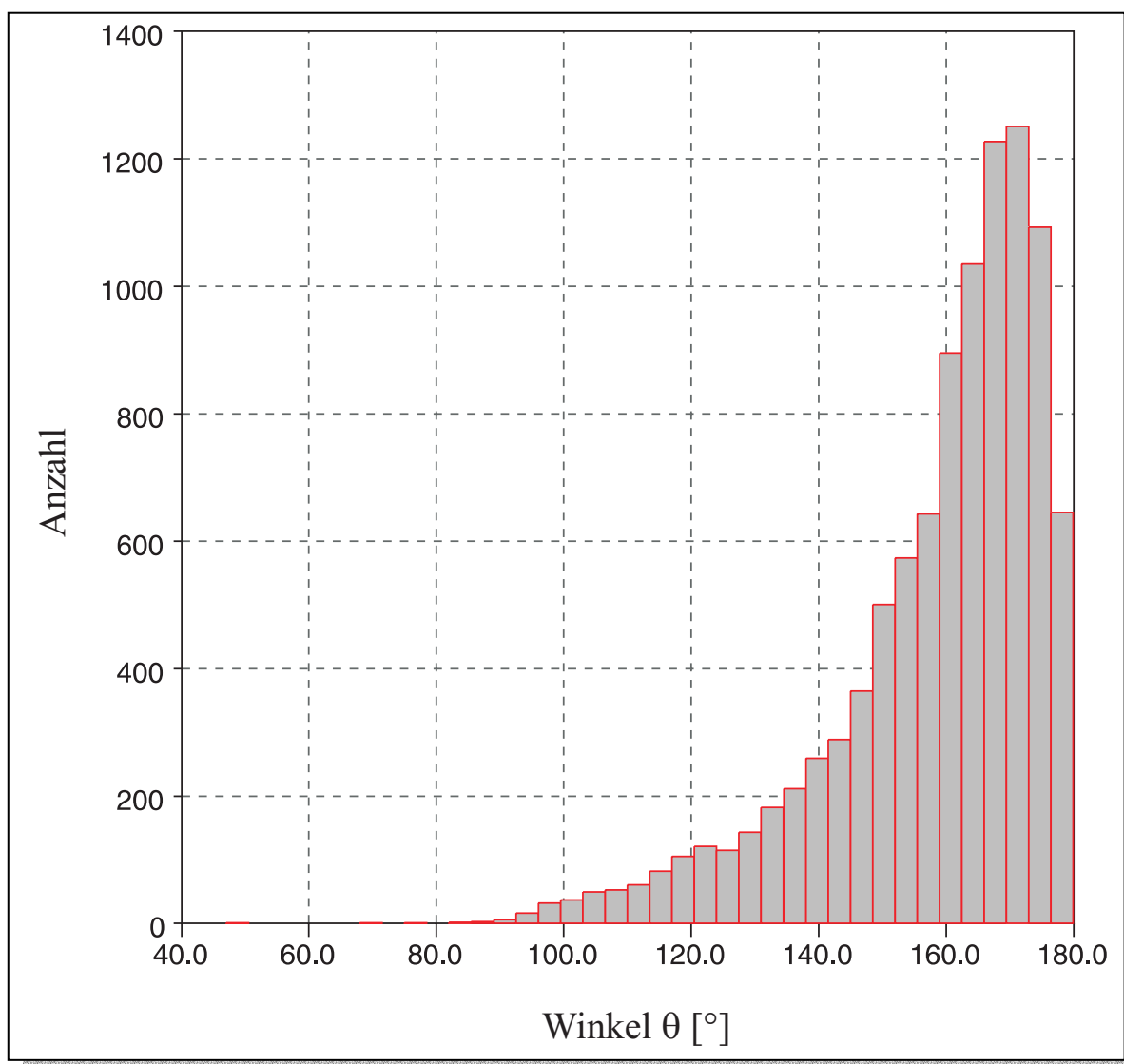


Abbildung 3.3: Verteilung des Bindungswinkels θ einer O—H \cdots O-Wasserstoffbrücke

Wie im Histogramm zu erkennen ist, liegt das Maximum der Verteilung des Winkels θ im Bereich von 160° bis 170° , während im Winkelbereich unter 110° kaum noch Wasserstoffbrücken zu verzeichnen sind. In der Literatur sind weitere dieser Histogramme für z.B. $\text{N—H}\cdots\text{O}$ -^[16] oder Wassermolekül-Wassermolekül-Wasserstoffbrückenbindungen^[17] zu finden. Alle diese Histogramme zeigen ein ähnliches Bild: und zwar die Präferenz für Linearität. Wie signifikant die Richtungspräferenz ausfällt, hängt stark von der Polarität des Donors ab. Die bisher genannten Beispiele bezogen sich immer auf mäßig starke Wasserstoffbrücken. Wie sieht dieses Bild jedoch aus, wenn man die Polarität des Donors immer weiter absenkt, so daß nur schwache Wasserstoffbrücken vorliegen (z.B. $\text{C—H}\cdots\text{O}$ -Brücken)? Auch hier sieht man, wenn auch nicht so ausgeprägt wie in den Fällen der mäßig starken Wasserstoffbrücken, eine deutliche Richtungspräferenz zu linearen Winkeln.^[18] Dieses Phänomen bei $\text{C—H}\cdots\text{X}$ -Kontakten wird auch dahin gehend interpretiert, daß diese Einflüsse den Wasserstoffbrücken zugeordnet und nicht als van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet werden.

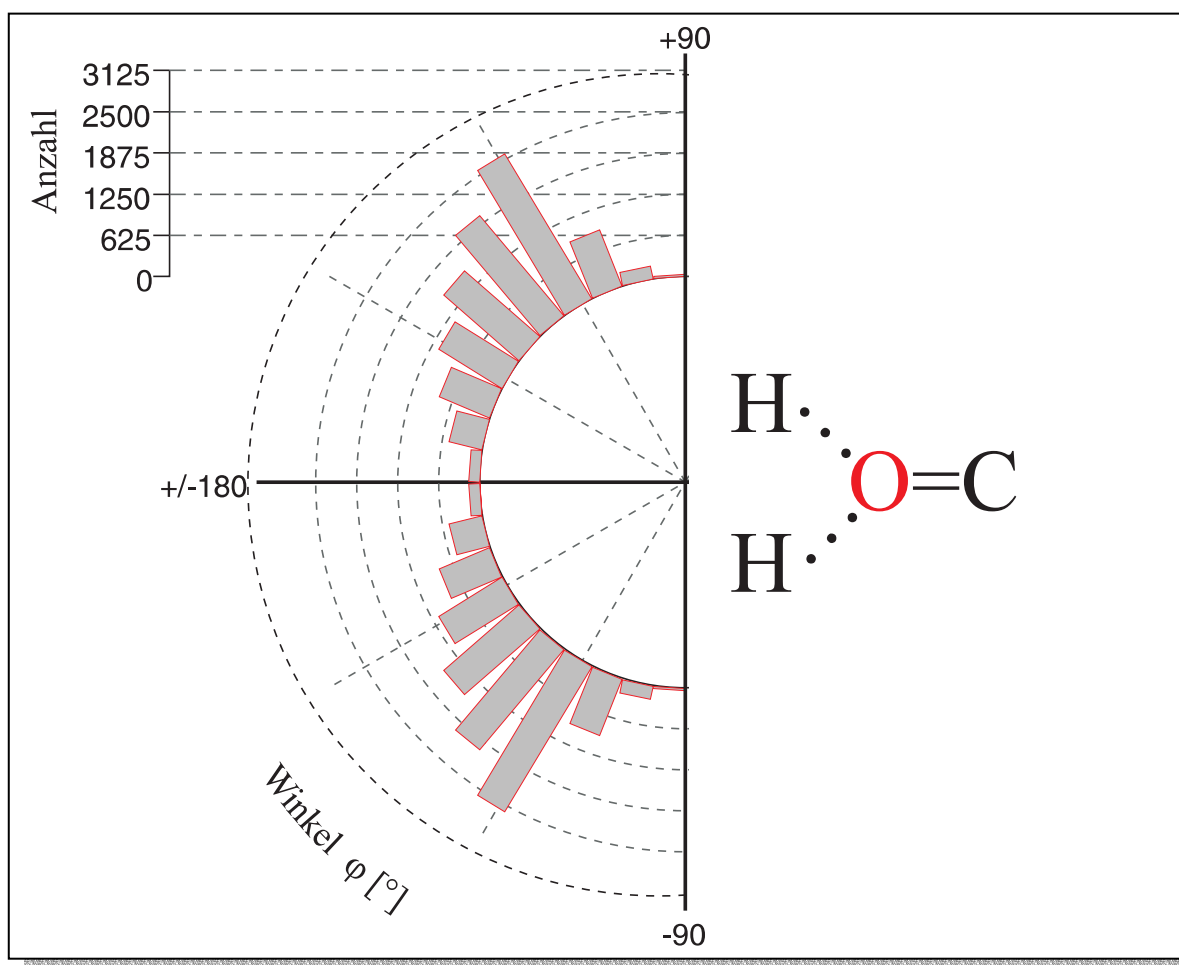


Abbildung 3.4: Verteilung des Bindungswinkels ϕ in einer $\text{C=O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrücke

Nicht nur auf der Donorseite, sondern auch auf der Akzeptorseite sind Wasserstoffbrücken gerichtet. Betrachten wir wieder nur die mäßig starken und die schwachen Wasserstoffbrücken, so fällt auf, daß immer noch eine Richtungspräferenz vorhanden ist, diese aber in Bezug auf die Donorseite deutlich weniger ausgeprägt ist. Abb. 3.4 zeigt die Akzeptor-Richtungspräferenz der klassischen Carbonyl-Gruppe. Die Richtungspräferenz fällt mit der Orientierung der freien Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff zusammen. Diese liegen in diesem Fall in der $R_2C=O$ -Ebene und bilden einen Winkel von 120° .

Viel stärker ausgeprägt ist der Grad der Richtungspräferenz bei $C=S$ -Gruppen (Abb. 3.5). Die bevorzugte Richtung, also die Orientierung der freien Elektronenpaare, schließt einen Winkel von 105° mit der $C=S$ -Bindung ein.

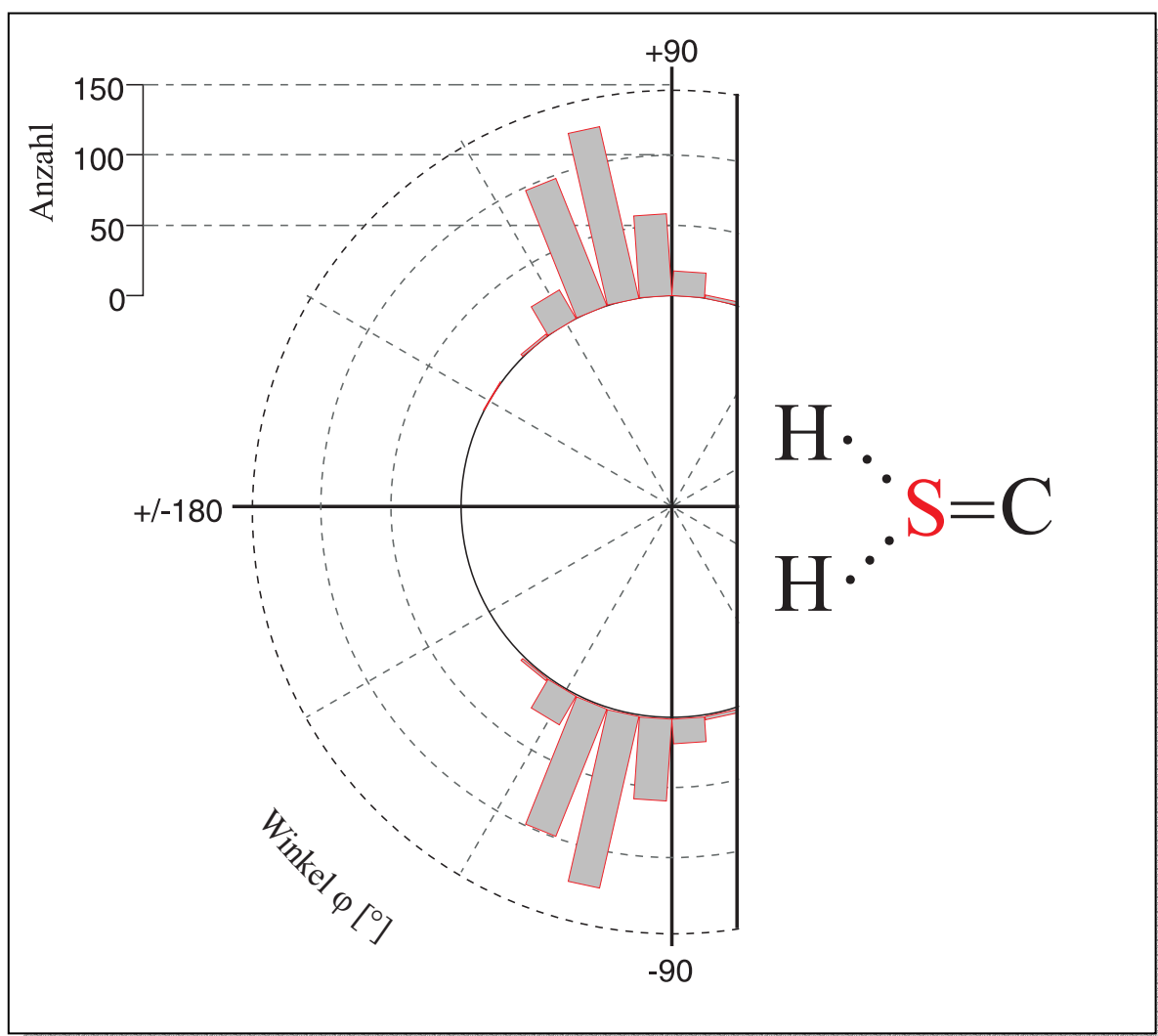


Abbildung 3.5: Verteilung des Bindungswinkels φ in einer $C=S \cdots H$ -Wasserstoffbrücke

Im Gegensatz zu den Winkeln sind die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken sehr unterschiedlich. Selbst wenn man ein festes Donor-Akzeptor-Paar zur Analyse heranzieht, findet man je nach chemischer Umgebung des jeweiligen Pairs im Extremfall stark unterschiedliche Längen für diese Wasserstoffbrücke. Auch bei der Betrachtung unterschiedlicher Polymorphe einer bestimmten Verbindung fällt auf, daß die Wasserstoffbrücken nicht immer gleich sind. In diesem Fall verursachen nicht die chemische Umgebung bzw. Substituenten der einzelnen Moleküle die Unterschiede, sondern einzig und allein Kristallpackungseffekte, die auf jede Wasserstoffbrücke unterschiedlich wirken. Abb. 3.6 zeigt die Verteilung der O...O-Abstände in einer O—H...O-Wasserstoffbrücke.

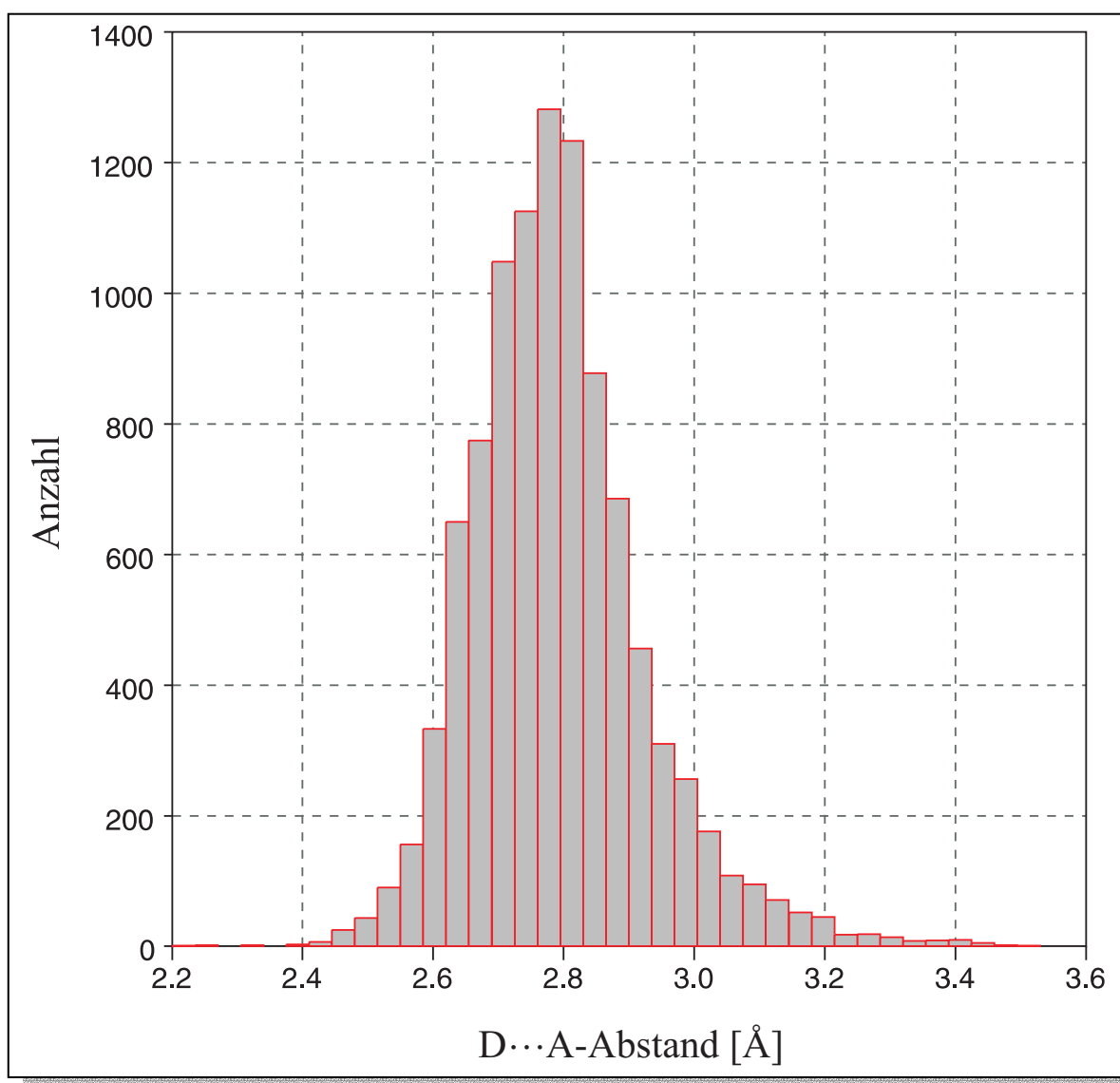


Abbildung 3.6: Verteilung der Bindungslängen in einer O—H...O-Wasserstoffbrücke

Bei Betrachtung der Grafik fällt auf, daß sowohl sehr lange (über 3,4 Å) als auch sehr kurze (um 2,4 Å) O—H...O-Wasserstoffbrücken in der CSD vorhanden sind. Die vorliegende Bandbreite der Bindungslängen ist nicht alleine durch einige „ältere“ und schlecht bestimmte Verbindungen zu erklären, welche die Statistik verfälschen können, vielmehr muß es noch einen weiteren Grund für diese breite Verteilung geben. Diese liegt nun darin begründet, daß Wasserstoffbrücken im Kristall fast nie die optimale Geometrie annehmen können. Die Packungskräfte im Kristall können sie leicht biegen, strecken oder auch stauchen. All diese Verzerrungen bedeuten nicht nur unterschiedliche Längen (und in gewissem Maße unterschiedliche Bindungswinkel) der Wasserstoffbrücken, sondern führen in der Regel auch zu einer Schwächung der Wasserstoffbrücke. Ein verbreiteter Irrtum ist zu glauben, daß bei einem Donor-Akzeptor-Paar, welches sich in gleicher chemischer Umgebung befindet, die kürzesten Wasserstoffbrücken auch die stärksten seien. Vielmehr gilt, daß in einem solchen Donor-Akzeptor-Paar diejenige die stärkste ist, die der idealen Geometrie am nächsten kommt.

Generell kann man jedoch keine allgemeine Angabe für die Länge einer Wasserstoffbrücke machen, da es eine Vielzahl von verschiedenen Donoren und Akzeptoren gibt. Mittelwerte dieser Wasserstoffbrücken können durch intensive Datenbankrecherchen (z. B. in der CSD) berechnet werden und sind zum größten Teil in der Literatur veröffentlicht^[9].

3.1.4 Spezielle Typen von Wasserstoffbrücken

Eine der kompliziertesten Arten von Wasserstoffbrücken sind solche mit π -Akzeptoren. Hier interagieren X—H-Donoren mit elektronenreichen π -Systemen, wie z. B. aromatischen Ringen oder Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Alle diese Wechselwirkungen zählen eher zu den schwachen Wasserstoffbrücken. Die einfachsten dieser Akzeptoren sind Kohlenstoff-Dreifachbindungen, bei denen die Wasserstoffbrücken vorzugsweise auf den Mittelpunkt der Bindung oder eines der beiden Kohlenstoffatome gerichtet sind^[12]. Zu den wichtigsten der π -Akzeptoren zählt zweifellos die Phenyl-Gruppe, was erstmals von Davis und Staveley^[19] 1957 publiziert wurde. Da Phenyl-Gruppen in einer Vielzahl von interessanten Molekülen und Komplexen vorkommen, beobachtet man häufig

X—H...Phenyl-Wasserstoffbrücken. Diese Wechselwirkungen werden auch als aromatische Wasserstoffbrücken bezeichnet. Es ist nicht immer einfach, die genauen geometrischen Parameter dieser Wasserstoffbrücken anzugeben. Anders als in den Fällen zuvor, dient nicht ein einzelnes Atom als Akzeptor, vielmehr handelt es sich in diesem Fall um mehrere Atome (bei Phenyl-Gruppen sechs Atome), die planar angeordnet sind. So entstehen mitunter komplizierte Anordnungen der Wasserstoffbrücken, denn diese zeigen oft auf den geometrischen Mittelpunkt des Phenylrings, aber auch auf den Mittelpunkt einer C=C-Doppelbindung oder in einigen Fällen auf einzelne Kohlenstoff-Atome des Phenylrings. Malone *et al.*^[20] führten eine CSD-Recherche durch, die alle diese Wasserstoffbrücken zeigt.

Eine weitere Gruppe von Wasserstoffbrücken sind gegabelte Wasserstoffbrücken. In diesem Fall bildet ein Donor mehr als eine Wasserstoffbrücke zu einem Akzeptor (Abb. 3. 7).

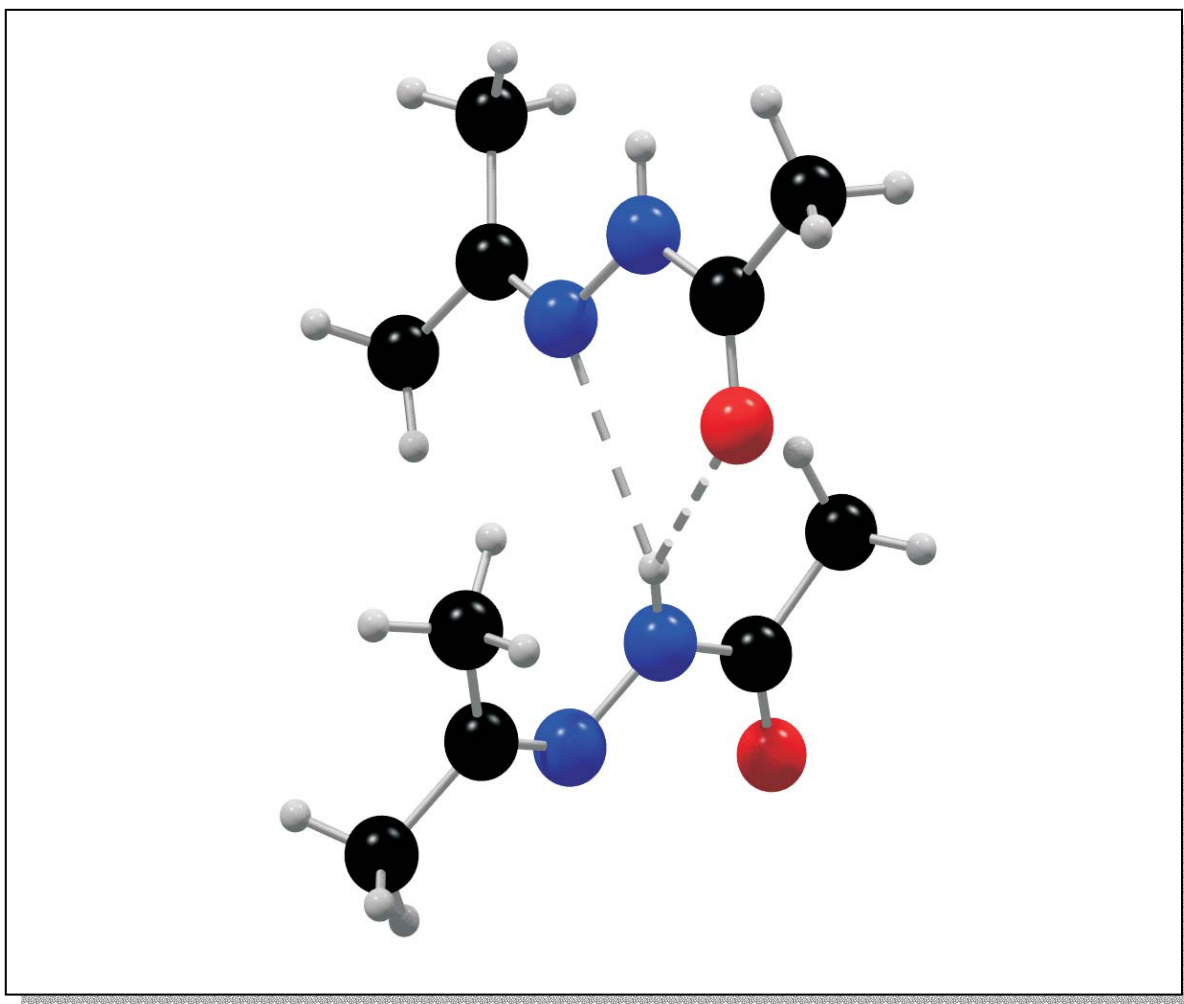


Abbildung 3.7: Darstellung einer gegabelten Wasserstoffbrücke

Je nach Verzweigungsgrad nennt man diese Art von Wasserstoffbrücken „zweifach gegabelt“ bzw. „dreifach gegabelt“. Ein höherer Verzweigungsgrad ist eher selten zu beobachten. Eine Verbindungsklasse, in der sehr häufig gegabelte Wasserstoffbrücken auftreten, sind die Aminosäuren. Hier sind im Mittel über 30% aller Wasserstoffbrücken gegabelt^[13]. Allgemein kommen dann vermehrt gegabelte Wasserstoffbrücken vor, wenn die Zahl der Akzeptoren höher ist als die Zahl der Donoren. Jedoch kann man nicht behaupten, daß es sich bei allen gegabelten Wasserstoffbrücken um tatsächliche „Bindungen“ handelt, insbesondere dann, wenn kleinere Bindungswinkel ($< 110^\circ$) vorliegen. Auch muß in Betracht gezogen werden, daß potentielle Akzeptoren eventuell nur durch stereochemische Zwänge oder packungsbedingt in der Nähe des Donors gehalten werden. Deshalb beobachtet man in der Regel bei gegabelten Wasserstoffbrücken eine eindeutig stärkste „Hauptkomponente“, die zumeist auch den kürzesten Kontakt aufweist. Die zweite bzw. dritte Wasserstoffbrücke wird dann als „Nebenkomponente“ bezeichnet. Gerade bei diesen sollten die in Kap. 3.1.1 dargestellten Regeln beachtet werden. Die verschiedenen hier dargestellten Typen von Wasserstoffbrücken sind nur einige unter vielen; sie alle aufzuzeigen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

3.2 Supramolekulare Komplexe

Lange Zeit verstanden Chemiker unter dem Begriff „Synthese“ die Bildung von molekularen Systemen, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden. So gilt die Harnstoffsynthese von Friedrich Wöhler^[21] im Jahre 1828 für viele Chemiker als Beginn dieser molekularen Chemie. Seit dieser Zeit wurden ständig immer neuere und leistungsfähigere Synthesemethoden entwickelt, die es möglich machten, immer speziellere und komplexere Molekülstrukturen herzustellen. Durch die kontrollierte, selektive und sequentielle Knüpfung von kovalenten Bindungen gelang die Totalsynthese hoch komplexer Systeme wie die des Vitamin B₁₂^[22]. Die sequentielle Knüpfung von kovalenten Bindungen besitzt den Vorteil, daß Moleküle aus kovalent aneinander gebundenen Atomen vorhersagbar und kontrolliert dargestellt werden können. Die Synthesemethode stößt aber schnell an ihre Grenzen, wenn die Moleküle noch größer und somit noch komplexer werden.

Betrachtet man nun solche „großen“ Moleküle wie z. B. Proteine oder andere biologische Moleküle, so fällt auf, daß diese nicht nur durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, sondern es sind vielmehr Fragmente, die nicht-kovalente Wechselwirkungen eingehen. Man bezeichnet diese als supramolekulare Aggregate bzw. Komplexe. Zur Darstellung dieser Komplexe werden die einzelnen molekularen Bausteine durch konventionelle kovalente Synthese hergestellt. Anschließend lagern sich diese Einheiten durch nicht-kovalente Kräfte (elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte etc.) mit sich selbst (Abb. 3.8a) oder anderen synthetisierten Bausteinen zusammen (Abb. 3.8b).

Die Wurzeln der Supramolekularen Chemie liegen in der Organischen Chemie, von der die Synthesemethoden zum Aufbau von Rezeptoren stammen, in der Komplexchemie, von der die Methoden zum Studium der Metall-Ionen/Ligand-Wechselwirkungen übernommen wurden, und schließlich in der Biochemie, von der das Interesse an biologischen Prozessen herrührt.

Der eigentliche Begriff „Supramolekulare Chemie“ wurde 1969 von Jean-Marie Lehn geprägt^[23]. Lehn definierte die Supramolekulare Chemie als „Chemie der intermolekularen Bindungen“. In allen supramolekularen Komplexen ist eine Vielzahl von intermolekularen

Wechselwirkungen vorhanden, jedoch kann man nur einige von ihnen direkt beobachten (z. B. Wasserstoffbrücken). Da es sich in allen Fällen um schwache Wechselwirkungen handelt, ist es zumeist problematisch, diese Komplexe vorherzusagen bzw. gezielt zu synthetisieren.

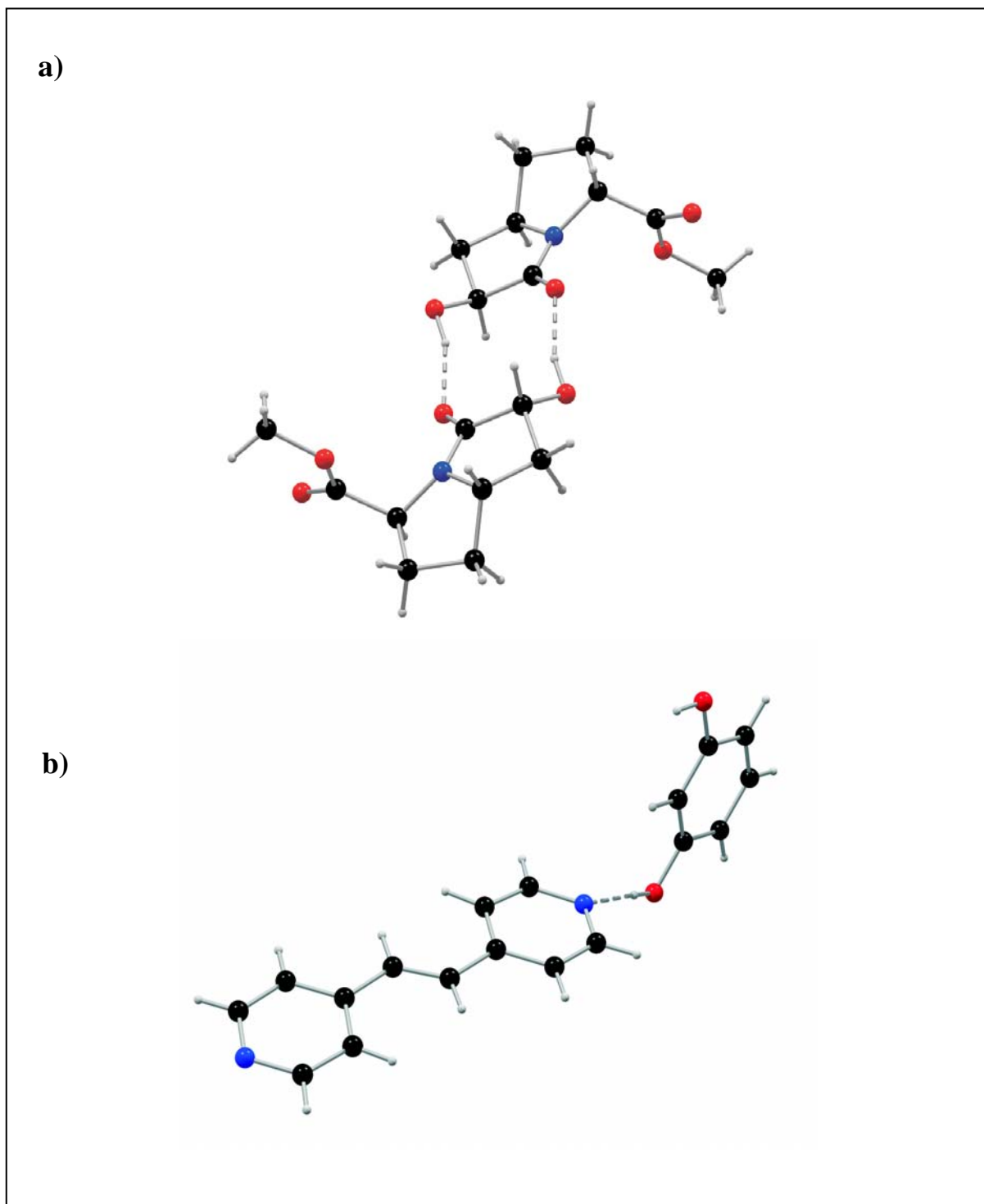


Abbildung 3.8: Beispiele für supramolekulare Komplexe. a) Homo-Dimer^[24]; b) Hetero-Dimer^[25]

Diese intermolekularen Wechselwirkungen lassen sich nun grob in zwei Kategorien einteilen^[26]: Zum einen isotrope Kräfte mit kurzen bis mittleren Reichweiten, zum anderen anisotrope Kräfte mit großen Reichweiten. Die isotropen Kräfte beziehen sich meist nur auf das Einzelmolekül und definieren z. B. dessen Gestalt, während die anisotropen Kräfte in der Regel die Orientierung der Moleküle zueinander beeinflussen. Zu ihnen zählen auch die Wasserstoffbrückenbindungen, die oft als „Werkzeug“ dienen, um solche supramolekularen Komplexe zu „synthetisieren“. Jedoch darf man die isotropen Wechselwirkungen nicht ganz außer Betracht lassen, denn zu ihnen gehören auch van-der-Waals-Kräfte, die ebenfalls die Struktur des supramolekularen Komplexes signifikant beeinflussen können.

Eine Vorhersage, wie und ob nun ein beliebiger supramolekularer Komplex gebildet wird, ist fast unmöglich, betrachtet man die Vielfalt an möglichen Wechselwirkungen. Um die Chance auf Erfolg spürbar erhöhen zu können, muß man Moleküle einsetzen bzw. synthetisieren, die die gewünschte Wechselwirkung in irgendeiner Weise verstärken. Deshalb bedient sich der supramolekulare Chemiker des „Crystal Engineering“, einer Methode, die diese „Kontrolle“ der intermolekularen Kräfte durch gezielte Synthese und Kristallisation der Einzelmoleküle verbessern soll.

3.2.1 Crystal Engineering

Im Grunde genommen sind alle Kristalle organischer Verbindungen supramolekulare Gebilde, denn sie bestehen alle aus einzelnen Molekülen, die durch nicht-kovalente Kräfte zusammengehalten werden. Für den Chemiker, der sich mit supramolekularer Chemie befaßt, ist es wichtig, bestimmte Packungsmuster in Kristallen zu „designen“ und zu kontrollieren und somit Kristalle mit bestimmten Eigenschaften zu erhalten. Die Methode, diese Kristalle gezielt herzustellen, wird als „Crystal Engineering“ bezeichnet.

Die Ursprünge des Crystal Engineering liegen in einer Arbeit von Gerhard Schmidt^[27] aus dem Jahr 1971, in der beschrieben wird, daß organische Festkörperchemie eng mit der Kenntnis und den Eigenschaften der Kristallpackung zusammenhängt.

In den meisten Fällen genügt es nicht, die Struktur des einzelnen Moleküls zu kennen, vielmehr benötigt man das meist immer wiederkehrende Packungsmuster, welches spezielle funktionelle Gruppen enthält. Diese kleinen, sich immer wiederholenden Einheiten bezeichnet man als supramolekulare Synthons^[28]. Synthons sind einfach zu beschreiben und charakterisieren immer spezifische intermolekulare Wechselwirkungen. Jedoch sollte man diesen Begriff nicht überinterpretieren und alle Wechselwirkungen, seien sie auch noch so schwach, als Synthon bezeichnen. In dieser Arbeit sollen nun ausschließlich solche Komplexe betrachtet werden, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden bzw. Wasserstoffbrücken-Synthons besitzen.

Das Problem, die Struktur eines bestimmten Komplexes vorherzusagen bzw. ihn durch nicht-kovalente Synthese herzustellen, liegt darin, daß nicht immer das Synthon bzw. das Wasserstoffbrückenmuster gebildet wird, welches am naheliegendsten ist. Betrachtet man nämlich eine organische Verbindung, die mehrere funktionelle Gruppen besitzt, so können unter Umständen eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken theoretisch möglich sein. Um in etwa abschätzen zu können, ob und mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Synthon gebildet wird, nahmen Allen *et al.*^[29] CSD-Recherchen vor. Sie untersuchten eine Reihe von Verbindungen, die in der Lage sein sollten, ein bestimmtes Wasserstoffbrückenmuster zu bilden, und verglichen dies mit den in den Kristallstrukturen tatsächlich vorhandenen Mustern.

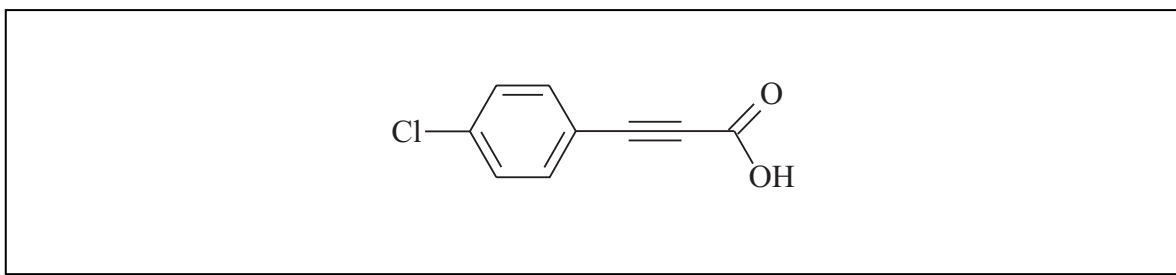


Abbildung 3.9: Strukturformel von 3-(4-Chlorphen-1-yl)-prop-2-in-säure

Es kann somit eine Aussage getroffen werden, zu welchem Prozentsatz eine gewisse Wasserstoffbrücke als wahrscheinlich angenommen wird. Jedoch kann man sich auf solche Berechnungen nicht blind verlassen. Ein gutes Beispiel hierfür ist die in Abb. 3.9 dargestellte 3-[4-Chlorphen-1-yl]-prop-2-in-säure. Man erwartet, daß Carbonsäuren, besonders solche, die einen aromatischen Rest tragen, in Dimeren kristallisieren (Abb. 3.10).

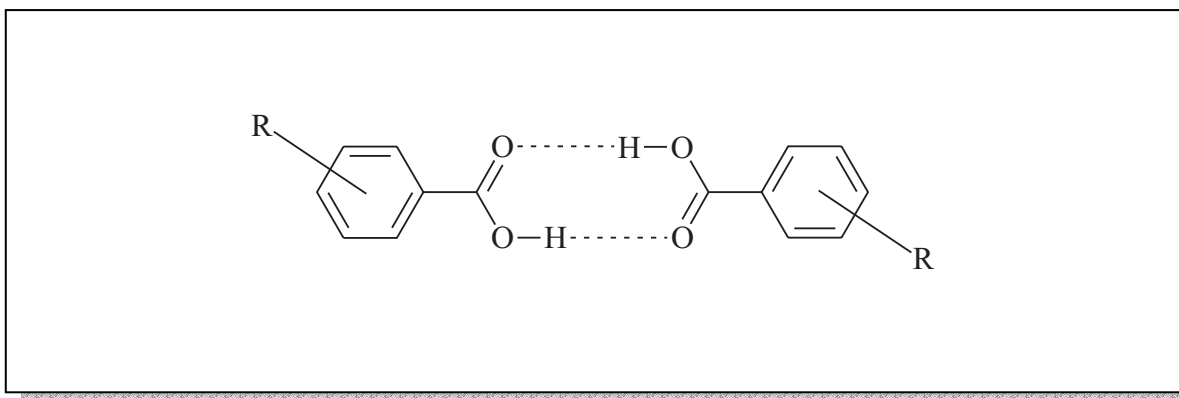


Abbildung 3.10: Darstellung eines Dimers einer aromatischen Carbonsäure

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[30] lieferte jedoch ein anderes, völlig überraschendes Ergebnis. In der Kristallstruktur befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, deren Carboxyl-Gruppen in einem Fall eine *syn*- und im anderen Fall eine *anti*-Konformation annehmen. Die Moleküle im Kristall bilden somit keine Dimere, sondern ein kettenartiges Wasserstoffbrückenmuster (Abb. 3.11), in dem Moleküle mit *syn*- und *anti*-Konformation abwechselnd aufeinander folgen.

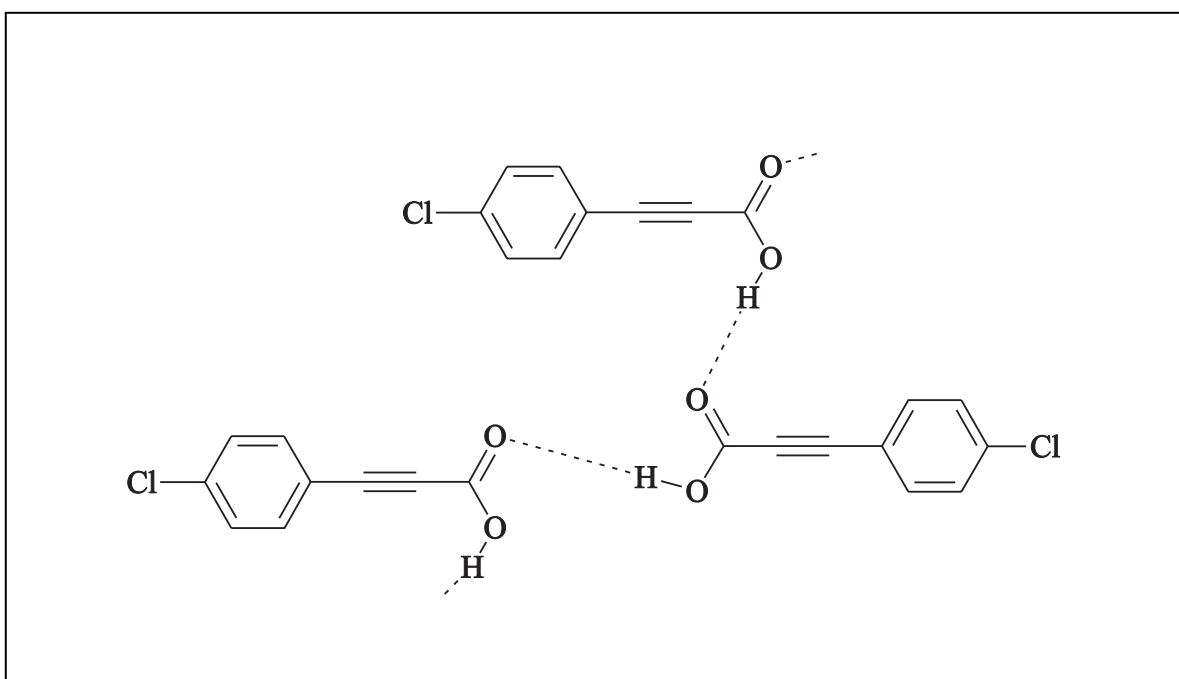


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Packungsmusters von 3-(4-Chlorphenyl)-prop-2-ensäure

Dieses einfache Beispiel zeigt, daß es nicht immer möglich ist, das Wasserstoffbrückenmuster einer funktionellen Gruppe 1:1 auf die gleiche funktionelle Gruppe eines anderen Moleküls zu übertragen und somit die Kristallstruktur vorherzusagen. Supramolekulare Komplexe sind im Gegensatz zu kovalent gebundenen Molekülen in ihrer Struktur und ihrem Aufbau vielfach komplizierter.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, dimere Strukturen verschiedener Ausgangsmoleküle zu kristallisieren. Durch Selbstorganisation sollte eine solche nicht-kovalente Struktur aus zwei komplementären Komponenten über Wasserstoffbrücken gebildet werden. Als selbstorganisierende Prozesse bezeichnet man solche, bei denen zum Aufbau des Komplexes keine Hilfsstoffe wie Enzyme oder Katalysatoren benötigt werden. Alle Informationen, die zum Aufbau des Komplexes nötig sind, befinden sich in den Molekülen selbst. Die Komponenten erkennen sich selbständig und orientieren sich zueinander, um letztlich das fertige Aggregat, den Komplex, zu bilden. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Selbstaggregation ein reversibler Vorgang ist, der unter Ausnutzung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zu einem thermodynamisch stabilen Produkt führt^[31]. Die aus den beteiligten Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte, π - π -Stapelung, Wasserstoffbrücken usw.) resultierende Reversibilität sorgt, insbesondere in der Aufbauphase, dafür, daß Zwischen- und Endprodukte als Teil eines dynamischen Gleichgewichts vorliegen. Dadurch können fehlerhafte oder falsch eingebaute Bestandteile eliminiert werden, da sie andernfalls zu energetisch höher liegenden Produkten führen können. Bei der richtigen Balance zwischen Stabilität und Labilität kann solch ein Selbstorganisationsprozeß also selbstkorrigierend sein^[32].

Als nächste Frage stellt sich, ob die Anzahl der Wasserstoffbrücken allein ausschlaggebend dafür ist, ob ein Assoziat gebildet wird oder nicht. Erste Untersuchungen wurden 1967 von Rich *et al.*^[33] vorgenommen. Sie untersuchten systematisch dreifach Wasserstoffverbrückte dimere Komplexe in Chloroform. Dabei fanden sie überraschenderweise, daß die Stabilitäten für die Assoziate sehr unterschiedlich waren. Rich *et al.* folgerten daraus, daß die Zahl der Wasserstoffbrücken in einem Komplex nicht der einzige wichtige Parameter sein kann^[34]. Erst 1990 fanden Jorgensen *et al.* eine Erklärung für die Stabilitätsunterschiede. Sie erklärten dieses Phänomen damit, daß außer den eigentlichen Wasserstoffbrücken noch sekundäre Wechselwirkungen auftreten, welche anziehend oder

abstoßend sein können. Die Stabilisierung erwächst aus der elektrostatischen Anziehung zwischen positiv und negativ polarisierten Atomen in benachbarten Wasserstoffbrücken, während die Destabilisierung aus der elektrostatischen Abstoßung zwischen zwei entweder positiv oder negativ polarisierten Atomen resultiert^[35] (Abb. 3.12).

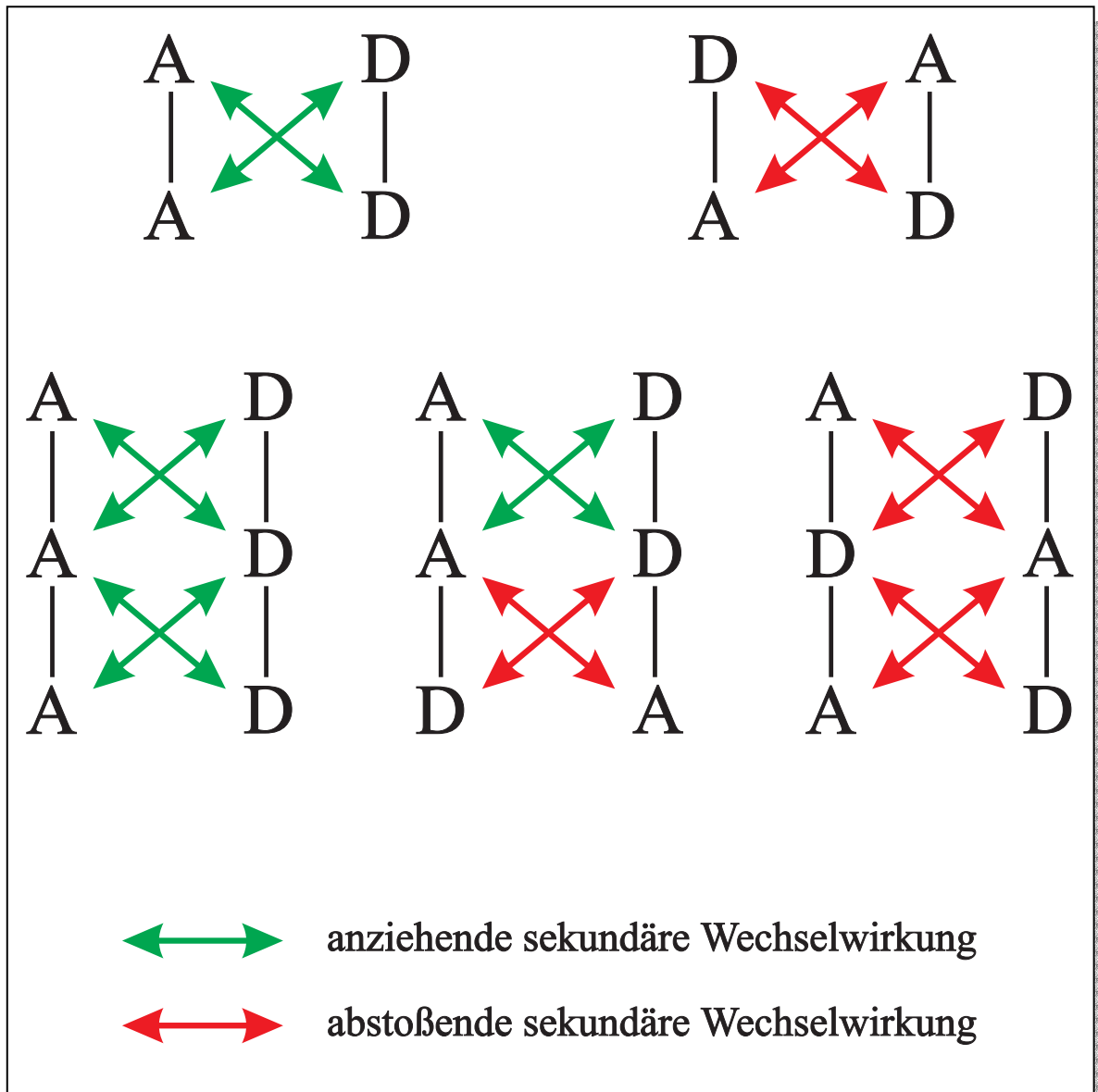


Abbildung 3.12: Abstoßende und anziehende Wechselwirkungen am Beispiel zweifach- und dreifach-verbrückter Komplexe

Ein gutes Beispiel, um diese Sachverhalte noch einmal zu verdeutlichen, ist der Komplex zwischen 1-Methylcytosin und 9-Methylguanin (MC•MG-Dimer). Hier liegt eine (AAD•DDA)-Anordnung vor. Die Bildung dieses Komplexes umfaßt zwei anziehende und zwei abstoßende sekundäre Wechselwirkungen. (Abb. 3.13) Vergleicht man diese

Anordnung mit dem Komplex aus 1-Methyluracil und 2,6-Diaminopyridin (MU•DAP-Dimer) so fällt auf, daß die ADA•DAD-Anordnung ausschließlich abstoßende sekundäre Wechselwirkungen aufweist. Demnach müßte das (MC•MG) Dimer energetisch günstiger sein als das (MU•DAP)-Dimer. Diese Annahme wird durch MD-Simulationen sowie durch experimentelle Bindungsdaten bestätigt, die besagen, daß das (MC•MG) Dimer $44,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ günstiger ist als der (MU•DAP)-Komplex^[36, 37].

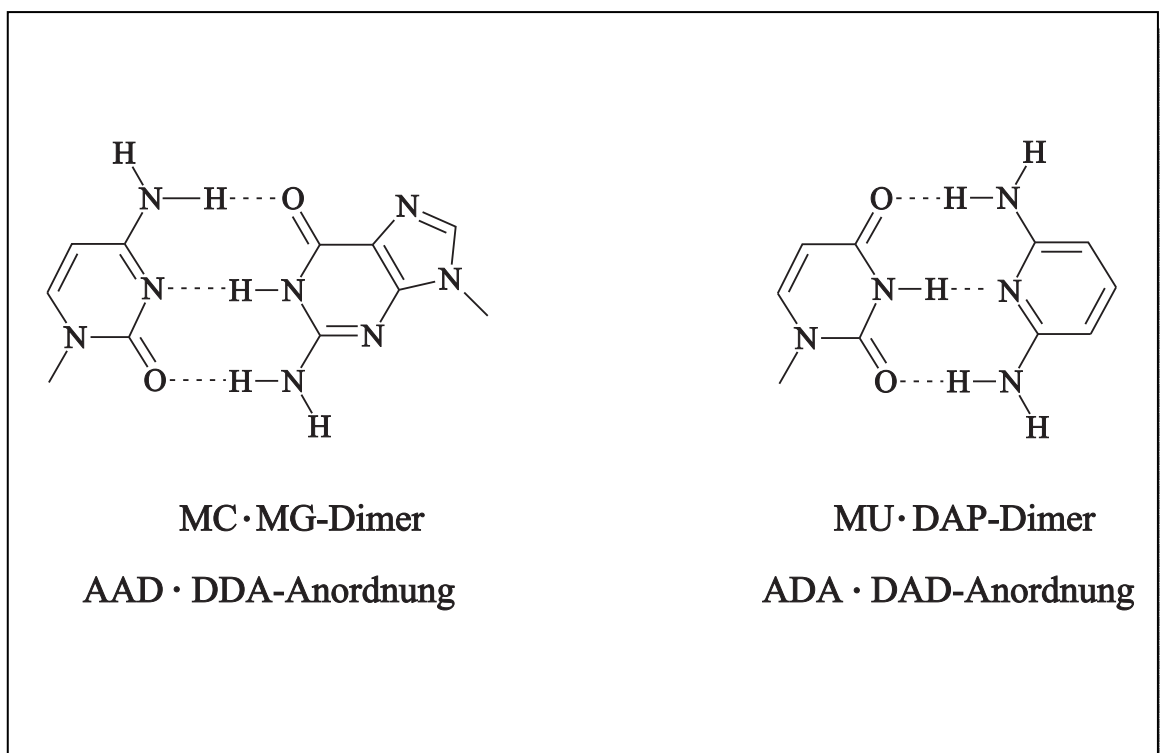


Abbildung 3.13: Sekundärwechselwirkungen in dreifach verbrückten Komplexen

Dieser Theorie nach wäre ein Komplex AAA•DDD, der nur anziehende sekundäre Wechselwirkungen besitzt, am stabilsten. Diese Annahme wurde von Zimmermann *et al.* experimentell bestätigt^[38]. Von diesen Erkenntnissen leiteten Schneider *et al.*, basierend auf experimentellen Daten, ein einfaches empirisches Gesetz ab, welches dafür benutzt werden kann, die Bindungsstärke für einen bestimmten Komplex vorherzusagen^[39]. Sie postulierten, daß die freie Energie der Dimerisierung nur aus zwei Inkrementen besteht: aus einem Beitrag von $7,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ für jede Wasserstoffbrücke und einem Beitrag von $\pm 2,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ für eine abstoßende bzw. anziehende Wechselwirkung.

Nachdem sich die genannten Untersuchungen bisher nur auf Komplexe bezogen haben, die durch drei Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, stellt sich die Frage, ob dieses Modell auch auf Dimere angewendet werden kann, die nur durch zwei Wasserstoffbrücken verbunden sind. Der häufig vorkommende selbstkomplementäre Komplex AD•DA mit zwei abstoßenden sekundären Wechselwirkungen ist in Lösung weniger stabil als ein AA•DD-Komplex mit zwei anziehenden sekundären Wechselwirkungen^[39]. In dieser Arbeit werden Untersuchungen durchgeführt, die aufzeigen sollen, ob diese Theorie auch für den kristallinen Zustand gilt bzw. ob es möglich ist, solche supramolekularen Komplexe zu kristallisieren.

Bedauerlicherweise sorgt die Komplexität molekularer Strukturen zusammen mit der Komplexität der Kristallisationsprozesse dafür, daß es niemals zu einer leichten Übung wird, vorherzusagen, welche Kristallstruktur oder welcher supramolekulare Komplex aus einer bzw. mehreren molekularen Einzelkomponenten entsteht.

3.3 Möglichkeiten zur Berechnung der Komplexe

3.3.1 Molecular-Modelling-Programm MOMO

Bei dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Molecular-Modelling-Programm MOMO^[4] handelt es sich um ein Kraftfeldprogramm. Im Gegensatz zu *ab-initio*- und semiempirischen Verfahren, bei denen die Rechenzeit von der dritten bzw. fünften Potenz der Zahl der Elektronen abhängt, werden hier die Moleküleigenschaften anhand der Position der Atomkerne berechnet. Die Rechenzeit steigt hier nur mit dem Quadrat der Anzahl der Atomkerne, was die Kraftfeldmethoden zur Berechnung von großen Molekülen oder Molekülkomplexen interessant macht.

Die Kraftfeldmethoden gehen davon aus, daß jeder geometrische Parameter (z. B. jede Bindungslänge und jeder Bindungswinkel) einen Idealwert besitzt. Abweichungen von diesen Idealwerten führen zu Spannungen, die eine Erhöhung der sterischen Energie dieser Geometrie bewirken.

Die Gleichung (Gleichung 3.2), die zur Berechnung der sterischen Energie verwendet wird, setzt sich aus verschiedenen Einzelenergie-Termen zusammen.

$$E_{\text{ster}} = E_r + E_\theta + E_{\text{oop}} + E_\omega + E_{\text{Coul}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{HB}}$$

E_{ster}	sterische Energie
E_r	Energie für die Deformation einer Bindungslänge
E_θ	Energie für die Deformation eines Bindungswinkels
E_{oop}	Energie der out-of-plane-Deformation am trigonal-planaren C- bzw. N-Atom
E_ω	Torsionsenergie
E_{Coul}	Coulomb-Energie
E_{vdW}	van-der-Waals-Energie
E_{HB}	Energie der Wasserstoffbrückenbindungen

Gleichung 3.2: Berechnung der sterischen Energie in MOMO

Aus der sterischen Energie in Abhängigkeit von den internen Koordinaten eines Moleküls läßt sich nun eine Energie-Hyperfläche bilden, deren Minima die stabilen Konformationen der betreffenden Verbindung darstellen. Da der resultierende Energiebetrag abhängig vom verwendeten Kraftfeld ist, hat dieser physikalisch keine Bedeutung. Aus diesem Grund können nur Energien verschiedener Konformationen des gleichen Moleküls untereinander verglichen werden.

Das Programm MOMO wurde in den vergangenen Jahren dahingehend verbessert, daß es möglich ist, eine Konformationsanalyse supramolekularer Komplexe durchzuführen^[6]. Der entwickelte Algorithmus, genannt SUPRA-Algorithmus, ist flexibel gegenüber der Beschaffenheit des gebildeten Komplexes. Dies zeigt sich darin, daß z. B. keinerlei Vorannahmen über Art und Geometrie der beteiligten Bindungen gemacht werden. Es ist möglich, Komplexe zu untersuchen, die selbstkomplementäre Bausteine enthalten, und auch solche, die aus verschiedenen Molekülen aufgebaut sind.

Bei den Berechnungen werden nun sowohl die internen Freiheitsgrade der Einzelmoleküle als auch die geometrische Anordnung der Moleküle zueinander berücksichtigt. Aus diesem Grund und zur Reduzierung der Rechenzeit wird die Konformationssuche beim SUPRA-Algorithmus in zwei Schritten vorgenommen: Zuerst werden mögliche Konformationen der Einzelmoleküle bestimmt, diese werden dann unter Einbeziehung von Rotations- und Translationsoperatoren zu einem Komplex zusammengeführt. Der so gebildete Komplex wird anschließend im MOMO-Kraftfeld minimiert. Im Verlauf der Rechnung werden nun eine Vielzahl solcher Komplexe auf systematischem oder stochastischem Weg generiert.

Zur Ermittlung der Konformationen der Einzelmoleküle gibt es zwei verschiedene Wege. Zum einen können die Konformationen einer herkömmlichen Konformationsanalyse verwendet werden, zum anderen können auch die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen eingesetzt werden. Werden die Resultate einer Konformationsanalyse benutzt, sollten alle Konformationen in die SUPRA-Rechnung einbezogen werden, die innerhalb eines gewissen Energiefensters liegen.

Besondere Vorkehrungen müssen dann getroffen werden, wenn die Moleküle entweder chiral sind oder wenn die Konformationsanalyse des Einzelmoleküls enantiomorphe Konformationen, also solche, die sich nur im Vorzeichen ihrer Torsionswinkel unterscheiden, aber gleiche Energie haben, liefert. In diesen Fällen müssen beide enantiomeren Formen als Startgeometrien verwendet werden, da der Komplex je nach

Konfiguration der Einzelmoleküle unterschiedlich ist. Dies wird in Abb. 3.14 noch einmal verdeutlicht.

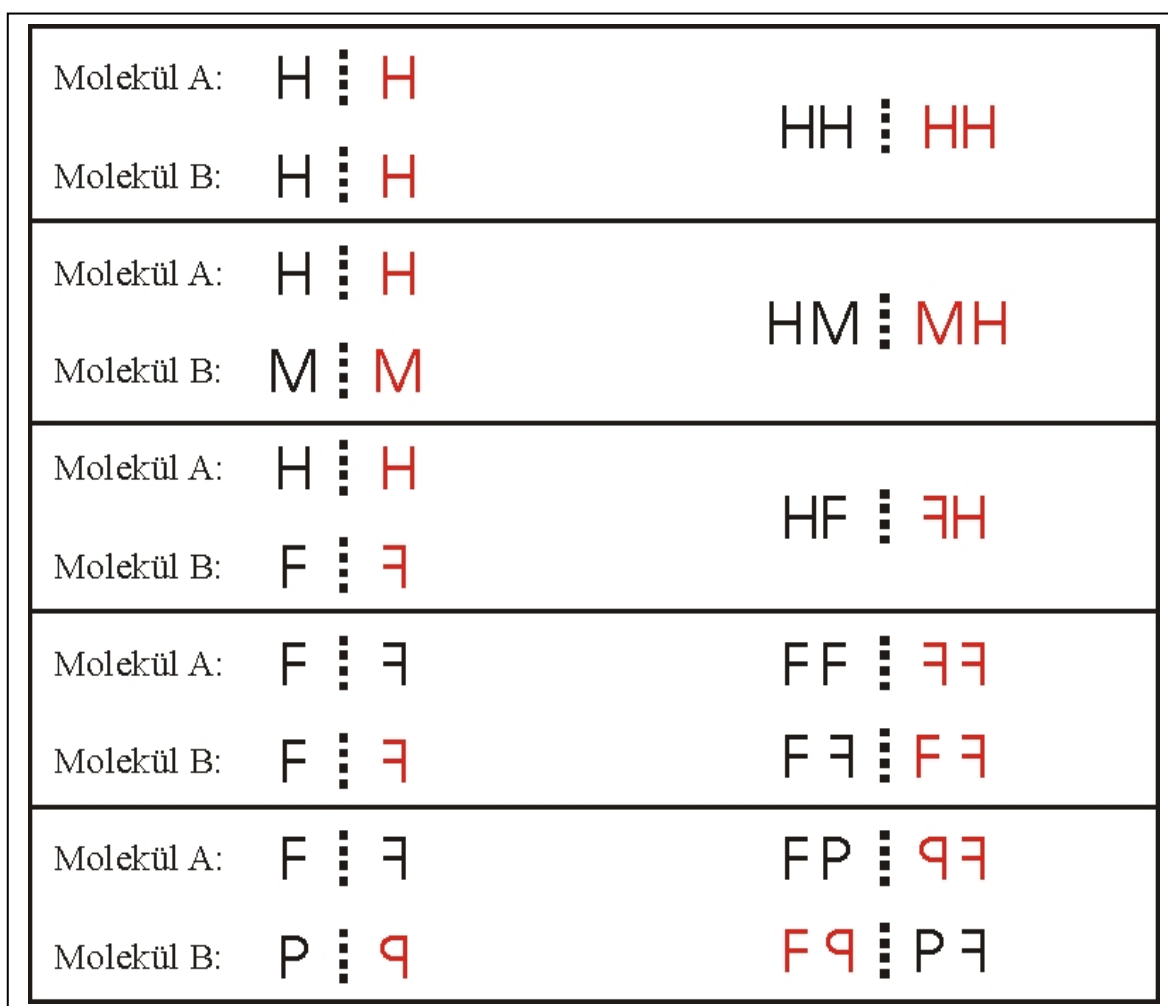


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des supramolekularen Komplexes von der absoluten Konfiguration der Einzelmoleküle. Die rot gezeichneten Konfigurationen werden für die Rechnung nicht benötigt. Als Ergebnis erhält man eine der enantiomeren Formen des Komplexes.^[6]

Die von MOMO berechneten Komplexe werden anschließend in einer Clusteranalyse zu Clustern gleicher sterischer Energie zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der SUPRA-Rechnung sollten dann sorgfältig analysiert werden, denn es wird keine automatische Sortierung vorgenommen im Hinblick darauf, ob Wasserstoffbrücken gebildet werden und wenn ja, welches Wasserstoffbrückenmuster vorliegt.

Der SUPRA-Algorithmus, wie er zur Zeit in MOMO implementiert ist, eignet sich besonders gut zur Berechnung supramolekularer Dimere. Zwar ist es generell auch möglich, Tri- oder Tetramere zu berechnen, diese sollen aber nicht Inhalt dieser Arbeit sein.

Es wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen angewendet, um die Resultate der SUPRA-Rechnung mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse zu vergleichen. In einigen Fällen fand zunächst die Berechnung des Komplexes mit MOMO statt. Lieferte die Rechnung als einen der energetisch günstigsten Komplexe ein Dimer der gewünschten Geometrie (zwei Wasserstoffbrücken), so wurde versucht, dieses Dimer zu kristallisieren. In den meisten Fällen wurde jedoch zuerst die Kristallstruktur der zu untersuchenden Verbindung bestimmt, und erst anschließend erfolgte die Berechnung der Struktur mit MOMO.

3.3.2 Vorhersage von Kristallstrukturen

Nachdem die möglichen supramolekularen Komplexe mit Hilfe des SUPRA-Algorithmus in MOMO berechnet wurden, sollen bei unterschiedlicher Komplex-Geometrie die experimentelle Struktur mit der berechneten Struktur hinsichtlich ihrer Kristallpackung verglichen werden. Dieser Vergleich ist nicht ganz einfach, da es sich beim Komplex in MOMO um einen isolierten, im Vakuum berechneten Komplex handelt, der keinerlei Wechselwirkungen zu anderen Molekülen bzw. Komplexen ausbildet. Im Kristall ist dies anders. Durch die dreidimensionale Anordnung der Moleküle herrscht hier eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Um nun zwei Komplexe mit gleichen Einzelmolekülen, jedoch mit unterschiedlicher Komplex-Geometrie hinsichtlich ihrer Kristallpackung zu vergleichen, ist es notwendig, die Kristallstruktur des berechneten Komplexes vorherzusagen. Als Vergleichsgröße kann dann die Packungsenergie, welche die Wechselwirkungen zwischen den Einzelmolekülen beinhaltet, herangezogen werden. Zur Kristallstrukturvorhersage wurde das Programm FlexCryst^[40] verwendet, mit dem mögliche Kristallpackungen, ausgehend von den energetisch günstigsten Konformationen der Konformationsanalyse mit MOMO, berechnet werden können. Anstelle von

analytischen Potentialfunktionen verwendet FlexCryst empirische Potentiale, die mit Hilfe von Methoden des Data-Mining^[41] aus der CSD abgeleitet wurden. Bei der von FlexCryst berechneten Energie handelt es sich um die Sublimationsenergie; diese kann mit der Kristallpackungsenergie gleichgesetzt werden. Somit besteht eine Möglichkeit, die beiden (experimentell bestimmten und vorhergesagten) Kristallpackungen miteinander zu vergleichen. Voraussetzung zur Vorhersage der Kristallstruktur mit FlexCryst ist, daß die Konformation des Moleküls bekannt ist. Ausgehend von der Dichte, die relativ genau abgeschätzt werden kann^[42], berechnet das Programm mögliche Anordnungen des Moleküls in den 11 häufigsten Raumgruppen (in denen 90% aller organischen Moleküle kristallisieren). Anschließend erfolgt eine Sortierung nach der Packungsenergie.

Bevor mit der eigentlichen Kristallstrukturvorhersage begonnen wurde, fand zunächst ein „Test“ des Programms statt, bei dem bekannte Kristallstrukturen unserer gewählten Verbindungsklasse (Acetylhydrazone) richtig vorhergesagt werden sollten. Dazu wurden von drei Hydrazonen die Kristallkonformationen der Einzelmoleküle vorgegeben und in die Rechnung eingesetzt. Die korrekte Elementarzelle lag in allen Fällen unter den ersten drei Lösungen, die sich in ihrer Packungsenergie nur minimal unterschieden.

Der Vergleich der Packungsenergien zwischen dem mit MOMO berechneten Komplex und dem Komplex, wie er in der experimentell bestimmten Kristallstruktur vorliegt, erfolgte folgendermaßen: Nachdem die Packungsenergie der Kristallstruktur mit FlexCryst berechnet wurde, erfolgte eine Vorhersage der möglichen Kristallgitter der MOMO-Struktur. Die Energiedifferenz zeigt dann, welches Molekül „günstiger“ gepackt ist. Konformationelle Energieunterschiede zwischen den beiden Molekülen sind hier jedoch nicht berücksichtigt.

4 Synthese und Berechnung von supramolekularen Komplexen

Bevor mit der Synthese der supramolekularen Komplexe begonnen werden konnte, mußte eine Auswahl der Einzelmoleküle getroffen werden. Zuerst sollten solche Verbindungen ausgewählt werden, die potentiell selbstkomplementär sind und sowohl einen „starken“ Donor als auch einen „starken“ Akzeptor enthalten. Dies sind in diesen Fällen Amino-(NH) oder Hydroxy-Gruppen (Donor) und Carbonyl-Gruppen (Akzeptor). Durch Wahl geeigneter Donor/Akzeptor-Anordnungen sollte dann die Möglichkeit bestehen, gezielt Dimere, die in dieser Arbeit als Homo-Dimere bezeichnet werden, zu kristallisieren.

Zweite Voraussetzung an die Einzelmoleküle war, daß diese eine gewisse konformationelle Flexibilität besitzen und somit auch Konformationsänderungen bei der Komplexbildung durchlaufen können. Jedoch darf die konformationelle Flexibilität nicht zu groß sein, denn sonst gestalten sich die Berechnungen aufgrund der zahlreichen und relativ flachen Energieminima innerhalb eines bestimmten Energiebereiches kompliziert und aufwendig.

Im zweiten Teil dieses Projekts sollten dann Komplexe aus zwei verschiedenen Einzelmolekülen kristallisiert werden. Hierbei enthält das eine Einzelmolekül zwei Donor-Gruppen, während die andere Verbindung zwei Akzeptor-Gruppen beinhaltet. Damit der zu bildende supramolekulare Komplex nicht zu viele konformationelle Freiheitsgrade besitzt, ist eine der beiden Komponenten relativ starr, während die zweite Verbindung eine gewisse Flexibilität besitzt. Aus diesen beiden Einzelkomponenten sollten unter Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen supramolekulare Hetero-Dimere synthetisiert werden.

4.1 Indolverbindungen

1H-Indol-3-yl-carbonsäureester (Abb. 4.1) eignen sich sehr gut für unsere Untersuchungen, da sie teilweise käuflich oder leicht zu synthetisieren sind. Diese Verbindungsklasse ermöglicht es, den Abstand zwischen Donor und Akzeptor sukzessive zu variieren und somit die Eigenschaften der gebildeten Komplexe bei kleinen und großen Donor-Akzeptor-Abständen zu untersuchen. Untersucht wurden nun Verbindungen, die eine bis drei CH₂-Einheiten in der Seitenkette besitzen. Diese Untersuchungen auf Verbindungen mit vier und mehr dieser CH₂-Einheiten in der Seitenkette auszudehnen, schien wenig sinnvoll, da es erstens leicht zu Fehlordnungen im Kristall kommen kann und zweitens eine lange, immer flexiblere Seitenkette zu Problemen bei der Berechnung der Moleküle führt. In diesen Fällen existieren aufgrund der flexiblen Seitenkette sehr viele Energieminima innerhalb eines kleinen Energiebereiches. Gleichzeitig besteht in diesen Fällen die Gefahr, daß sich unerwünschte intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden.

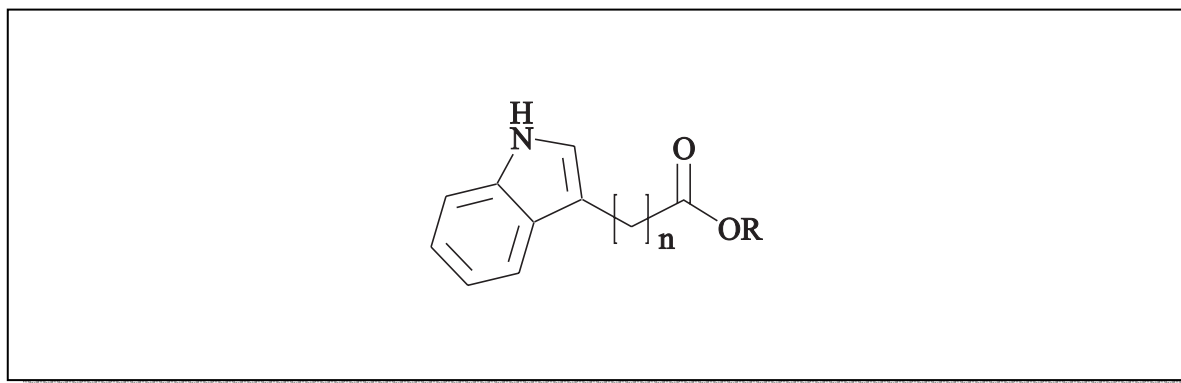


Abbildung 4.1: Allgemeine Strukturformel der 1H-Indol-3-yl-carbonsäureester

4.1.1 2-(1*H*-Indol-3-yl)-essigsäure-methylester (**1**)

Die erste untersuchte Indolverbindung **1** besitzt eine CH₂-Gruppe in der Seitenkette. Brauchbare Einkristalle des bei Fluka käuflich erworbenen Esters konnten durch langsame, isothermale Verdampfungskristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur gewonnen werden.

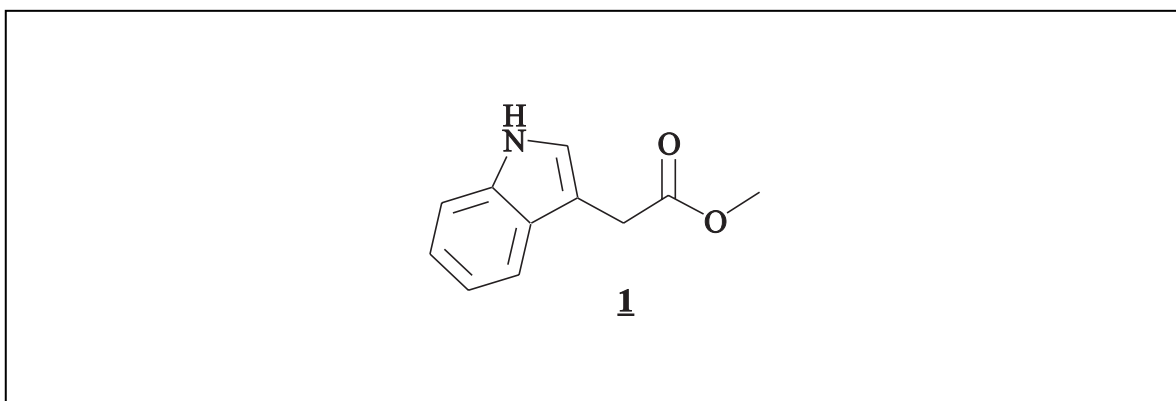


Abbildung 4.2: Strukturformel von **1**

Bereits vor der Einkristallstrukturanalyse wurden Vermutungen bezüglich der Konformation und des Wasserstoffbrückenmusters aufgestellt. Zum einen fällt auf, daß das Wasserstoffatom in Position zwei des Indol-Grundkörpers die Bildung eines Dimers sicherlich sterisch hindern wird, zum anderen kann die Carbonyl-Gruppe *syn* oder *anti* bezüglich der NH-Gruppe stehen. Schwer vorhersagbar ist der Torsionswinkel C7-C71-C72-O2 (vgl. Abb. 4.4). Liegt dieser bei 180° bzw. 0° (vorausgesetzt die beiden anderen Torsionswinkel der Seitenkette besitzen ebenfalls Werte von 0 oder 180°), so ist das Molekül, abgesehen von den Wasserstoffatomen an den sekundären oder primären Kohlenstoffatomen, nahezu planar, andernfalls ist die Seitenkette ggf. deutlich aus der Ebene des Indol-Gerüsts herausgedreht. Die Bildung eines Dimers ist somit aus sterischen Gründen als eher unwahrscheinlich anzusehen. Es ist somit anzunehmen, daß im Kristall ein mehr oder weniger kettenförmiges Wasserstoffbrückenmuster vorhanden ist, bei dem Donor und Akzeptor eines Moleküls jeweils eine Wasserstoffbrücke zu zwei symmetrieäquivalenten Molekülen bilden.

Bevor die Kristallstruktur dieser Verbindung vorlag, wurde der Komplex mit dem SUPRA-Algorithmus in MOMO berechnet.

Zuerst wurde in MOMO eine systematische Konformationsanalyse von **1** durchgeführt, in der man die unabhängigen Torsionswinkel in 60°-Schritten variierte. Die zehn besten resultierenden Konformationen, die in einem Energiebereich von ca. 5 kJ mol⁻¹ lagen, dienten als Ausgangspunkt für die SUPRA-Rechnung. Da es sich um fünf Paare enantiomorpher Konformationen handelt (d. h. die beiden jeweiligen enantiomorphen Konformationen haben die gleiche sterische Energie, unterscheiden sich jedoch im Vorzeichen der Torsionswinkel), wurden die beiden Eingabedateien so gestaltet, daß sich in einer Datei alle zehn Konformationen und in der zweiten Datei jeweils nur die fünf unabhängigen Konformationen befinden. Somit ist sichergestellt, daß alle Anordnungsmöglichkeiten beider Moleküle zueinander berücksichtigt werden.

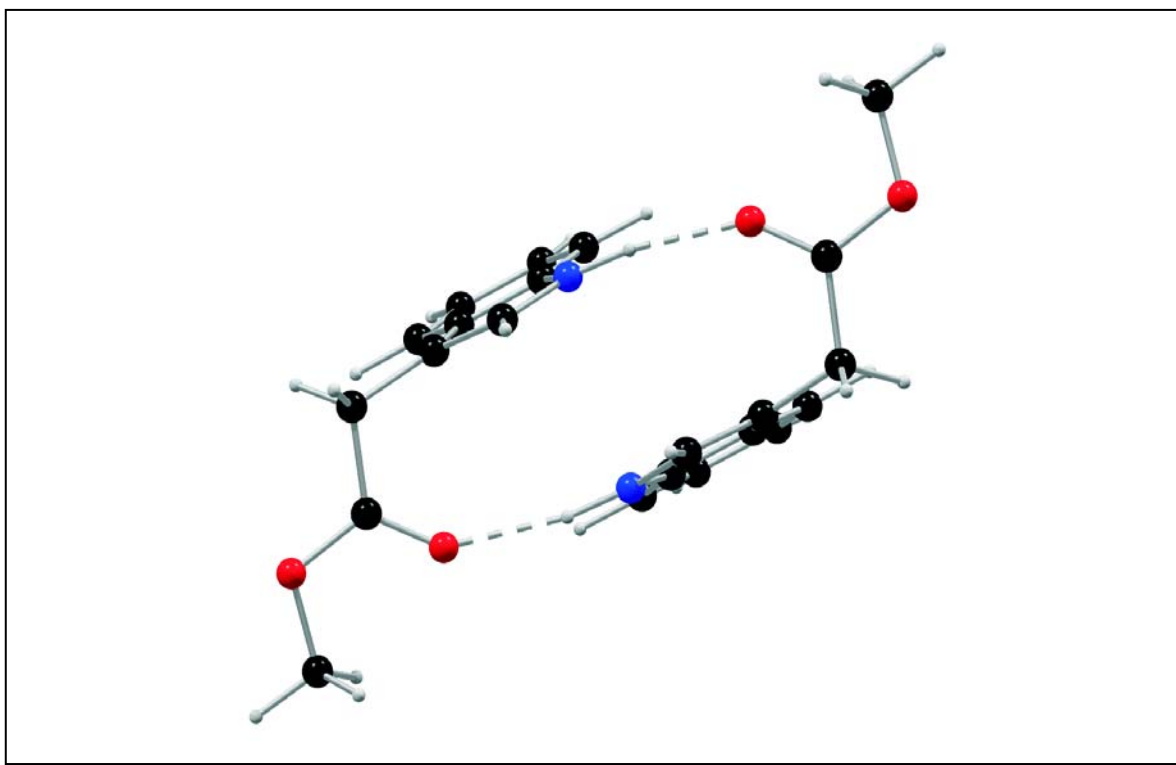


Abbildung 4.3: Dimere Anordnung der beiden Moleküle im globalen Minimum

Das Resultat der SUPRA-Rechnung war erstaunlich, denn der supramolekulare Komplex mit der niedrigsten sterischen Energie bestand aus einem inversionssymmetrischen Dimer mit zwei Molekülen (Abb. 4.3). Die Geometrie der beiden Wasserstoffbrücken ist mit fast linearen Winkeln θ nahezu optimal. Die beiden nächsten Minima, deren sterische Energie

um 0,3 bzw. 0,7 kJ mol⁻¹ höher ist, weisen auch dimere Strukturen auf, wobei die einzelnen Moleküle geringe Abweichungen in den Torsionswinkeln besitzen. Die folgenden Minima, deren Energie deutlich höher liegt (6-10 kJ mol⁻¹), beinhalten ebenfalls Dimere, jedoch dient hier nicht die Carbonyl-Gruppe als Akzeptor, sondern der Carboxyl-Sauerstoff. Betrachtet man nun noch höhere Minima (z. B. Minimum Nr. 100), so beobachtet man keine Wasserstoffbrücken mehr.

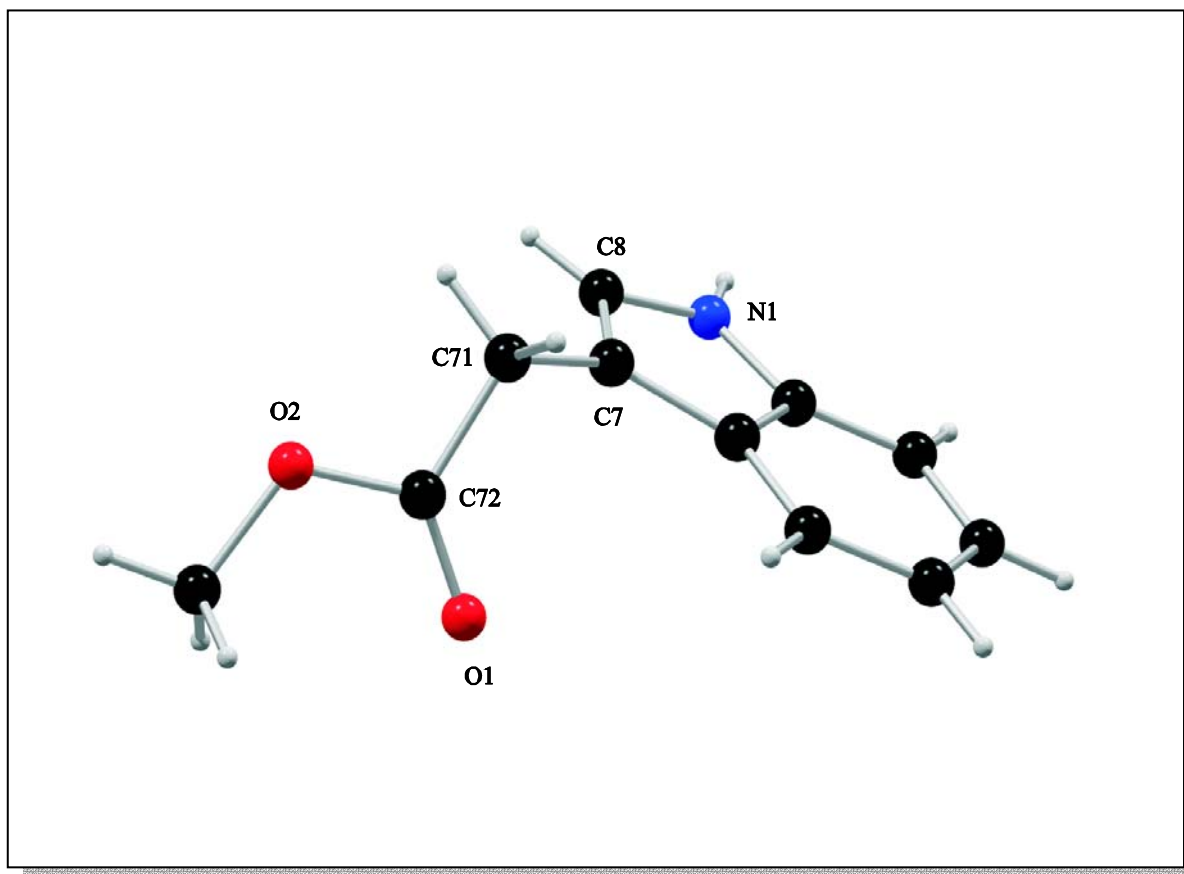


Abbildung 4.4: Kugel-Stab-Modell von 1

Nachdem nun die berechnete Struktur dieses Komplexes vorlag und die Rechnung als günstigste Anordnung von zwei Einzelmolekülen Dimere der gewünschten Geometrie lieferte, wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, um zu erfahren, ob diese Anordnung auch im Kristall vorliegt.

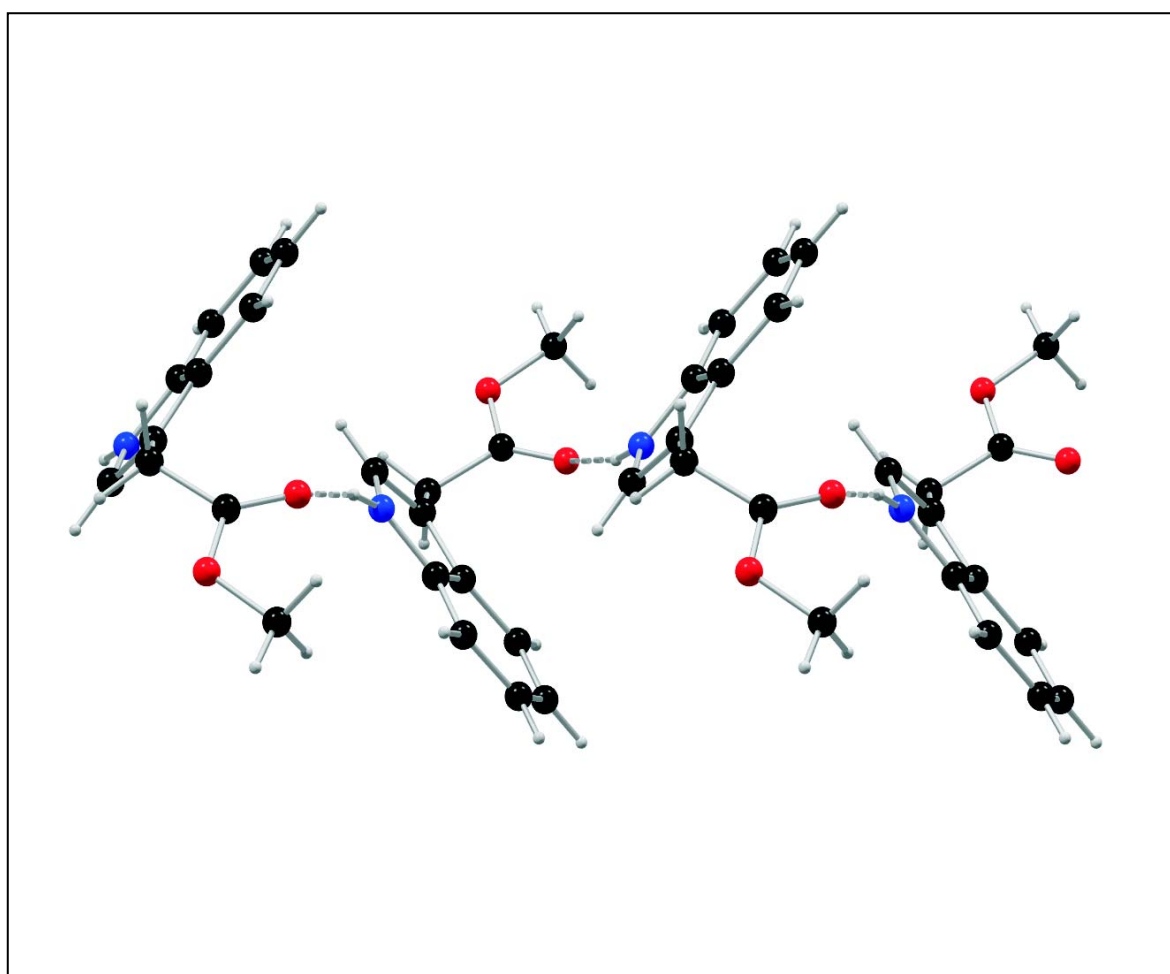
Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.4 dargestellt. Wie deutlich ersichtlich, ist die Bildung von Dimeren sowohl aufgrund der *anti*-Stellung von Donor und Akzeptor als auch durch das Wasserstoffatom an C8 nicht möglich. Auch die Drehung der

Seitenkette aus der Ebene des Indol-Gerüsts (Torsionswinkel C7-C71-C72-O2: $-142,2(1)^\circ$) ermöglicht es in diesem Fall nicht, Dimere zu bilden.

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	$\angle(\text{DHA})$
N1-H1···O1*	0,90(2)	2,05(2)	2,926(1)	165(1)

*Symmetrie Operator: $-x+3/2, y+1/2, -z+1$

*Table 4.1: Parameter der Wasserstoffbrücke von **1** in [Å] und [°]*



*Abbildung 4.5: Ausschnitt aus dem Packungsbild von **1***

In der Kristallpackung bildet sich, wie zu Anfang bereits vermutet, eine kettenartige polymere Struktur, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird, wobei die Indolringe der verbrückten Moleküle innerhalb einer Kette fast senkrecht ($81,5^\circ$) zueinander stehen (Abb. 4.5). Die intermolekulare Wasserstoffbrücke (Tab. 4.1) zwischen N1 und O1 (eines symmetrieäquivalenten Moleküls) besitzt auch im Kristallgitter eine nahezu optimale Geometrie.

Die Kristallkonformation des Komplexes bzw. der Einzelmoleküle konnte als Resultat der SUPRA-Rechnung nicht gefunden werden, da sie in MOMO kein Energieminimum darstellt.

4.1.2 3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäure-ethylester (2)

Die Erweiterung der Seitenkette um eine CH_2 -Einheit führt nun zur Klasse der 3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäureester, zu der auch 2 gehört, gleichzeitig bewirkt sie aber auch eine größere Flexibilität des Moleküls. Die Synthese erfolgte durch Veresterung von 3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäure mit Ethanol. Die Kristallisation von 2 und auch der weiteren Vertreter dieser Klasse gestaltete sich sehr schwierig, denn die bei dem Versuch der Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln entstandenen hochviskosen Öle kristallisierten gar nicht oder erst nach zwei bis drei Monaten.

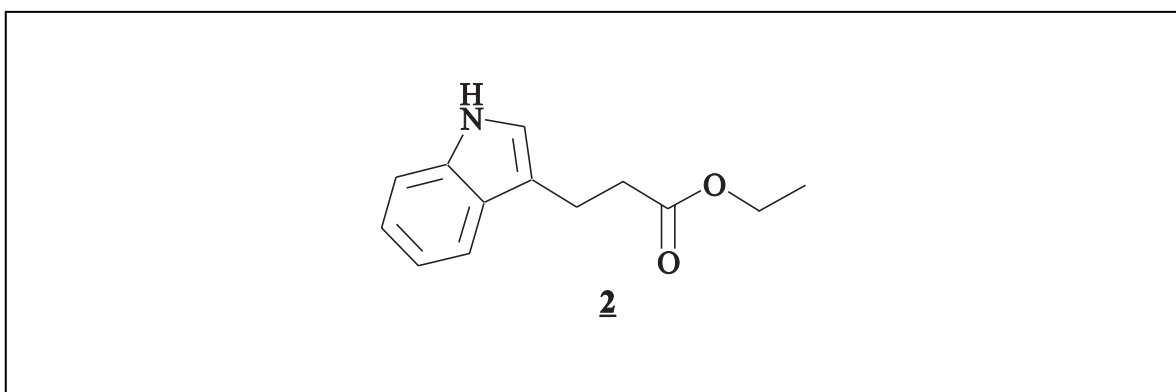


Abbildung 4.6: Strukturformel von 2

Aufgrund der Kettenlänge sollte es möglich sein, daß im Kristall dimere Formen dieser Verbindungen auftreten. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine *syn*-Anordnung von Donor und Akzeptor.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von **2** ist in Abb. 4.7 dargestellt. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die sich nur in den Torsionswinkeln der Alkylkette unterscheiden. Deutlich zu erkennen ist die *anti*-Stellung von Donor und Akzeptor, was eine Bildung von Dimeren unmöglich macht. Somit bildet sich im Kristall wieder eine kettenförmige Anordnung der Moleküle aus, wobei die Ketten nun fast planare Schichten bilden.

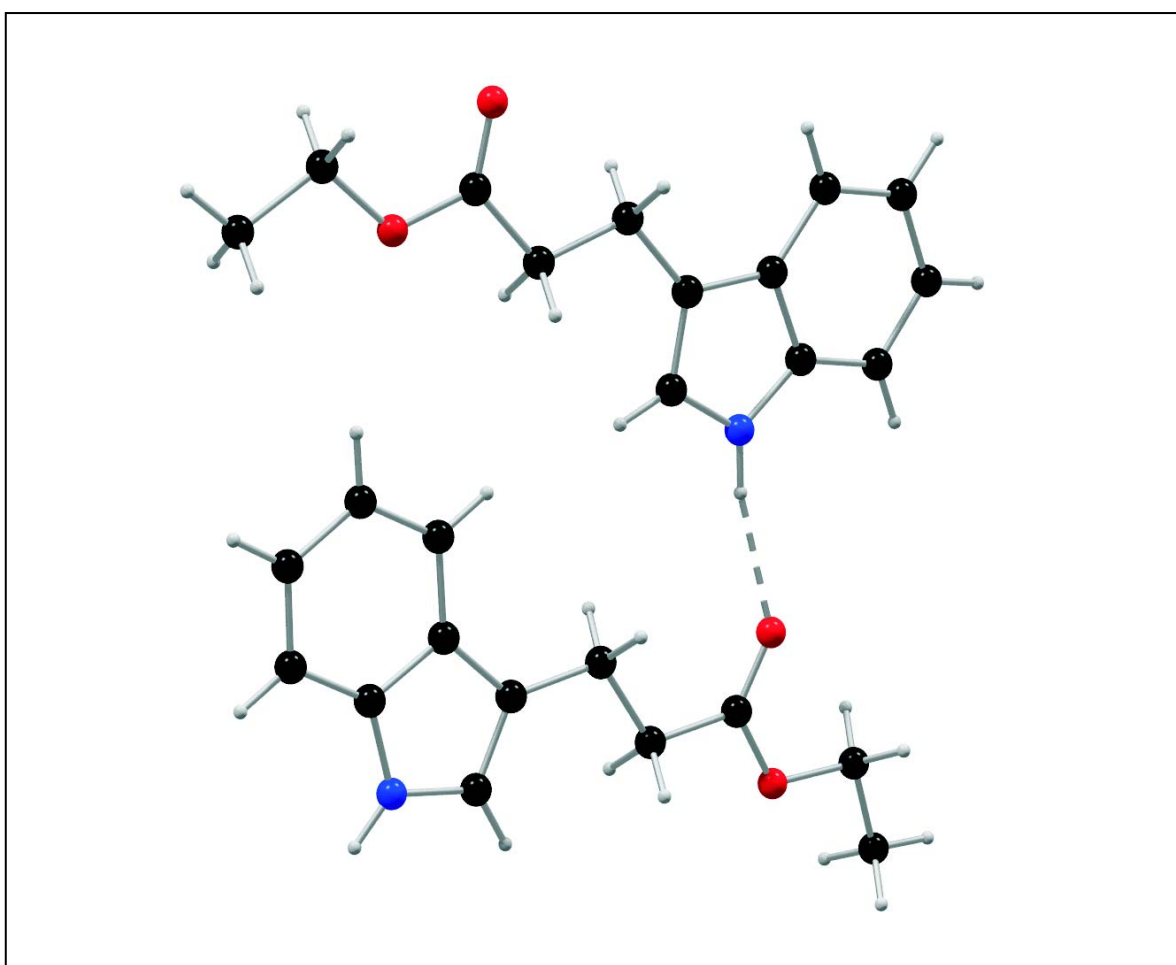


Abbildung 4.7: Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **2**

Kraftfeldrechnungen wurden an dieser Verbindung nicht durchgeführt, da es mit dem SUPRA-Algorithmus nicht möglich ist, Verbindungen zu berechnen, die mehr als ein Molekül in der asymmetrischen Einheit enthalten.

Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Verbindung, die eine Alkylkette gleicher Länge besitzt, analysiert.

4.1.3 3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäure-*tert.*-butylester (3)

Wie schon im vorherigen Abschnitt angesprochen, war es nicht ganz einfach die entsprechenden Ester zu synthetisieren bzw. zu kristallisieren. Während die primären Alkohole (Methanol, Ethanol) zu den Estern führten, die jedoch nur sehr schlecht kristallisierten, gab es bei der Verwendung von sekundären und tertiären Alkoholen Probleme bei der Synthese.

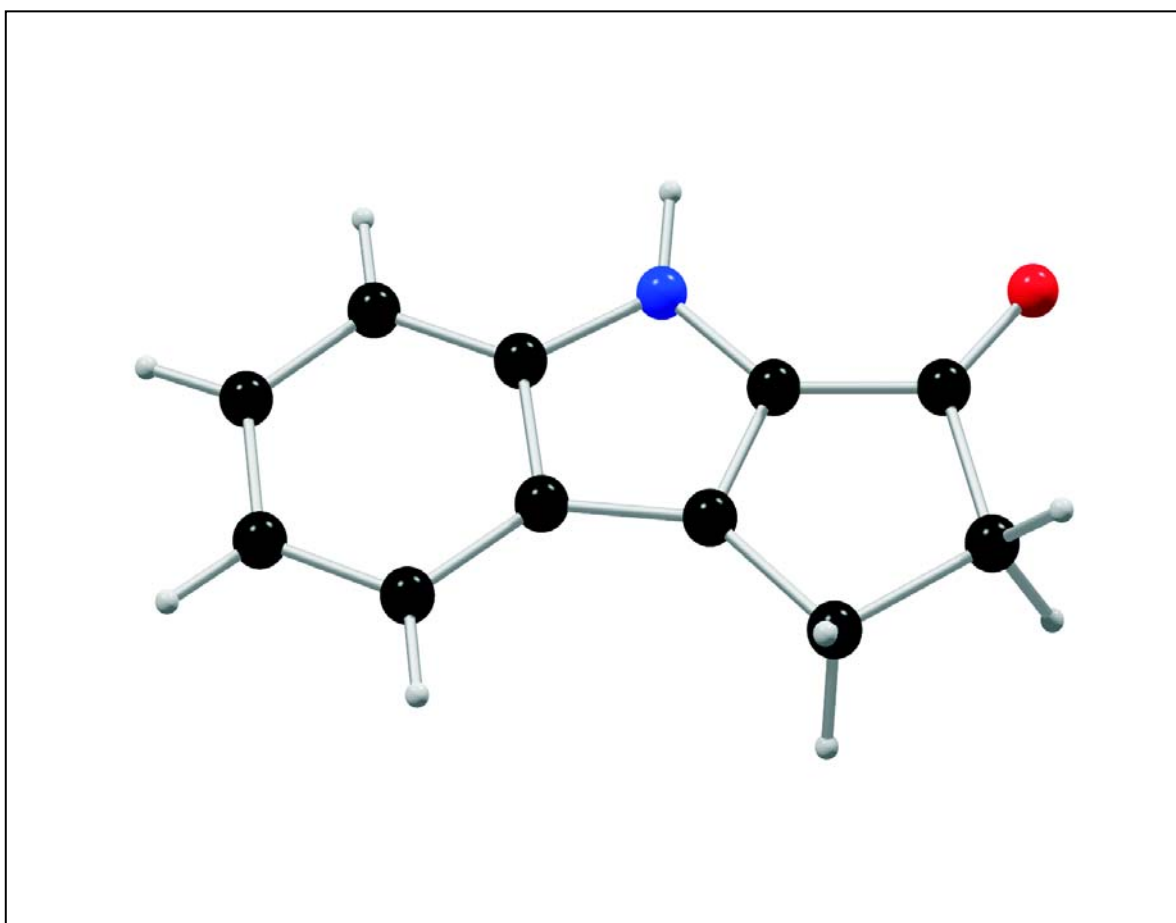


Abbildung 4.8: Kugel-Stab-Modell von 4

Diese lagen darin, daß die Edukte und das Reaktionsprodukt in Lösung stets sehr verdünnt vorliegen mußten, denn eine Aufkonzentration durch schnellen Entzug von Lösungsmitteln führte zu einem zyklischen Nebenprodukt (1,2-Dihydro-4*H*-cyclopenta[*b*]indol-3-on) (**4**) (Abb. 4.8). Es gelang schließlich doch durch langsames Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur, **3** als farblose Einkristalle zu erhalten.

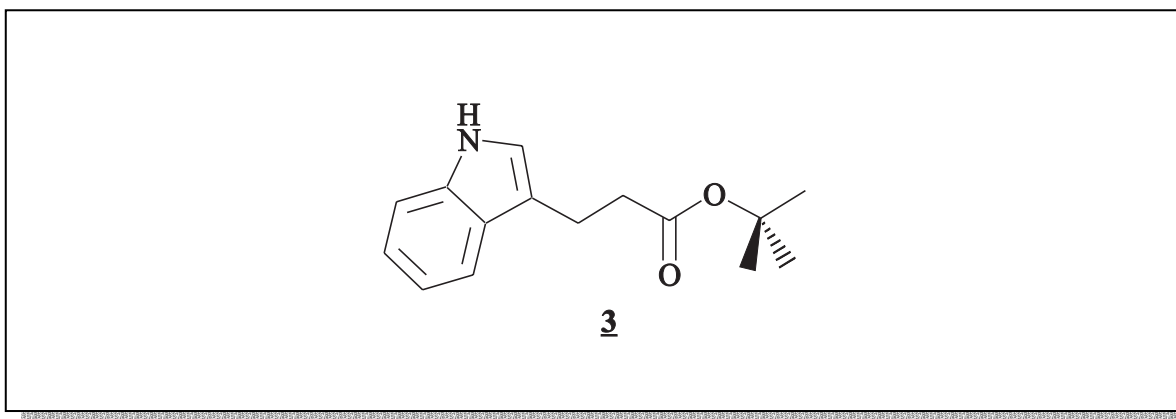


Abbildung 4.9: Strukturformel von **3**

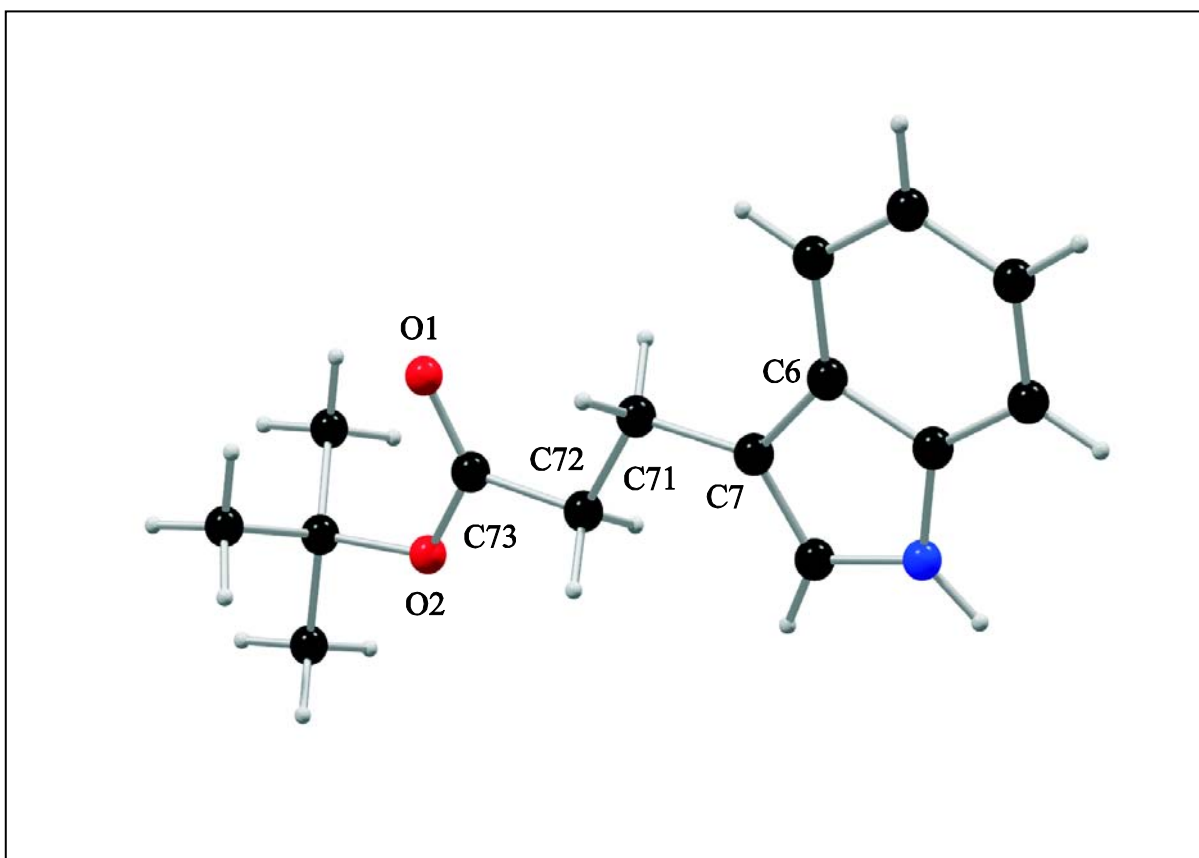


Abbildung 4.10: Kugel-Stab-Modell von **3**

Die Kristallisationsversuche weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse führten immer wieder zum zyklischen Nebenprodukt **4**, so daß alle weiteren Untersuchungen und Berechnungen an **3** vorgenommen werden mußten.

Die Struktur von **3** ähnelt der Konformation von **2**, denn auch in diesem Fall ist das Molekül, abgesehen von der *tert.*-Butyl-Gruppe und den Wasserstoffatomen der sekundären Kohlenstoffatome der Seitenkette, nahezu planar. Auch findet sich hier, wie Abb. 4.10 zeigt, die *anti*-Stellung von Donor und Akzeptor wieder. Wie bei **2** führt dies zur Ausbildung von planaren, durch Wasserstoffbrücken verbundenen Schichten im Kristall, jedoch ist der Abstand zwischen den Indolgerüsten durch die *tert.*-Butyl-Gruppen größer (Abb. 4.11).

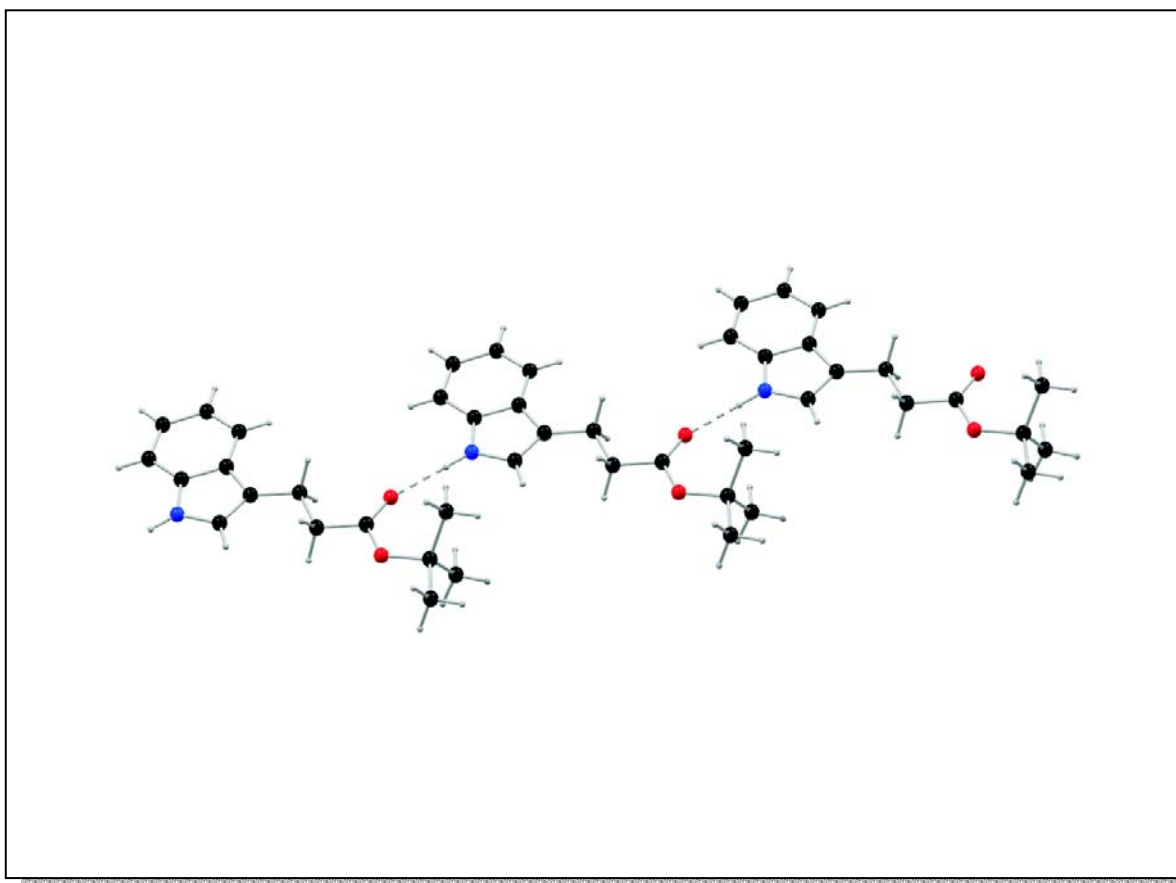


Abbildung 4.11: Ausschnitt aus dem Packungsbild von **3**

Diese planaren Schichten sind mit ein Grund, weshalb die Geometrie der Wasserstoffbrücken (D...A-Abstand: 2,891(2) Å; Winkel DHA: 179(2)°) optimal ist. Aufgrund der konformationellen Ähnlichkeit und dem fast gleichen Packungsmuster eignet sich **3** anstelle von **2** für die Berechnungen mit dem SUPRA-Algorithmus.

Anhand der Rechnung sollte festgestellt werden, ob es theoretisch möglich ist, auch bei dieser Molekülgeometrie Dimere der gewünschten Form zu erhalten. Vor Beginn der SUPRA-Rechnung wurde zunächst, ausgehend von der Einkristallstruktur, eine systematische Konformationsanalyse durchgeführt, in deren Verlauf alle Torsionswinkel der Alkylkette in 60°-Schritten variiert wurden. Die 10 besten Konformationen (fünf enantiomorphe Paare), die in einem Energiebereich von etwa 5 kJ mol⁻¹ lagen, dienten als Ausgangspunkt für die SUPRA-Rechnung.

Die SUPRA-Rechnung lieferte als Ergebnis einen Komplex, dessen Moleküle nun nicht mehr planar sind. In der besten Lösung sind die beiden inversionssymmetrischen Moleküle über zwei Wasserstoffbrücken zu einem Dimer verbunden, wobei nicht die Carbonyl-Gruppe als Donor fungiert, sondern der Carboxyl-Sauerstoff (Abb. 4.12). Die Torsionswinkel der Seitenkette nehmen in dieser Konformation, abweichend von 180° in der Kristallstruktur, folgende Werte an: C6—C7—C71—C72: ±92,1°, C7—C71—C72—C73: ±63,9°, C71—C72—C73—O2: ±107,7°.

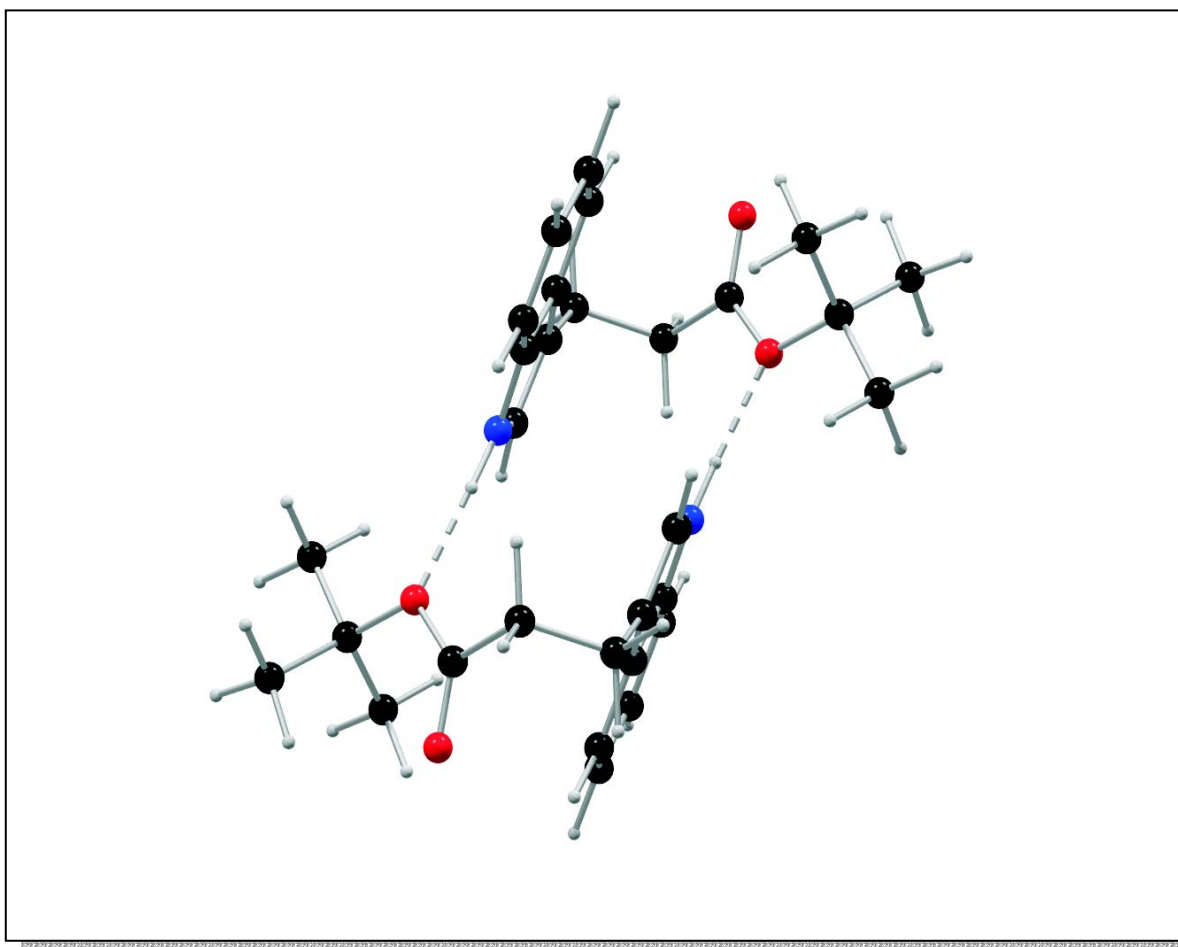


Abbildung 4.12: Mit MOMO berechnetes Dimer von **3** (beste Lösung)

Auch in diesem Komplex nehmen die beiden Wasserstoffbrücken mit einem D...A-Abstand von 2,91 Å und einem Winkel θ von 169° optimale Geometrie an.

Die zweit-energieärmste Konformation des berechneten supramolekularen Komplexes liegt energetisch 2,9 kJ mol⁻¹ höher, verfügt aber über das gleiche Wasserstoffbrückenmuster. Einziger Unterschied sind Abweichungen von 3-5° in den Torsionswinkeln der Seitenkette. Die nächsten beiden Lösungen, die 11,4 bzw. 12,5 kJ mol⁻¹ über dem globalen Minimum liegen, bilden nur noch eine Wasserstoffbrücke. Diese wird im ersten Fall über die Carbonyl-Gruppe gebildet, im zweiten Fall dient das Sauerstoffatom in der Kette als Akzeptor. In beiden Komplexen sind die Moleküle nicht planar. Die Kristallstruktur konnte unter den Ergebnissen der Rechnung nicht gefunden werden, da sie in MOMO kein Minimum darstellt.

Das Resultat der Berechnung in MOMO ist ein Hinweis dafür, daß es bei diesen Indol-Derivaten (mit n=2) aus molekülbautechnischen Gründen nicht möglich ist, die gewünschten planaren Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken zu kristallisieren.

4.1.4 (*E*)-3-(2-Nitro-vinyl)-indol (5)

Um zu untersuchen, ob nur die *anti*-Stellung des Akzeptors oder aber die Länge und Konformation der Seitenkette die Bildung von dimeren Strukturen im Kristall verhindern, wurden zwei weitere, ähnliche Strukturen herangezogen. Im 3-(2-Nitro-vinyl)-indol (5) bewirkt die Nitro-Gruppe, daß je ein Akzeptor, wenn auch ein schwächerer als die Carbonyl-Gruppe, *syn* und *anti* zum Donor steht.

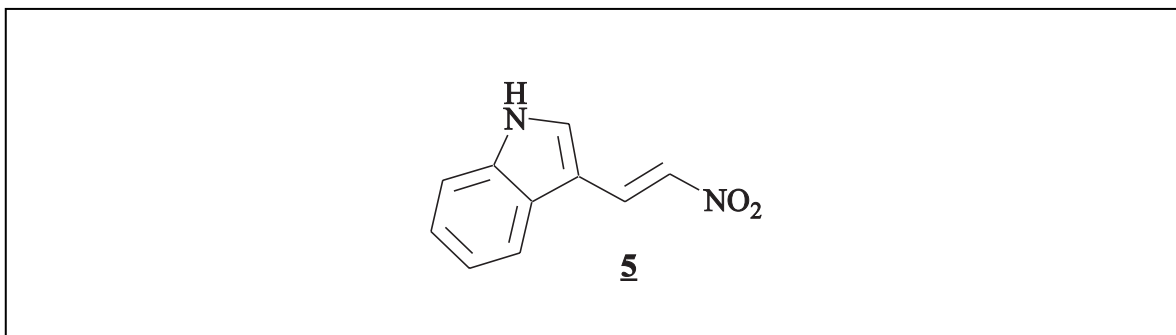


Abbildung 4.13: Strukturformel von 5

Des Weiteren bewirkt die Doppelbindung, daß die konformationelle Flexibilität der Seitenkette sehr eingeschränkt wird. Gleichzeitig besitzt **5** dadurch eine ähnliche, planare Konformation wie **3** und eignet sich somit zum Strukturvergleich.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von **5** ist in Abb. 4.14 dargestellt. Wie erwartet, sind Ringsystem und Seitenkette planar. Die Nitro-Gruppe ist jedoch um $7,4^\circ$ aus dieser Ebene herausgedreht. Die Bildung von dimeren Komplexen ist, ausgehend von dieser Konformation nicht möglich, da die Wasserstoffatome an C71 und C8 eine sterische Hinderung bewirken.

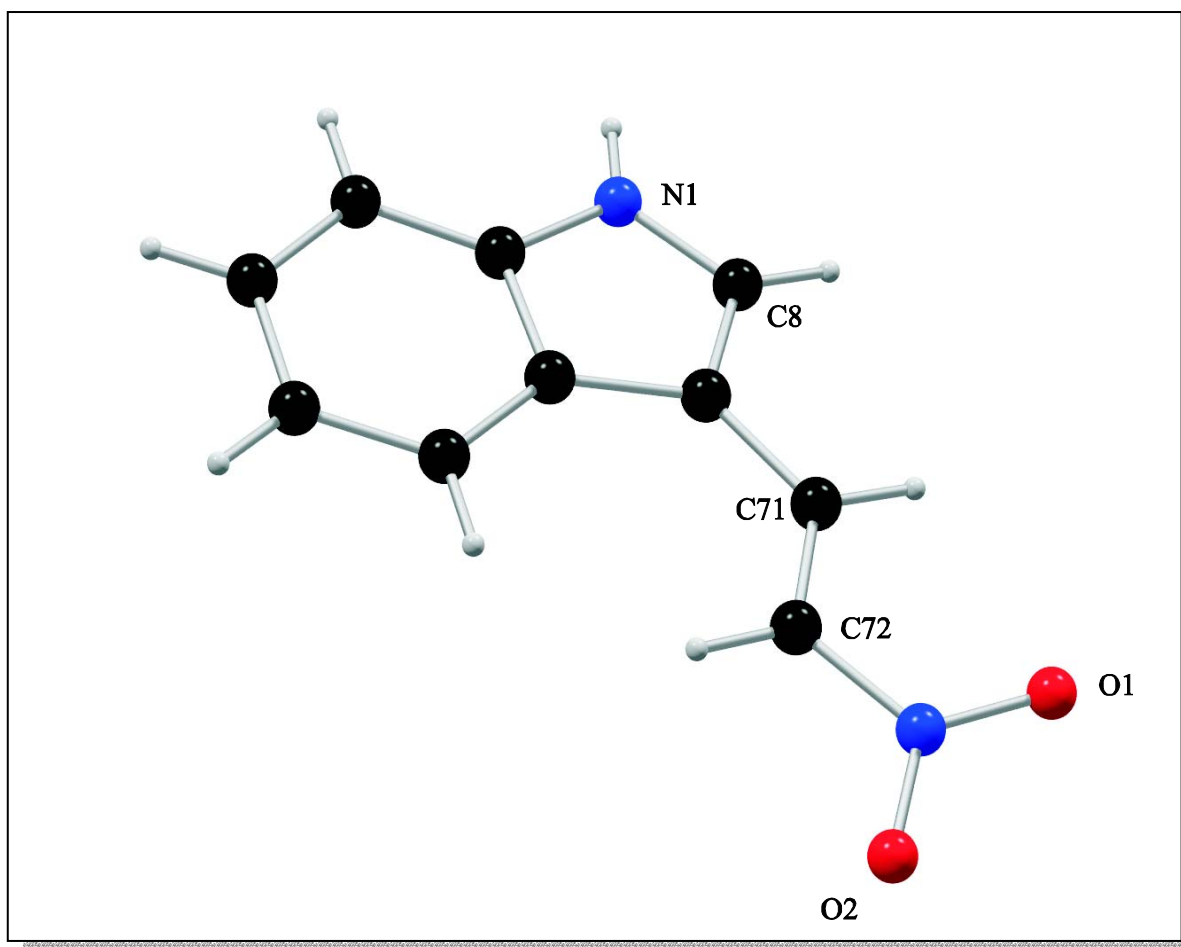


Abbildung 4.14: Kugel-Stab-Modell von **5**

In der Kristallpackung stehen die Moleküle fast rechtwinklig zueinander. Dies führt zur Ausbildung von Zickzack-Ketten im Kristall (Abb. 4.15). Von den zwei Akzeptor-Atomen der Nitro-Gruppe nimmt nur O1 an der Bildung einer Wasserstoffbrücke teil, deren Daten in Tabelle 4.2 dargestellt sind.

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,88(2)	2,22(2)	3,017(1)	151(2)

*Symmetrie-Operator: $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$

Tabelle 4.2: Parameter der Wasserstoffbrücke von 5 in [Å] und [°]

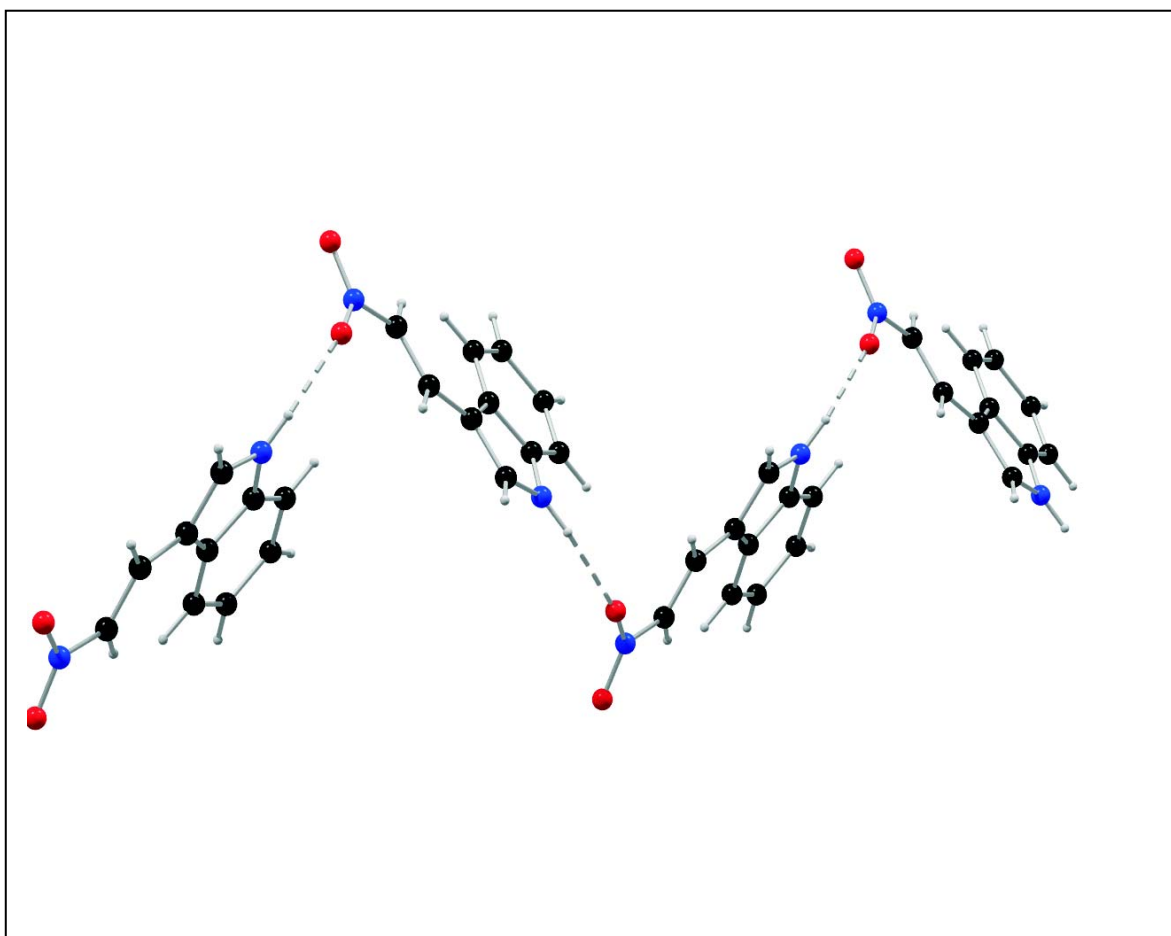


Abbildung 4.15: Ausschnitt aus dem Packungsbild von 5

Auch mit 5 wurde eine SUPRA-Rechnung durchgeführt. Die Konformation im Kristall diente dabei als Ausgangspunkt für die systematische Konformationsanalyse der Einzelmoleküle, bei der die Torsionswinkel der Seitenkette in 60°-Schritten variiert wurden. Dabei ergaben sich vier Paare enantiomorpher Strukturen, die in einem Energiebereich von 5,7 kJ mol⁻¹ lagen und als Startkonformationen für die SUPRA-

Rechnung dienen. Das Ergebnis der SUPRA-Rechnung war überraschend: In der energetisch günstigsten Anordnung befanden sich keine Wasserstoffbrücken, jedoch sind beide Moleküle völlig planar, was im wesentlichen der Konformation im Kristall entspricht. Die beiden Moleküle liegen, leicht versetzt, gestapelt übereinander, wobei zwischen den π -Systemen der Ringe π - π -Wechselwirkungen herrschen. Eine ähnliche Anordnung existiert auch im zweiten Minimum, welches energetisch um $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher liegt. In der dritten Konformation dieses supramolekularen Komplexes ($4,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem globalen Minimum) bilden die beiden Moleküle zwei C—H \cdots O-Wasserstoffbrücken und formen so ein Dimer. Der Winkel θ dieser Wasserstoffbrücke liegt bei $99,2^\circ$. Bei diesem Winkel kann man kaum von einer optimalen Geometrie der Wasserstoffbrücke sprechen. Die folgenden Minima enthalten wiederum keine Wasserstoffbrücken. Erst an Position 109 ($34,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem globalen Minimum) tritt eine mit der Kristallstruktur vergleichbare Konformation auf. Auch hier sind die beiden Moleküle über eine N—H \cdots O-Wasserstoffbrücke verknüpft, in der O1 als Akzeptor fungiert. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt in diesem Fall $2,81 \text{ \AA}$, der Winkel θ $149,2^\circ$.

4.1.5 (*E*)-3-(1*H*-Indol-3-yl)-1-phenylprop-2-en-1-on (**6**)

Die zweite zu untersuchende Struktur mit einer wenig flexiblen Seitenkette ist 3-(1*H*-Indol-3-yl)-1-phenylprop-2-en-1-on (**6**). Ein weiterer Vorteil dieser Verbindung ist, daß sie nur einen Akzeptor besitzt.

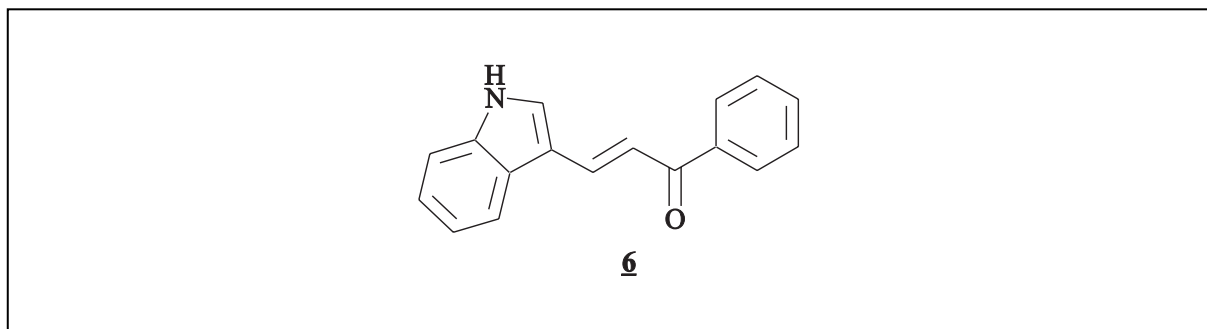


Abbildung 4.16: Strukturformel von **6**

Somit sind Wasserstoffbrücken über das Sauerstoffatom in der Kette, wie sie in den berechneten Komplexen der Verbindungen **1** und **3** vorliegen, nicht möglich.

Auf den ersten Blick scheint die in der Kristallstruktur vorkommende Konformation planar zu sein; betrachtet man die Struktur aber genauer, fällt auf, daß die beiden Ringsysteme um $7,8^\circ$ gegeneinander verdreht sind.

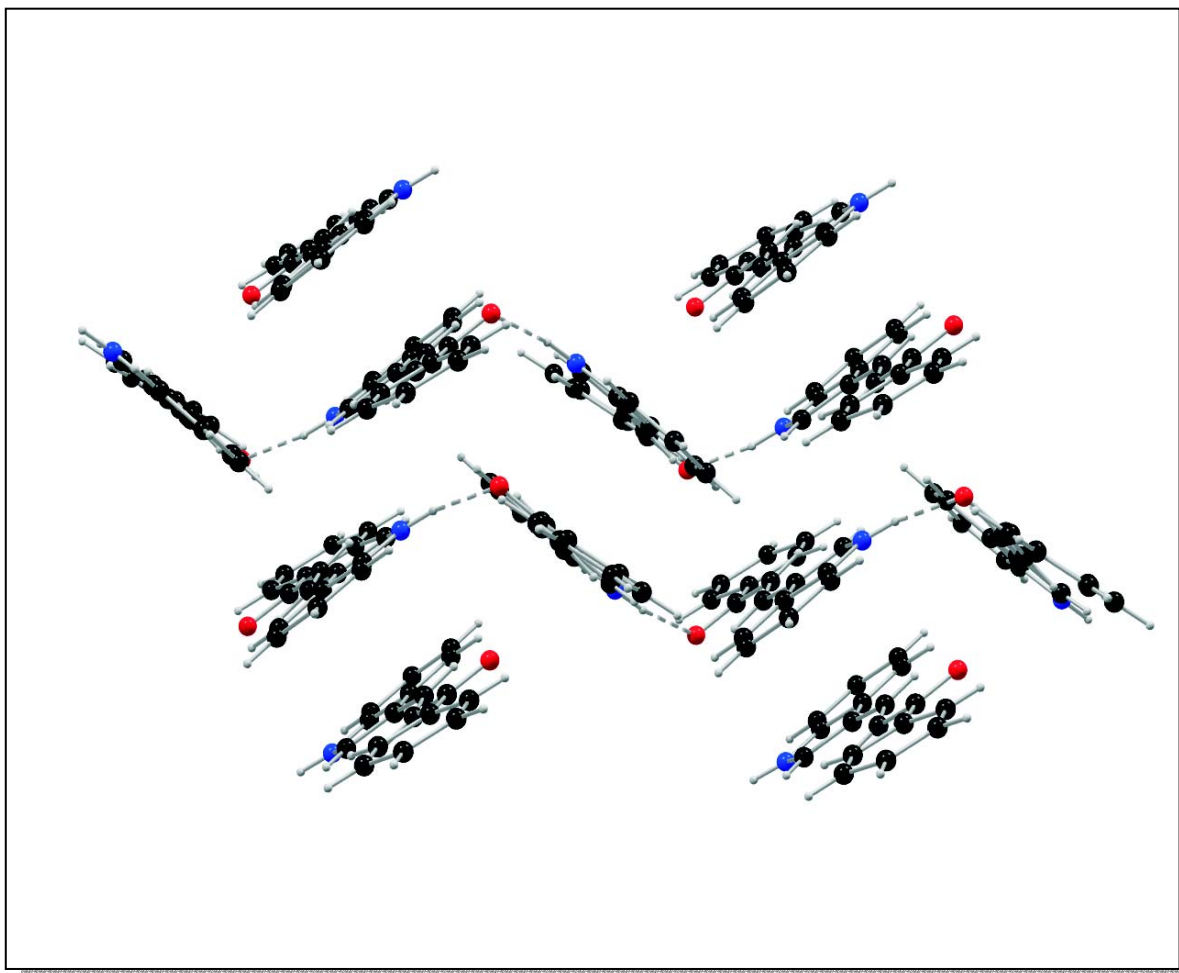


Abbildung 4.17: Ausschnitt aus dem Packungsbild von **6**

Donor und Akzeptor stehen *anti* zueinander, was die Bildung von Dimeren verhindert. Das Packungsmuster von **6** ist vergleichbar mit dem von **5**, denn auch hier ordnen sich die Moleküle zu einer durch Wasserstoffbrücken verknüpften Zickzack-Kette. Zusätzlich lagern sich diese Ketten so an, daß die Moleküle gestapelt übereinander liegen (Abb. 4.17), was einen Energiegewinn durch die van-der-Waals-Energie bewirkt. Die Parameter der gebildeten Wasserstoffbrücke sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,91(2)	1,89(2)	2,777(1)	164(1)

*Symmetrie-Operator: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$

Tabelle 4.3: Parameter der Wasserstoffbrücke von **6** in [Å] und [°]

Die SUPRA-Rechnung von **6** verlief analog zu den vorherigen Rechnungen. Die vier enantiomorphen Paare mit der günstigsten sterischen Energie aus der Konformationsanalyse dienten als Startgeometrien.

In den energetisch günstigsten Komplexen der SUPRA-Rechnung liegen keine Wasserstoffbrücken vor. Die beiden Moleküle sind hier so angeordnet, daß sie stapelförmig übereinander liegen. Die Konformationen der einzelnen Moleküle sind in allen diesen Fällen ähnlich: das Indolgerüst und die Seitenkette bilden eine Ebene, während der Phenylring um etwa 30° aus dieser Ebene herausgedreht ist. Diese Konformationen werden von MOMO deshalb als günstig eingestuft, da der durch die Stapelung erzielte van-der-Waals-Energiegewinn deutlich größer ist als ein Energiegewinn, der durch die Bildung von Wasserstoffbrücken erreicht würde. In der Kristallpackung sind durch die dreidimensionale Anordnung der Moleküle beide Phänomene zu beobachten.

Der erste berechnete Komplex, der Wasserstoffbrücken enthält, liegt 10 kJ mol⁻¹ über dem globalen Minimum. Die beiden Moleküle sind, ähnlich wie im Kristall, in einem Winkel von ca. 80° zueinander angeordnet, besitzen jedoch unterschiedliche Konformationen, die sich in Abweichungen von 1-2° in den Torsionswinkeln C8—C7—C71—C72 (-4,5° für Molekül 1) und C72—C73—C26—C21 (157,9° für Molekül 1) ausdrücken (Nummerierung: vgl. Abb. 7.6 im Anhang). Die gebildete Wasserstoffbrücke (D···A: 2,91 Å; Winkel DHA: 167°) unterscheidet sich nicht wesentlich von der im Kristall vorhandenen Geometrie.

4.1.6 4-(1H-Indol-3-yl)-buttersäure-methylester (**7**)

Eine weitere Verlängerung der Alkylkette führt zur Verbindungsklasse der 4-(1H-Indol-3-yl)-buttersäure-ester. Probleme traten hier beim Kristallisieren der einzelnen Verbindungen auf. Bei isothermer Verdampfungskristallisation aus wenigen Millilitern Lösungsmittel, entstanden in allen Fällen nur hochviskose Öle. Auch die Zugabe von einigen Impfkristallen einer sehr gut kristallisierenden Substanz, wie z. B. Phenol, lieferte keine Kristalle. Erst nachdem das Öl etwa ein Jahr bei Raumtemperatur gestanden hatte, bildeten sich langsam aus der Probe, die in Cyclohexan/Methanol 1:1 gelöst war, Einkristalle. Alle anderen Proben kristallisierten noch nicht. Somit war es nur möglich, eine Substanz dieser Verbindungsklasse zu untersuchen: 4-(1H-Indol-3-yl)-buttersäure-methylester **7**.

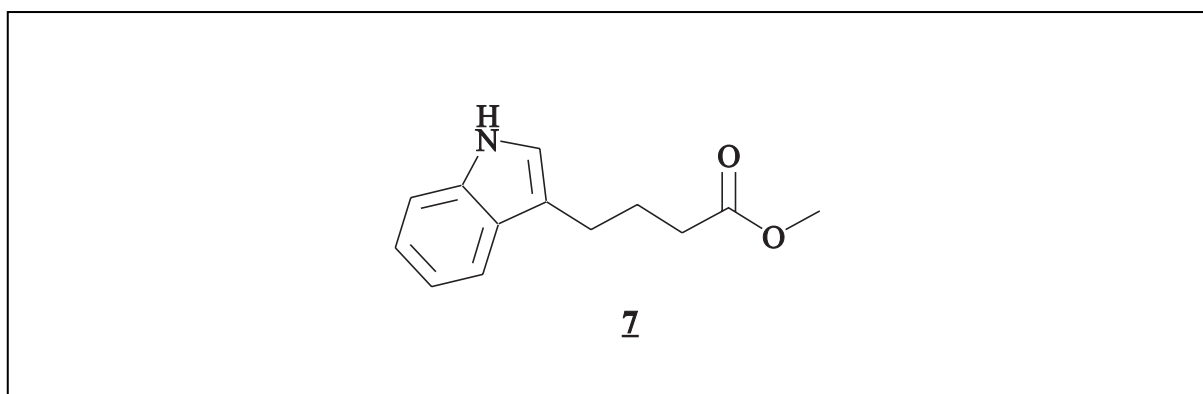


Abbildung 4.18: Strukturformel von **7**

Um nun Aussagen zur möglichen Kristallpackung zu machen, mußte zuerst das Einzelmolekül untersucht werden. Nun stellten sich wieder die zentralen Fragen, wie Donor und Akzeptor zueinander stehen und ob die Seitenkette mit drei CH₂-Einheiten lang genug ist, um mögliche sterische Hinderungen bei der Bildung von Dimeren auszuschließen.

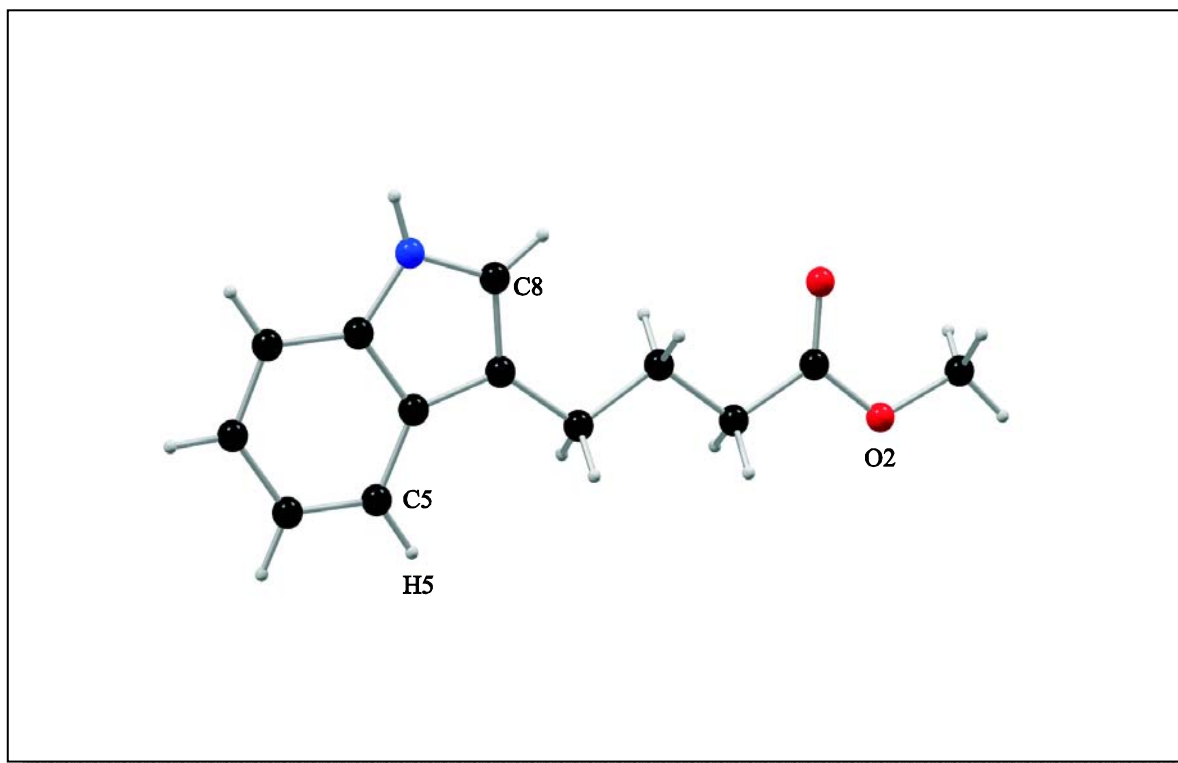


Abbildung 4.19: Kugel-Stab-Modell von **7**

Besitzt **7** eine ähnliche Konformation wie **3**, **5** und **6**, d. h. ist das Molekül weitgehend planar, sollten aufgrund der Seitenkettenverlängerung Donor und Akzeptor *syn* zueinander angeordnet sein, gleichzeitig sollte durch die zusätzliche CH₂-Gruppe keine sterische Hinderung durch die Wasserstoffatome des Indolrings und der Seitenkette entstehen. Es sollte somit möglich sein, daß sich im Kristall die gewünschten Dimere bilden.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.19 dargestellt. Wie angenommen ist das Molekül (abgesehen von den Wasserstoffatomen der CH₂-Gruppen) planar, gleichzeitig besitzen Donor und Akzeptor eine *syn*-Anordnung. Das Wasserstoffatom an C8 dürfte bei dieser Konformation des Moleküls keinen Einfluß auf die Bildung von Dimeren haben.

Wie erwartet bilden sich im Kristall Dimere, wobei die beiden Moleküle durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken verbunden sind (Abb. 4. 20). Die Geometrie dieser Wasserstoffbrücken ist Tab. 4.4 zu entnehmen. In der Kristallpackung bilden sich planare Schichten, in denen die dimeren Komplexe zusätzlich durch schwache, sehr lange

C—H···O-Wasserstoffbrücken zwischen C5 und O2 miteinander verbunden sind. Die nächsten Schichten (ober- und unterhalb) verlaufen dabei immer antiparallel.

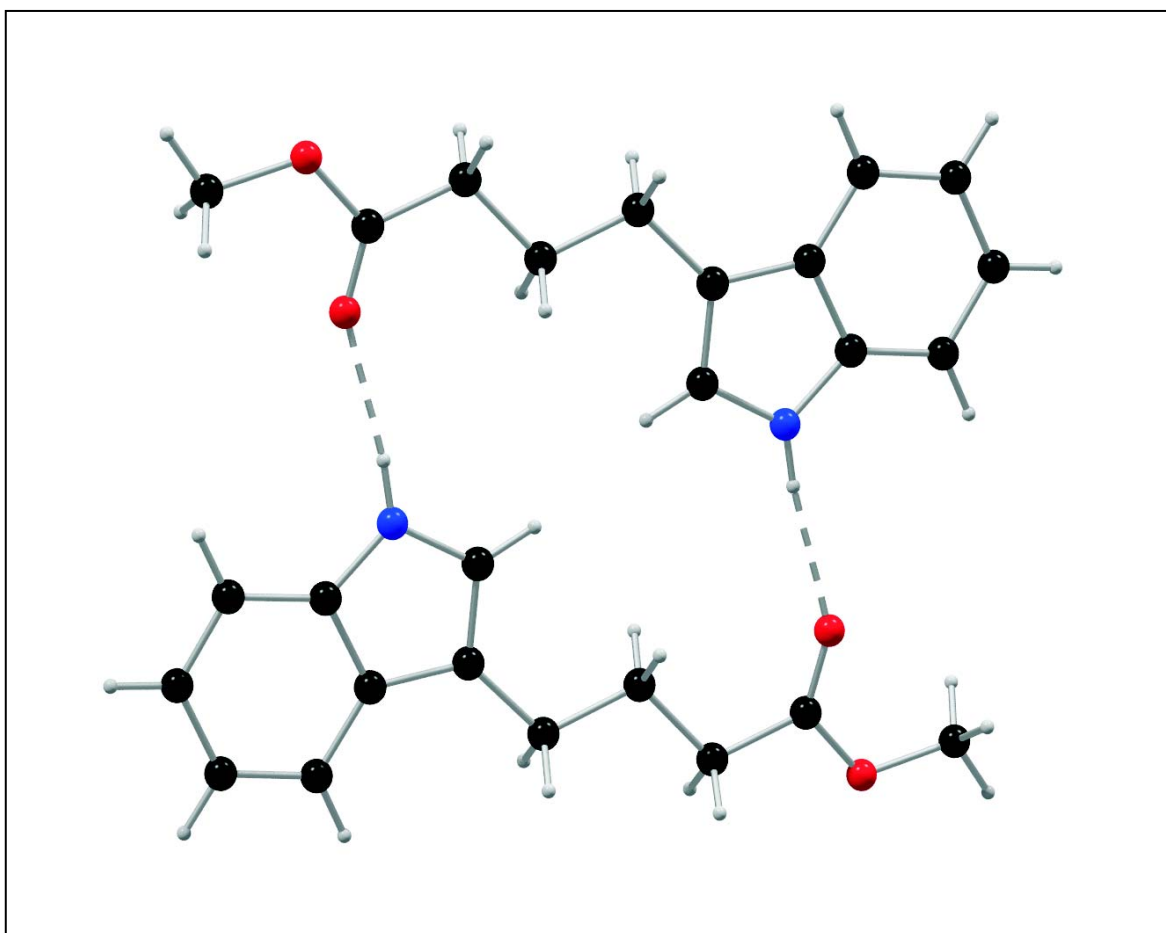


Abbildung 4.20: Kugel-Stab-Modell des Dimers von **7**

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,86(2)	2,04(2)	2,887(2)	172(1)
C5-H5···O2**	0,95	2,54(2)	3,400(2)	151(1)

*Symmetrie-Operator: $-x+1, -y+1, -z+2$
 **Symmetrie-Operator: $-x+2, -y+1, -z+1$

Tabelle 4.4: Parameter der Wasserstoffbrücken von **7** in [Å] und [°]

Gerade weil sich bereits in der Kristallpackung dimere Strukturen gebildet haben, ist es interessant, diesen supramolekularen Komplex noch einmal mit dem SUPRA-Algorithmus in MOMO zu berechnen und das Resultat mit der in der Kristallstruktur vorhandenen Konformation der Dimere zu vergleichen.

Wieder diene die Kristallstruktur als Ausgangspunkt für die systematische Konformationsanalyse, deren zehn energetisch günstigste Konformationen (fünf enantiomorphe Paare in einem Energiebereich von 5 kJ mol^{-1}) als Startdatensatz für die SUPRA-Rechnung fungierten.

Torsionswinkel	Kristall	MOMO
C6-C7-C71-C72	179,2(1)	-70,1
C7-C71-C72-C73	-178,4(1)	-71,6
C71-C72-C73-C74	-177,9(1)	65,1

Tabelle 4.5: Torsionswinkel der Alkylkette von **7** im Kristall und mit MOMO berechnet (beste Lösung) in [°]

Das Ergebnis dieser Rechnung mit MOMO lieferte als supramolekularen Komplex mit der niedrigsten sterischen Energie zwar ebenfalls eine dimere Anordnung der beiden Moleküle (Abb. 4.21), allerdings sind deren Konformationen im Vergleich zur Kristallstruktur völlig verschieden. Der Unterschied liegt in den Torsionswinkeln der Seitenkette. Während diese in der planaren Kristallstruktur Werte von $\pm 180^\circ$ annehmen, liegen sie in der energetisch günstigsten berechneten Konformation nahe $\pm 70^\circ$ (Tab. 4.5).

Somit besitzen die berechneten Dimere eine Art „Sandwich-Form“, in der die Carbonyl-Gruppe über dem Indolring liegt, was zu einer Verbesserung der van-der-Waals-Energie führt. Eine separate Rechnung mit MOMO zeigt, daß diese Konformation gegenüber der planaren Konformation im Kristall eine um etwa 15 kJ mol^{-1} günstigere van-der-Waals-Energie besitzt.

In der Kristallpackung wird dieser Energiegewinn durch parallele Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Schichten ebenfalls erreicht.

Die Konformation der energetisch nächsthöher liegenden Komplexe unterscheidet sich nicht wesentlich von der Anordnung im globalen Minimum. Es ist zu beobachten, daß schon bei dieser Kettenlänge sehr viele ähnliche Konformationen innerhalb eines kleinen (einige Zehntel kJ mol^{-1}) Energiebereiches liegen.

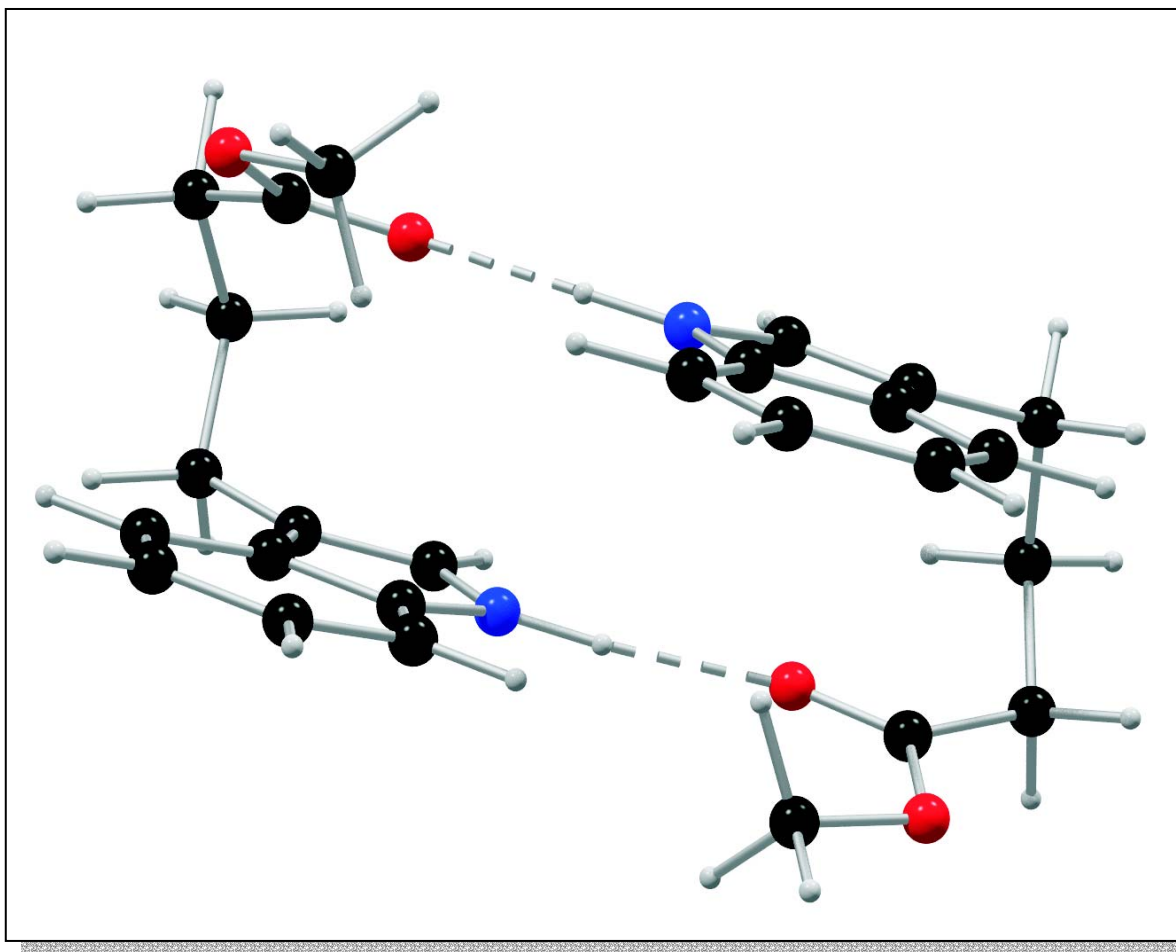


Abbildung 4.21: Mit MOMO Berechnetes Dimer (beste Lösung) von **1**

Die nächste Anordnung der beiden Moleküle mit unterschiedlichem Wasserstoffbrückenmuster liegt energetisch etwa 4 kJ mol^{-1} höher. In diesem Fall bildet sich nur eine Wasserstoffbrücke, wobei der Carboxyl-Sauerstoff als Akzeptor dient. Die Konformation der Einzelmoleküle ist dabei ähnlich der des globalen Minimums. Gleiches gilt auch für die energetisch noch höheren Minima, wobei hier jedoch keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Die Komplexgeometrie, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt, konnte unter den Ergebnissen der Rechnung nicht gefunden werden, da sie in MOMO kein Minimum darstellt.

4.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Wie in diesem Kapitel gezeigt, ist es prinzipiell möglich, durch gezielte Anordnungen von Donoren und Akzeptoren supramolekulare Komplexe mit definierter Geometrie und definiertem Wasserstoffbrückenmuster zu kristallisieren. Jedoch kann dieses Erkenntnis nicht generell auf alle Verbindungen angewendet werden, da der Kristallisationsprozeß bzw. das Kristallwachstum immer noch ein sehr komplexer Vorgang darstellt, der mitunter schlecht kontrolliert werden kann. Dennoch ist es möglich, durch gezielte Synthese Verbindungen herzustellen, die dann im Kristall Wasserstoffbrücken mit definiertem Muster bilden. Dazu dürfen nicht nur die Einzelmoleküle betrachtet werden, sondern es sollten bereits vorher Überlegungen dahingehend angestellt werden, ob eine bestimmte Konformation im Kristallgitter auftreten kann oder ob sie als eher unwahrscheinlich anzusehen ist. Dies kann leicht an den Ergebnissen der Berechnungen mit MOMO erläutert werden. Alle mit MOMO berechneten Komplexe stellen -als im Vakuum berechnete, aus zwei Molekülen bestehende Komplexe- sinnvolle Komplex-Geometrien dar. In den Fällen, in denen die Einzelmoleküle viele Torsionsfreiheitsgrade besitzen, wie z. B. **7**, berechnet MOMO einen Komplex mit günstigerer van-der-Waals-Energie (gegeben durch die „Sandwich-Form“), der zusätzlich noch durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Ein Kristallgitter besteht nicht nur aus einem einzigen dieser Komplexe, sondern es liegt vielmehr eine dreidimensionale Anordnung vieler dieser Komplexe vor, was in der Regel zu einer Molekülkonformation führt, die von jener der Kraftfeldrechnung völlig verschieden ist. Natürlich handelt es sich auch im Kristall um eine energetisch günstige Anordnung, denn auch hier werden die Einzelkomponenten durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten; zusätzlich sorgt die Schichtanordnung für eine Verringerung der van-der-Waals-Energie. Ein weiterer Grund, warum die mit MOMO berechneten Konformationen unter den Kristallstrukturen nicht zu finden sind, liegt an der Raumerfüllung im Kristall, die möglichst groß sein soll. Dies bedeutet, daß in der Kristallpackung keine „Lücken“ auftreten sollen, was wiederum nicht für alle Komplexe erfüllt ist.

Abschließend gilt, daß es möglich ist, gezielt Komplexe relativ flexibler Einzelmoleküle mit definiertem Wasserstoffbrückenmuster durch Selbstorganisation zu kristallisieren. Dieser Abschnitt hat deutlich gemacht, daß es nicht einfach ist, die Komplexgeometrie mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen am isolierten Dimer vorherzusagen, was in der Regel auf die Unterschiede in den intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

4.2 Acetylhydrazone

Eine weitere Verbindungsklasse, die untersucht wurde und ebenfalls potentiell selbstkomplementäre Moleküle enthält, ist die der Acetylhydrazone (Abb. 4.22). Im Gegensatz zu den Indolverbindungen in Abschnitt 4.1 wird in den folgenden Beispielen der Abstand zwischen Donor und Akzeptor konstant gehalten, einzig und allein die Reste R1 und R2 werden variiert. Somit ist es möglich, die Geometrie der Wasserstoffbrücken bzw. des supramolekularen Komplexes bei unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Substituenten zu untersuchen.

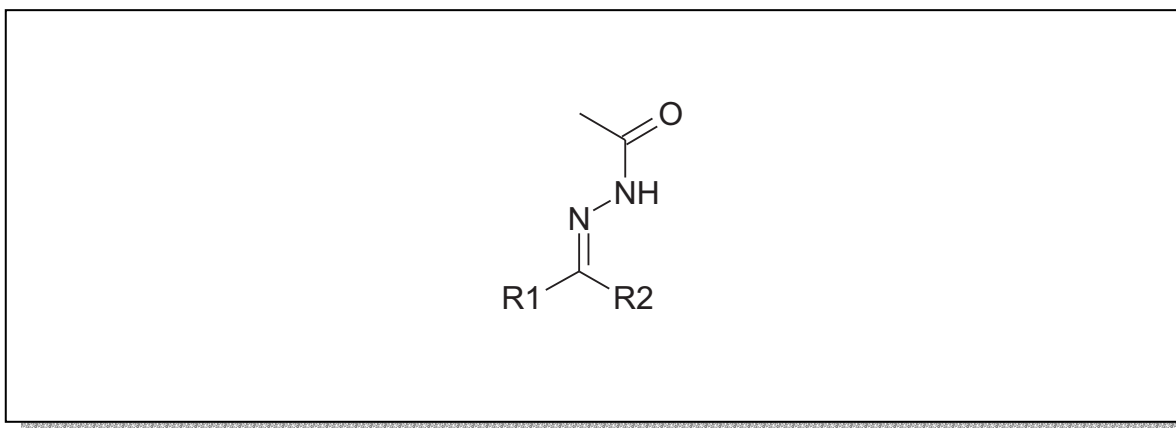


Abbildung 4.22: Allgemeine Strukturformel eines Acetylhydrazons

Auch hier gilt es zu untersuchen, welche Reste zu dimeren Strukturen im Kristall führen und wie die Wasserstoffbrückenmuster der Kristallstrukturen mit den mit MOMO berechneten Komplexen übereinstimmen.

Bevor mit der Auswahl der zu synthetisierenden Verbindungen begonnen wurde, lieferte eine Suche in der CSD (Abb. 4.23) die möglichen Konformationen der Acetylhydrazin-Einheit bzw. die Stellung von Donor und Akzeptor zueinander.

Wie deutlich zu erkennen ist, gibt es nur zwei bevorzugte Bereiche für den Torsionswinkel C1—C2—N1—N2, nämlich $\pm 180^\circ$ und 0° . Für den Fall, daß dieser Torsionswinkel bei $\pm 180^\circ$ liegt, ergibt sich im Molekül eine *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor, bei einem Torsionswinkel von 0° liegt eine *syn*-Geometrie vor (Abb. 4.24).

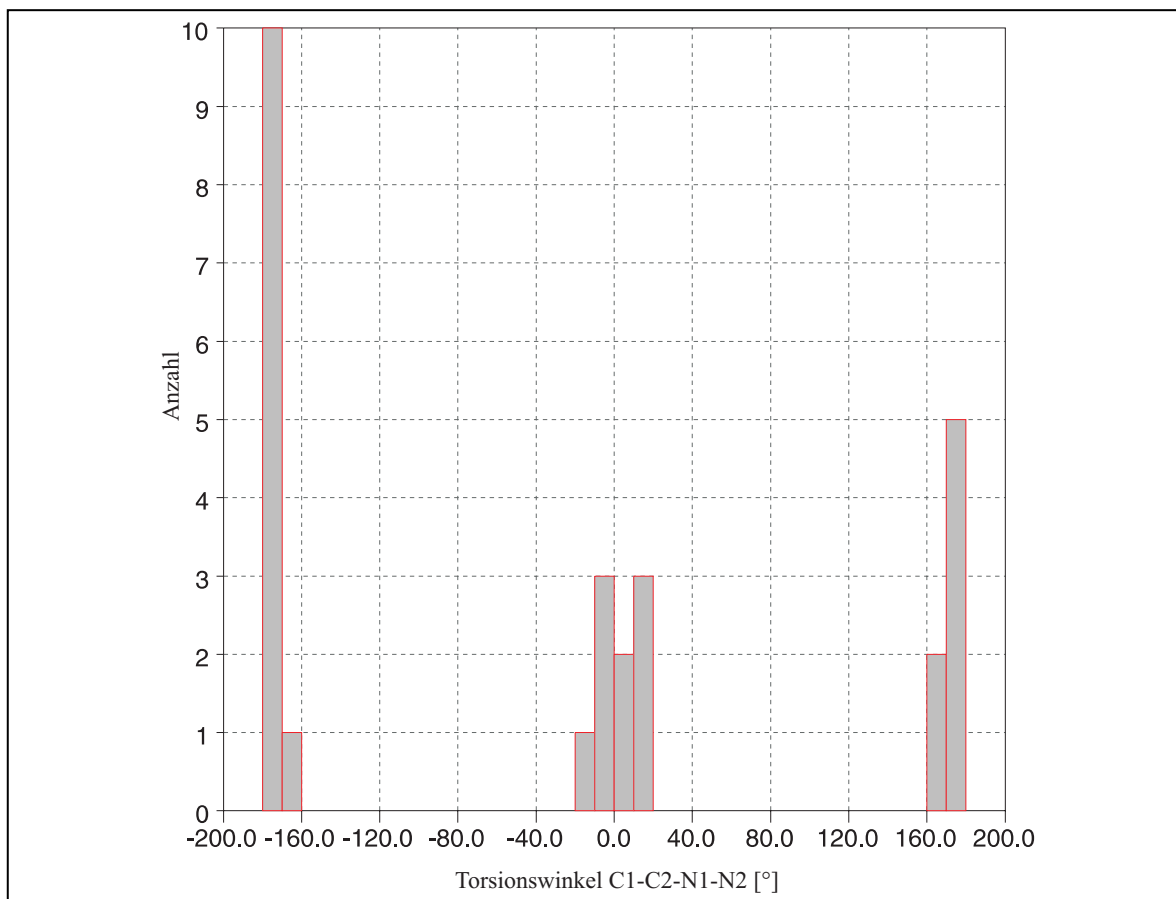


Abbildung 4.23: Verteilung des Torsionswinkels C1—C2—N1—N2 in Acetylhydrazin-Verbindungen

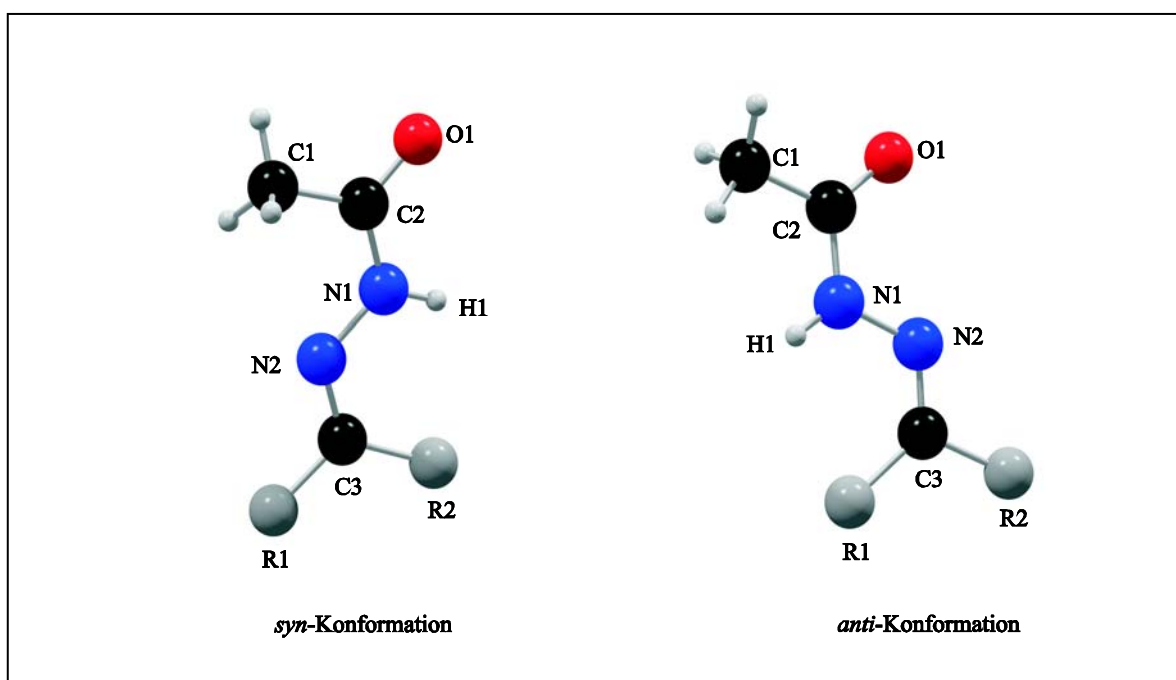
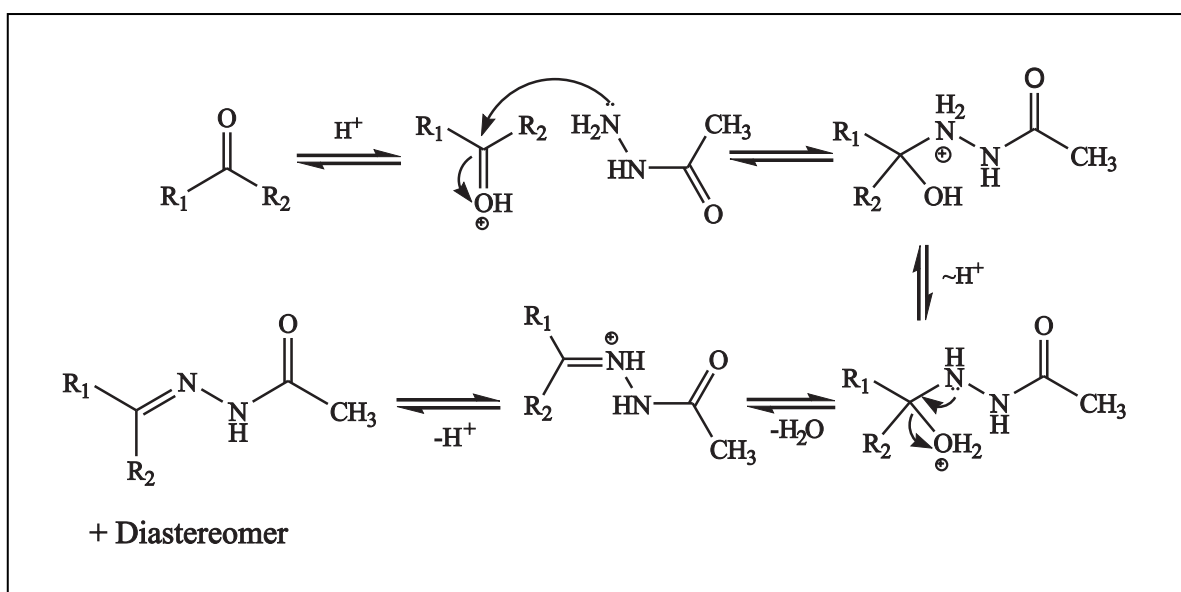


Abbildung 4.24: Syn- und anti-Konformation der Acetylhydrazone

Somit gilt es als wahrscheinlich, daß Acetylhydrazone auch in einer dieser beiden Konformationen vorliegen. Gleichzeitig stellt sich die Frage, ob eine *syn*-Anordnung zwangsläufig zu Dimeren führt oder ob noch andere Wasserstoffbrückenmuster in den Kristallpackungen der Acetylhydrazone vorhanden sind.

Die Synthese der Acetylhydrazone verlief nach dem in Schema 4.1 dargestellten Mechanismus. Hierbei erfolgte die Umsetzung eines Ketons, welches die Reste R1 und R2 trägt, mit Acetylhydrazin unter Säurekatalyse.



Schema 4.1: Reaktionsschema zur Darstellung von Acetylhydrazonen

Es handelt sich hierbei um eine Addition von Stickstoffnucleophilen an Carbonylverbindungen gefolgt von einer E1-Eliminierung. Im ersten Reaktionsschritt wird das Keton protoniert. Einige Ketone sind so reaktiv, daß eine Zugabe von Säure bei der Reaktion nicht notwendig ist. Im nächsten Schritt erfolgt ein nukleophiler Angriff des Stickstoffs an die C=O-Doppelbindung; die anschließende E1-Eliminierung von Wasser führt zu einer C=N-Doppelbindung.

Bevor jedoch mit der eigentlichen Synthese begonnen wurde, mußte eine Auswahl der eingesetzten Ketone getroffen werden. Die Reste R1 und R2 des Ketons sollten unterschiedliche „Größe“ besitzen und damit auch unterschiedliche Raumerfüllungen

aufweisen. Jedoch sollte die konformationelle Flexibilität der Reste nicht zu groß sein, um die Anzahl der Konformationen der gebildeten Komplexe nicht zu groß werden zu lassen.

Um herauszufinden, ob Reste unterschiedlicher Größe zu verschiedenen Konformationen des Einzelmoleküls führen, wurden als Ketone zunächst Benzophenon und Aceton eingesetzt.

4.2.1 1-Acetyl-2-(2-propyliden)-hydrazon (**8**)

Die Reaktion aus Acetylhydrazin und Aceton lieferte **8** in sehr feinen Kristallen. Erst durch eine langsame Verdampfungskristallisation aus Diethylether konnten brauchbare Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

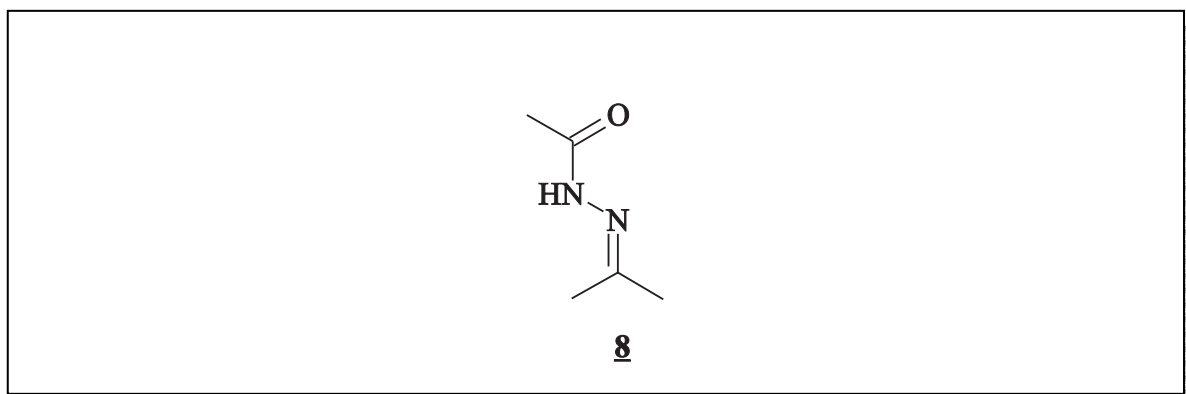


Abbildung 4.25: Strukturformel von **8**

Verbindung **8** stellt somit eine Einzelkomponente mit zwei sterisch wenig anspruchsvollen Resten ($R_1=R_2=Me$) dar. Betrachtet man ausschließlich die Strukturformel, so könnten beide der in Abb. 4.24 gezeigten Konformationen möglich sein.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.26 dargestellt und zeigt wie erwartet ein nahezu planares Molekül (RMSD für alle Nichtwasserstoffatome: 0,06 Å). Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, daß bei diesem Hydrazon eine *anti*-Stellung von Donor und Akzeptor vorliegt.

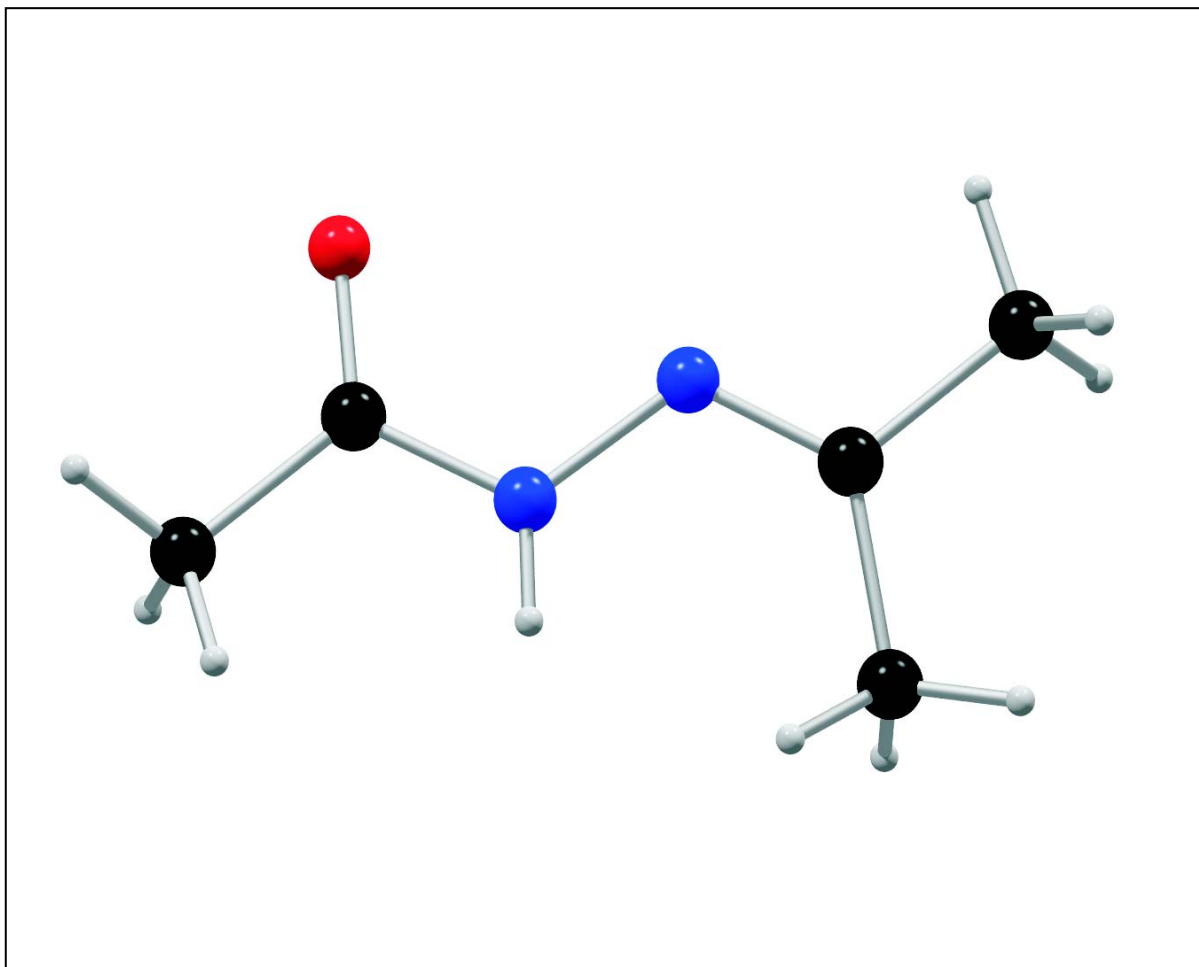


Abbildung 4.26: Kugel-Stab-Modell von **8**

Die Konformation des Einzelmoleküls führt dazu, daß **8** in schichtartiger Anordnung der Moleküle kristallisiert, wobei innerhalb einer Schicht die Einzelmoleküle fast senkrecht aufeinander stehen ($81,8^\circ$) und durch intermolekulare Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (Abb. 4.27). Die gebildete Wasserstoffbrücke ist in diesem Fall gegabelt, denn H1 fungiert als zweifacher Donor. Deutlich ist in Tab. 4.6 die Hauptkomponente (N—H \cdots O) der Wasserstoffbrücke zu erkennen. Die Nebenkomponeute (N—H \cdots N) weist eine deutlich längere Wasserstoffbrücke auf.

Es stellt sich die Frage, ob auch die *cis*-Konformation von **8** im Kristall vorliegen kann bzw. ob dieses Polymorph auskristallisiert. Dazu wurde zunächst die Rotationsbarriere der C2—N1-Bindung mit MOMO berechnet. Diese lag bei ca. 75 kJ mol^{-1} für alle Verbindungen mit Alkylresten und bei ca. 80 kJ mol^{-1} für jene Moleküle, die Reste mit aromatischen Gruppen tragen. In der Literatur werden diese Rotationsbarrieren durch verschiedene Untersuchungen (z. B. NMR) bestätigt.^[43, 44, 45] Anhand dieser Werte fällt es

schwer eine Aussage darüber zu treffen, ob beide Konformationen kristallisieren, denn als Faustregel gilt: Zwei verschiedene Konformationen lassen sich getrennt isolieren, wenn die Rotationsbarriere etwa $90\text{-}100\text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt^[46].

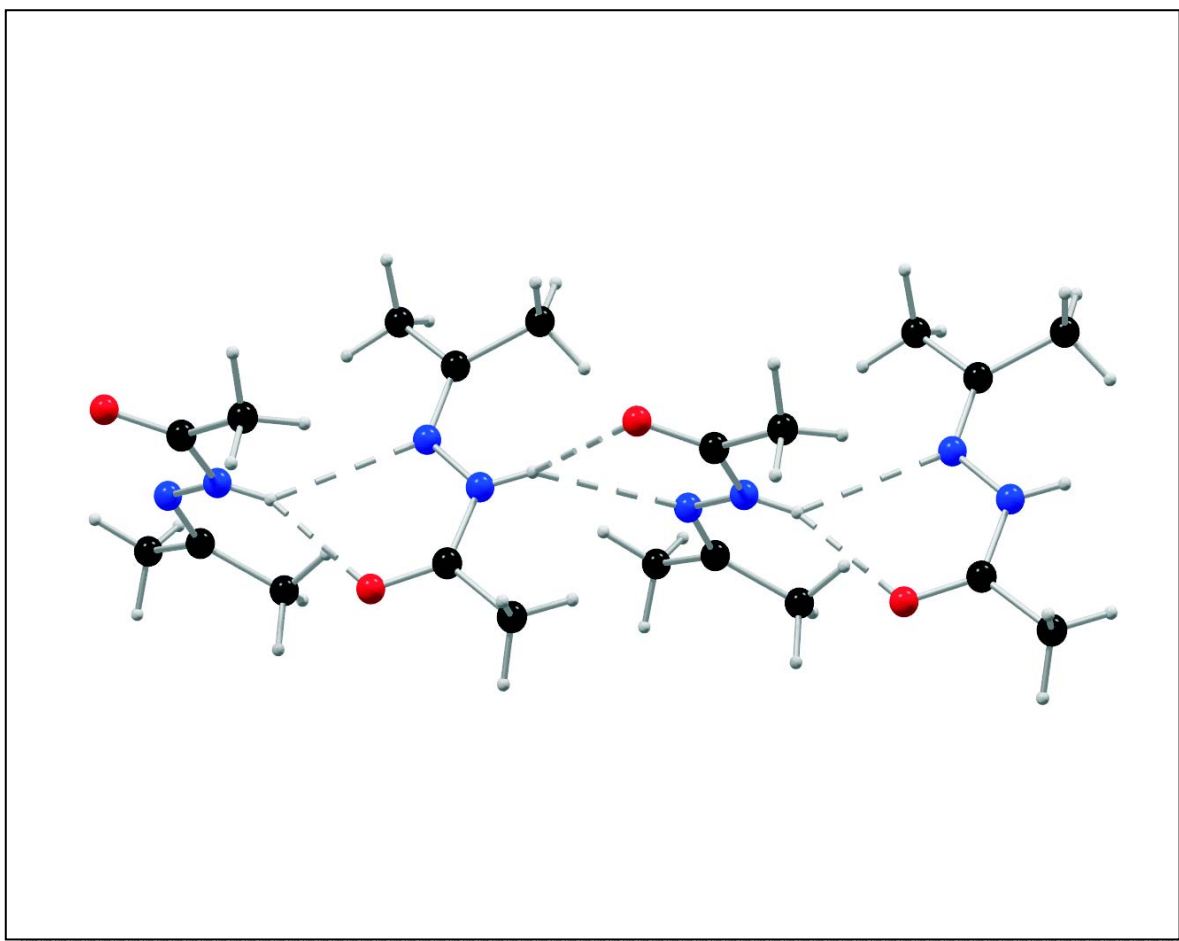


Abbildung 4.27: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **8**

Domiano *et al.*^[47] gelang es, beide Konformationen eines Acetylhydrazons ((*E*)-1-Acetyl-2-formylthiophen-hydrazon) zu kristallisieren. Die Reaktion wurde nach dem in Schema 4.1 dargestellten Reaktionsablauf durchgeführt, wobei das *trans*-Isomer entstand. Eine Umsetzung mit Cadmiumacetat, bei der ein Metallkomplex entstehen sollte,

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,85(3)	2,22(3)	2,977(2)	148(2)
N1-H1···N2*	0,85(3)	2,61(3)	3,317(2)	142(2)

*Symmetrie-Operator: x, -y+1/2, z+1/2

Tabelle 4.6: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken von **8** in [Å] und [°]

lieferte überraschenderweise das *syn*-Konformer des Acetylhydrazons. Domiano *et al.* folgerten daraus, daß in Lösung aufgrund der niedrigen Rotationsbarriere der Amid-Bindung sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Konformation dieses Acetylhydrazons vorliegen, jedoch kristallisiert ohne Katalysator nur das *anti*-Konformer. Um zu testen, ob **8** sich unter Einfluß von Cadmiumacetat umlagert, wurden zwei Äquivalente Hydrazon und ein Äquivalent Cadmiumacetat in Ethanol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Auswertung der NMR- und IR-Daten hat sich bei der Reaktion ein Metallkomplex gebildet, jedoch liegen bisher keine Einkristalle zur Strukturbestimmung vor, sodaß die Konformation des Komplexes nicht bestimmt werden konnte.

Um sicherzugehen, daß nur das *anti*-Konformer auskristallisierte, erfolgte die Aufnahme eines Röntgenpulverdiagramms, welches mit dem simulierten Diffraktogramm von **8** verglichen wurde (Abb. 4.28). Beide Diagramme stimmen nahezu überein. Da es sich bei der gemessenen Probe um Nadeln handelt, sind Textureinflüsse vorhanden und die Peak-Intensitäten werden dadurch beeinflusst. Die beiden Peaks bei 10° und 21° in 2θ rühren von der Meßfolie her; die im simulierten (rot) Diffraktogramm nicht vorhandenen Peaks bei 11,5° und 16,5° stammen von nicht umgesetztem Acetylhydrazin, welches ebenfalls im NMR-Spektrum gefunden wurde.

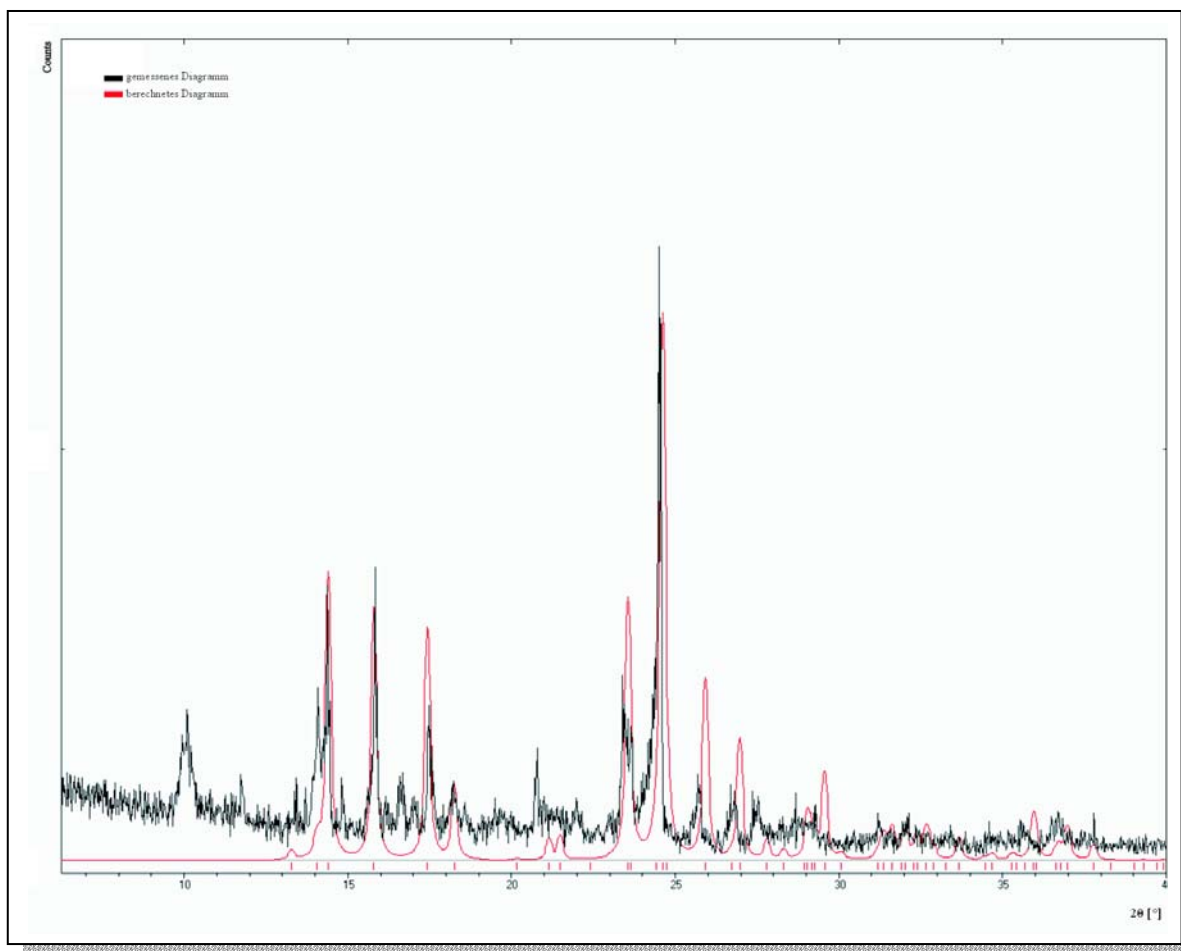


Abbildung 4.28: Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von **8**

Nachdem die Struktur von **8** bekannt war, wurde mit MOMO die Struktur der möglichen supramolekularen Komplexe berechnet. Hierbei diente die Kristallstruktur als Ausgangspunkt für die Konformationsanalyse, die als Ergebnis nur die beiden bereits diskutierten Konformationen (*syn* bzw. *anti*) lieferte. Als energetisch günstigste Konformation berechnete MOMO jedoch das *syn*-Konformer, während die *anti*-Konformation um $17,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ schlechter bewertet wurde.

Diese beiden Konformationen dienen als Ausgangsmoleküle für die SUPRA-Rechnung, deren beste Lösung in Abb. 4.29 dargestellt ist.

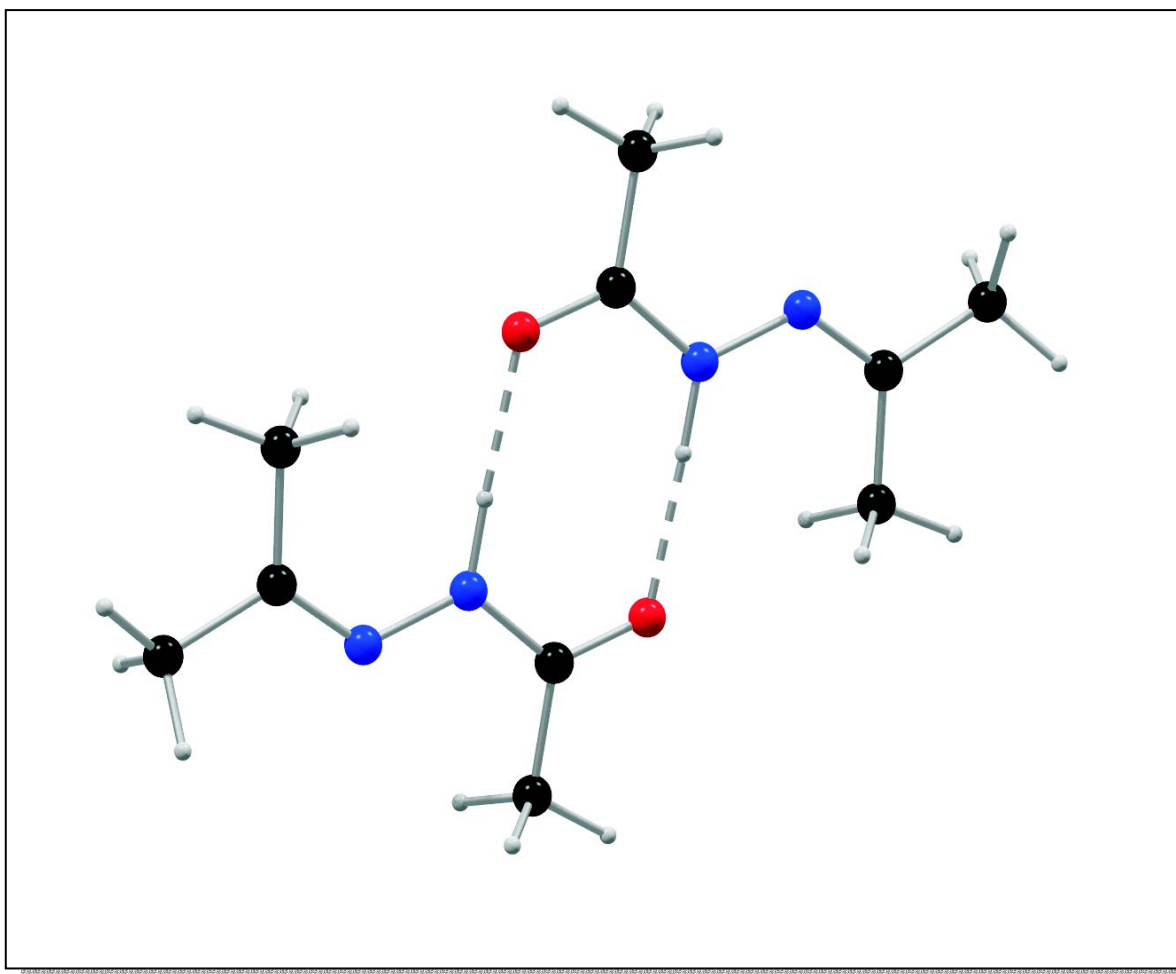


Abbildung 4.29: Kugel-Stab-Modell der besten mit MOMO berechneten Lösung des Komplexes von **8**

Es ist nicht verwunderlich, daß MOMO, ausgehend von nur zwei Molekülen, diese dimere Struktur berechnet, denn nur so existiert eine optimale Anordnung der Wasserstoffbrücken. Aufgrund der Planarität der beiden Moleküle und der Anordnung innerhalb einer Ebene besitzt die Wasserstoffbrücke einen Winkel θ von fast 180° . Eine ähnliche Anordnung, wie sie im Kristall vorliegt, wurde von MOMO an Position 50, mit einer Energiedifferenz von 60 kJ mol^{-1} relativ zum globalen Minimum, berechnet.

Um nun eine Aussage treffen zu können, warum **8** im Kristall in der *anti*-Konformation vorliegt, wurden die Packungsenergien der realen und einer simulierten Kristallstruktur verglichen. Dazu diente die energetisch günstigste Konformation aus der SUPRA-Rechnung mit MOMO als Vergleichsstruktur. Mit dem Programm FlexCryst wurde zunächst eine Kristallstrukturvorhersage für diese Konformation vorgenommen. Neben den Gitterparametern und der Raumgruppe liefert die Vorhersage auch die

Packungsenergie (bzw. die Sublimationsenergie, die alle intermolekularen Kräfte enthält) für diese mögliche Kristallstruktur. Mit FlexCryst ist es nun ebenfalls möglich, die Packungsenergie der realen Kristallstruktur zu berechnen. Somit besteht eine Möglichkeit, die beiden Kristallpackungen miteinander zu vergleichen. In Tab. 4.7 sind die drei packungsenergetisch günstigsten Vorhersagen aufgelistet:

Pos.	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	PE [kJ mol ⁻¹]
1	$P\bar{1}$	3,987	7,646	11,010	101,82	97,33	95,03	-91,77
2	$P\bar{1}$	3,879	7,764	11,444	107,30	95,95	93,30	-91,69
3	$P\bar{1}$	4,117	6,552	7,947	96,44	101,77	92,43	-91,39

Table 4.7: Parameter der packungsenergetisch günstigsten Vorhersagen von **8**

FlexCryst berechnete für die reale, minimierte Kristallstruktur von **8** eine Packungsenergie von -86,20 kJ mol⁻¹. Die Packungsenergien von beiden Konformationen können somit als grob vergleichbar im Rahmen der Genauigkeit bei Strukturvorhersagen angesehen werden. In einer separaten Rechnung wurde mit dem *ab-initio*-Programm Gaussian 03^[48] unter Verwendung des Basissatzes G6-31** die Hartree-Fock-Energie der *syn*- und *anti*-Konformation von **8** berechnet. Hier stellte sich heraus, daß Gaussian, wie bei der Berechnung mit MOMO, die *syn*-Konformation als energetisch günstiger ansieht. Der Energieunterschied zwischen beiden Konformationen betrug 21,6 kJ mol⁻¹. Bei der Betrachtung der Resultate fällt auf, daß diejenige Konformation, die energetisch ungünstiger ist, im Kristall beobachtet wird. Innerhalb dieses Kapitels gilt es jetzt zu untersuchen, ob alle Verbindungen mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten diese Konformation der Einzelmoleküle besitzen.

4.2.2 1-Acetyl-2-(1-phenyl-benzyliden)-hydrazon (**9**)

Nach der Untersuchung von **8** erfolgte aus Acetylhydrazin und Benzophenon die Synthese von **9**, das mit R1=R2=Phenyl zwei sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzt.

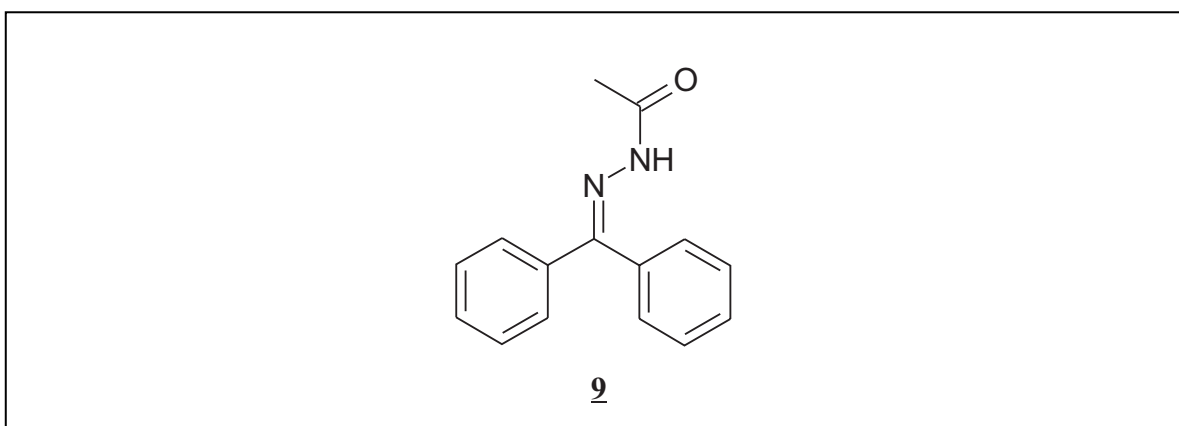


Abbildung 4.30: Strukturformel von **9**

Hier stellt sich die Frage, ob die beiden Substituenten, verglichen mit **8**, die Ausbildung einer anderen Konformation bewirken. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.31 wiedergegeben und tatsächlich besitzen Donor und Akzeptor eine andere Anordnung. Das Acetylhydrazon-Fragment ist weiterhin planar, jedoch bewirkt die Rotation von 180° um die Amid-Bindung eine *syn*-Konformation. Welches Wasserstoffbrückenmuster im Kristall vorliegt, ist abhängig von der Stellung der Phenyl-Reste. Während R2 noch fast in der Ebene des Hydrazon-Fragments (Abweichung: $2,9^\circ$) liegt, ist R1 mit $72,6^\circ$ deutlich aus dieser Ebene herausgedreht.

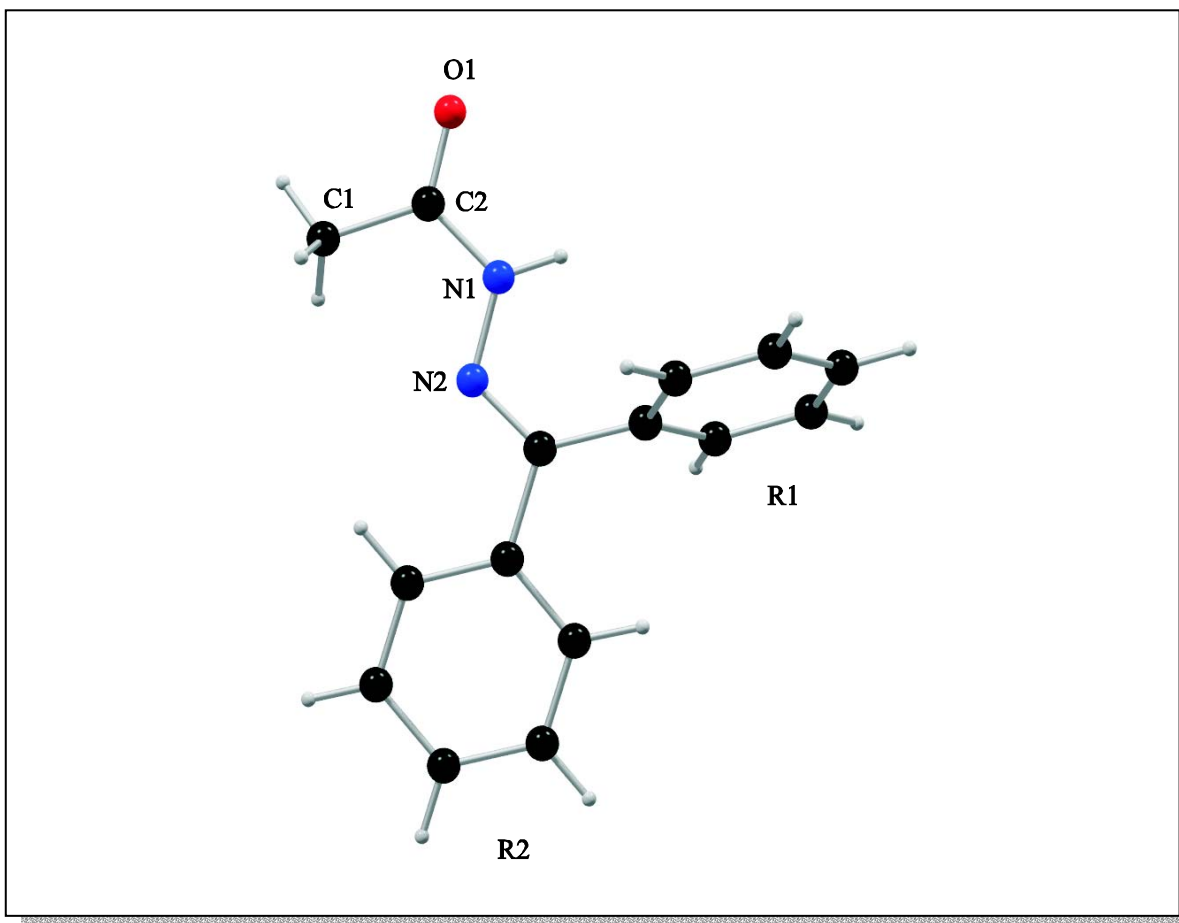


Abbildung 4.31: Kugel-Stab-Modell von **2**

Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Wie erwartet bilden die Einzelmoleküle Dimere, die durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Im Kristall ist eine schichtartige Anordnung der Moleküle zu beobachten, wobei der Phenyl-Rest R1 in Richtung der Zwischenräume gedreht ist (Abb. 4.33).

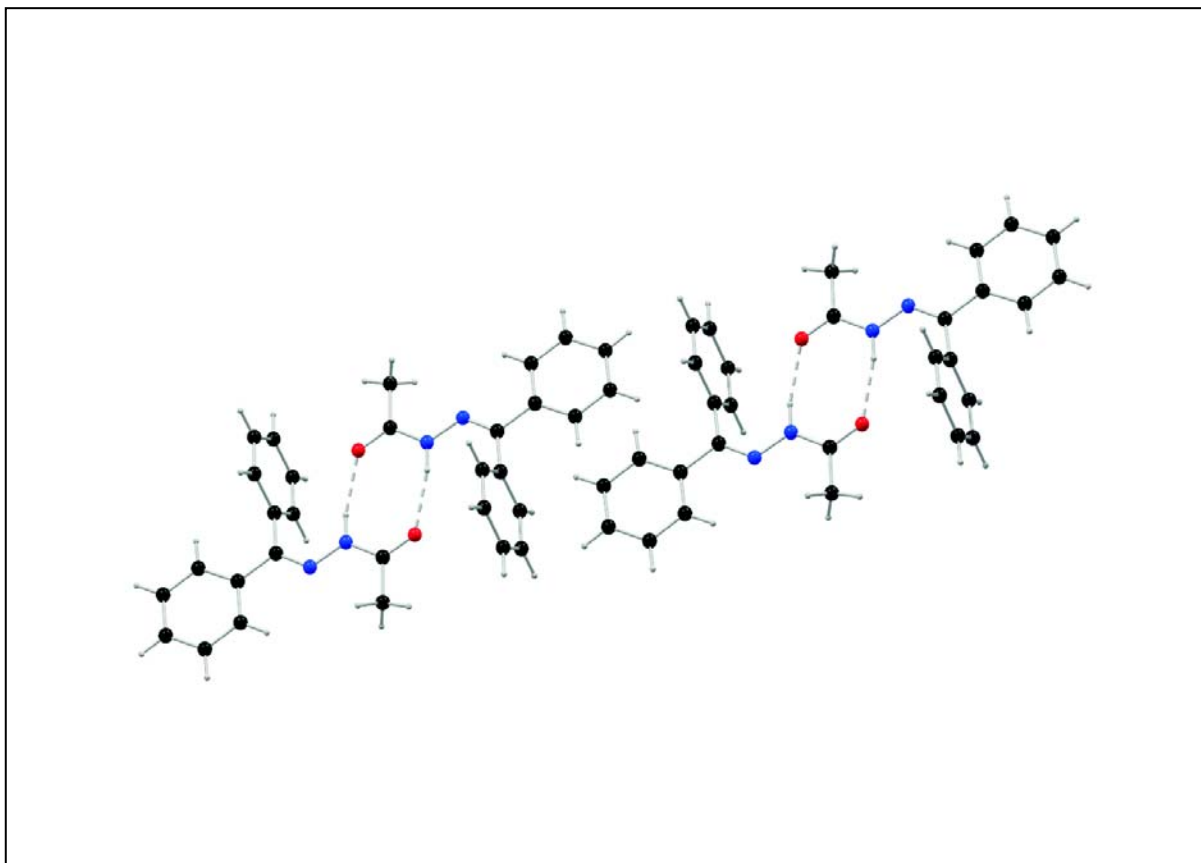


Abbildung 4.32: Anordnung der Wasserstoffbrücken in **2**

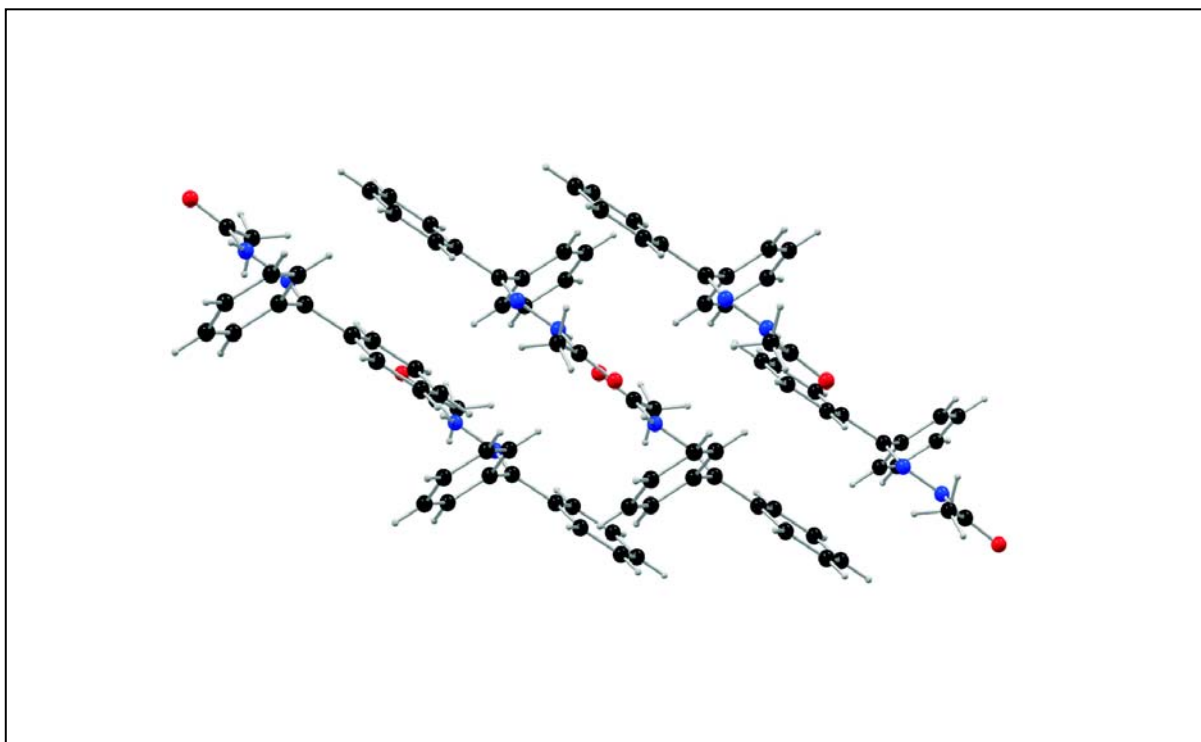


Abbildung 4.33: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **2**

Die Geometrie der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **8** und **9** unterscheidet sich unwesentlich, einzig der Donor-Akzeptor-Abstand ist in **9** etwas geringer (vgl. Tab. 4.6 und 4.8.) Es fällt jedoch auf, daß der Winkel θ in beiden Verbindungen etwas vom Optimalwert von 180° abweicht, was dadurch erklärt werden kann, daß durch die Reste R1 und R2 eine nahezu planare Anordnung der Einzelmoleküle im Kristallgitter aus Packungsgründen nicht möglich ist. Dies ist wahrscheinlich auf die Abstoßung zwischen R1 und O1 zurückzuführen (Abb. 4.32).

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	$\angle(\text{DHA})$
N1-H1···O1*	0,89(2)	2,01(2)	2,876(1)	163(1)

*Symmetrie-Operator: $x+3, -y+1, -z+1$

Tabelle 4.8: Geometrie der Wasserstoffbrücke von **9** in \AA und $^\circ$

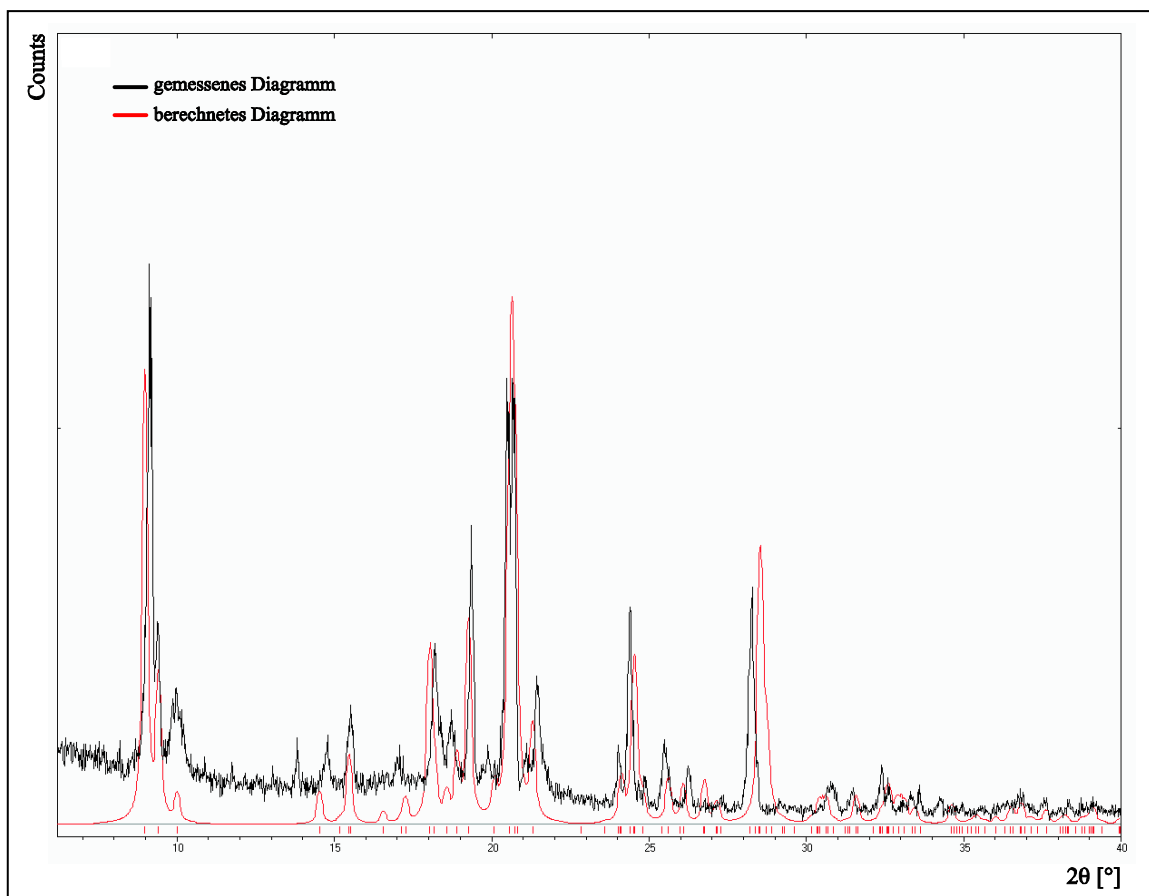


Abbildung 4.34: Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von **9**

Zur Detektion etwaiger Polymorphe wurde auch hier ein Röntgenpulverdiagramm angefertigt und mit dem simulierten Diagramm von **9** verglichen (Abb. 4.34). Das gemessene und das aus der Kristallstruktur berechnete Diagramm zeigen keine gravierenden Abweichungen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß unter den gewählten Kristallisationsbedingungen nur das eine Polymorph vorliegt bzw. keine zweite Verbindung kristallisiert ist, deren Zellparameter unterschiedlich sind.

Auch dieser Komplex wurde anschließend mit MOMO berechnet, wobei die Kristallstruktur als Ausgangspunkt für die Konformationsanalyse diente. Die drei energetisch günstigsten Einzelstrukturen sowie die beste Konformation mit *anti*-Stellung von Donor und Akzeptor flossen dann in die SUPRA-Rechnung ein.

Der energetisch günstigste Komplex ist in Abb. 4.35 dargestellt und gleicht dem Dimer der Kristallstruktur weitgehend. Auch die Geometrie der Wasserstoffbrücken ist in beiden Fällen fast identisch.

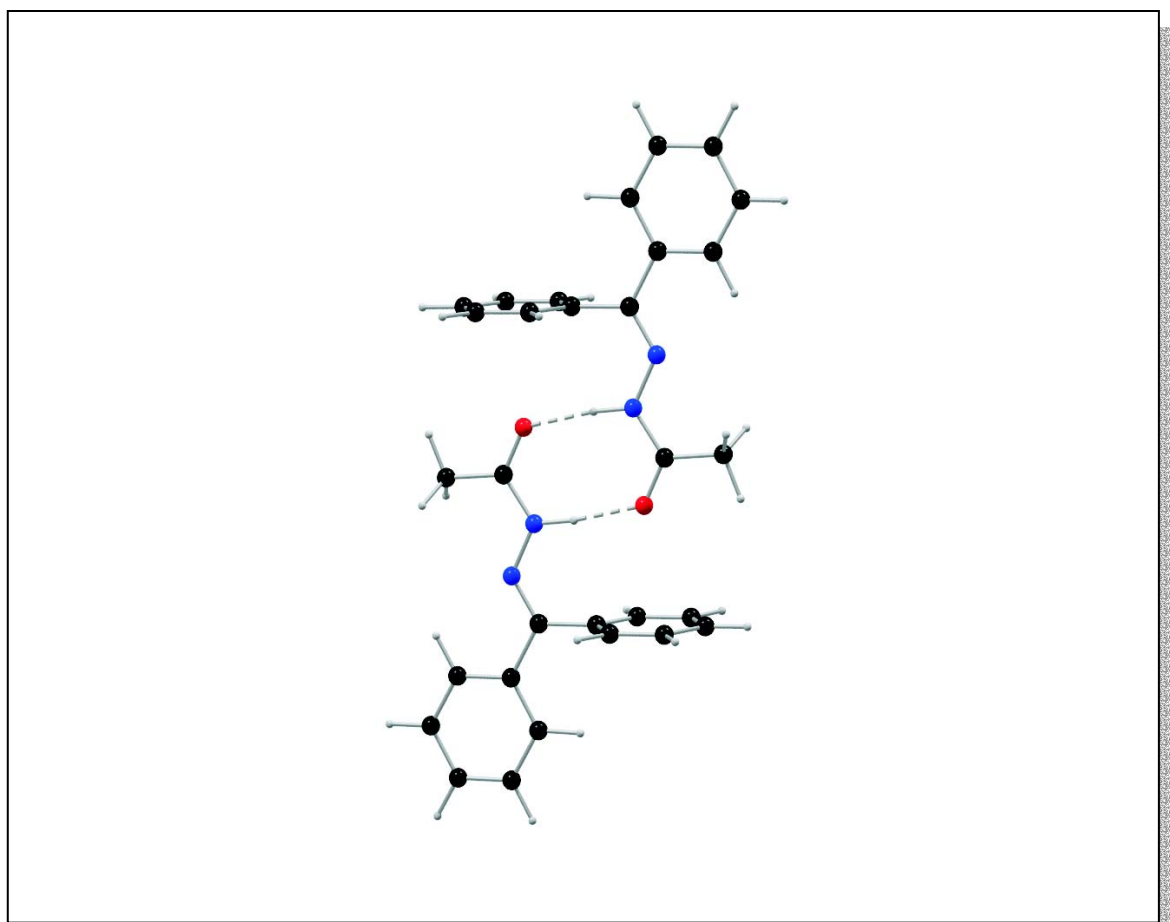


Abbildung 4.35: Kugel-Stab-Modell der von MOMO berechneten besten Lösung des Komplexes von **9**

Einzigster Unterschied ist die Stellung des Phenyl-Ringes, der aus der Ebene des Hydrazonfragments herausgedreht ist: dieser bildet zur Hydrazonebene einen Winkel von $91,5^\circ$. Die zweitbeste Konformation liegt um $4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher, besitzt aber das gleiche Wasserstoffbrückenmuster; einzig die Stellung der Phenyl-Ringe ist unterschiedlich. Das dritte Minimum besitzt eine Abweichung von 30 kJ mol^{-1} vom globalen und enthält einen Komplex, der nur durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert wird.

Der nächste Schritt war die Untersuchung, ob die Molekülkonformation nur abhängig von den Resten R1 und R2 ist bzw. welchen Einfluß sterisch anspruchsvolle und weniger anspruchsvolle Reste auf die Stellung von Donor und Akzeptor haben. Ebenfalls sollte herausgefunden werden, ob eine *anti*-Konformation immer zu ein- oder mehrdimensionalen Netzwerken von Wasserstoffbrücken führt und welche Anordnung von Donor und Akzeptor die Vorzugskonformation im Kristall ist.

Nach den bisherigen Ergebnissen lassen sich alle diese Punkte nicht eindeutig klären, Annahmen können jedoch schon gemacht werden. Dies wäre zum einen, daß sterisch raumerfüllende Reste wahrscheinlich die Bildung einer *syn*-Konformation bevorzugen, was durch eine Suche in der CSD untermauert werden kann. Die sechs bisher veröffentlichten Strukturen^[49, 50, 51] mit mindestens einem sterisch anspruchsvollen Rest besitzen alle eine *syn*-Konformation.

Einen Hinweis auf die Vorzugskonformation von Acetylhydrazonen könnte eine Verbindung geben, die aus sterischen Gründen keine Wasserstoffbrücken bilden kann. Deshalb wurden innerhalb unserer Arbeitsgruppe von Q. C. Ton^[52] Benzoylhydrazone synthetisiert. Diese Verbindungsklasse sollte es ermöglichen, Donor und Akzeptor so abzuschirmen, daß die Ausbildung von Wasserstoffbrücken nicht mehr möglich ist. Die Geometrie des Moleküls könnte dann Hinweise auf die Vorzugskonformation geben.

Dazu wurde zuerst 1-Benzoyl-2-(1-phenyl-benzyliden)-hydrazon (**10**) synthetisiert und kristallisiert. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.36 dargestellt.

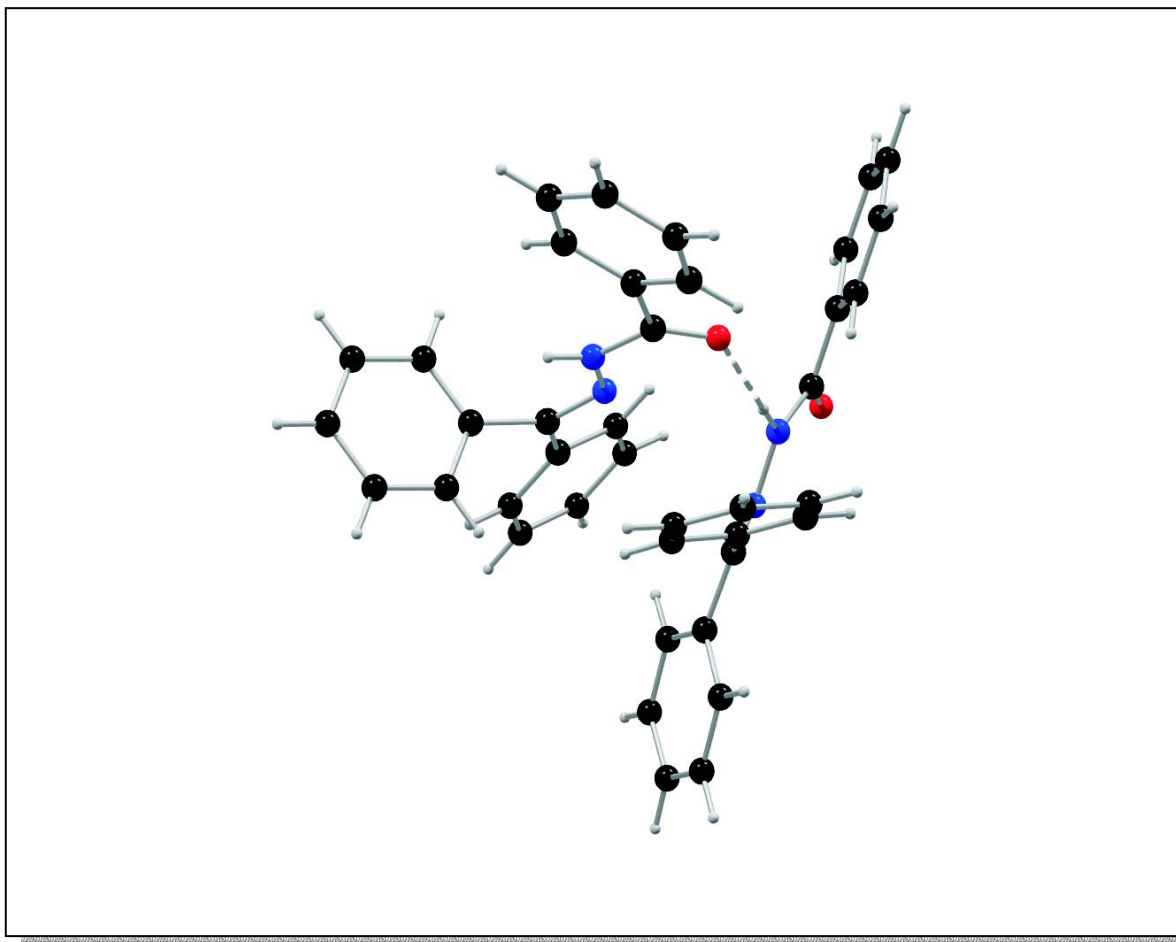


Abbildung 4.36: Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **10**

Deutlich zu sehen ist hier die *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor, wobei jedoch nur eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit ausgebildet wird, eine zweite und somit die Bildung der gewünschten Dimere, ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

Aufgrund der Voraussetzung, keine Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen zu finden, wurde eine zweite Verbindung dieser Verbindungsklasse synthetisiert^[53]. Um die sterische Hinderung des Phenyl-Ringes zu vergrößern, wurde bei einem dieser Ringe ein Chloratom in *para*-Position eingeführt. Abb. 4.37 zeigt die Kristallstruktur von (*E*)-1-Benzoyl-2-(1-(4-chlor-phenyl)-benzyliden)-hydrazon (**11**).

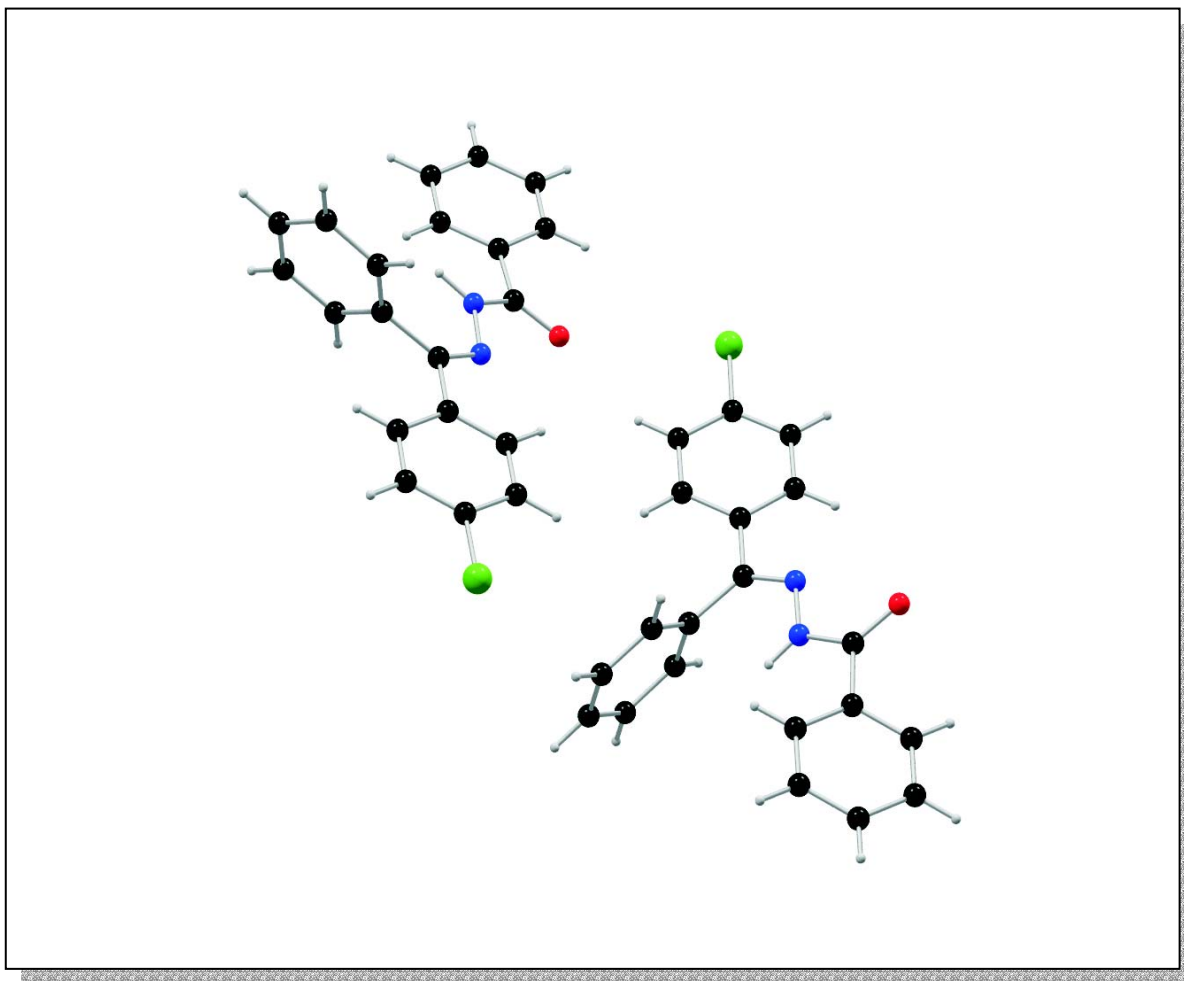


Abbildung 4.37: Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **11**

In Verbindung **11** liegen im Kristall durch die Abschirmung von Donor und Akzeptor keine Wasserstoffbrücken mehr vor. Dies könnte ein Anhaltspunkt dafür sein, daß die *anti*-Konformation, falls sterisch möglich, energetisch günstiger ist. Dieses Phänomen wird im Laufe dieses Kapitels noch näher untersucht.

4.2.3 1-Acetyl-2-(1-(4-chlor-phenyl)-benzyliden)-hydrazon (**12**)

Verbindung **12** bietet die Möglichkeit, einen Vergleich mit **11** und **9** vorzunehmen. Die Synthese von **12** aus Acetylhydrazin und 4-Chlor-benzophenon verlief analog Schema 4.1. Die säulenchromatographische Trennung des Rohprodukts lieferte das *E*- und das *Z*-Isomer im Verhältnis 50:50.

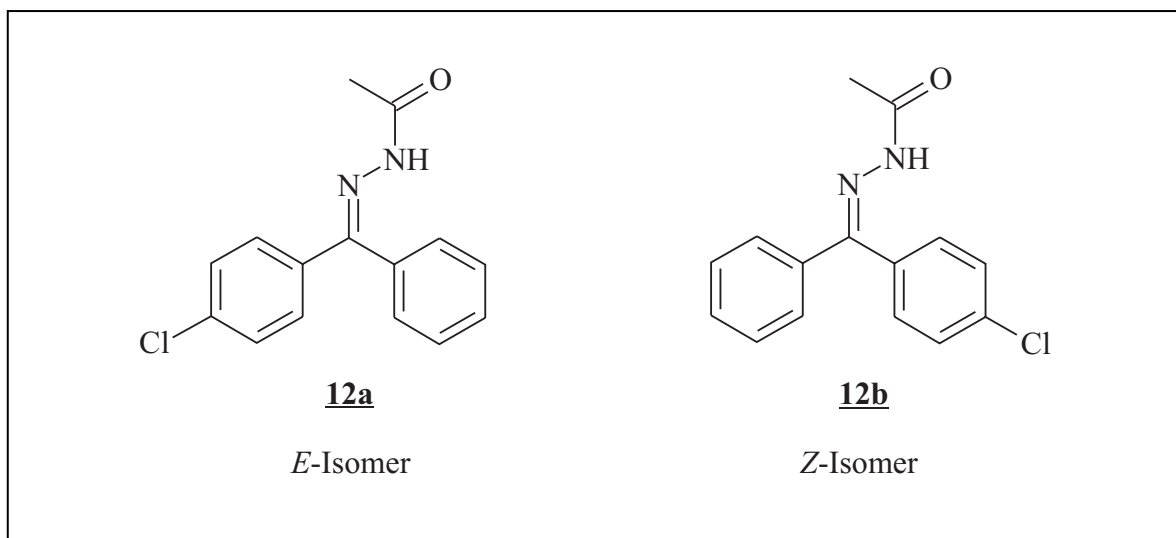


Abbildung 4.38: Strukturformeln der beiden Isomere von **12**

Beide Isomere haben eine ähnliche Konformation, kleine Unterschiede sind jedoch in der Stellung der Phenyl-Ringe zu erkennen, die in Abbildung 4.39, einem Least-Squares-Fit von **12a** und **12b**, deutlich werden. Gefittet wurden hier alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme der beiden Chloratome, was zu einem RMSD-Wert von 0,163 Å für dieses Fragment führte. Je nach Position des Chloratoms kristallisieren die beiden Verbindungen jedoch in verschiedenen Raumgruppen. Während **12a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle vorliegt, kristallisiert **12b** in einem triklinen Gitter (Raumgruppe: $P\bar{1}$).

Die Anordnung der Wasserstoffbrücken (Tab. 7.61 und 7.67) sowie deren Geometrie ist in beiden Isomeren gleich, was dazu führt, daß in beiden Kristallpackungen die Moleküle zu Dimeren verknüpft sind. Die Packungsmuster von **12a** und **12b** sind jedoch verschieden: während das *E*-Isomer ähnlich Verbindung **9** kristallisiert (planare Schichten, dazwischen die Phenyl-Reste), liegen die Moleküle in der Packung von **12b** gestapelt aufeinander.

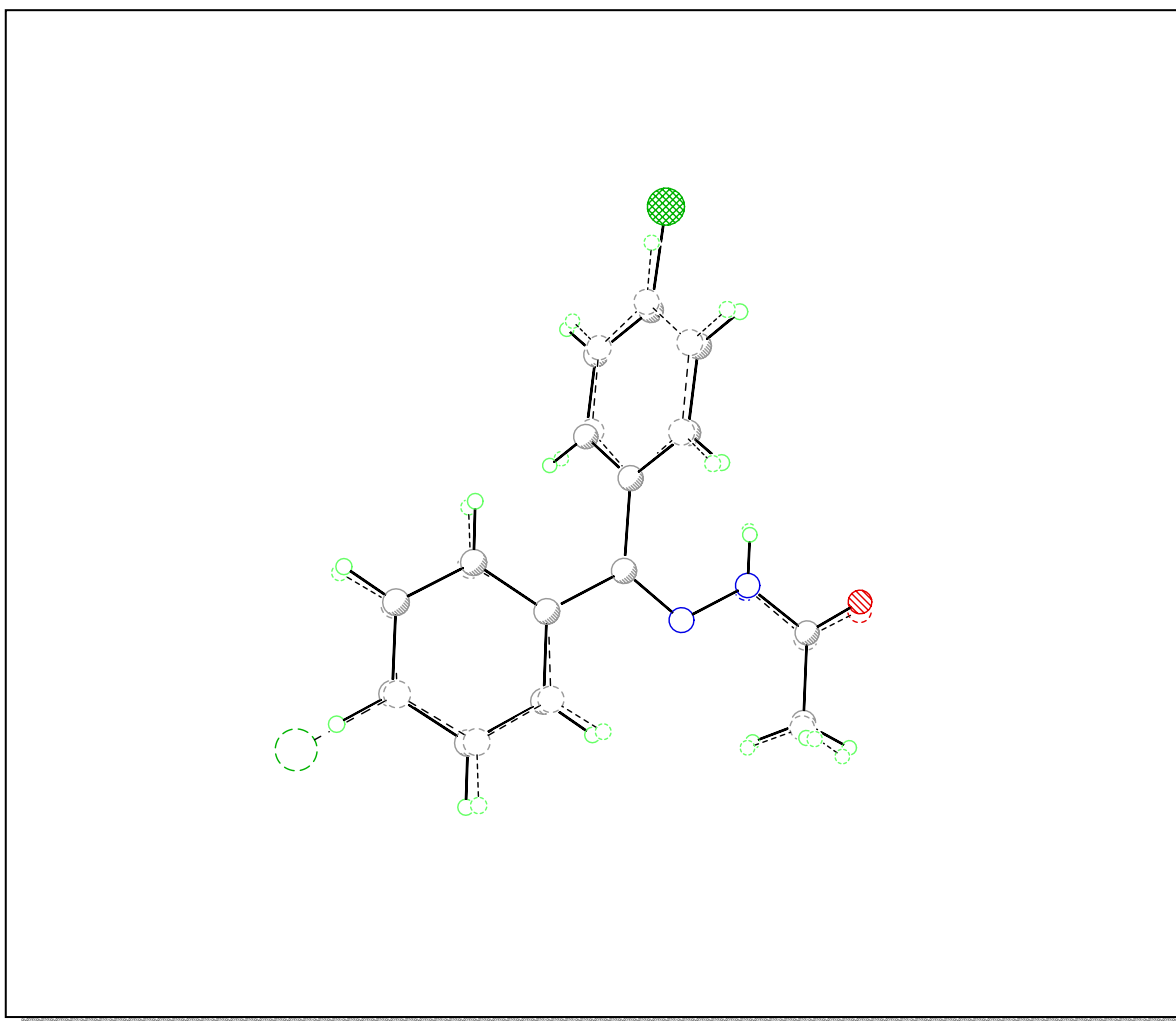


Abbildung 4.39: Least-Squares-Fit der beiden Isomere von **12**. Gefittet wurden alle Nicht-Wasserstoffatome außer den Chloratomen.

Die beiden Isomere von **12** sind somit weitere Beispiele für Acetylhydrazone mit sterisch anspruchsvollen Resten. Donor und Akzeptor weisen auch hier wieder eine *syn*-Anordnung auf, die in Abb. 4.39 deutlich zu erkennen ist. Eine andere Konformation ist, vorausgesetzt, daß sich zwei Wasserstoffbrücken bilden können, vermutlich aus sterischen Gründen nicht möglich.

Die Berechnung eines möglichen supramolekularen Komplexes mit MOMO schien wenig sinnvoll, da sich dieser von den Komplexen von **9** kaum unterscheiden sollte.

4.2.4 (Z)-1-Acetyl-2-(1-cyclohexyl-benzyliden)-hydrazon (**13**)

Um nicht nur Verbindungen zu untersuchen, die als Substituenten Phenyl-Gruppen enthalten, sollte aus Hexamethylketon und Acetylhydrazin eine Verbindung synthetisiert werden, deren Reste R1 und R2 *tert.*-Butyl-Gruppen darstellen. Diese Reaktion schlug allerdings auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen fehl. Die mögliche Ursache dafür könnte die bezüglich der Reaktion nur schlecht zugängliche Carbonyl-Gruppe sein. Als geeignete Alternative wurde dann **13** gewählt mit einer Cyclohexyl-Gruppe als einem der Reste.

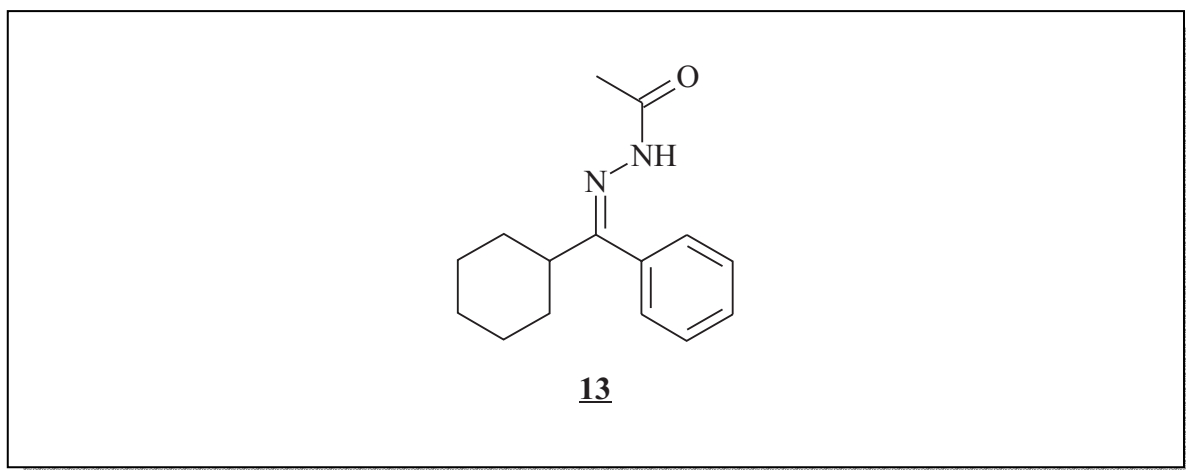


Abbildung 4.40: Strukturformel von **13**

Im Gegensatz zu **12** kristallisierte hier nur das *Z*-Isomer, dies könnte dadurch erklärt werden, daß bei einer *E*-Konfiguration durch die Abschirmung des Cyclohexyl-Restes die Bildung zweier Wasserstoffbrücken nicht möglich ist. Wie bei allen bisher diskutierten Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten erkennt man in Abb. 4.41 deutlich die *syn*-Stellung von Donor und Akzeptor. In der Kristallpackung bilden sich somit erneut dimere Komplexe aus. Der Phenyl-Ring ist wiederum aus der Ebene des Hydrazon-Fragments herausgedreht und schließt mit diesem einen Winkel von 66° ein.

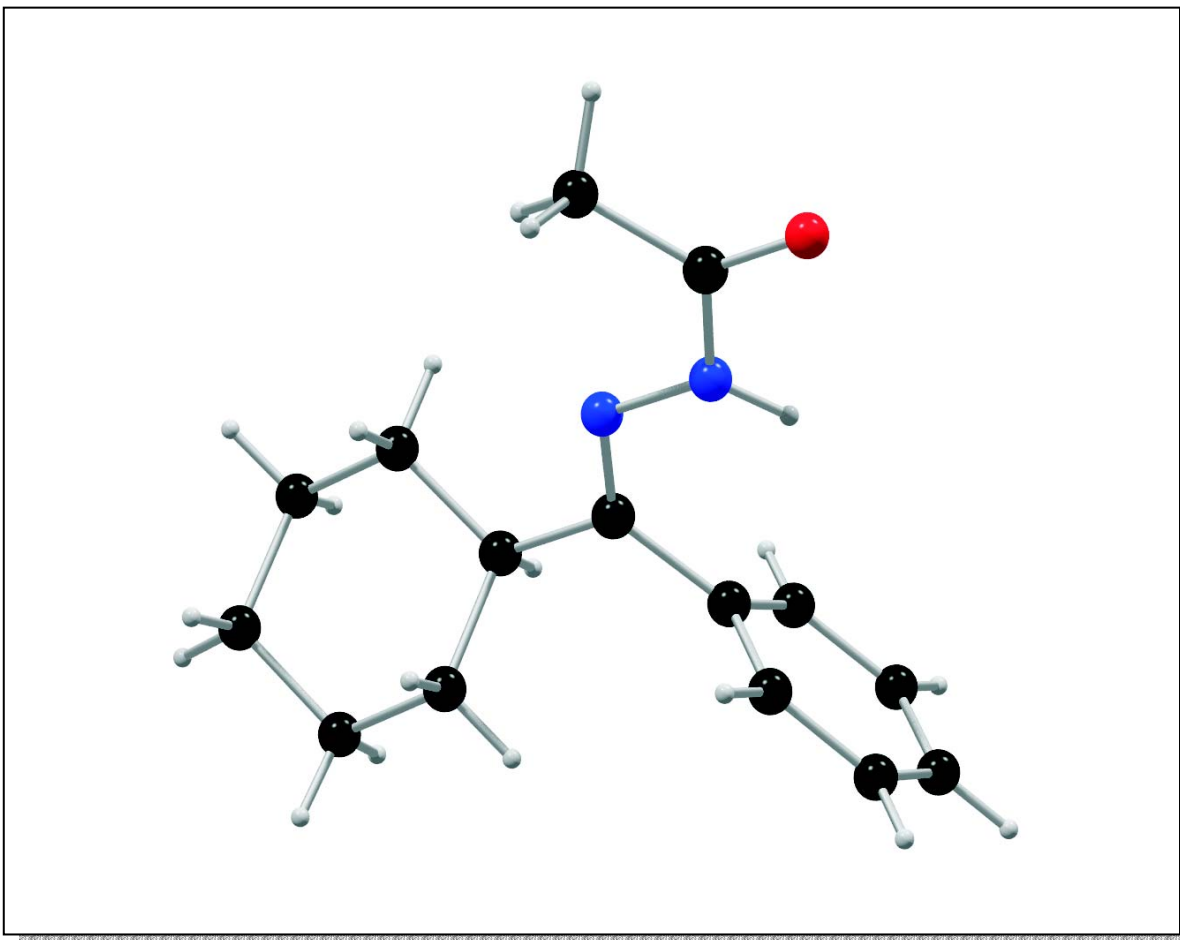


Abbildung 4.41: Kugel-Stab-Modell von **13**

In der Kristallpackung sind die Dimere kettenförmig angeordnet. In den Zwischenräumen der Ketten bzw. Schichten liegen die Phenyl-Ringe, die wiederum stapelförmig übereinander liegen. Die π - π -Wechselwirkungen sorgen für eine zusätzliche Stabilisierung des Kristallgitters.

Die Berechnung der supramolekularen Komplexe mit MOMO erfolgte analog zu den bisher durchgeführten Rechnungen.

Die Ergebnisse waren jedoch überraschend, denn beide Einzelmoleküle der berechneten Komplexe lagen in der *anti*-Konformation vor. Somit besitzen alle Komplexe nur eine Wasserstoffbrücke und unterscheiden sich lediglich in den Torsionswinkeln der Reste.

Die Struktur des globalen Minimums ist in Abb. 4.42 dargestellt.

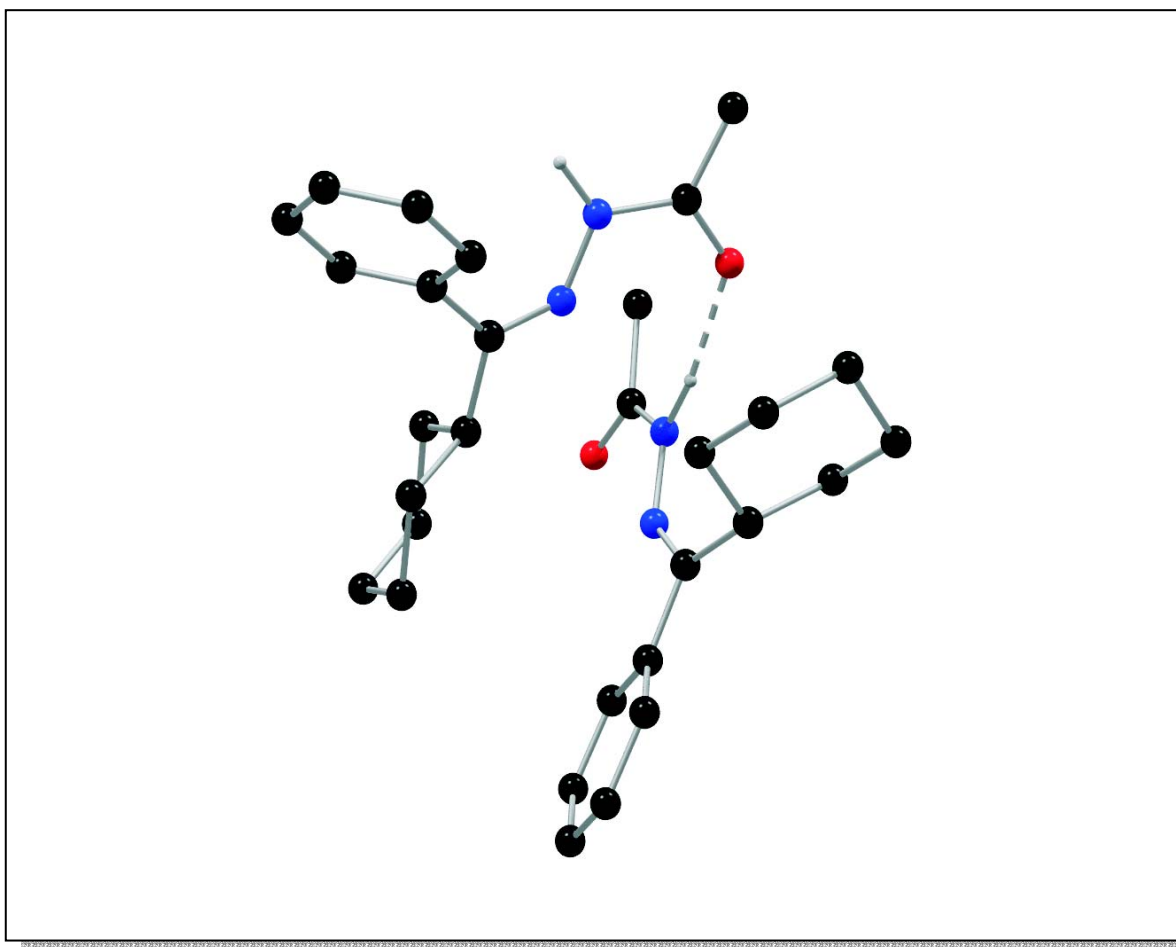


Abbildung 4.42: Kugel-Stab-Modell (ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen) vom besten berechneten Komplex von **13**

Deutlich zu sehen ist, daß der gebildete Komplex aus zwei Einzelmolekülen mit unterschiedlicher Konfiguration (*E*- und *Z*-Isomer) besteht. Die Anordnung beider Isomere ähnelt dabei jenen Verbindungen, die ebenfalls Ketten bilden.

Um den Energieunterschied in der sterischen Energie zwischen dem berechneten Komplex mit MOMO und des Dimers der Kristallstruktur zu ermitteln, erfolgte eine Energieminimierung des Dimers mit MOMO. Dieses lag energetisch um $12,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher als der in Abb. 4.42 dargestellte berechnete Komplex.

4.2.5 1-Acetyl-2-(2,4-dimethyl-3-pentyliden)-hydrazon (14)

Nachdem einige Beispiele mit zwei sterisch anspruchsvollen Substituenten diskutiert wurden, konnte gezeigt werden, daß diese Substituenten eine *syn*-Stellung von Donor- und Akzeptoratom aus sterischen Gründen favorisieren. Die dargestellten Verbindungen 8 und 11 lassen vermuten, daß die *anti*-Konformation die energetisch günstigere ist und, falls dies nicht durch Wasserstoffbrücken-Anordnungen oder Substituenten-Effekte verhindert wird, sich auch ausbildet. Dies wirft die Frage auf, ab welcher „Größe“ der Reste R1 und R2 das *anti*-Konformer auftritt und ob eine Art Übergangsbereich, in dem beide Konformationen vorliegen, existiert.

Um dies zu untersuchen, sollten nun die Reste systematisch verkleinert werden. Außerdem sollten zuerst ausschließlich Verbindungen diskutiert werden, die an R1 und R2 gleiche Reste tragen. Aus diesem Grund wurde 14 als erste Verbindung gewählt.

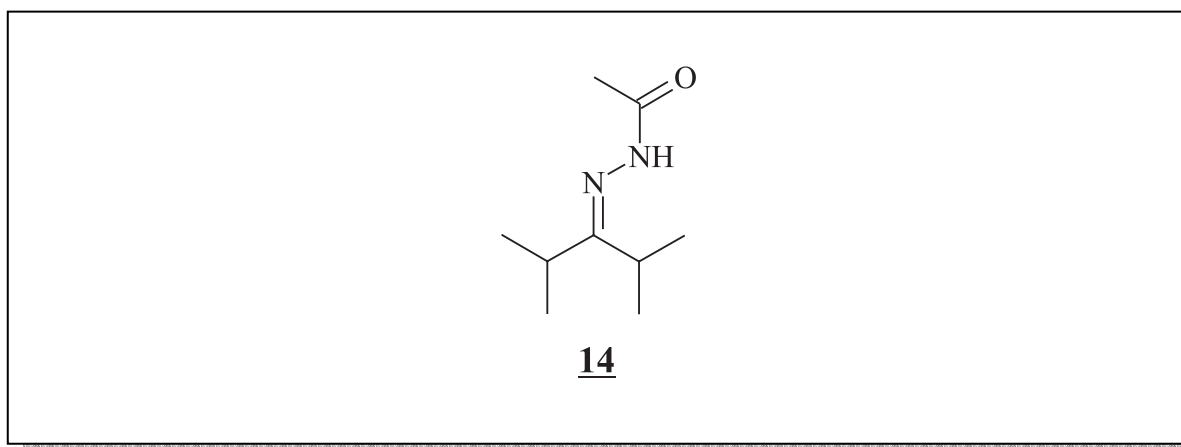


Abbildung 4.43: Strukturformel von 14

Die Kristallisation dieser Verbindung erwies sich als sehr schwierig, denn 14 kristallisierte aus fast allen organischen Lösungsmitteln in Form dünner Plättchen aus, wovon die meisten eine Dicke von unter 0,01 mm hatten. Aus THF entstanden einige Kristalle mit einer Dicke von 0,03 mm, die schließlich mit einer Meßzeit von 20 min pro Frame in 1°-Schritten vermessen wurden. Die Struktur ließ sich trotz der schwachen Daten lösen, und das Ergebnis der Verfeinerung ist in Form eines Kugel-Stab-Modells in Abb. 4.44 dargestellt.

Auch in diesem Beispiel stehen die Donor- und Akzeptoratome *syn* zueinander, was mit großer Wahrscheinlichkeit zu Dimeren im Kristall führt. Die tertiären Kohlenstoffatome der *i*-Propyl-Gruppen liegen in einer Ebene mit dem Acetylhydrazon-Fragment, wobei deren Wasserstoffatome eine *trans*-Anordnung besitzen.

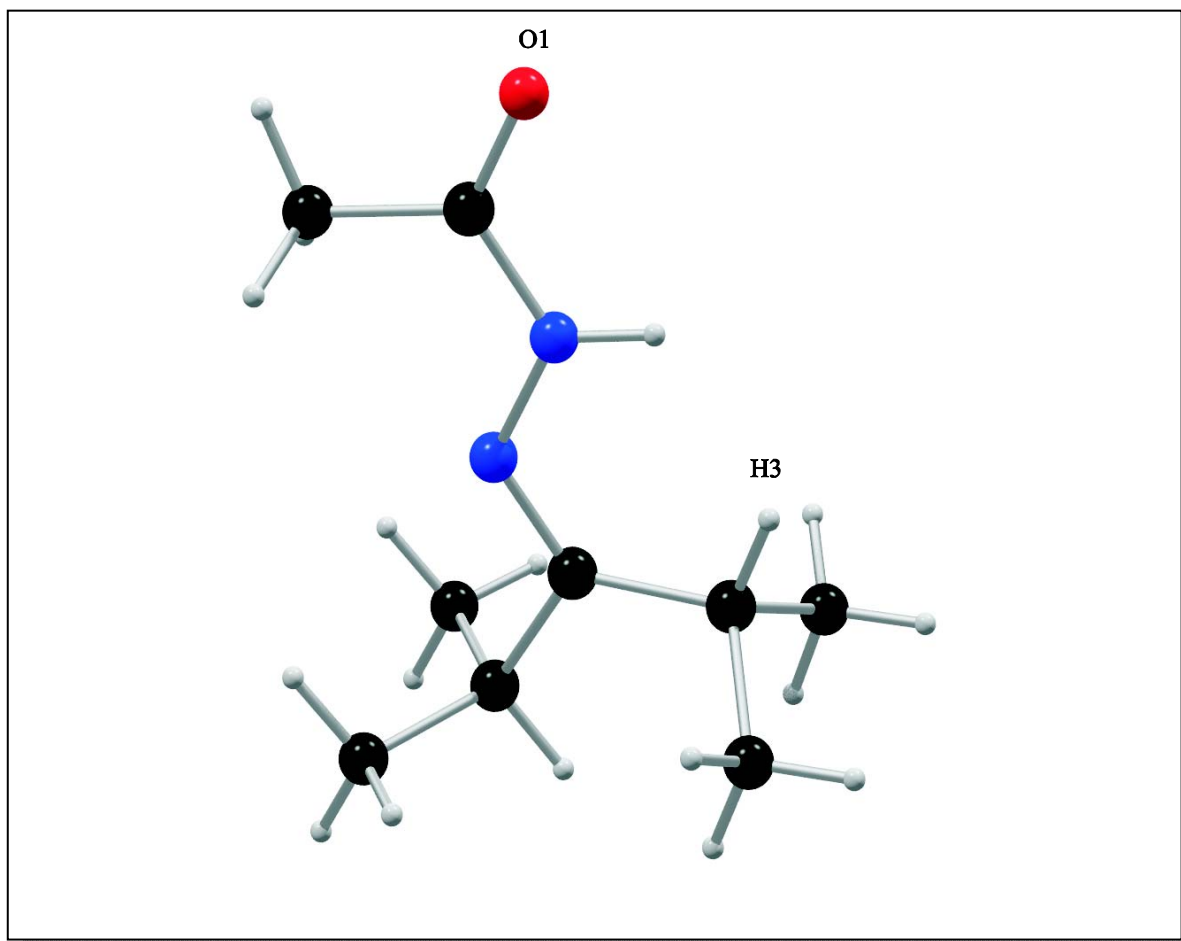


Abbildung 4.44: Kugel-Stab-Modell von **14**

In der Kristallpackung befindet sich wie erwartet eine dimere Anordnung der Moleküle (Abb. 4.45), in der die Einzelkomponenten wiederum über zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken wechselwirken. Zusätzlich bildet O1 noch eine schwache C—H...O-Wasserstoffbrücke mit H3 eines symmetrieäquivalenten Moleküls. Die supramolekularen Dimere sind in Schichten zickzackartig angeordnet, und zwar so, daß die *i*-Propyl-Gruppen bzw. die Methyl-Gruppen von vier Molekülen immer zueinander zeigen. In den übereinander liegenden Schichten bilden die Dimere dann eine gestapelte Anordnung. Die Parameter der Wasserstoffbrücken in **14** sind in Tab. 4.9 aufgelistet.

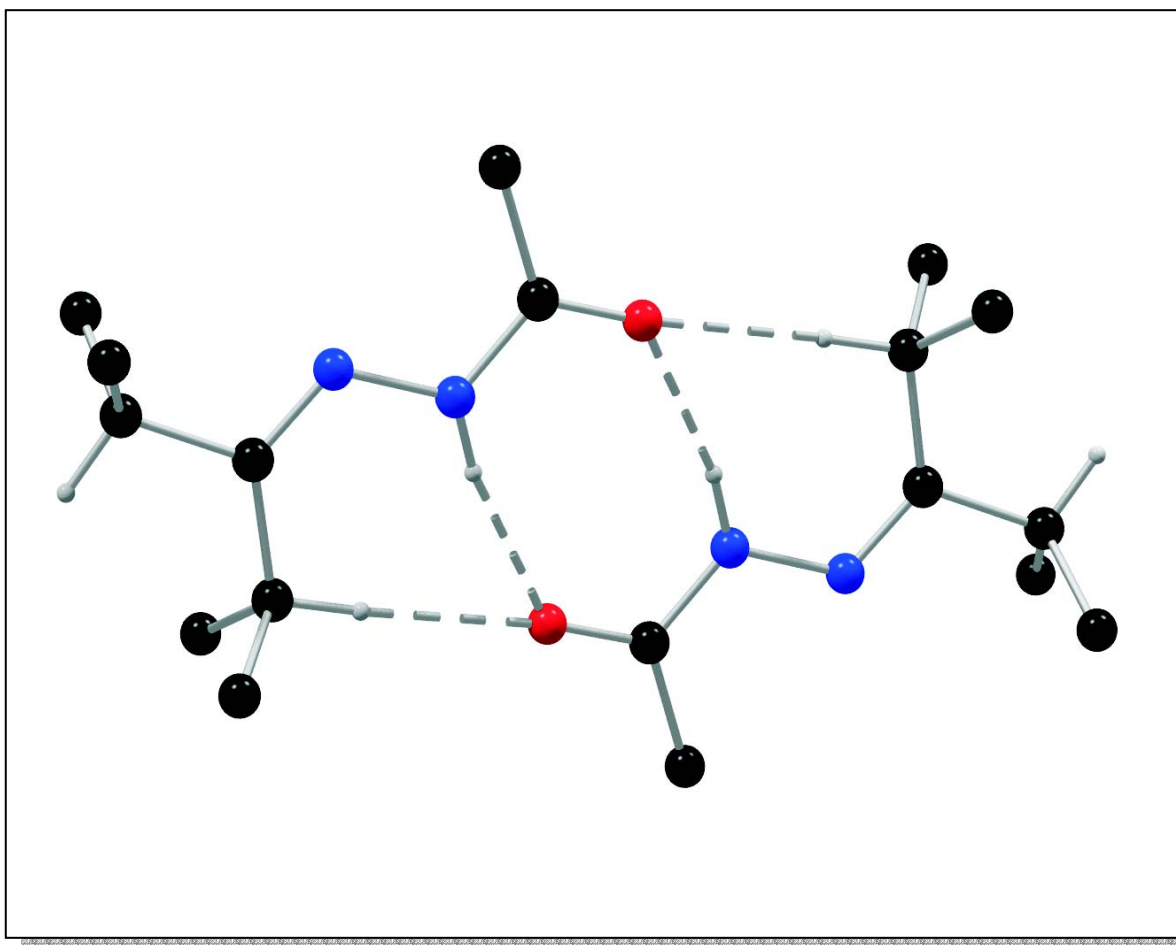


Abbildung 4.45: Darstellung des Wasserstoffbrückenmusters in **14**. Die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen wurden weggelassen.

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,91(4)	2,06(4)	2,957(5)	168(4)
C3-H3···O1*	1,00	2,35	3,33	172

*Symmetrie-Operator: $-x+1, -y, -z+1$

Tabelle 4.9: Geometrie der Wasserstoffbrücken von **14** in [Å] und [°]

Die Aufnahme eines Röntgenpulverdiagramms (Abb. 4.46) sollte Aufschluß darüber geben, ob polymorphe Verbindungen in der Kristallprobe vorkommen. Dies ist in diesem Fall wichtig, da die *i*-Propyl-Gruppe mit ihrer sterischen Hinderung in einem Grenzbereich liegt, in dem beide Konformationen möglich wären.

Das Diagramm zeigt jedoch, daß die Probe nur Kristallite der dargestellten Kristallstruktur enthält. Die Peaks im gemessenen Diagramm bei ca. 10° und 21° rühren von der Messfolie.

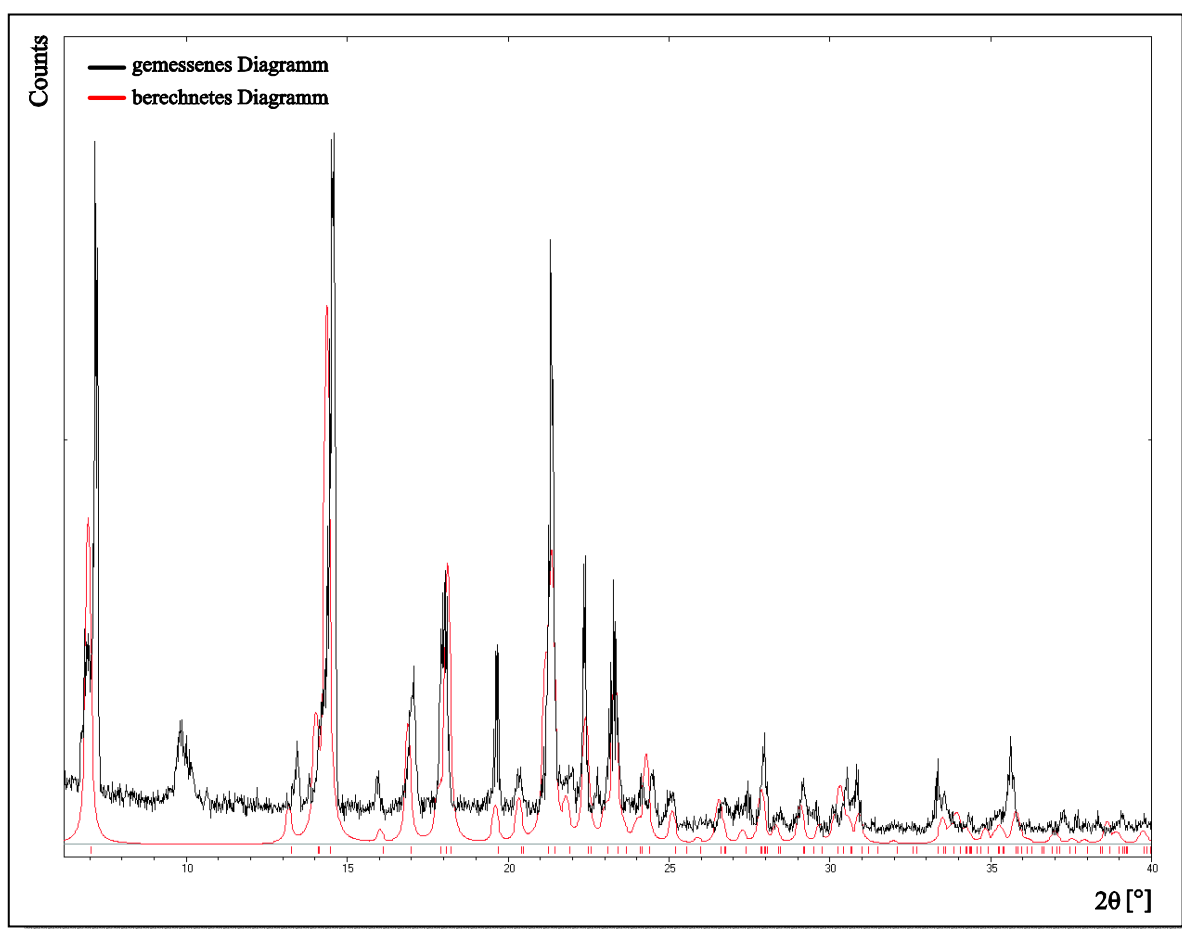


Abbildung 4.46: Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von **14** (Beim berechneten Diffraktogramm wurde eine Nullpunktkorrektur von $-0,02^\circ$ in 2θ vorgenommen.)

Das Ergebnis der SUPRA-Rechnung mit MOMO ist in Abb. 4.47 wiedergegeben. Die gewählten Parameter des SUPRA-Algorithmus und der Konformationsanalyse gleichen denen der bereits berechneten Verbindungen.

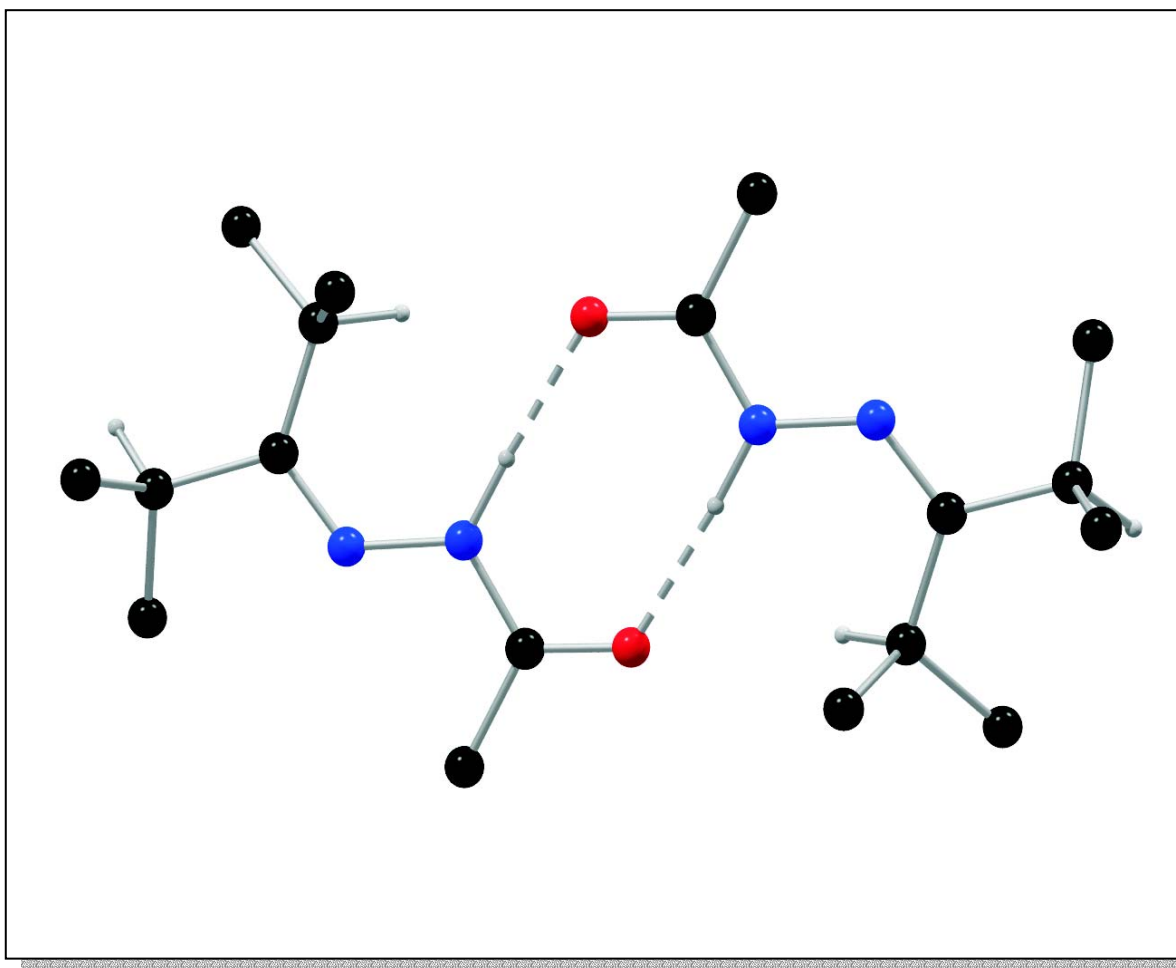


Abbildung 4.47: Kugel-Stab-Modell des besten mit MOMO berechneten Komplexes von **14**

MOMO berechnet dimere Komplexe, wie sie auch in der Kristallstruktur vorliegen, die durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, wobei sich die Parameter der Wasserstoffbrücken weitgehend gleichen. Der Unterschied beider Komplexe liegt in der Stellung der Wasserstoffatome am tertiären Kohlenstoffatom der *i*-Propyl-Gruppen. Im Gegensatz zur Kristallstruktur besitzen die beiden Wasserstoffatome der Seitenkette eine *syn*-Anordnung. Die Ausbildung der im Kristall vorhandenen C—H···O Wasserstoffbrücke ist somit nicht möglich.

Die Struktur des zweiten Minimums (3 kJ mol^{-1} über dem globalen Minimum) unterscheidet sich nur durch leichte Abweichungen in den Torsionswinkeln der Substituenten. Eine Anordnung, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt, wurde unter den Ergebnissen der Rechnung nicht gefunden.

4.2.6 1-Acetyl-2-(3-pentyliden)-hydrazon (**15**)

Als nächste zu untersuchende Verbindung bietet sich **15** mit zwei Ethyl-Gruppen als Reste R1 und R2 an. Im Gegensatz zu **14** sind in diesem Beispiel die Alkylketten nicht verzweigt, was zu einer deutlich geringeren sterischen Hinderung führt.

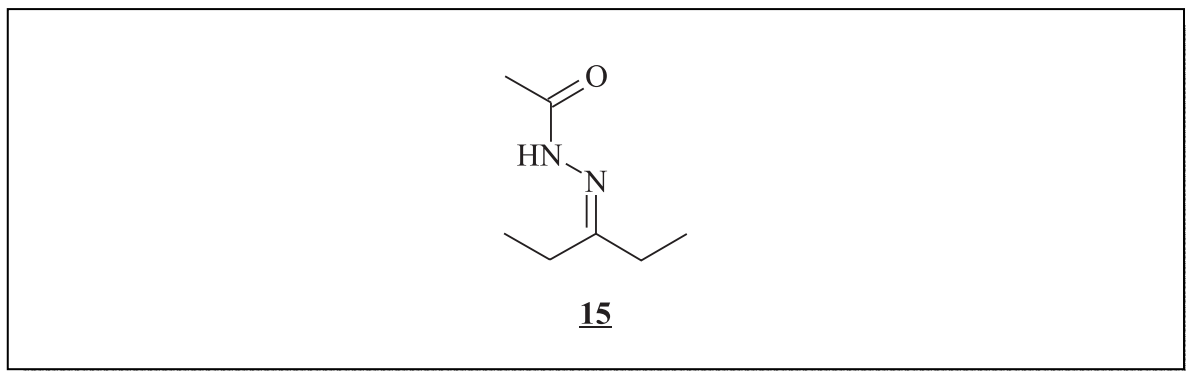


Abbildung 4.48: Strukturformel von **15**

Bei dieser Verbindung ist es schwierig, Vermutungen zur Konformation anzustellen, da die beiden Substituenten bezüglich ihrer sterischen Raumerfüllung zwischen denen der Verbindungen **8** und **14** liegen. Deshalb sollte zuerst das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse (Abb. 4.49) sowie der Kristallpackung von **15** (Abb. 4.50) betrachtet werden.

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Verbindungen zeigt **15** eine *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor. Möglich wird diese Geometrie erst durch die Stellung der beiden Ethyl-Gruppen, die einen großen Abstand zu den Donor- und Akzeptoratomen besitzen. Hierbei ist die Ethyl-Gruppe auf der Seite des Donor-Wasserstoff-Atoms deutlich aus der Molekülebene herausgedreht ($98,1^\circ$), während die zweite Ethyl-Gruppe mit $-9,1^\circ$ nur wenig aus der Ebene des Acetylhydrazon-Fragments herausragt.

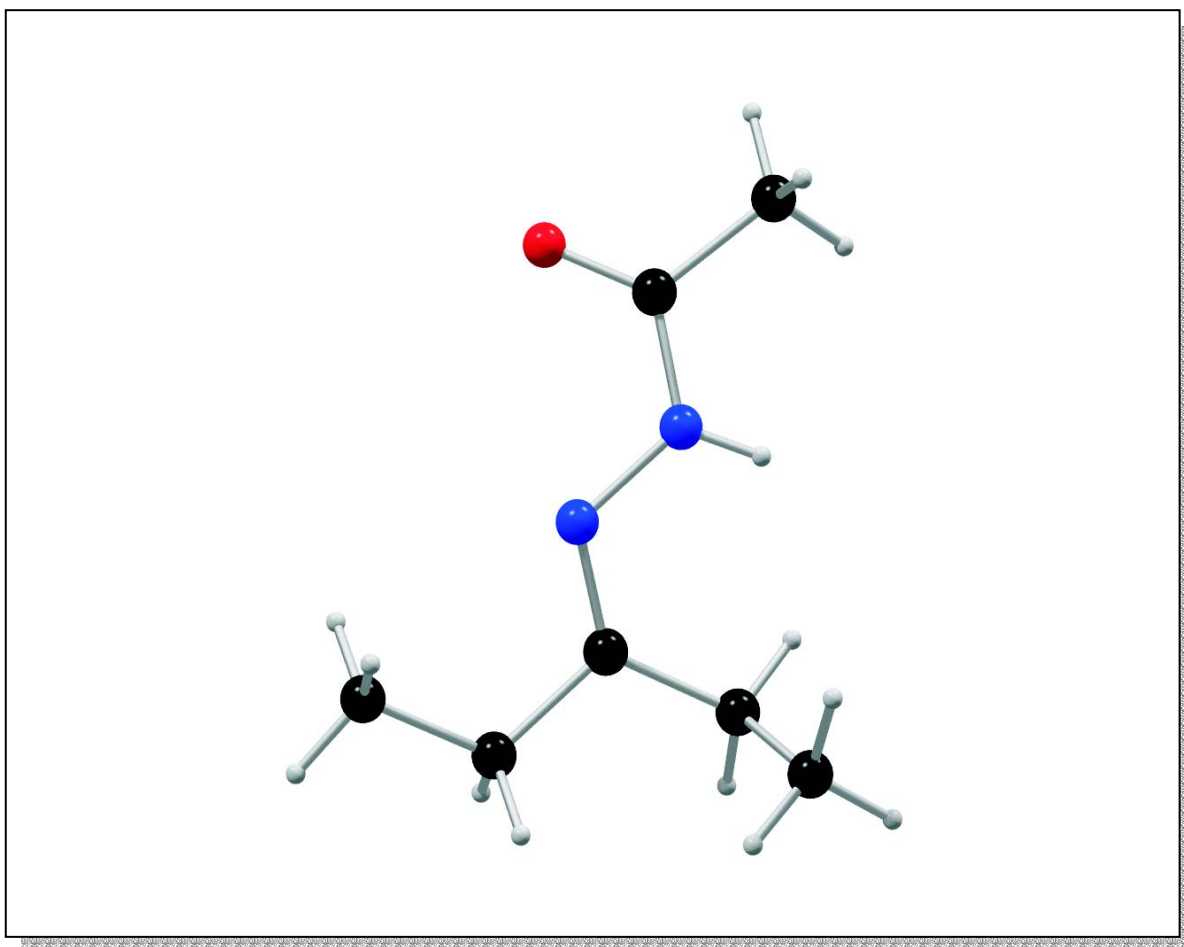


Abbildung 4.49: Kugel-Stab-Modell von **15**

Die Kristallpackung von **15** ähnelt der des methylsubstituierten Hydrazons **8** sehr. In beiden Verbindungen bilden sich im Kristall Ketten, deren Moleküle fast senkrecht zueinander stehen. Der Winkel zwischen den Acetylhydrazone-Fragmenten innerhalb einer Kette beträgt $85,8^\circ$. Das Wasserstoffbrückenmuster unterscheidet sich jedoch von **8**, denn in dieser Verbindung bildet sich keine gegabelte Wasserstoffbrücke aus. Die Parameter der einfachen Wasserstoffbrücke sind in Tab. 4.10 wiedergegeben. Die Ketten sind so angeordnet, daß sie von Schichten umgeben sind, in denen sich die Ethyl- und Methyl-Gruppen befinden.

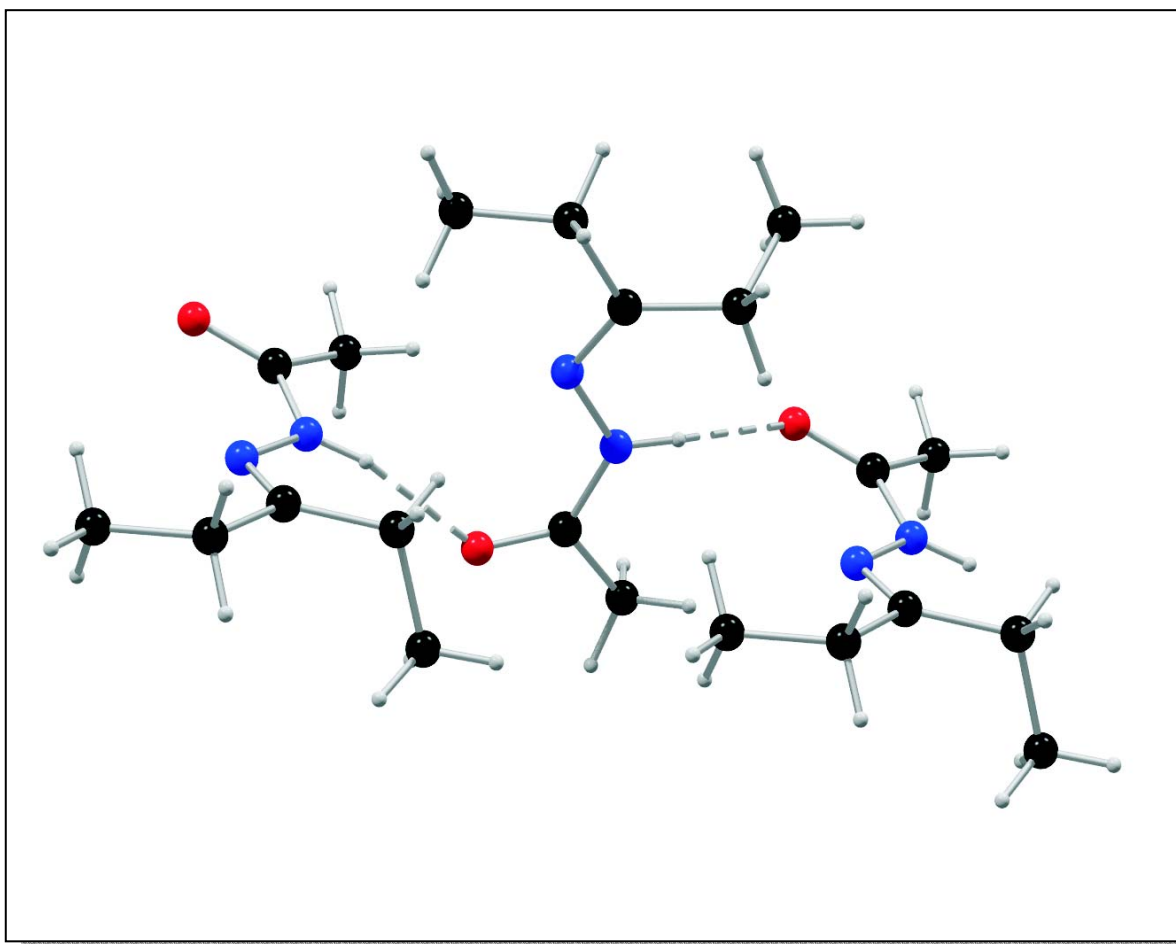


Abbildung 4.50: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **15**

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,86(3)	2,09(3)	2,892(2)	153(2)

*Symmetrie-Operator: $x, -y+1/2, z+1/2$

Tabelle 4.10: Geometrie der Wasserstoffbrücke von **15** in [Å] und [°]

Anhand dieser Ergebnisse läßt sich jetzt die Behauptung aufstellen, daß Acetylhydrazone, deren Substituenten R1 und R2 bezüglich der sterischen Raumerfüllung im Bereich von Ethyl-Gruppen liegen, oder solche, die noch „kleinere“ Reste besitzen, in der *anti*-Konformation vorliegen. Dies ist auch vermutlich die bevorzugte Form, in der Acetylhydrazone ohne sterische Hinderung durch Substituenten kristallisieren.

Eine weitere Verbindung dieser Klasse wurde in der CSD gefunden. Livinov *et al.*^[53] veröffentlichten das (*E*)-1-Acetyl-2-(ethyliden)-hydrazon; auch diese Verbindung liegt in der *anti*-Geometrie vor.

Die energetisch günstigsten der mit MOMO berechneten Komplexe zeigten alle eine dimere Anordnung der Moleküle, in der Donor und Akzeptor immer eine *syn*-Anordnung besaßen. Innerhalb eines kleinen Energiebereiches ($3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) lagen 11 verschiedene Komplexe, die sich in den Torsionswinkeln der Ethyl-Gruppen unterschieden. Die Komplexgeometrie, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt, wurde unter den Lösungen in MOMO nicht gefunden.

Bisher wurden jedoch bei der Untersuchung der Hydrazone nur Verbindungen gewählt, deren Substituenten ungefähr die gleiche sterische Raumerfüllung besitzen. Wie sieht aber die Konformation und das Wasserstoffbrückenmuster bei Hydrazonen mit unterschiedlich „großen“ Resten aus? Dies soll anhand weiterer Verbindungen geklärt werden.

4.2.7 (*E*)-1-Acetyl-2-(2-butyliden)-hydrazon (**16**)

Erstes Beispiel für eine solche Verbindung ist **16**, welches aus Ethyl-methyl-keton und Acetylhydrazin hergestellt wurde. Auskristallisiert ist in diesem Fall nur das *E*-Isomer, was zusätzlich noch durch Aufnahme eines Röntgenpulverdiagramms überprüft wurde.

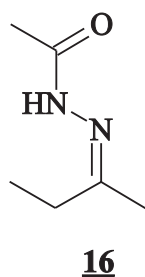


Abbildung 4.51: Strukturformel von **16**

Nach den bisherigen Ergebnissen sollte diese Verbindung auch in der *anti*-Konformation vorliegen, da es sich um ein Molekül mit zwei sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten handelt. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse, dargestellt in Abb. 4.52, zeigt überraschenderweise, daß in **16** Donor und Akzeptor eine *syn*-Anordnung besitzen.

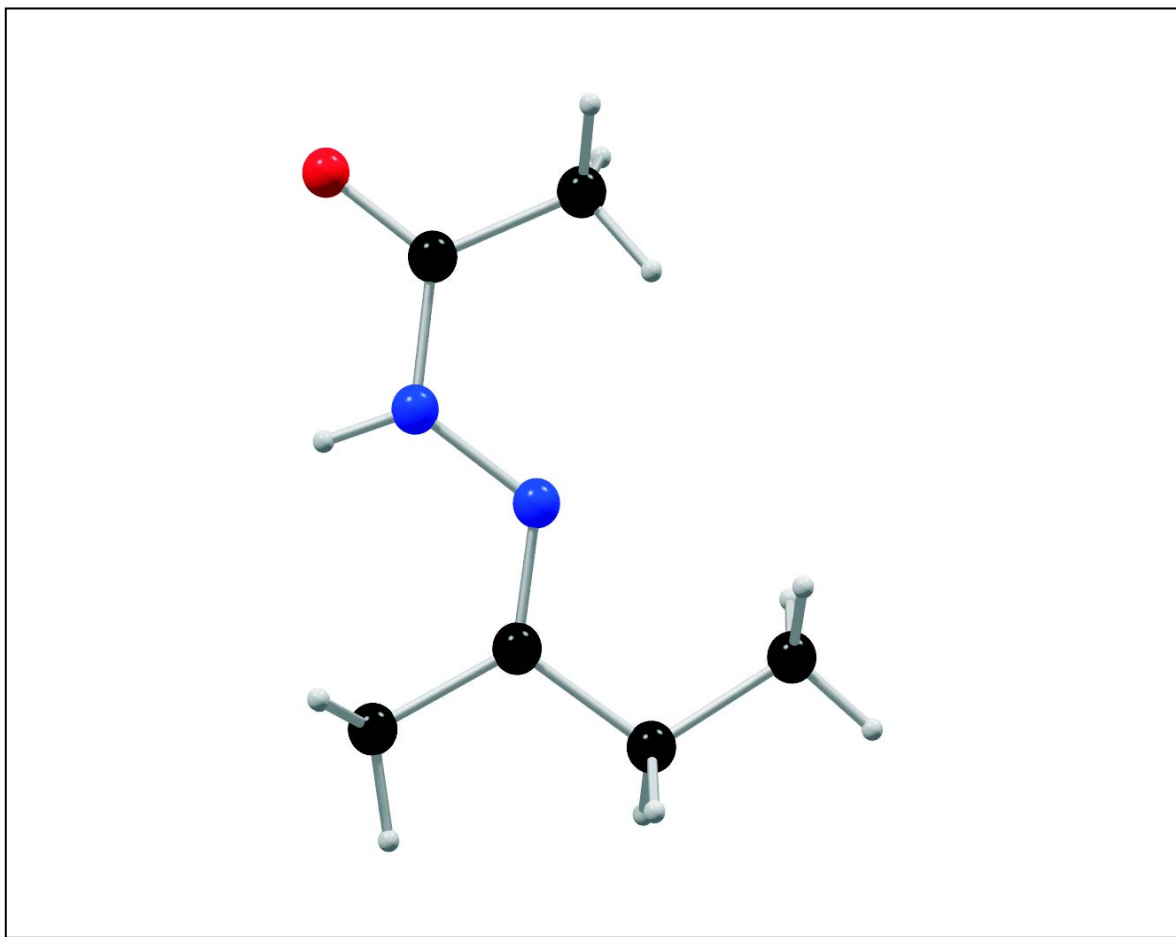


Abbildung 4.52: Kugel-Stab-Modell von **16**

Warum kristallisiert **16** in der *syn*-Konformation und nicht in der günstigeren *anti*-Anordnung? Vergleicht man diese Verbindung mit **15**, so fällt auf, daß auch die Ethyl-Gruppe in der Ebene des Acetylhydrazon-Fragments liegt. Das komplette Molekül ist somit planar (RMSD für alle Nicht-Wasserstoffatome: 0,026 Å). Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Molekül-Geometrie auf die Kristallpackung zurückzuführen ist. Deshalb ist es sinnvoll, zunächst einmal die Kristallpackung näher zu betrachten (Abb. 4.53 und 4.54).

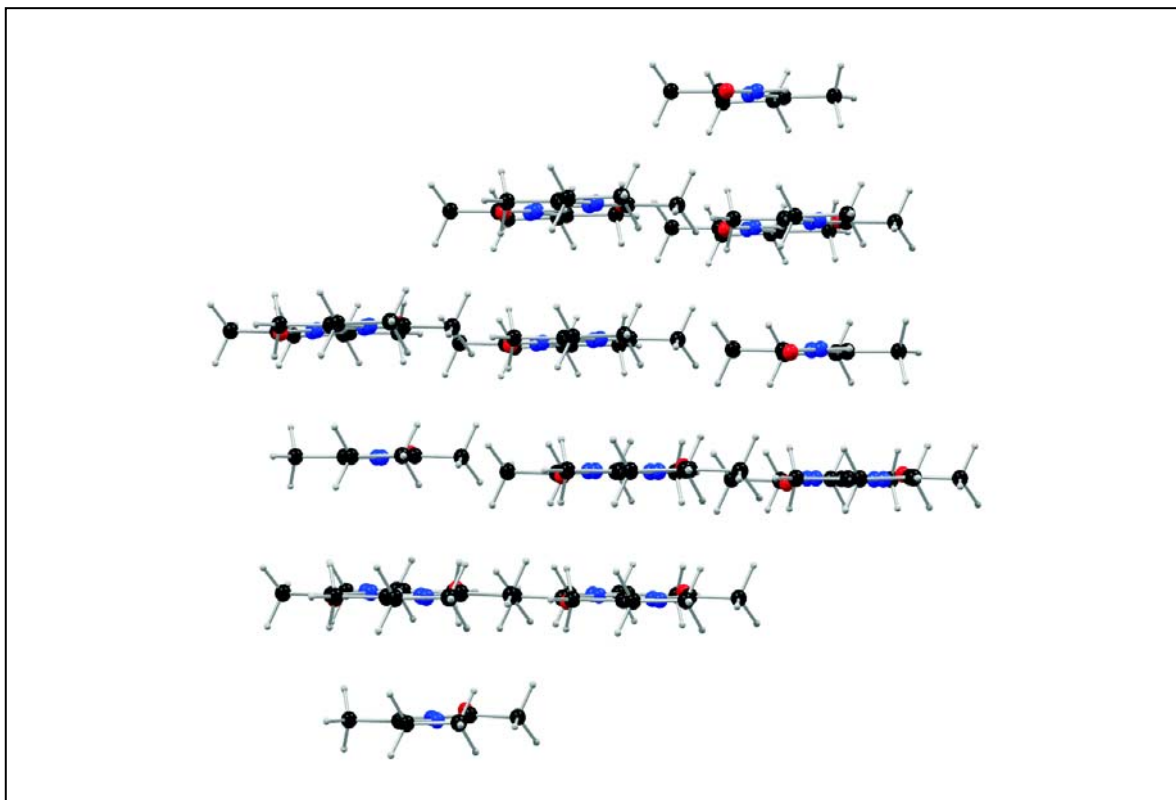


Abbildung 4.53: Darstellung der Schichten innerhalb des Kristalls von **16**

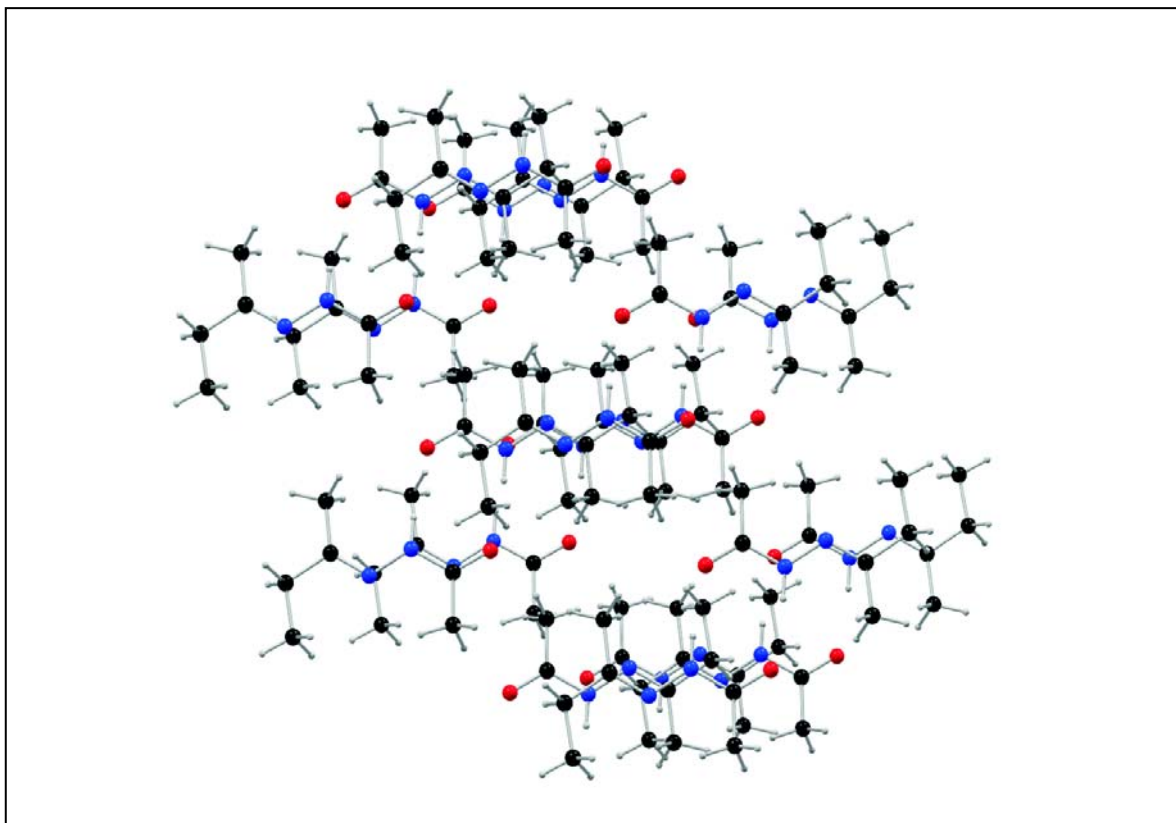


Abbildung 4.54: Ausschnitt aus dem Packungsbild vom **16**

Wie Abbildung 4.53 zeigt, kristallisieren die planaren Moleküle von **16** in Schichten, die stapelförmig aufeinander liegen. Betrachtet man nun ein Einzelmolekül innerhalb einer Schicht, so ist zu beobachten, daß die Moleküle in der oberhalb und unterhalb liegenden Schicht um eine halbe Elementarzelle verschoben sind. Dies führt dazu, daß die terminalen Methyl-Gruppen des Ethyl-Restes sowie die beiden Methyl-Gruppen im Molekül abwechselnd auf beide Seiten zeigen. So werden Lücken im Kristall optimal gefüllt. Die Stapel sind dann so versetzt angeordnet, daß die hydrophoben Reste immer die Zwischenräume zweier Stapel füllen. Aufgrund dieser Anordnung im Kristall können Wasserstoffbrücken nur gebildet werden, wenn Donor und Akzeptor *syn* angeordnet sind.

Auch zu dieser Verbindung wurde eine SUPRA-Rechnung mit MOMO durchgeführt. Die Konformationsanalyse lieferte zunächst drei Konformationen mit planarem Hydrazon-Fragment, wobei die beiden günstigsten Konformere eine *syn*-Anordnung des Donors und des Akzeptors besitzen. Diese drei Geometrien dienten als Startdatensatz für die SUPRA-Rechnung.

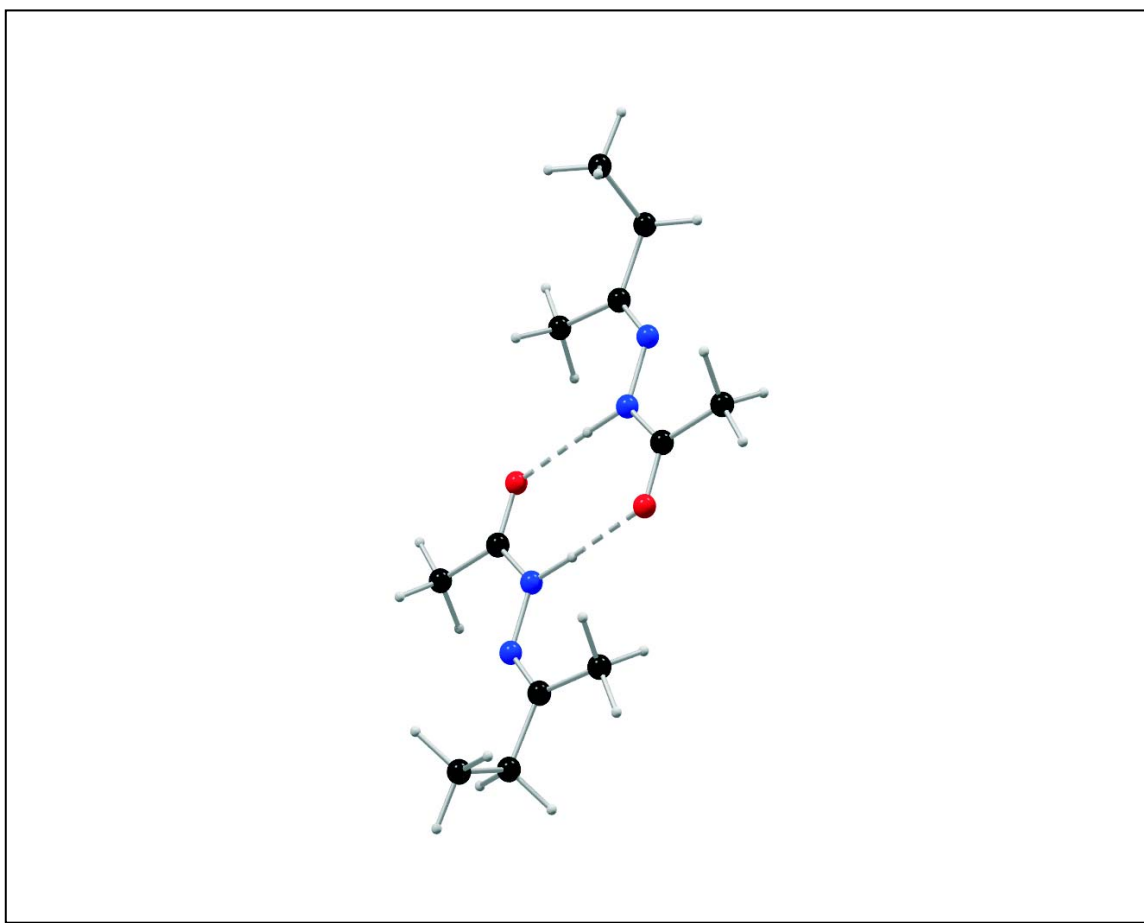


Abbildung 4.55: Kugel-Stab-Modell des mit MOMO berechneten C_2 -symmetrischen Komplexes von **16**

Ausschließlich die drei besten Lösungen enthielten eine *syn*-Anordnung von Donor und Akzeptor und enthielten zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken. Abb. 4.55 zeigt den C₂-symmetrischen Komplex des globalen Minimums. Diese drei Lösungen lagen innerhalb eines engen Energiebereiches. Im Unterschied zur Kristallstruktur waren alle drei Moleküle nicht planar, sondern die Ethyl-Gruppe war in allen Fällen um etwa 70° aus der Molekülebene herausgedreht. Die weiteren Minima, welche um etwa 30 kJ mol⁻¹ höher liegen, enthalten nur noch Komplexe, die durch eine Wasserstoffbrücke zusammengehalten werden, besitzen aber in bezug auf das Hydrazon-Fragment die gleiche Konformation.

4.2.8 (*E*)-1-Acetyl-2-(2-pentyliden)-hydrazon (17)

Die nächste untersuchte Verbindung mit unterschiedlichen Resten ist 17. Entscheidend für die Auswahl dieser Verbindung war das Vorhandensein einer Methylgruppe als einer der Reste sowie eines zweiten Restes mit flexibler Geometrie.

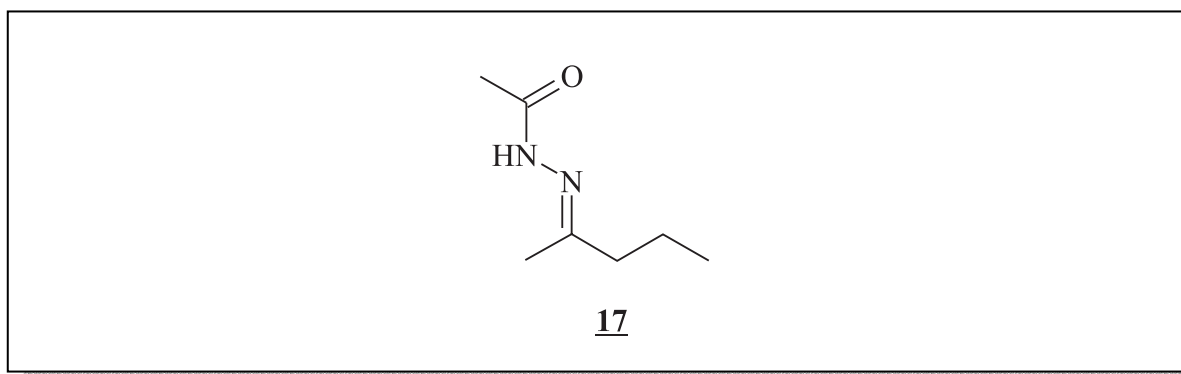


Abbildung 4.56: Strukturformel von 17

Interessant an dieser Verbindung ist die Stellung von Donor und Akzeptor sowie die Geometrie der Propyl-Kette. Eine Vorhersage der möglichen Konformationen gestaltet sich schwierig, da zwar beide Substituenten eine eher geringe sterische Hinderung verursachen, es jedoch davon abhängt, wie die Propyl-Kette im Kristall angeordnet ist. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.57 dargestellt.

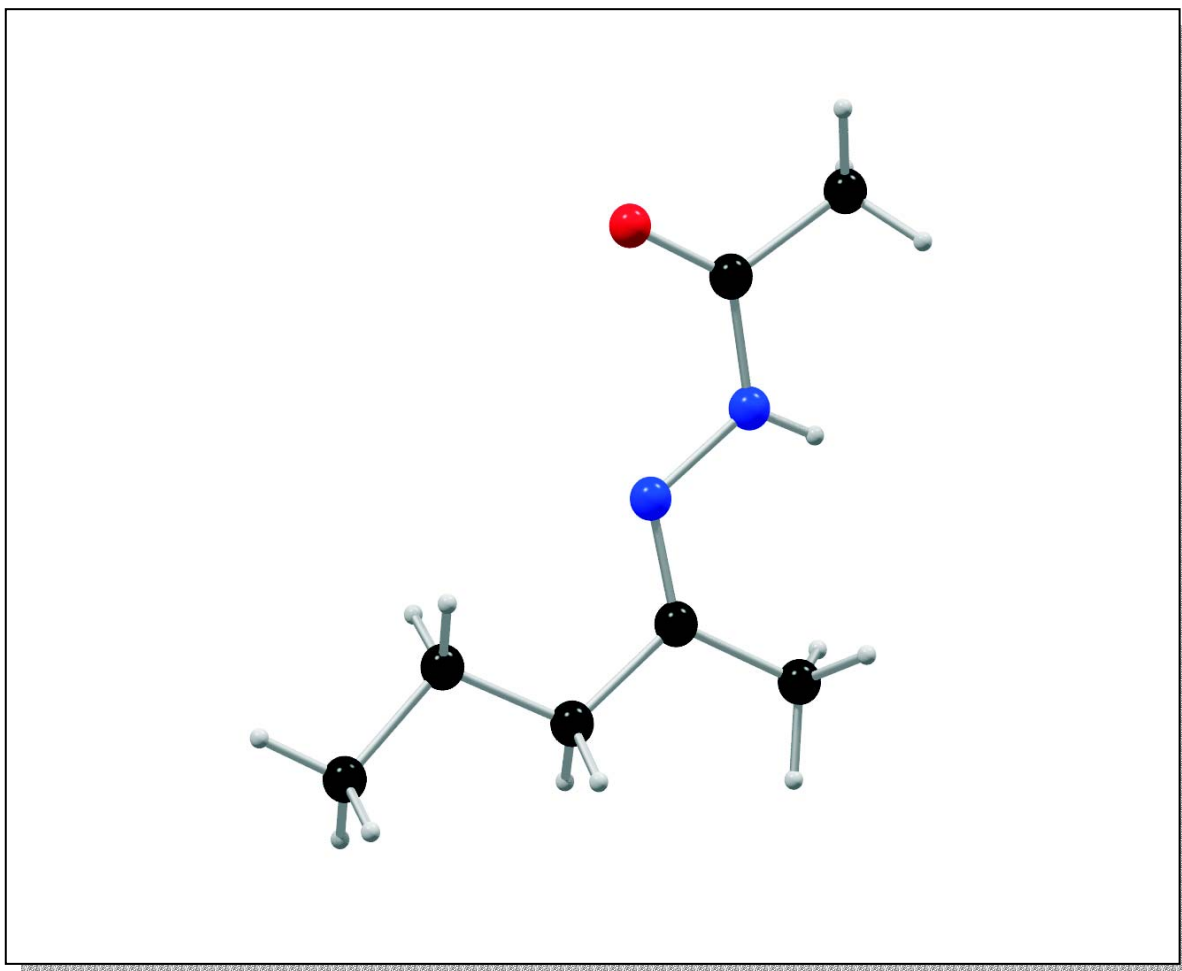


Abbildung 4.57: Kugel-Stab-Modell von 17

Wie Verbindung 16 liegt auch 17 in einer planaren Konformation vor. Donor und Akzeptor stehen jedoch, im Unterschied zu 16, *anti* zueinander, folglich sollten die Monomere im Kristallgitter als zwei- oder mehrdimensionale Schichten (wie z. B. in 8) vorliegen. Die Einzelmoleküle müssen in diesem Fall, ähnlich der bisher dargestellten Verbindungen mit *anti*-Geometrie, versetzt angeordnet sein, da sonst die Ausbildung der Wasserstoffbrücken nicht möglich ist.

Auch in diesem Beispiel ist in der Kristallpackung wieder die fast senkrechte Anordnung zweier benachbarter Moleküle innerhalb einer Schicht zu beobachten (vgl. Abb. 4.27). Der Winkel zwischen den beiden Einzelkomponenten liegt bei $85,3^\circ$. Diese Verbindung kristallisiert also genauso wie die übrigen bisher untersuchten Verbindungen mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten.

Die Ergebnisse der SUPRA-Rechnung lieferten hier keine neuen Erkenntnisse: Die Einzelkomponenten in den energetisch günstigsten Komplexen besitzen wiederum eine *syn*-Geometrie, was zu supramolekularen Dimeren führt. Der Unterschied der einzelnen Komplexe liegt im wesentlichen wieder in den Torsionswinkeln der Seitenketten begründet.

4.2.9 (*E*)-1-Acetyl-2-(1-(2-naphthyl)-ethyliden)-hydrazon (18)

Die letzte Verbindung der untersuchten Acetylhydrazone ist 18, bei dem der „Größenunterschied“ zwischen beiden Resten bewußt extrem gewählt ist. Anhand dieses Beispiels soll untersucht werden, welche Konformation der Acetylhydrazone bevorzugt ist, wenn die Reste eine stark unterschiedliche sterische Raumerfüllung besitzen.

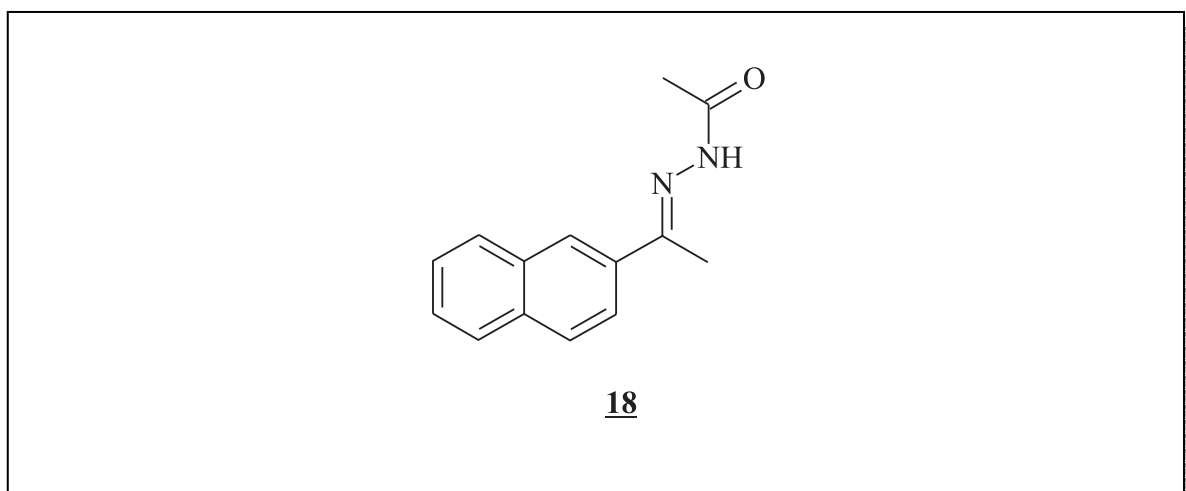


Abbildung 4.58: Strukturformel von 18

Prinzipiell wäre sowohl eine *syn*- als auch eine *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor möglich. Dies ist erstens davon abhängig, welches Isomer besser kristallisiert, zweitens ist die Stellung der Naphthyl-Gruppe bzw. der Torsionswinkel zur Naphthyl-Gruppe ausschlaggebend. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 4.59

wiedergegeben. Darin ist zu erkennen, daß es sich um ein völlig planares Molekül handelt, in dem die C=N-Doppelbindung eine *E*-Konfiguration besitzt.

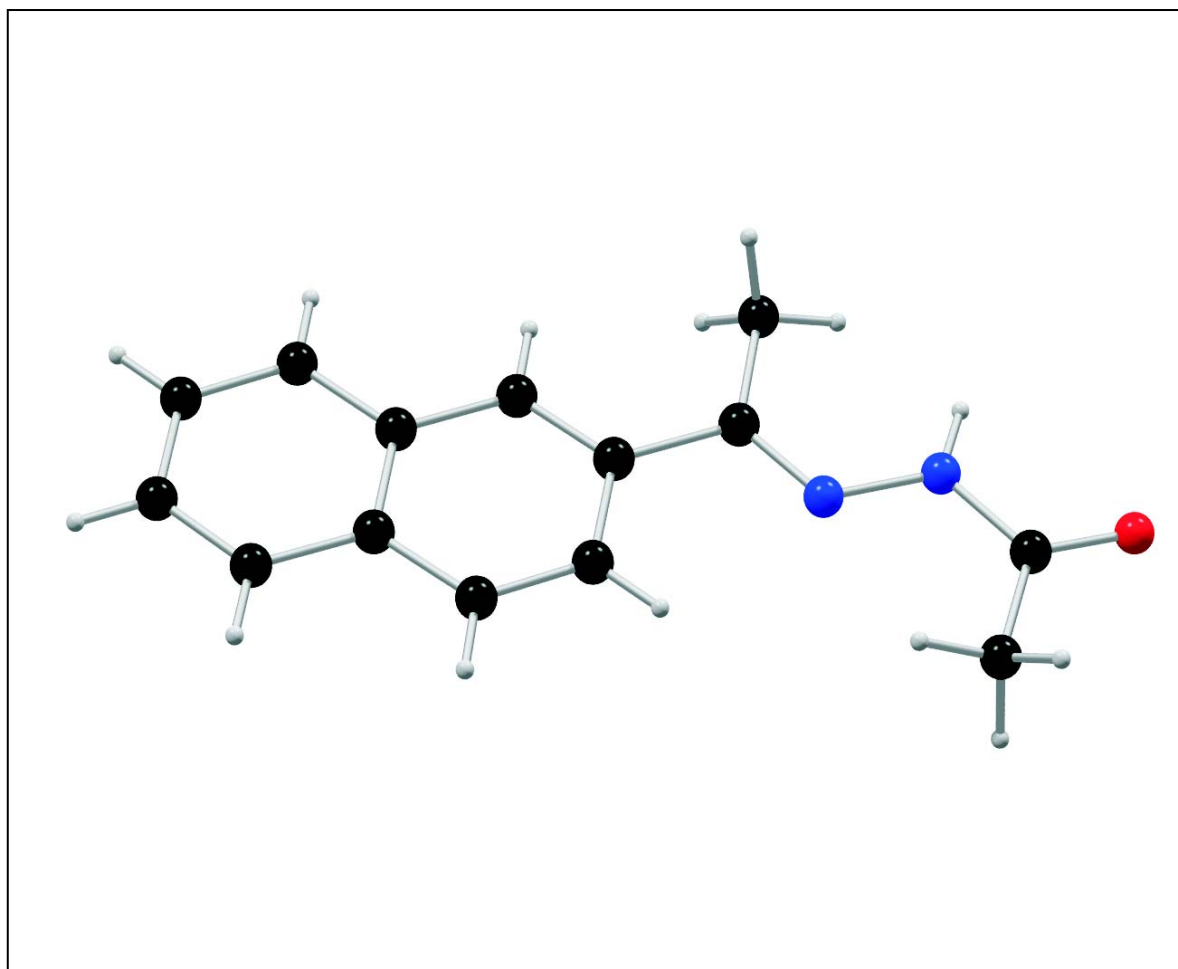


Abbildung 4.59: Kugel-Stab-Modell von **18**

Gleichzeitig ist, wie bei allen Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten, eine *syn*-Anordnung von Donor und Akzeptor zu beobachten. Es ist somit davon auszugehen, daß sich im Kristall dimere supramolekulare Komplexe bilden, die schicht- oder fischgrätenartig angeordnet sind.

Betrachtet man den Ausschnitt aus dem Packungsbild von **18** (Abb. 4.60), so ist ein überraschend anderes Wasserstoffbrückenmuster zu erkennen, das bisher in keinem der synthetisierten oder bereits veröffentlichten Acetylhydrazone aufgetreten ist.

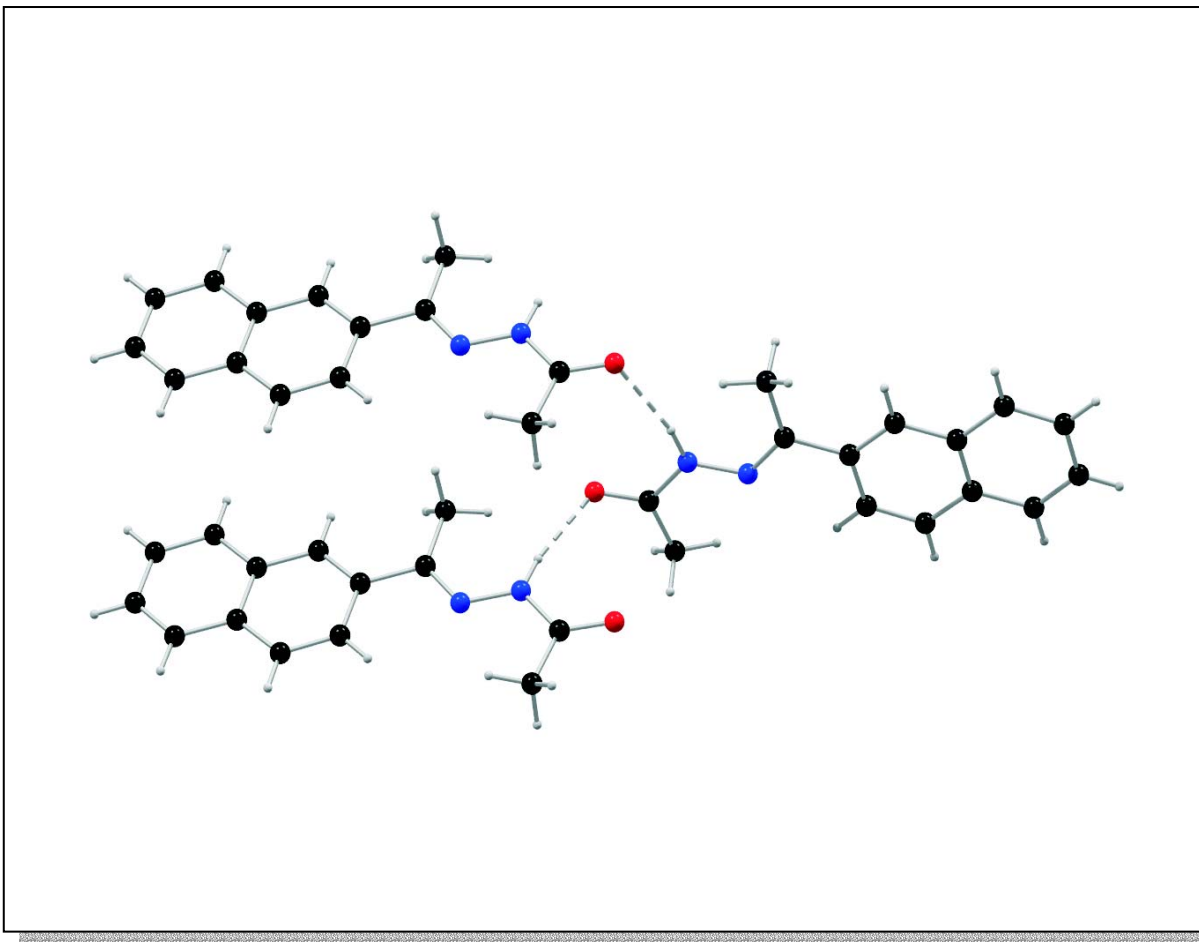


Abbildung 4.60: Wasserstoffbrückenmuster von **18**

Obwohl eine *syn*-Geometrie zwischen Donor und Akzeptor vorliegt, bilden die Moleküle keine Dimere. Vielmehr liegen im Kristall zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken zu zwei translationsverschobenen Molekülen vor, was zu einer Zickzack-artigen Anordnung der Einzelbausteine führt.

Atome	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
N1-H1···O1*	0,91(2)	2,02(2)	2,895(2)	163(1)

*Symmetrie-Operator: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

Tabelle 4.11: Geometrie der Wasserstoffbrücke von **18** in [Å] und [°]

Die durch Wasserstoffbrücken verknüpften Moleküle liegen in einem Winkel von 80° zueinander, gleichzeitig bilden sie Stapel innerhalb des Kristallgitters. Durch diese Anordnung können sich auch innerhalb der Stapel zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken mit optimaler Geometrie (Tab. 4.11) π - π -Wechselwirkungen zwischen den Naphthyl-Ringen ausbilden, die den Kristall weiter stabilisieren (Abb. 4.61).

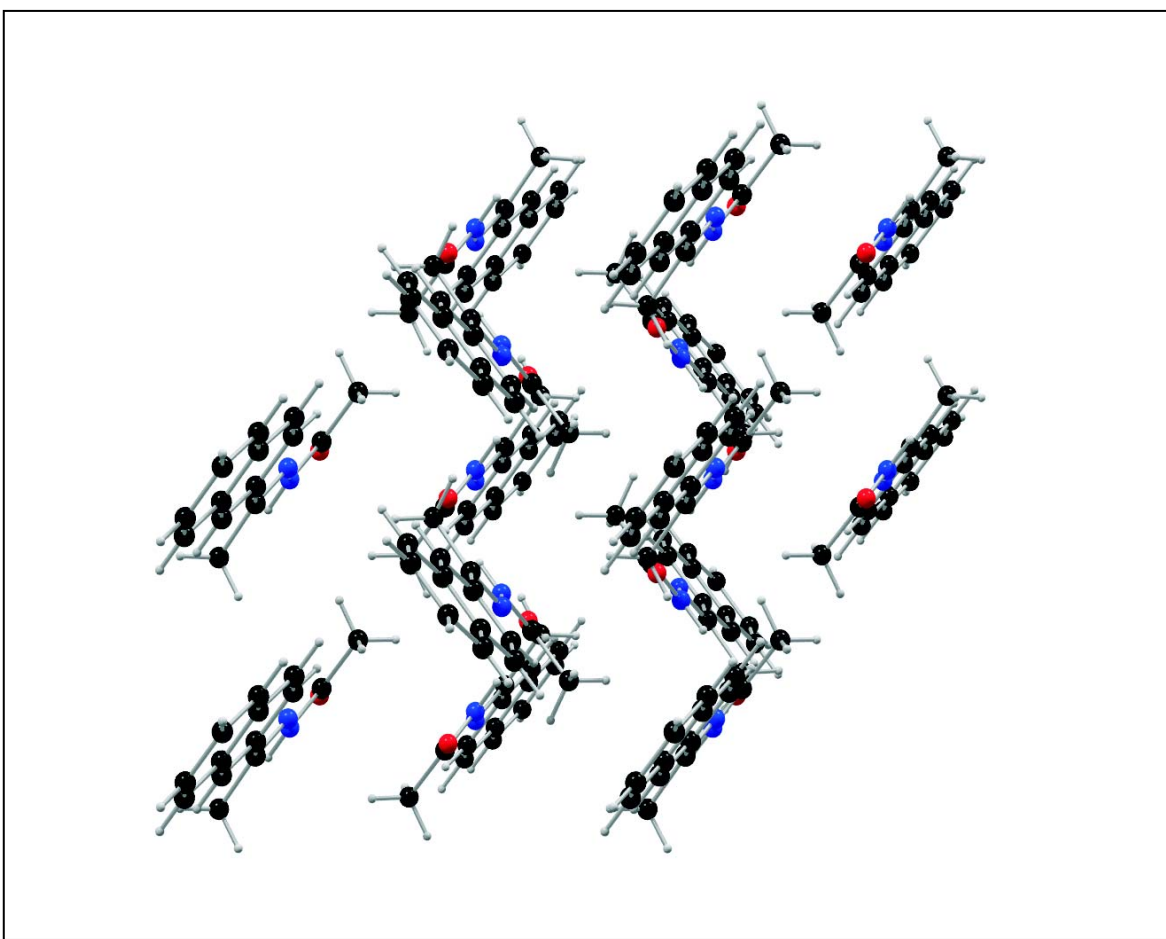


Abbildung 4.61: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **18**

Auch für die letzte Verbindung wurde eine SUPRA-Rechnung mit MOMO durchgeführt. Es ist zwar nicht zu erwarten, das im Kristall vorhandene Wasserstoffbrückenmuster zu finden, interessant ist aber zu erfahren, welche Konformation die Einzelmoleküle des supramolekularen Komplexes besitzen.

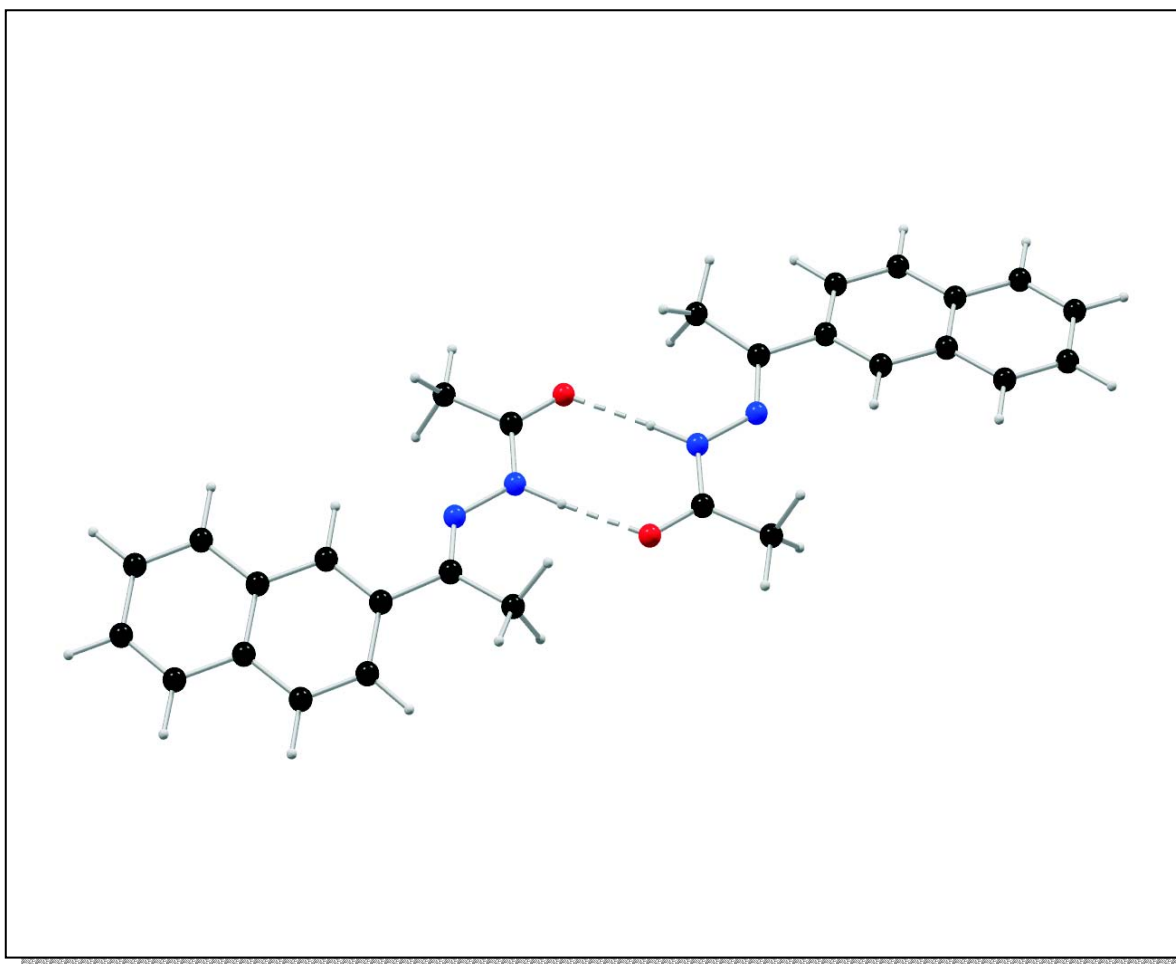


Abbildung 4.62: Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes (globales Minimum) von **18**

Abbildung 4.62 zeigt die Struktur des Komplexes im globalen Minimum, der wie erwartet in dimerer Form vorliegt. Die Einzelmoleküle sind, im Gegensatz zur Kristallstruktur, nicht völlig planar, sondern der Naphthyl-Ring ist um 12° aus der Ebene des Hydrazon-Fragments herausgedreht. Die beiden nächsten Minima der Rechnung enthalten Komplexe mit ähnlicher Konformation der Einzelmoleküle und gleichem Wasserstoffbrückenmuster. Etwa 30 kJ mol^{-1} schlechter liegt das vierte Minimum, welches aber bereits keine Wasserstoffbrücken mehr enthält. Hier liegen die beiden Moleküle stapelförmig

übereinander, was zu einem Gewinn an van-der-Waals-Energie führt. Im Kristall sind aufgrund der dreidimensionalen Anordnung der Moleküle beide Phänomene (Stapelung und Wasserstoffbrücken) zu beobachten.

4.2.10 Diskussion der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel untersuchten Acetylhydrazone stellen eine geeignete Verbindungsklasse für Crystal-Engineering-Ansätze dar. Durch gezielte Wahl der beiden Reste R1 und R2 des Hydrazons ist es möglich, definierte Wasserstoffbrückenmuster zu generieren. Hierbei führen kleine bzw. sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten in der Regel zu einer kettenförmigen Anordnung der Moleküle, während sterisch raumerfüllende Reste zur *syn*-Konformation der Acetylhydrazone und somit zu Dimeren im Kristall führen. Anhand der Untersuchungen konnte somit folgende „Regel“ aufgestellt werden: Substituenten, deren Reste R1 und R2 je drei und mehr (Kohlenstoff-)Atome besitzen, führen zur *syn*-Konformation der Moleküle und somit zur Ausbildung von Dimeren im Kristall. Einen Sonderfall stellen Verbindungen dar, bei denen einer der Reste eine Methyl-Gruppe ist. Hier treten, abweichend von den aufgestellten Annahmen bezüglich des Wasserstoffbrückenmusters, andere Geometrien der Komplexe sowie Anordnungen der Wasserstoffbrücken auf. Diese lassen sich jedoch in den meisten Fällen anhand der Kristallpackung erklären.

Da es sich bei allen Strukturbestimmungen um Einkristallstrukturanalysen handelte, bei denen jeweils nur ein Kristall der Probe entnommen wurde, erfolgte jeweils die Aufnahme von Röntgenpulverdiagrammen, die die Homogenität der Probe bestätigen sollten. Bei allen Verbindungen stimmten die gemessenen und berechneten Pulverdiagramme nahezu überein, weshalb davon ausgegangen werden kann, daß die gesamte Probe nur aus einem Konformer bzw. Polymorph bestand.

Schließlich gilt es zuletzt noch festzustellen, welches die Vorzugskonformation der Acetylhydrazone ist. Um diese Frage zu klären, wäre ein Acetylhydrazon hilfreich gewesen, welches aus sterischen Gründen keine Wasserstoffbrücken bildet, eine solche Einzelkomponente konnte jedoch nicht gefunden werden. Die Untersuchungen sollten sich

deshalb auf die Verbindung **11**, ein Benzoylhydrazon, konzentrieren. Leider stellte sich jedoch heraus, daß diese Verbindungsklasse für unsere Zwecke ungeeignet ist. G. Palla *et al.*^[54] untersuchten Acetyl- und Benzoylhydrazone von aromatischen Aldehyden NMR-spektroskopisch in Lösung. Sie beobachteten dabei im Fall der Acetylhydrazone das Vorliegen beider Konformere, während die Benzoylhydrazone ausschließlich in der *anti*-Konformation vorlagen. Daß diese Konformation nicht nur in Lösung, sondern auch im Festkörper dominiert, konnte von Q. C. Ton gezeigt werden^[52]. Die von ihm untersuchten Benzoylhydrazone wiesen, mit Ausnahme eines Beispiels, alle die *anti*-Konformation der Einzelmoleküle auf, was zu kettenförmigen Wasserstoffbrückenmustern im Kristall führte. Die Acetylhydrazone liegen den Untersuchungen von G. Palla *et al.* zufolge im Verhältnis von etwa 3:1 bis 4:1 *syn-anti* vor. Dies würde die Berechnungen mit MOMO und Gaussian bestätigen, wonach die *syn*-Konformation energetisch bevorzugt ist. Warum jedoch kristallisieren dann die Acetylhydrazone, die keine sterische Hinderung durch die Substituenten erfahren, in der *anti*-Konformation? Um diese Frage zu klären, wurde von **8**, das in der *anti*-Konformation kristallisiert, eine Kristallstrukturvorhersage der *syn*-Konformation vorgenommen und die Packungsenergien beider Kristallstrukturen (real und vorhergesagt) berechnet. Diese konnten als grob vergleichbar angesehen werden. Woran liegt es aber nun, daß die anscheinend energetisch höher liegende *anti*-Konformation kristallisiert? Ein Grund dafür könnte das Wasserstoffbrückenmuster sein, denn bei Wasserstoffbrücken ist oft ein kooperativer Effekt zu beobachten. Dieser äußert sich darin, daß, -wenn sich eine Wasserstoffbrücke gebildet hat-, die Tendenz zur Bildung weiterer Wasserstoffbrücken stark erhöht ist. Aus diesem Grund sind ketten- oder netzwerkförmige Wasserstoffbrücken oft bevorzugt. So bilden Acetylhydrazone, falls dies nicht durch die Substituenten verhindert wird, bevorzugt kettenförmige Wasserstoffbrückenmuster aus; dafür müssen die Einzelkomponenten in der *anti*-Anordnung vorliegen.

Von vielen der untersuchten Verbindungen wurde eine Rechnung mit dem SUPRA-Algorithmus im Kraftfeldprogramm MOMO durchgeführt. Hier zeigte sich, daß die von MOMO favorisierte Geometrie die *syn*-Anordnung von Donor und Akzeptor beinhaltet, was dazu führt, daß in fast allen untersuchten Fällen Dimere berechnet wurden. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß MOMO nur einen Komplex aus zwei Molekülen in der Gasphase berechnet, was die Bildung von zwei Wasserstoffbrücken natürlich günstiger

erscheinen lässt als die Ausbildung nur einer Wasserstoffbrücke, wie sie in der Kettenform der Hydrazone vorhanden ist. Für jene Acetylhydrazone, die in Dimeren kristallisieren, stimmen die Komplexgeometrien zwischen realer Kristallstruktur und berechnetem Dimer nahezu überein. Auch die intermolekularen Wasserstoffbrücken werden von MOMO sehr gut wiedergegeben. MOMO ist somit gut geeignet, Dimere von Acetylhydrazonen zu berechnen.

4.3 Heteromolekulare Komplexe

Alle bisher untersuchten Verbindungen waren potentiell selbstkomplementär, d. h. sowohl ein Donor- als auch ein Akzeptoratom befanden sich im selben Molekül. In diesem Abschnitt sollen nun Komplexe untersucht werden, die aus zwei verschiedenen Molekülen bestehen. Dazu wurden eine Reihe von Verbindungen ausgewählt, die entweder zwei starke Donoren oder zwei starke Akzeptoren enthalten. Aus diesen Einzelbausteinen sollten dann supramolekulare Komplexe synthetisiert und kristallisiert werden, die durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, sog. Hetero-Dimere. Diese Komplexe sollten laut einer Theorie von Jorgensen *et al.*^[36] stabiler als die bisher synthetisierten Homo-Dimere sein, da zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken noch sekundäre Wechselwirkungen vorhanden sind (vgl. Kap. 3.2.1).

Eine weitere Bedingung an die Einzelkomponenten war, daß eine der beiden Verbindungen relativ starr sein sollte, während das zweite Molekül eine gewisse konformationelle Flexibilität besitzen sollte. Somit sollte es möglich sein, daß eine der beiden Verbindungen während der Komplexbildung eine Konformationsänderung durchläuft. Um den Syntheseaufwand möglichst gering zu halten, wurde ein Großteil der Verbindungen im Chemikaliengroßhandel in entsprechender Reinheit käuflich erworben.

Bevor mit der Synthese der Komplexe begonnen wurde, erfolgte zuerst eine Berechnung der möglichen supramolekularen Komplexe mit MOMO. Hier sollte festgestellt werden, ob es überhaupt sterisch möglich ist, daß sich Hetero-Dimere der gewünschten Geometrie bilden. Gleichzeitig sollten die berechneten und synthetisierten Komplexe hinsichtlich der Anordnung ihrer Einzelmoleküle miteinander verglichen werden.

4.3.1 2:1 Komplex aus 1-Acetyl-2-(2-pentyliden)-hydrazon (**17**) und 1,2-Diacetylhydrazin (**19**)

Eine gute Überleitung von den Hydrazonen zu den heteromolekularen Komplexen stellt das Trimer **17**·**19**·**17** dar. Kristalle dieses Komplexes wurden per Zufall aus dem Kristallisationsansatz von **17** aus Dichlormethan gefunden. Neben den blockförmigen Kristallen von **17** befanden sich in der Probe noch einige wenige kristalline Plättchen. Diese wurden zusätzlich vermessen, um auszuschließen, daß eine zweite Modifikation bzw. ein anderes Konformer auskristallisiert war.

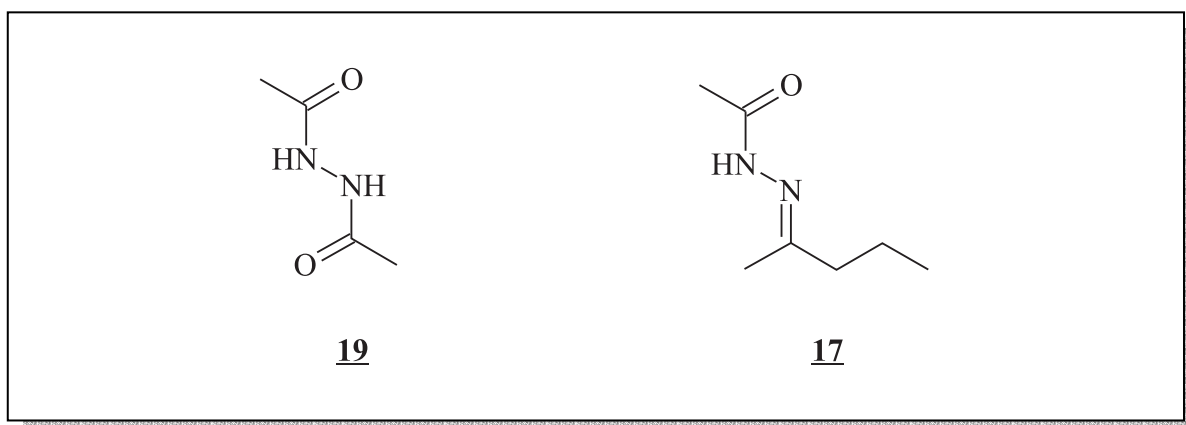


Abbildung 4.63: Strukturformel von **17** und **19**

Überraschenderweise stellte sich heraus, daß kein neues Polymorph kristallisiert war, sondern ein Trimer aus zwei Molekülen **17**, die über **19** verbrückt sind. Darüber, wie dieser Komplex entstehen konnte, kann nur spekuliert werden. Entweder befanden sich bereits kleine Mengen von **19** im erworbenen Acetylhydrazin, oder es entstand während der Umkristallisation durch Deacetylierung einer der Komponenten und gleichzeitiger Reaktion mit nicht abreagiertem Acetylhydrazin.

Zusammengehalten wird dieser supramolekulare Komplex durch zwei Paare von intermolekularen Wasserstoffbrücken. Im Gegensatz zum homomolekularen Komplex von **17** liegt im Trimer keine *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor vor, sondern eine Konformationsänderung führte zur *syn*-Geometrie (Abb. 4.64).

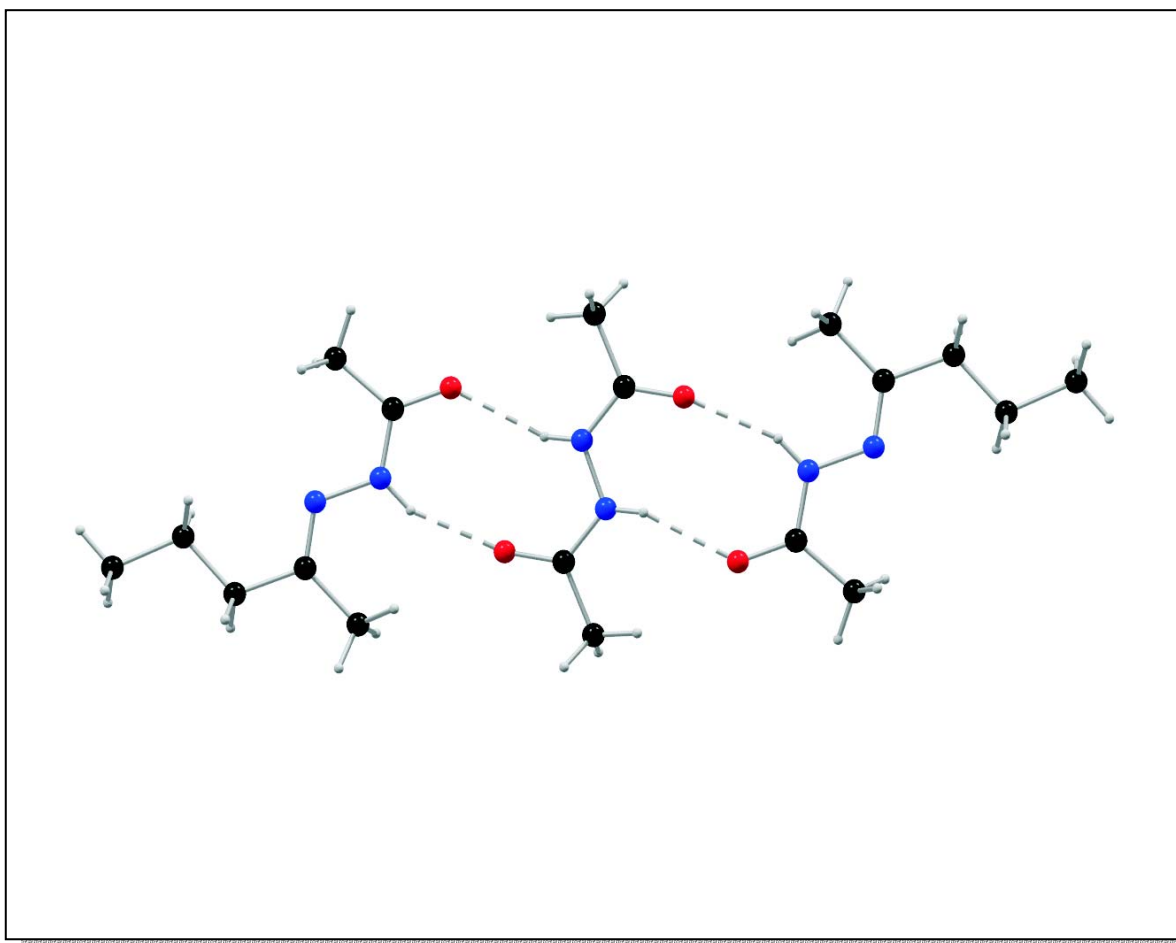


Abbildung 4.64: Kugel-Stab-Modell des Trimers aus 17 und 19

Während die Einzelkomponenten dieses Trimers noch weitgehend planar sind (RMSD-Wert für 17: 0,023 Å; RMSD-Wert für 19: 0,002 Å) liegen sie im Komplex als leicht gewellte Schichten vor. Der Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Moleküle beträgt 11,2°.

Die Berechnung eines solchen Trimers mit dem SUPRA-Algorithmus in MOMO konnte nicht vorgenommen werden, denn bisher ist es nur schwer möglich, Komplexe mit mehr als zwei Molekülen zu berechnen.

Da Kristalle dieses Komplexes mehr durch Zufall gefunden wurden, versuchten wir gezielt, solche Komplexe zu kristallisieren. Dazu wurden verschiedene Acetylhydrazone in unterschiedlichen Verhältnissen (von 4:1 bis 1:4) mit 19 gemischt und in einer Reihe von

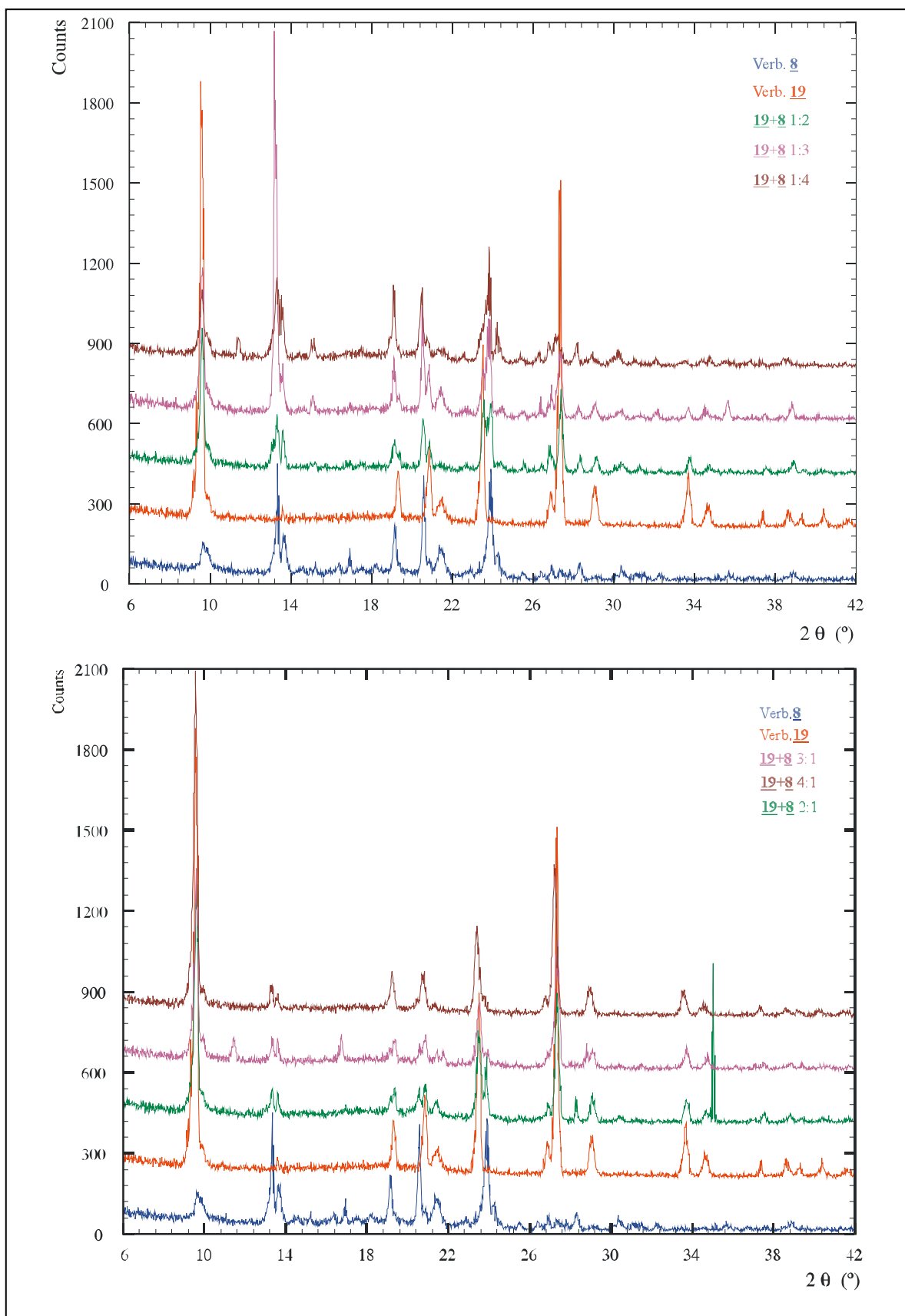


Abbildung 4.65: Pulverdiagramme der Kristallisationsversuche von **8**+**19** (Die Zählraten beziehen sich jeweils nur auf das blaue Diffraktogramm).

organischen Lösungsmitteln gelöst. Anschließend wurde das Lösungsmittel isothermal bei Raumtemperatur langsam verdampft. Von den kristallinen Proben wurden anschließend Röntgenpulverdiagramme aufgenommen und mit den beiden Diagrammen der Einzelkomponenten verglichen. Abb. 4.65 zeigt dies am Beispiel der Verbindungen **8** und **19**, wobei die Proben aus Dichlormethan kristallisiert wurden. Die gemessenen Diagramme scheinen sich weitgehend zu gleichen, jedoch taucht in den Diffraktogrammen mit den Mischungsverhältnissen 1:4 und 3:1 jeweils bei 2θ $11,5^\circ$ ein Signal auf, das weder in der einen noch in der anderen Einzelkomponente vorhanden ist. Es galt nun zu untersuchen, ob eine der eingesetzten Verbindungen eventuell an dieser Stelle ein Signal besaß, welches nur sehr schwach war. Durch eine eventuelle Vorzugsorientierung könnte dieses Signal jedoch verstärkt worden sein. Deshalb sind in Abb. 4.66 die simulierten Diffraktogramme beider Ausgangsverbindungen dargestellt.

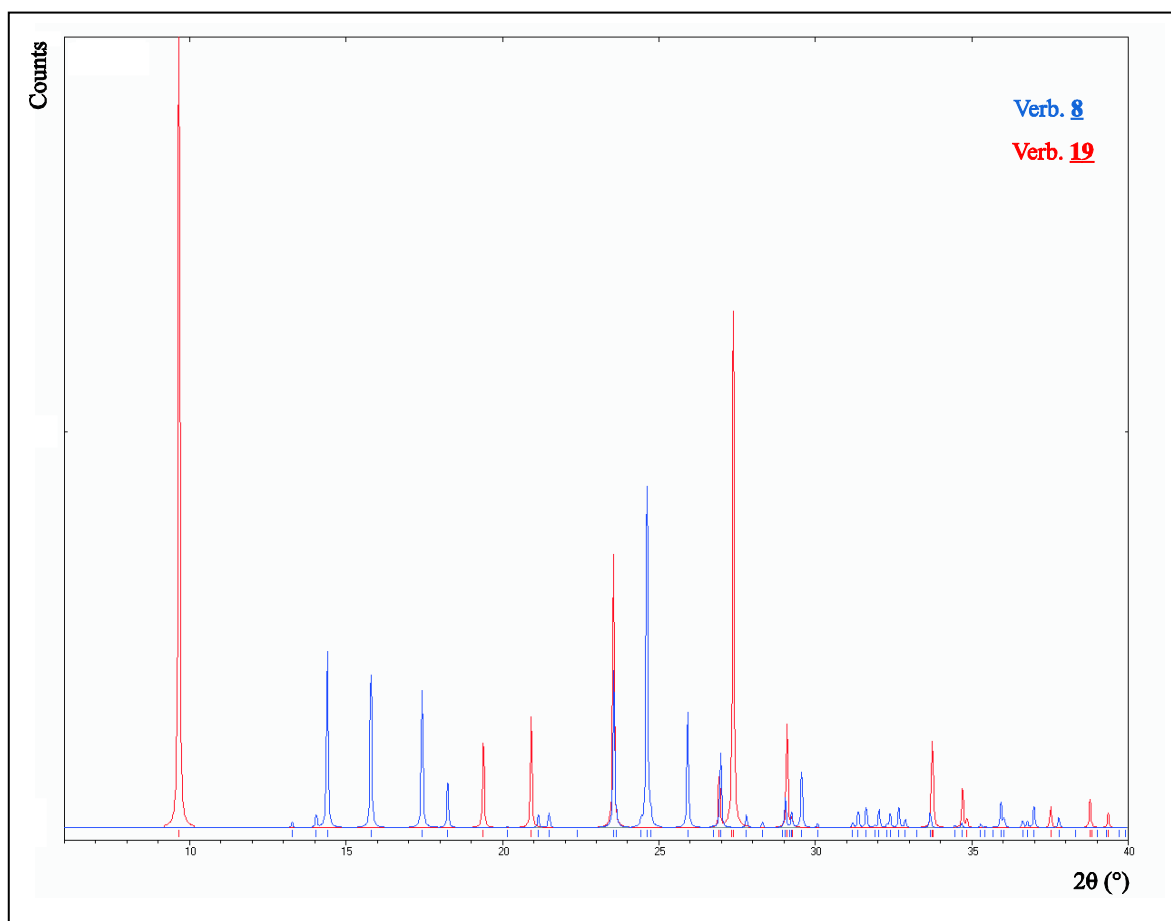


Abbildung 4.66: Simulierte Pulverdiagramme von **8** und **19**

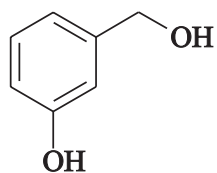
Wie deutlich zu sehen ist, befinden sich im 2θ Bereich von $10-13^\circ$ keine Signale, somit muß der Peak bei $11,5^\circ$ von einer anderen Verbindung stammen. Daher wurden mehrere Einkristalle der beiden Proben entnommen und röntgenographisch untersucht. Die Messungen lieferten jedoch in allen Fällen nur die Elementarzellen der Edukte. Falls ein supramolekularer Komplex aus beiden Verbindungen tatsächlich gebildet wurde, ist dieser entweder mikrokristallin oder er liegt in so kleiner Menge vor, daß die Wahrscheinlichkeit, einen dieser Kristalle zu finden, sehr gering ist.

4.3.2 Komplexe aus Dicarbonylverbindungen und Diolen

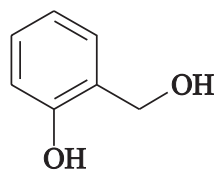
Im zweiten Teil dieses Themenabschnitts sollen mögliche supramolekulare Komplexe aus Dicarbonylverbindungen und Diolen untersucht werden. Wie bereits angedeutet, sollte eine der beiden Einzelkomponenten eine gewisse konformationelle Flexibilität besitzen, während die andere Verbindung eine nahezu starre Geometrie aufweisen sollte. Wir haben uns entschlossen, relativ starre Diole einzusetzen und eine flexible Dicarbonylverbindung zu wählen. In Abb. 4.67 sind die Strukturformeln der ausgewählten Verbindungen dargestellt.

Bei den ersten Untersuchungen diente das 1,3-Diketone **24** als Ausgangsverbindung. **24** wurde der Reihe nach mit allen drei Donoren **20**, **21** und **22** im Verhältnis 1:1 gemischt und anschließend in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst. Durch isothermale Verdampfung bei Raumtemperatur gelang es in vielen Fällen, kristalline Proben zu erhalten. Mit Hilfe von Einkristallstrukturuntersuchungen sollte festgestellt werden, ob sich supramolekulare Komplexe aus beiden Ausgangsverbindungen gebildet haben und welche Struktur diese Komplexe besitzen. 1,3-Diketone wie **24** zeigen in der Regel eine ausgeprägte Keto-Enol-Tautomerie, wobei das Gleichgewicht je nach Lösungsmittel, stark auf der Enol-Seite liegt. Innerhalb des Enols entsteht somit unter Ausbildung einer intramolekularen O—H \cdots O-Wasserstoffbrücke ein stabiler sechsgliedriger Ring. Die Untersuchungen konzentrierten sich hier auf die Fragestellung, ob es möglich ist, durch

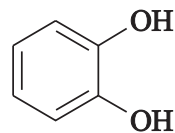
Diole:



20

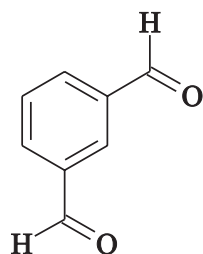


21

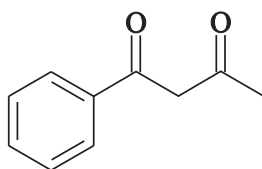


22

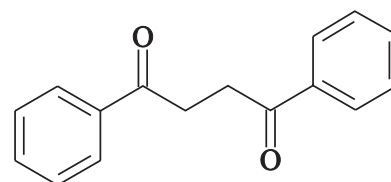
Dicarbonylverbindungen:



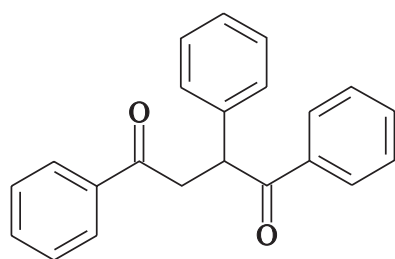
23



24



25



26

Abbildung 4.67: Strukturformeln der eingesetzten Dicarbonylverbindungen und Diole

Co-Kristallisation mit einem doppelten Wasserstoffbrückendonor das Gleichgewicht stärker zur Keto-Form zu verschieben und so einen hetero-dimeren supramolekularen Komplex mit zwei Wasserstoffbrücken zu erhalten.

Nach dem Modell von Jorgensen *et al.* sollte ein solcher Komplex stabiler sein, da er zusätzlich zu den beiden starken Wasserstoffbrücken noch zwei stabilisierende sekundäre Wechselwirkungen besitzt (Abb. 4.68).

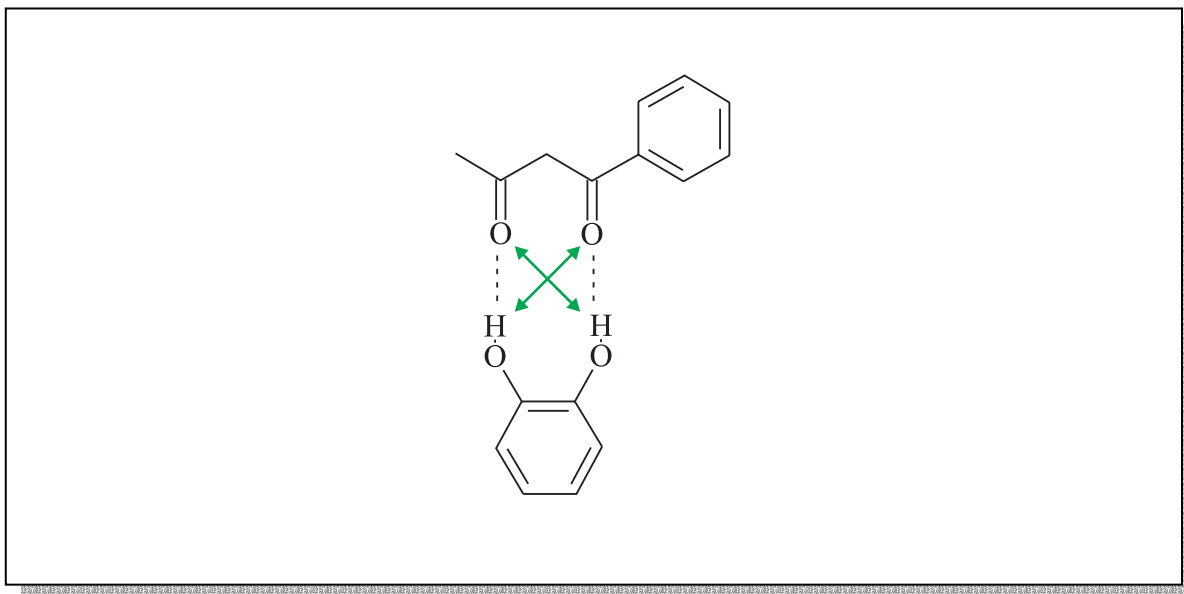


Abbildung 4.68: Strukturformel eines möglichen Komplexes zwischen 22 und 24

Die Berechnung dieses supramolekularen Komplexes mit dem SUPRA-Algorithmus in MOMO lieferte auch sinnvolle Anordnungen der beiden Moleküle, jedoch konnten in diesem Fall nicht die gewünschten Dimere beobachtet werden. Im globalen Minimum befindet sich ein Komplex, in dem eine der beiden Carbonyl-Gruppen als doppelter Akzeptor fungiert (Abb. 4.69). Die Eingabeparameter sowie die eingesetzten Konformationen von 24 wurden dabei der Dissertation von O. Söntgen^[6] entnommen.

Die Einkristallstrukturanalysen der kristallinen Proben, bei der eine Vielzahl von Einkristallen herauspräpariert und vermessen wurden, lieferten jedoch in allen Fällen nur Strukturen der Edukte. Das Dion 24 kristallisierte hierbei wie erwartet in der Enol-Form unter Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke, während 22 im Kristall ein

dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrücken ausbildet. Die Strukturen beider Verbindungen sind bekannt und liegen bereits in der CSD vor.^[55, 56]

Es ist somit davon auszugehen, daß unter den angewendeten Bedingungen das Wasserstoffbrückenmuster sowie die Anordnung der Moleküle der Edukte zu einer stabileren Kristallpackung führen und somit die Bildung eines Komplexes aus beiden Komponenten thermodynamisch nicht bevorzugt ist.

Die Berechnungen supramolekularer Komplexe von **24** mit **20** und **21** in MOMO führte in beiden Fällen zu Geometrien mit sinnvollen Wasserstoffbrückenbindungen (die gewünschten Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken) und plausiblen Anordnungen der Einzelmoleküle^[6], jedoch konnten zu beiden Beispielen keine experimentellen Strukturen bestimmt werden, da auch hier nur die Einzelkomponenten auskristallisierten.

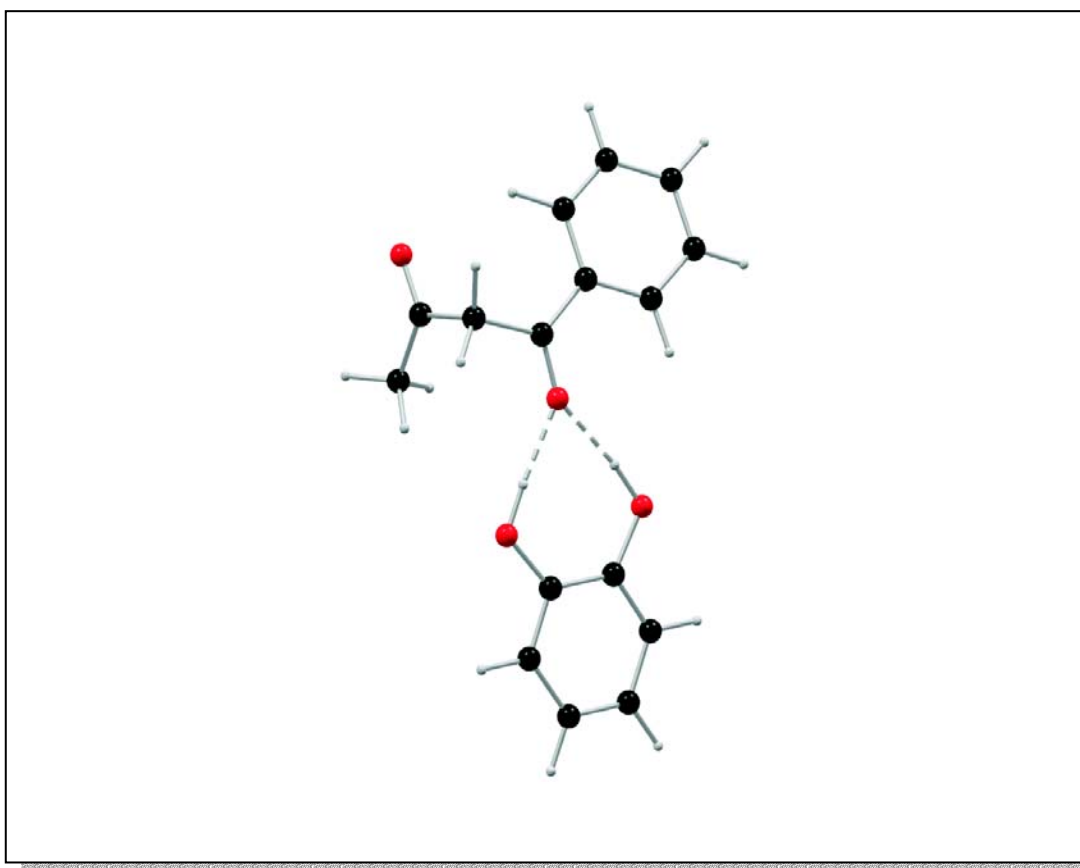


Abbildung 4.69: Berechnetes Dimer aus **22** und **24**

Im nächsten Schritt erfolgten Kristallisationsansätze aus den 1,4-Diketonen **25** und **26** sowie dem Dialdehyd **23** zusammen mit den Diolen **20-22**. Aufgrund der Tatsache, daß es

sich in allen drei Fällen um 1,4- bzw. 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen handelt, sind hier Umlagerungsreaktionen zum Enol nicht begünstigt. Die Einzelkomponenten wurden hier in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst und anschließend zusammengegeben, wobei die ersten Ansätze ein molares Verhältnis von 1:1 aufwiesen. Anschließend erfolgte eine langsame, kontrollierte Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Während des Kristallisationsvorgangs, der sich je nach Lösungsmittel über wenige Tage bis einige Monate hinzog, erfolgten Berechnungen dieser Komplexe mit MOMO. Dazu wurde von allen Verbindungen eine Konformationsanalyse durchgeführt, wobei die drei energetisch günstigsten Konformationen als Ausgangsgeometrien für die SUPRA-Rechnung dienten.

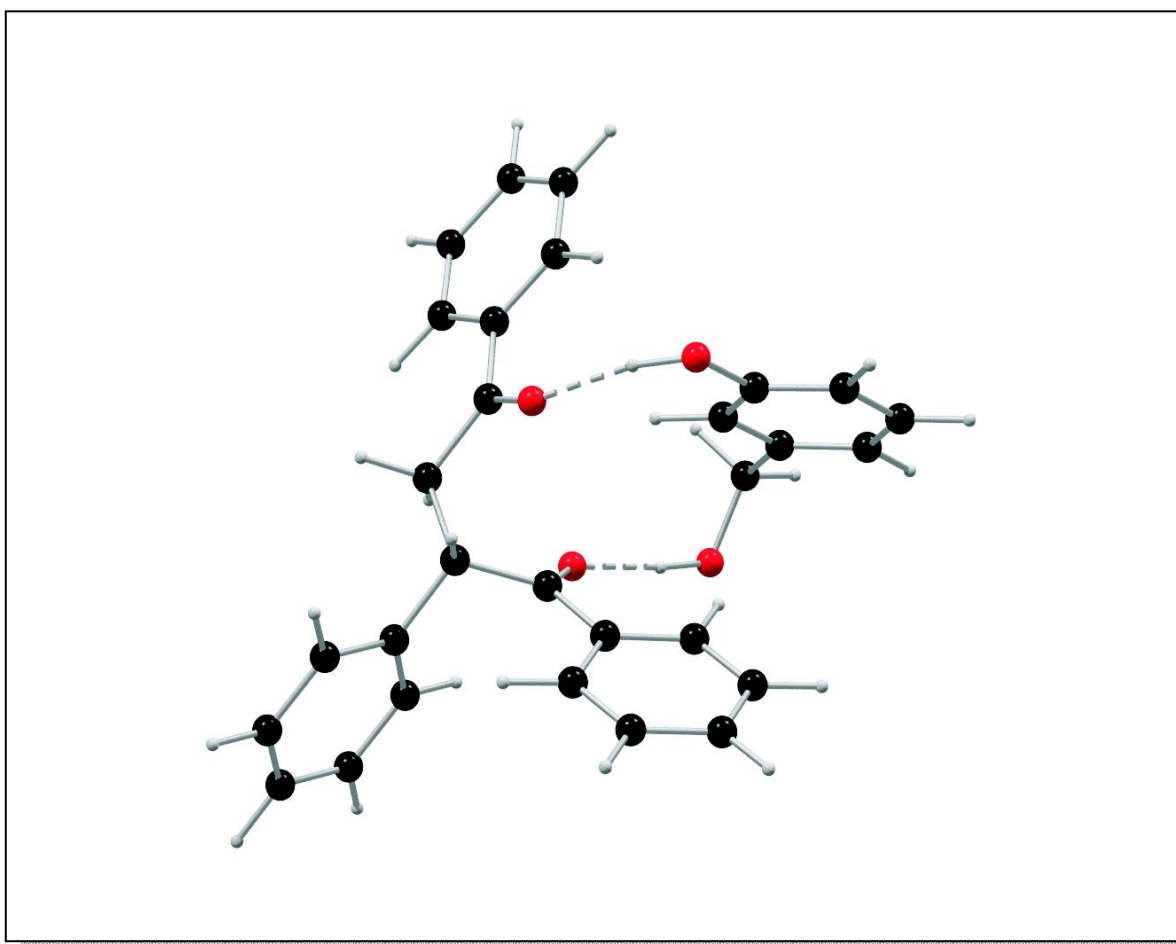


Abbildung 4.70: Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes **20•26**

Die energetisch günstigsten der berechneten Diol-Dion-Komplexe besaßen alle eine sinnvolle Geometrie. Die gewünschten Hetero-Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken sind jedoch nur zusammen mit den Diolen **20** und **21** zu beobachten. Verbindung **22** bildet mit

den Dionen einen solchen Komplex, indem einer der beiden Carbonyl-Gruppen als doppelter Akzeptor fungiert (Abb. 4.69).

Stellvertretend für die gewünschten Hetero-Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken werden die berechneten Komplexe **20•26** (Abb. 4.70) und **21•23** (Abb. 4.71) diskutiert.

Im Komplex **20•26** sind die beiden Einzelkomponenten wie gewünscht durch zwei Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Diese Komplexgeometrie konnte nicht im Vorhinein angenommen werden, da beide Carbonylgruppen durch die drei Phenylringe vermutlich sterisch abgeschirmt sind. Die vorliegende, nicht planare Konformation des Dions macht es jedoch möglich, daß beide Carbonyl-Sauerstoffatome Wasserstoffbrücken eingehen können. Die Geometrien der beiden Wasserstoffbrücken des energetisch günstigsten Komplexes ($D\cdots A$: 2,79 Å; DHA-Winkel: 175,4° bzw. $D\cdots A$: 2,77 Å; DHA-Winkel: 166,8°) besitzen trotz dieser sterischen Hinderung eine nahezu optimale Geometrie. Auch die Komplexe der nächsten beiden Energieminima weisen ein solches Wasserstoffbrückenmuster auf, sie besitzen jedoch aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen eine um 3 kJ mol⁻¹ bzw. 4,5 kJ mol⁻¹ erhöhte sterische Energie.

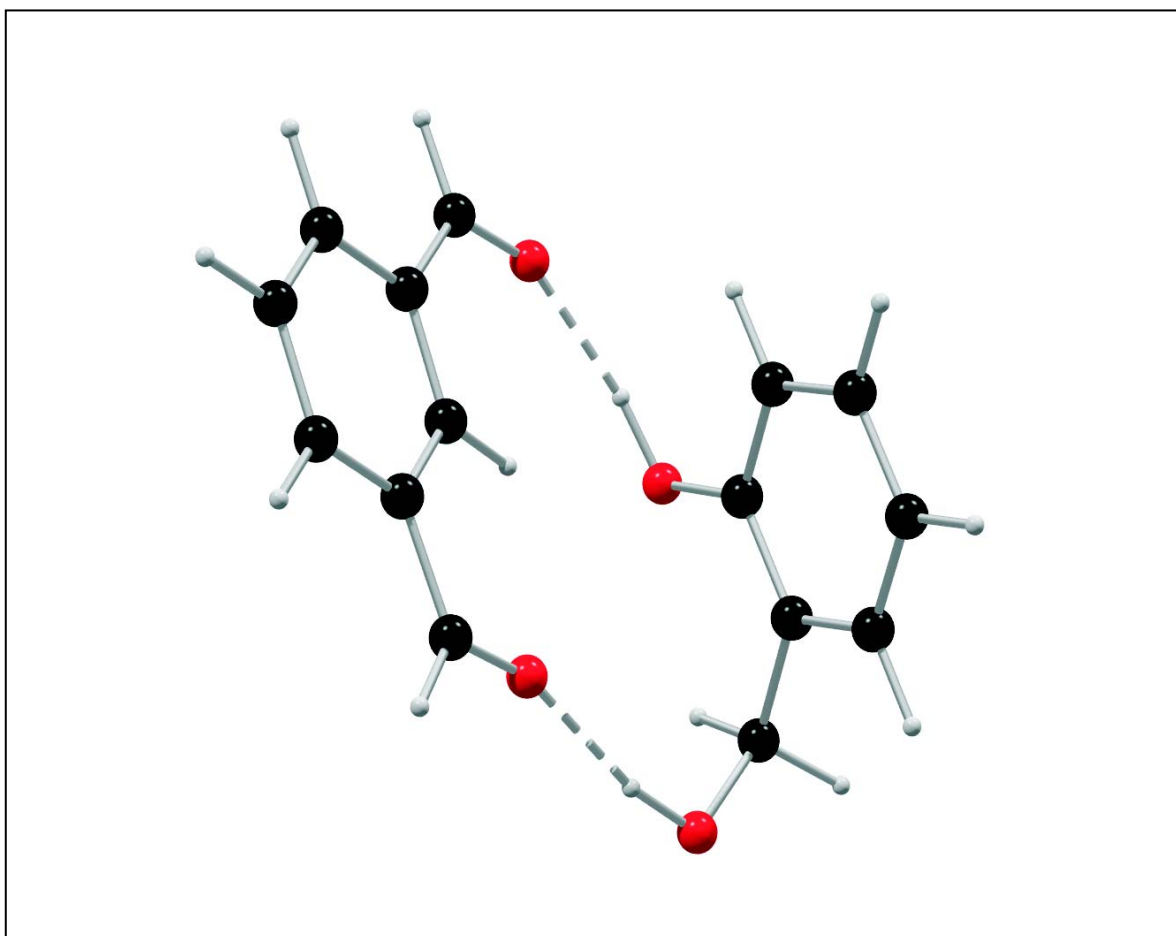


Abbildung 4.71: Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes **21•23**

Auch im berechneten Komplex **21•23** liegt das gewünschte Wasserstoffbrückenmuster (Abb. 4.71) im Energieminimum vor, wobei die intermolekularen Wasserstoffbrücken ebenfalls eine optimale Geometrie (D...A: 2,78 Å; DHA-Winkel: 168,6° bzw. D...A: 2,77 Å; DHA-Winkel: 162,9°) besitzen. Bei diesem Komplex ist außerdem die gewünschte Konformationsänderung des Dions zu beobachten, die sich dahingehend ausdrückt, daß **23** in den Kristallstrukturen seiner beiden Polymorphe^[57] zwar ebenfalls eine planare Konformation annimmt, die Sauerstoffatome der Aldehydgruppe besitzen jedoch in den Kristallstrukturen im Gegensatz zum berechneten Komplex eine *anti*-Anordnung.

Die Komplexe der nächsten Energieminima (mit einer Energiedifferenz von etwa 5 kJ mol⁻¹ zum globalen Minimum) besitzen das gleiche Wasserstoffbrückenmuster mit ähnlicher Geometrie der beiden Wasserstoffbrücken.

Nachdem die Berechnungen mit MOMO sinnvolle Komplexgeometrien lieferten, wurde mit der Auswertung der Kristallisationsproben begonnen. Dabei war es jedoch nicht möglich, Einkristalle dieser beiden Komplexe zu isolieren. Sämtliche Kristalle von unterschiedlicher Form und Größe lieferten jeweils nur die Kristallstruktur der Edukte.

Um nun festzustellen, ob zumindest in Lösung Wechselwirkungen zwischen der Carbonylverbindung und dem Diol bestehen, wurden IR-Untersuchungen vorgenommen. Verbindungen mit Carbonylgruppen, die an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind, sollten eine Verschiebung der C=O-Bande zu kürzeren Wellenzahlen im IR-Spektrum aufweisen. Eine Literaturrecherche ergab, daß diese Verschiebung in Lösung im Bereich von 3-9 Wellenzahlen (cm⁻¹)^[58, 59] liegt. Zur Messung wurde von beiden Komponenten eine 10%ige Lösung in Chloroform hergestellt. Zunächst erfolgte die Aufnahme von IR-Spektren der Dione, um die Lage der Carbonylbande der reinen Verbindung zu bestimmen. Die Lösungen der beiden Edukte wurden dann im molaren Verhältnis von 1:1, später im Verhältnis (Alkohol: Carbonylverbindung) 2:1 und 3:1 gemischt und einige Minuten stehen gelassen. Anschließend erfolgte eine Injektion dieses Gemisches in eine NaCl-Küvette mit 0,5 mm Schichtdicke.

Die Auswertungen der Messungen sollen hier am Beispiel der Verbindungen **21** und **22** in Kombination mit **26** gezeigt werden. Die Wechselwirkungen der Carbonylverbindungen mit **20** konnten nicht näher untersucht werden, da **20** in keinem für IR-Untersuchungen geeigneten Lösungsmittel löslich ist. Abb. 4.72 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren von

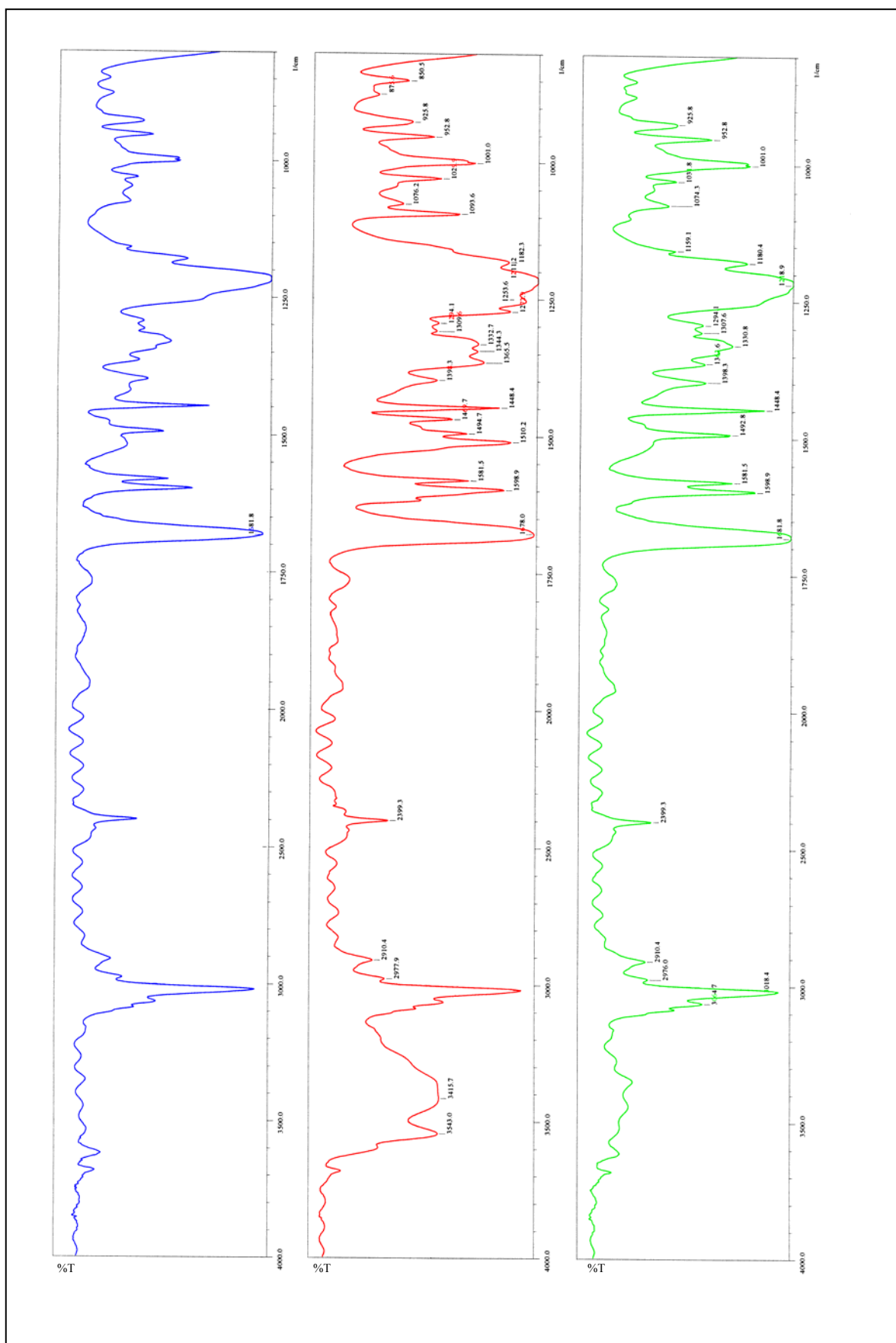


Abbildung 4.72: IR-Spektren von **26** (blau) und den Gemischen **26+21** (rot) und **26+22** (grün)

26 (blaue Kurve) sowie den Gemischen von **26+21** (rote Kurve) und **26+22** (grüne Kurve) im molaren Verhältnis von 1:1. Wie im blauen Spektrum von **26** zu erkennen ist, liegt die Absorptionsbande der Carbonylgruppe für die reine Verbindung bei $1681,8\text{ cm}^{-1}$. Werden nun **26** und **21** miteinander gemischt, so ist im roten Spektrum eine Verschiebung dieser Bande um $3,8\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Nach den Literaturangaben zu urteilen, handelt es sich in diesem Fall um eine Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und der Hydroxygruppe. Erfolgt hingegen eine Mischung aus **26** und **22**, so ist in der grünen Kurve keine Verschiebung der Carbonylschwingung zu beobachten, demnach tritt hier auch keine Wechselwirkung auf. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse führten zu analogen Ergebnissen.

Aufgrund dieser Resultate sollen in Zukunft gezielt weitere Kristallisationsversuche mit Hilfe unterschiedlicher Techniken durchgeführt werden.

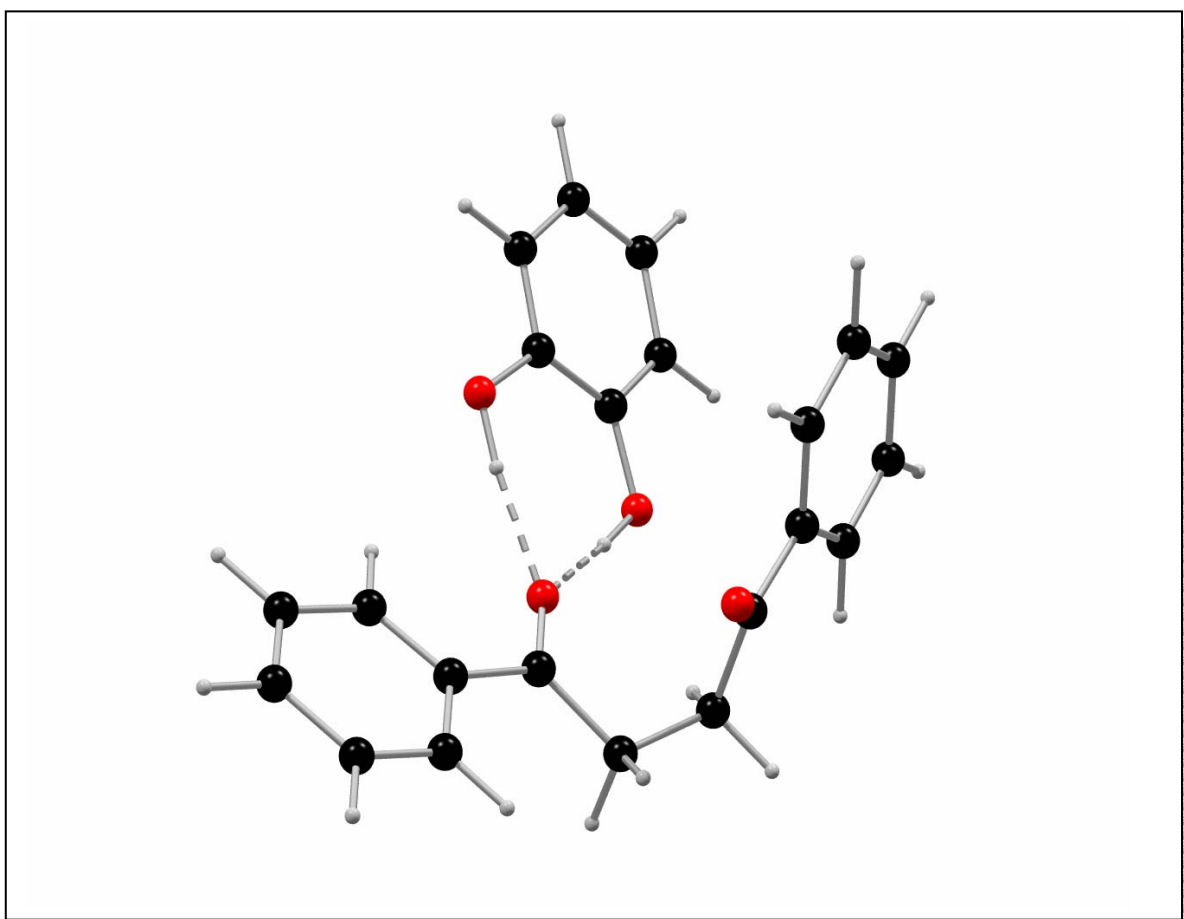


Abbildung 4.73: Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes **25•22**

Bisher wiesen alle berechneten, heteromolekularen Komplexe die gewünschte Geometrie mit zwei Wasserstoffbrücken auf. Komplexe zwischen den Carbonylverbindungen **23**, **25** und **26** und dem Diol **22** (vgl. auch Abb. 4.69) führten hingegen zu Komplexgeometrien, wie sie in Abb. 4.73 dargestellt sind. Alle diese Komplexe zeigen im Energieminimum eine ähnliche Anordnung der Wasserstoffbrücken: Eine der beiden Carbonyl-Gruppen fungiert hier immer als doppelter Akzeptor, der von den beiden Hydroxy-Gruppen des Alkohols scherenförmig umgeben ist. Die zweite Carbonyl-Gruppe hingegen bildet in diesen Komplexen keine Wasserstoffbrücke.

Vom Komplex **25**•**22** gelang es schließlich, aus einem der Kristallisationsansätze dünne Plättchen zu isolieren und dessen Struktur zu bestimmen. Diese ist in Abb. 4.74 dargestellt.

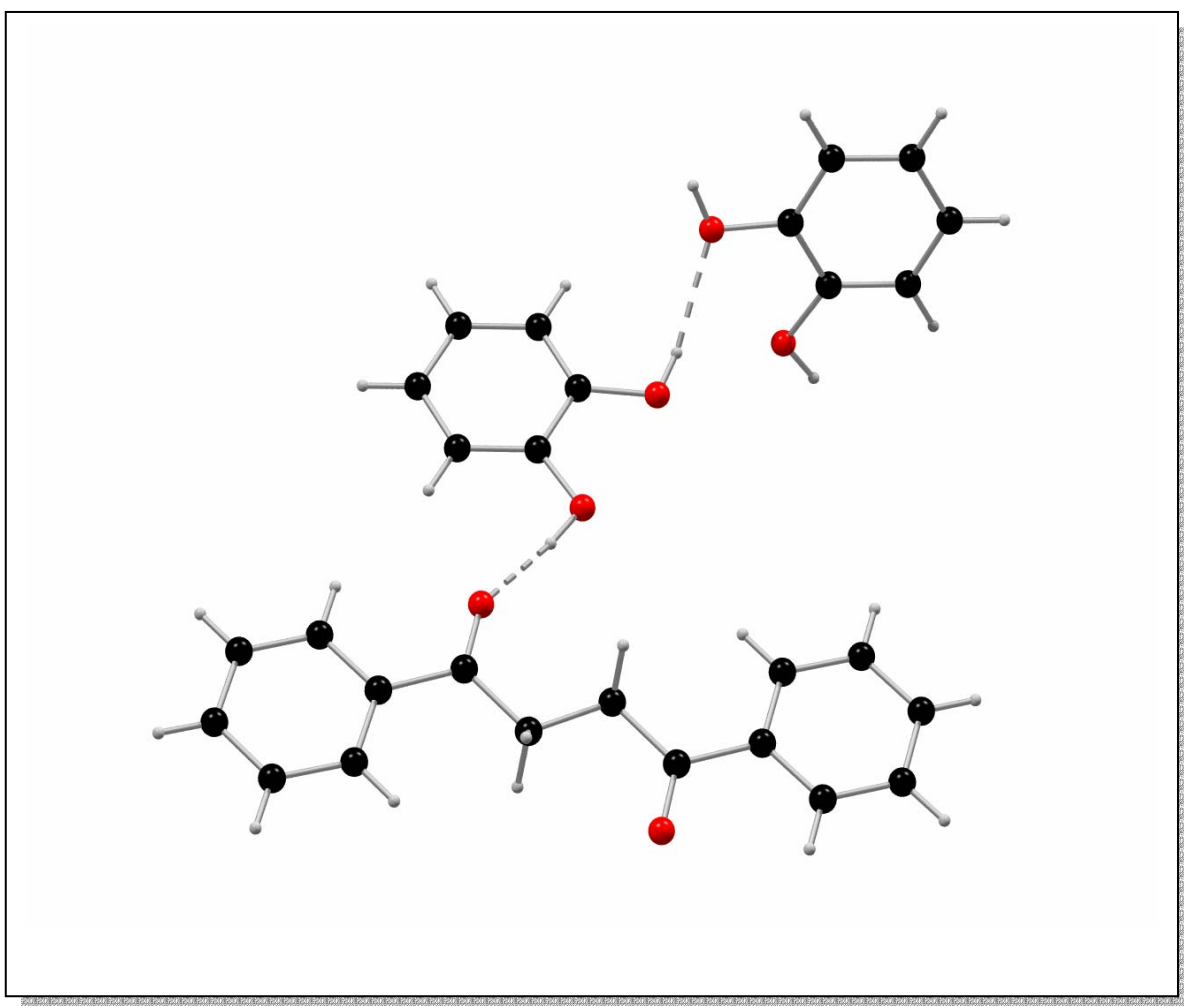


Abbildung 4.74: Kugel-Stab-Modell der Kristallstruktur von **25**•**22**

Wie zu erkennen ist, bilden Diol und Dion einen 2:1-Komplex, in dem die Carbonylverbindungen über zwei Alkoholmoleküle verbrückt sind. Diol und Dion besitzen hier eine planare Konformation, wodurch auch die Plättchenform der Kristalle erklärt werden kann. Aufgrund des unterschiedlichen Komplexaufbaus lassen sich der berechnete und der kristallisierte Komplex nur schwer miteinander vergleichen. Ein anderer Effekt läßt sich jedoch deutlich beobachten, und zwar die gewünschte Konformationsänderung zwischen der Kristallstruktur des nicht-komplexierten Dions (Abb. 4.75) und jener im kristallisierten Komplex.

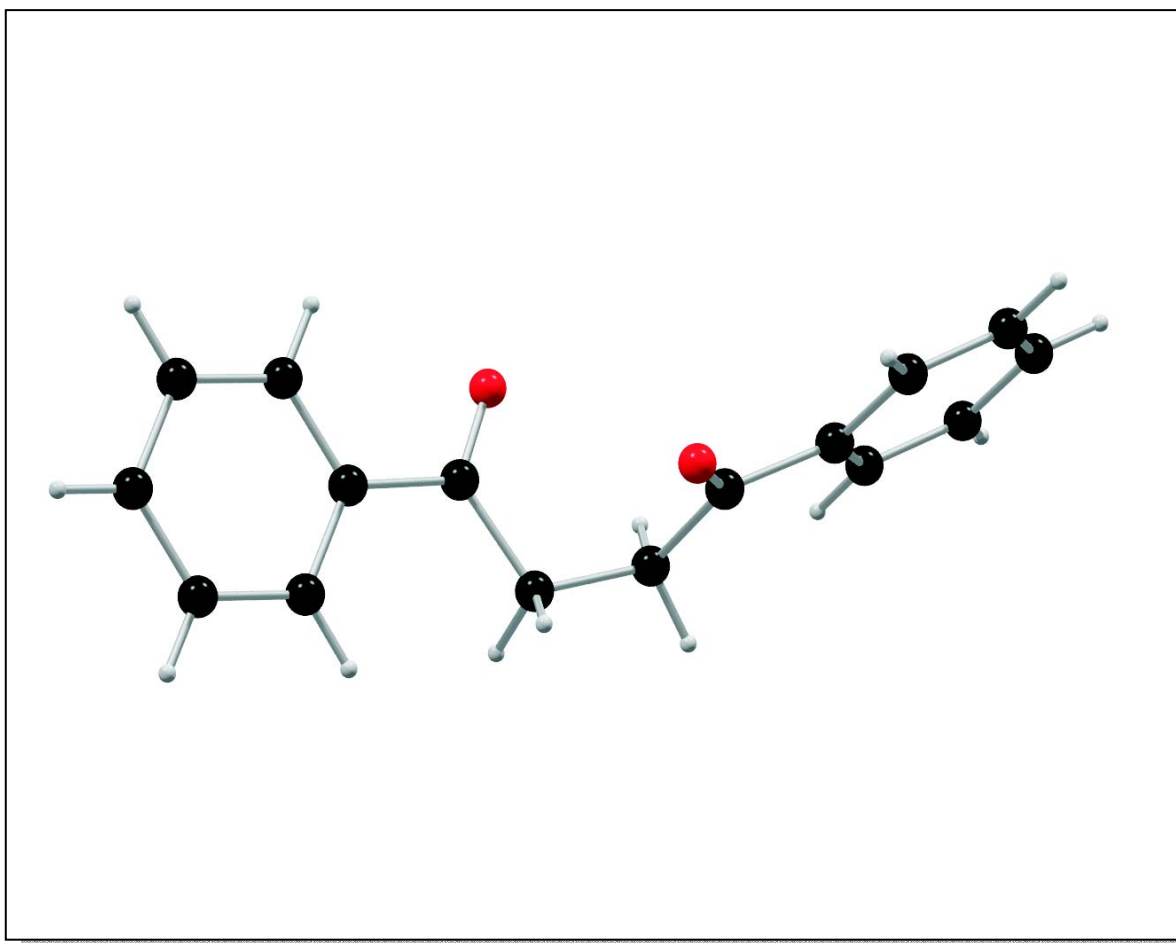


Abbildung 4.75: Kugel-Stab-Modell der Kristallstruktur von 25

Im Kristall der reinen Verbindung liegt 25 nicht wie im supramolekularen Komplex planar, sondern gewinkelt vor, wobei die Konformation ungefähr der im berechneten Komplex entspricht. Die Carbonylgruppen sind in der Kristallstruktur so angeordnet, daß es möglich

ist, Komplexe mit der von uns gewünschten Geometrie, also mit zwei Wasserstoffbrücken, zu bilden. Die Anordnung des Diols sorgt jedoch im auskristallisierten Komplex dafür, daß aus Symmetriegründen eine planare Form der Carbonylverbindung vorliegen muss.

In einer weiteren Untersuchung wurden zwei flüssige Ketone **27** und **28** (Abb. 4.76) ausgewählt, die jeweils mit den Diolen **20**, **21** und **22** zusammengegeben wurden, wobei sich die Alkohole lösten. Bei diesem Versuch sollten langsam supramolekulare Komplexe aus dieser Lösung auskristallisieren. Tatsächlich entstanden in einigen Ansätzen nach etwa drei Monaten kleine Einkristalle; leider handelt es sich bei allen Kristallen wiederum um die Edukte (Alkohole).

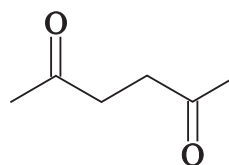
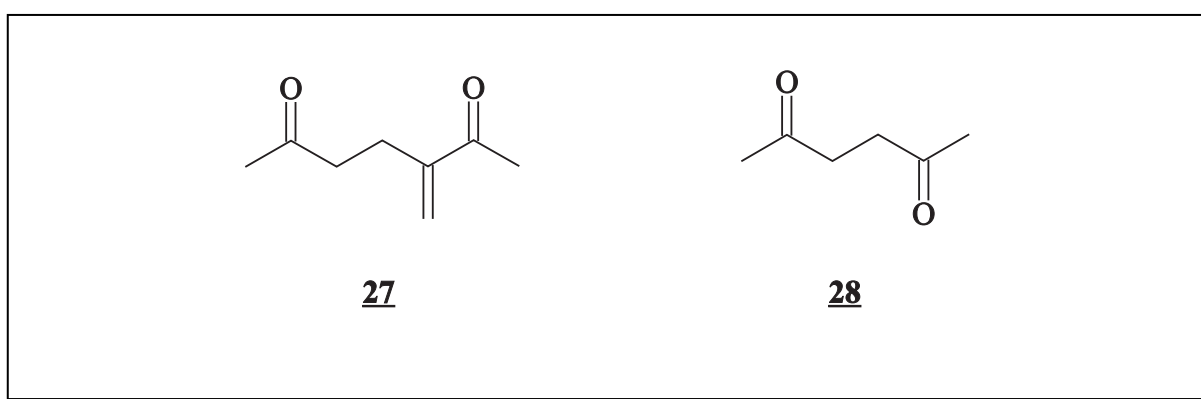


Abbildung 4.76: Strukturformeln der flüssigen Ketone

4.3.3 Komplexe aus Dicarbonyl- und Diaminoverbindungen

Nachdem die Kristallisation supramolekularer Komplexe, die zwei O—H···O-Wasserstoffbrücken beinhalten, in vielen Fällen nicht sehr erfolgreich war, sollte untersucht werden, ob Komplexe, die N—H···O-Wasserstoffbrücken besitzen, besser kristallisieren. Deshalb wurden drei Verbindungen (**29**, **30** und **31**) herausgesucht, die mindestens zwei Amino-Gruppen enthalten. Ausgehend von diesen Verbindungen und den Ketonen **23-26** erfolgten Co-Kristallisationsansätze (mit unterschiedlichen Molverhältnissen 1:4 - 4:1) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, die aber auch nur Einkristalle der Edukte lieferten. Von diesen Proben wurden anschließend Röntgenpulverdiagramme aufgenommen, welche mit den simulierten Pulverdiagrammen der Edukte verglichen wurden. Hier konnten jedoch auch keine Hinweise auf supramolekulare Strukturen gefunden werden.

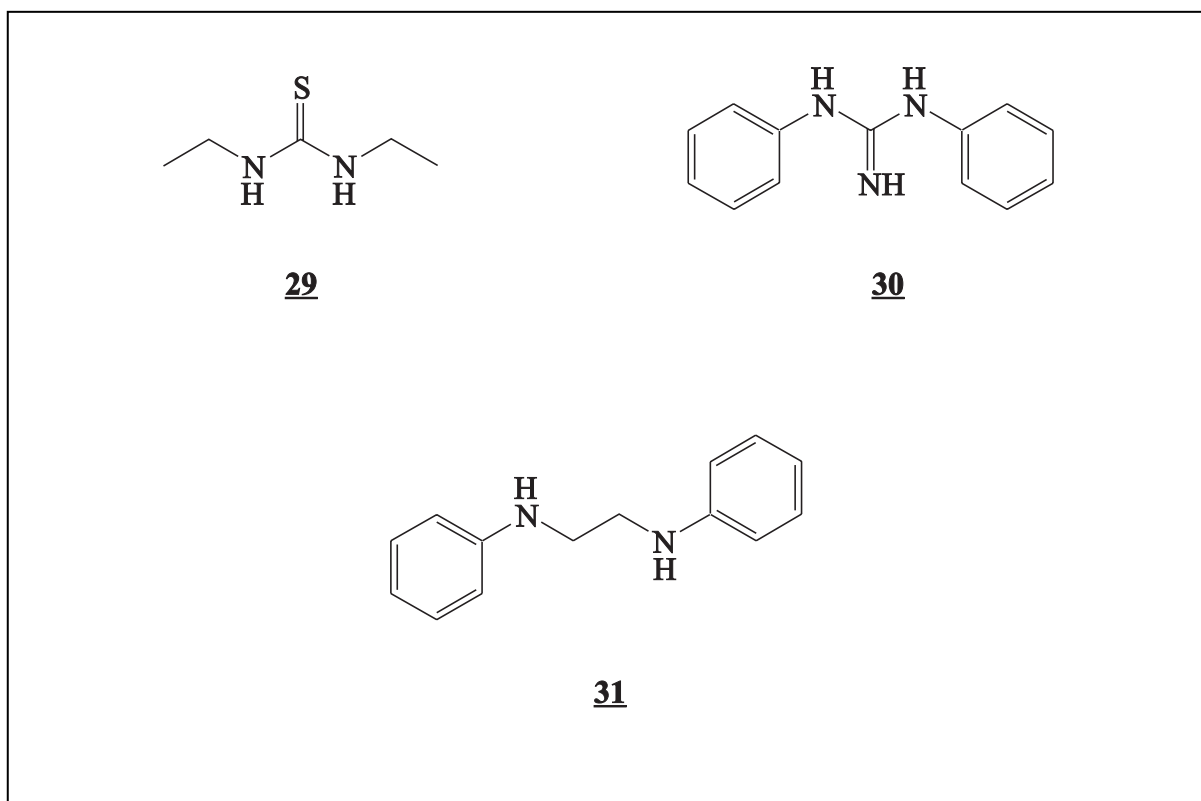


Abbildung 4.77: Strukturformeln der Diamino-Verbindungen

Abschließend wurde noch eine weitere Kristallisationsmethode getestet. Aufgrund von ähnlichen Schmelzpunkten einiger Edukte wurden diese im molaren Verhältnis geschmolzen und anschließend abgekühlt. Auch in den kristallinen Proben dieser Versuchsreihe fanden sich keine Hinweise auf supramolekulare Komplexe.

Berechnungen supramolekularer Komplexe mit MOMO wurden an diesen Verbindungen nicht durchgeführt, da von keinem der Diamin-Komplexe Einkristalle vorlagen. Es wurden lediglich Berechnungen dahin angestellt, ob es prinzipiell möglich ist (aus sterischen und molekülbautechnischen Gründen), daß sich die gewünschten Komplexe bilden können.

4.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Wie in diesem Kapitel dargestellt ist die Kristallisation supramolekularer, heteromolekularer Komplexe mit definierter Geometrie keine triviale Aufgabe. Kristallisationsmethode, Lösungsmittel, Löslichkeiten und Konzentration, um nur einige Parameter zu nennen, sind wichtige Kenngrößen zur Darstellung heteromolekularer Komplexe. Daß es prinzipiell möglich ist, ausgehend von den in dieser Arbeit gewählten Verbindungen Kristalle supramolekularer Komplexe zu züchten, kann am Beispiel des Hetero-Trimers 17•19•17 und am Komplex 25•22 gezeigt werden. Hinweise auf die Entstehung dieser Komplexe liefern auch die Röntgenpulverdiagramme, die aus den Kristallisationsansätzen zwischen verschiedenen Acetylhydrazonen und Diacetylhydrazin resultieren. Hier sind zusätzliche Signale vorhanden, die auf die Bildung einer neuen kristallinen Phase schließen lassen. Ebenfalls erfolgversprechend war die Aufnahme von IR-Spektren in Lösung. Hier war zumindest an einem Beispiel eine mögliche Komplexbildung in Lösung zu erkennen.

Leider gelang es nicht, die gewünschten Hetero-Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken zu kristallisieren. Aus diesem Grund konnte die Theorie von Jorgensen *et al.* nicht bestätigt werden, daß solche Komplexe durch sekundäre Wechselwirkungen stabiler sind. Die IR-Messungen sowie die Röntgenpulverspektren geben Hoffnung, daß solche Komplexe herstellbar sind, es müssen nur geeignete Kristallisationsbedingungen gefunden werden.

Deshalb sollten diesbezüglich Untersuchungen und Kristallisationsansätze über diese Arbeit hinaus weitergeführt werden.

Viel erfolgversprechender war hingegen die Berechnung der supramolekularen Hetero-Dimere mit dem in MOMO implementierten SUPRA-Algorithmus. In nahezu allen Fällen berechnete MOMO Komplexe mit sinnvoller und idealer Geometrie. Fast alle Rechnungen lieferten das von uns gewünschte Hetero-Dimer mit zwei Wasserstoffbrücken als Energieminimum. Die Geometrie der Wasserstoffbrücken war hier in allen berechneten Beispielkomplexen ideal. Nun gilt es, den SUPRA-Algorithmus dahingehend zu verbessern, daß Packungseffekte berücksichtigt werden, was durch Kontinuumsmethoden oder diskrete Simulation von Ausschnitten des Kristallgitters verwirklicht werden könnte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in dieser Arbeit gezeigt, ist die nicht-kovalente Synthese supramolekularer Komplexe keine triviale Aufgabe. Jedoch ist es möglich, Komplexe mit definiertem Wasserstoffbrückenmuster durch gezielte Anordnung der Donoren und Akzeptoren zu synthetisieren. In einem zweiten Arbeitsschritt wurde die Geometrie dieser Komplexe mit dem Kraftfeldprogramm MOMO theoretisch berechnet. Die Entwicklung des SUPRA-Algorithmus ermöglicht es seit kurzem, eine Konformationsanalyse supramolekularer Komplexe vorzunehmen und so die energetisch günstigste Komplexgeometrie zu berechnen. Gleichzeitig können durch den Vergleich von realer und berechneter Geometrie Verbesserungen in MOMO vorgenommen werden, um die berechneten Komplexe den realen Kristallstrukturen noch besser anzunähern.

Die nicht-kovalente Synthese sowie die Berechnung der supramolekularen Komplexe wurde anhand dreier unterschiedlicher Stoffklassen demonstriert. Ziel war es, supramolekulare Dimere zu kristallisieren, die durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Gleichzeitig sollte untersucht werden, welche Voraussetzungen an die Einzelkomponenten gestellt werden mußten, damit solche Dimere entstehen.

Die zuerst untersuchten Indol-Derivate (1*H*-Indol-3-yl-carbonsäureester) waren potentiell selbstkomplementär. Während der Donor im starren Indol-Ring lag, befand sich der Akzeptor in der Seitenkette, was zu konformationell flexiblen Verbindungen führte. Durch Variation des Abstandes von Donor und Akzeptor, was einer Verlängerung der Seitenkette durch zusätzliche CH₂-Gruppen entsprach, sollte herausgefunden werden, bei welcher geometrischen Anordnung dimere Komplexe entstehen. Bevor diese Verbindungen kristallisiert wurden, erfolgte zuerst eine Berechnung der Komplexe mit MOMO. Ergebnis dieser Rechnung war, daß bereits bei einer Kettenlänge von einer CH₂-Gruppe Dimere geometrisch möglich waren, diese konnten aber im Kristall nicht beobachtet werden. Die Erweiterung der Seitenkette um eine CH₂-Gruppe führte auch nicht zu den gewünschten Dimeren im Kristall. Hier lag das Problem darin, daß Donor und Akzeptor in allen Kristallstrukturen eine *anti*-Anordnung besaßen und somit kettenförmige Wasserstoffbrücken ausbildeten. Erst eine weitere CH₂-Gruppe führte zu planaren

Dimeren, die wie gewünscht zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken besaßen. Dieser Komplex wurde anschließend mit MOMO berechnet. Als energetisch günstigste Anordnung zweier Moleküle des 4-(1*H*-Indol-3-yl)-buttersäure-methylesters (**7**) ergab sich in MOMO ein Dimer, in dem die Einzelmoleküle eine „Sandwich“-Form besaßen. Gleichzeitig waren beide Moleküle, wie gewünscht, über zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken verknüpft. Diese konformationell flexiblen Verbindungen wiesen somit große Unterschiede zwischen berechneter und realer Komplexgeometrie auf, die darauf zurückzuführen sind, daß im Kristall eine Vielzahl von Molekülen wechselwirken, während in MOMO nur zwei Moleküle berücksichtigt werden. Somit führt die „Sandwich“-Form zu einer günstigeren van-der-Waals-Energie als die planare Form. Deshalb soll in naher Zukunft untersucht werden, ob es möglich ist, die Wechselwirkungen im Kristall durch ein Kontinuums-Modell in MOMO zu beschreiben, um damit Komplex-Geometrien zu berechnen, die der Kristallstruktur näher kommen.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit konzentrierten sich unsere Untersuchungen auf die Substanzklasse der Acetylhydrazone, welche ebenfalls potentiell selbstkomplementäre Verbindungen darstellen. Im Gegensatz zu den Indol-Derivaten wurde hier der Abstand zwischen Donor und Akzeptor konstant gehalten, um zu untersuchen, wie sich unterschiedliche Reste der Acetylhydrazone auf die Konformation der Moleküle und somit auch auf die Komplexgeometrie auswirken. Zu diesem Zweck wurden aus Acetylhydrazin und den entsprechenden Ketonen eine Reihe von Verbindungen mit Resten unterschiedlicher sterischer Hinderung synthetisiert. Ziel war es auch in dieser Verbindungsklasse gezielt Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken zu kristallisieren. Eine Suche in der CSD zeigte schnell, daß Acetylhydrazone zwei Vorzugskonformationen besitzen: eine, in der Donor und Akzeptor eine *anti*-Anordnung besitzen, was in der Regel zu kettenförmigen Wasserstoffbrücken führt, und eine *syn*-Anordnung, die zu den gewünschten Dimeren führen sollte. Es galt nun zu untersuchen, welche dieser Reste zur *syn*-Konformation führt und welches die Vorzugskonformation der Acetylhydrazone ist. Die Untersuchungen zeigten (Tab. 5.1), daß zwei sterisch anspruchsvolle Reste wie z. B. in 1-Acetyl-2-(1-phenyl-benzyliden)-hydrazon (**9**) zur *syn*-Anordnung von Donor und Akzeptor führen und somit zu Dimeren im Kristall. Verbindungen mit zwei sterisch wenig

	8	9	12a	12b	13
R1	Methyl-	Phenyl-	4-Chlor-phenyl-	Phenyl-	Cyclohexyl-
R2	Methyl-	Phenyl-	Phenyl-	4-Chlor-phenyl-	Phenyl-
Konformation	anti	syn	syn	syn	syn
Komplex-Geometrie	Polymere	Dimere	Dimere	Dimere	Dimere

	14	15	16	17	18
R1	<i>i</i> -Propyl-	Ethyl-	Ethyl-	Methyl-	Naphthyl-
R2	<i>i</i> -Propyl-	Ethyl-	Methyl-	Propyl-	Methyl-
Konformation	syn	anti	syn	anti	syn
Komplex-Geometrie	Dimere	Polymere	Dimere	Polymere	Polymere

Tabelle 5.1: Konformationen und Komplex-Geometrien der Acetylhydrazone

anspruchsvollen Resten wie z. B. 1-Acetyl-2-(2-propyliden)-hydrazon (**8**) lagen hingegen in der *anti*-Konformation vor und bildeten wie erwartet Polymere.

Keine Regelmäßigkeit konnte bei jenen Acetylhydrazonen festgestellt werden, deren Reste eine stark unterschiedliche sterische Hinderung aufwiesen und speziell solche, die eine Methylgruppe trugen (gelb dargestellt in Tab. 5.1). Oft waren Packungseffekte dafür verantwortlich, ob die eine oder die andere Konformation kristallisierte. Für die anderen Acetylhydrazone konnte folgende These aufgestellt werden: Die *syn*-Konformation entsteht, wenn beide Reste drei oder mehr (Kohlenstoff-) Atome besitzen, anderenfalls entsteht die *anti*-Anordnung von Donor und Akzeptor.

Die Komplexe der Acetylhydrazone wurden nachdem die Kristallstruktur bekannt war, mit MOMO berechnet, um die reale mit der berechneten Komplexgeometrie vergleichen zu können. Die Rechnungen lieferten, bis auf eine Ausnahme, supramolekulare Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken. Diese Anordnung ist für zwei Moleküle in der Gasphase optimal. Für jene Verbindungen, die ebenfalls in der *syn*-Konformation in Dimeren

kristallisieren, ist die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der realen Komplexgeometrie sehr gut.

Zur Bestimmung der Vorzugskonformation wurden zunächst Rechnungen mit MOMO und dem *ab-initio*-Programm Gaussian durchgeführt. Beide ergaben, daß für Verbindung **8** das *syn*-Konformer eine um etwa 20-30 kJ mol⁻¹ günstigere Energie gegenüber der *anti*-Konformation besitzt. Um festzustellen, ob dieser Energieunterschied durch die Kristallpackung kompensiert wird, erfolgte zuerst eine Kristallstrukturvorhersage ausgehend von der mit MOMO berechneten *syn*-Konformation. Anschließend wurde von beiden Kristallstrukturen die Packungsenergie bestimmt, wobei festgestellt wurde, daß diese sich ungefähr gleichen. Ein Grund dafür, warum bei Verbindung **8** das energetisch höherliegende *anti*-Konformer kristallisiert, könnte das Wasserstoffbrückenmuster sein. Aufgrund eines kooperativen Effekts bilden Acetylhydrazone, falls dies nicht durch die Substituenten verhindert wird, bevorzugt kettenförmige Wasserstoffbrückenmuster aus, dafür müssen die Einzelkomponenten in der *anti*-Anordnung vorliegen.

Auf diesem Arbeitsgebiet werden zur Zeit neue Synthesen und Kristallisationsansätze durchgeführt, um die These bezüglich der Reste, die zu Dimeren führen, zu bestätigen.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit sollten heteromolekulare Komplexe, also solche, die aus zwei unterschiedlichen Molekülen bestehen, untersucht werden. Ziel war es ebenfalls, supramolekulare Dimere mit zwei Wasserstoffbrücken zu kristallisieren. Die erste der eingesetzten Verbindungen sollte deshalb zwei Donor-Gruppen enthalten, während die zweite Verbindung zwei Akzeptoren besitzen sollte. Eine weitere Voraussetzung war, daß eine der beiden Verbindungen konformationell flexibel sein sollte und während des Kristallisationsprozesses eine Konformationsänderung durchlaufen sollte. Zuerst wurde eine Reihe von Diol-Dion-Komplexen untersucht, anschließend folgten Komplexe von Diaminen und Dionen. Dabei gelang es nur einen dieser Komplexe zu kristallisieren und experimentell zu untersuchen. Leider lagen keine Dimere vor, sondern es bildete sich ein 2:1-Komplex (Diol/Dion), der kettenförmige Wasserstoffbrücken ausbildete. Erfreulich war hingegen, daß die gewünschte Konformationsänderung des Dions zu beobachten war; denn gegenüber der Kristallstruktur der reinen Verbindung lag **25** im Komplex als planare Verbindung vor. Gleichzeitig wurden die möglichen Komplexgeometrien mit MOMO berechnet. Die meisten der berechneten Komplexe wiesen Dimere mit den gewünschten zwei Wasserstoffbrücken auf.

Da bei den meisten Verbindungen lediglich die Edukte kristallisierten, erfolgten IR-Untersuchungen mit dem Ziel festzustellen, ob in Lösung Wechselwirkungen zwischen den beiden Ausgangsverbindungen zu beobachten waren. Bei zwei Ausgangsverbindungen konnte diese Wechselwirkung tatsächlich beobachtet werden. Deshalb sollen in Zukunft weitere Kristallisationsmethoden getestet werden, um Kristalle dieser Komplexe zu erhalten.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Bemerkungen

6.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Hexan, Essigsäureethylester und Toluol wurden für die Chromatographie destilliert. Die zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel wurden als *p.a.*-Ware gekauft und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster und Merck bezogen und direkt eingesetzt.

6.1.2 Chromatographie

Die Reaktionen wurden mittels Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel-60-Alufolien der Firma Merck mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ verfolgt. Zum Entwickeln der Chromatogramme wurden Tauchbäder auf KMnO₄-Basis verwendet. UV-aktive Substanzen wurden bei 254 nm detektiert.

Zur präparativen Säulenchromatographie wurden Kieselgel der Firma Merck (Merck 60: 0,06-0,20 mm Korngröße, 230-400 mesh) als stationäre Phase und Lösungsmittelgemische als Eluent verwendet. Als Lösungsmittel wurden Hexan (Hex), Essigsäureethylester (EE) und Toluol eingesetzt.

6.1.3 Spektroskopie und Diffraktometrie

6.1.3.1 ^1H -NMR-Spektroskopie

Folgende Spektrometer der Firma Bruker wurden verwendet: AM 250 und AMX 400. Die Messungen sind bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Die chemischen Verschiebungen sind auf die charakteristischen Lösungsmittelsignale geeicht. Die chemische Verschiebung der Signale wurde in ppm und die Kopplungskonstanten wurden in Hertz angegeben. Zur Beschreibung der Aufspaltungsmuster wurden folgende Symbole verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

6.1.3.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR 8300 der Firma Shimadzu in Lösung gemessen, wobei das Lösungsmittel in allen Fällen CHCl_3 war. Die Messung erfolgte in NaCl-Küvetten mit 5 mm Plattenstärke. Die Schichtdicke der Probe betrug 0,5 mm.

6.1.3.3 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Huber 601 Guinier-Diffraktometer gemessen, wobei die Probe zwischen zwei Folien gepreßt war und während der Messung oszillierte. Die Intensitäten wurden in Transmissionsgeometrie im Winkelbereich von $4\text{-}90^\circ 2\theta$ in $0,02^\circ$ -Schritten bei einer Meßzeit von 1 s pro Schritt bestimmt. Als Röntgenstrahlung wurde $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet.

6.1.3.4 Einkristalldiffraktometrie

Die Einkristall-Strukturbestimmungen wurden auf einem STOE IPDS II bzw. Siemens SMART CCD-Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die folgenden Meßparameter und Programme wurden benutzt:

	STOE IPDS II	Siemens CCD
<i>Datensammlung:</i>	ω -Scans; Schrittweite 1°	ω -Scans; Schrittweite 0,3°
	Detektorabstand: 45-55 mm	Detektorabstand: 45 mm
	Meßzeit pro Frame: 1-20 min	Meßzeit pro Frame: 10 s
	Programm: X-AREA ^[60]	Programm: SMART ^[61]
<i>Zell-Verfeinerung:</i>	X-AREA	SMART
<i>Datenreduktion und Integration:</i>	X-AREA	SAINT ^[61]

Zur Bestimmung der Raumgruppe diente das Programm XPREP aus dem Programmpaket SHELXTL-Plus^[62]. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-97^[62] gelöst, wobei alle Nicht-Wasserstoffatome gefunden und anschließend mit SHELXL-97^[63] verfeinert wurden. Nach der Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter der Nicht-Wasserstoffatome wurden alle Wasserstoffatome mittels Differenzfouriersynthese gefunden und anschließend mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die eine Wasserstoffbrücke eingehen, auf ideale Positionen gesetzt. Die Bindungslängen betrugen dabei: C—H = 0,98 Å (methyl), 0,99 Å (methylen), 1,00 Å (methin) und 0,95 Å (aromatisch). Die Verfeinerung erfolgte dann mittels des Reitermodells mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ oder $1,5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$.

6.2 Synthese und Charakterisierung der Substanzen

6.2.1 Synthese der Indolcarbonsäureester

Die Indolcarbonsäureester wurden nach Vorschriften von Menciu *et al.*^[64] und Nagasaka und Ohki^[65] synthetisiert. Ausgehend von den entsprechenden Indolcarbonsäuren wurde eine Veresterung mit dem jeweiligen Alkohol durchgeführt.

6.2.1.1 Synthese von 3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäure-ethylester **(2)**^[64]

1,00 g (5,3 mmol) Indol-3-propionsäure wurden in 30 ml 1 M HCl in Ethanol gelöst und 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf etwa die Hälfte seines Volumens eingeeengt, der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und mit Diisopropylether gewaschen. Einkristalle von **2** wurden durch langsame Verdampfungskristallisation aus Ethanol gewonnen.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 1,16 (t, J=7,1 Hz, 3 H); 2,65 (t, J=7,5 Hz, 2 H); 2,96 (t, J=7,5 Hz, 2 H); 4,05 (q, J=7,1 Hz, 2 H); 7,00-7,24 (m, 3 H); 7,33 (d, J=7,0 Hz, 1 H); 7,51 (d, J= 7,2 Hz, 1 H); 10,79 (s, 1 H) ppm.

6.2.1.2 Synthese von **3-(1*H*-Indol-3-yl)-propionsäure-*tert.*-butylester (3)**^[65]

Zu einer gekühlten Suspension aus 1,00 g (5,3 mmol) Indol-3-propionsäure und 50 ml Toluol wurden vorsichtig unter Rühren 5,5 g (25,0 mmol) TFAA hinzugegeben. Nachdem die Lösung 10 min. bei RT gerührt worden war, wurden 10 ml *tert.*-Butanol hinzugegeben. Die Mischung wurde nun 30 min. bei RT gerührt. Danach wurde überschüssiges TFAA unter schwachem Vakuum abdestilliert, die Toluol-Phase mit 10%iger NaOH und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei RT wurden fast farblose Kristalle von **3** erhalten, die zur Verbesserung der Kristallqualität aus n-Hexan/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert wurden.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,44 (s, 9 H); 2,64 (t, J=7,1 Hz, 2 H); 3,07 (t, J=7,0 Hz, 2 H); 7,00-7,38 (m, 3 H); 7,36 (d, J=7,0 Hz, 1 H); 7,62 (d, J= 7,2 Hz, 1 H); 7,95 (s, 1 H) ppm.

6.2.1.3 Synthese von **4-(1*H*-Indol-3-yl)-buttersäure-methylester (7)**^[64]

0,5 g (2,6 mmol) Indol-3-buttersäure wurden in 20 ml 1,25 M HCl in Methanol gelöst und 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf etwa die Hälfte seines Volumens eingeengt, der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Diisopropylether gewaschen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Einkristalle von **7** konnten durch langsame Verdampfungskristallisation aus Cyclohexan/Methanol (1:1) erhalten werden.

Säulenchromatographie mit Toluol/EE (5:1). R_F (Toluol/EE, 5:1) = 0,56.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2,09 (t, J=7,1 Hz, 2 H); 2,36-2,42 (m, 2 H); 2,81 (t, J=7,1 Hz, 2 H); 3,66 (s, 3 H); 7,09-7,22 (m, 3 H); 7,36 (d, J=7,0 Hz, 1 H); 7,61 (d, J= 7,0 Hz, 1 H); 7,95 (s, 1 H) ppm.

6.2.2 Synthese der Indol-3-yl-vinyl-Verbindungen

Die Synthese der Indol-3-yl-vinyl-Verbindungen erfolgte in einer Aldolreaktion nach den Vorschriften von Young^[66] und Black *et al.*^[67].

6.2.2.1 Synthese von (*E*)-3-(2-Nitro-vinyl)-indol (**5**)^[66]

1,00 g (7,0 mmol) Indol-3-carbaldehyd wurde mit 15 ml Nitromethan und 250 mg Ammoniumacetat eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und zweimal mit heißem Wasser gewaschen wurden. Kristalle zur Einkristall-Strukturanalyse wurden durch langsame Verdampfungskristallisation aus Methanol erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz): $\delta = 7,22-7,31$ (m, 2 H); 2,52 (d, J=7,0 Hz, 1 H); 8,00 (d, J=7,0 Hz 1 H); 8,38 (s, 1 H); 7,36 (d, J=7,0 Hz, 1 H); 8,42 (d, J= 13,4 Hz, 2 H) ppm.

6.2.2.2 Synthese von (*E*)-3-(1*H*-Indol-3-yl)-1-phenylprop-2-en-1-on (**6**)^[67]

Eine Lösung aus 5,0 g (35,0 mmol) Indol-3-carbaldehyd, 4,14 g (35,0 mmol) Acetophenon und 2 ml Piperidin in 14 ml Ethandiol wurde 20 min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch abgekühlt und mit 30 ml einer 10%igen Essigsäure verdünnt. Die hellbraunen Kristalle wurden abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographie mit Toluol/EE (5:1). R_F (Toluol/EE, 5:1) = 0,22.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7,24-7,58$ (m, 13 H); 8,77 (s, 1 H) ppm.

6.2.3 Synthese der Acetylhydrazone

6.2.3.1 Synthese von 1-Acetyl-2-(2-propyliden)-hydrazon (**8**)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 15 ml Aceton gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Die Suspension wurde drei Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch 10 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na₂SO₄ abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **8** im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus Diethylether erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,77 (s, 3 H); 1,98 (s, 3 H); 2,18 (s, 3 H); 8,36 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.2 Synthese von 1-Acetyl-2-(1-phenyl-benzyliden)-hydrazon (**9**)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 20 ml Methanol gelöst und 2,40 g (13,0 mmol) Benzophenon hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 10 ml Wasser und 30 ml Diethylether versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **9** im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus Chloroform erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2,45$ (s, 3 H); 7,20-7,64 (m, 10 H); 8,36 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.3 Synthese von 1-Acetyl-2-(1-(4-chlor-phenyl)-benzyliden)-hydrazon (12)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 20 ml Methanol gelöst und 2,82 g (13,0 mmol) 4-Chlor-benzophenon, gelöst in 20 ml Methanol/Dichlormethan 1:1, hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 10 ml Wasser und 30 ml Diethylether versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine 12 im Vakuum getrocknet. Eine säulenchromatographische Trennung lieferte die *E*- und *Z*-Isomere im Verhältnis 1:1. Geeignete Einkristalle beider Isomere wurden durch Verdampfungskristallisation aus Diethylether erhalten.

Säule mit Hexan/EE (3:1). R_F (Hexan/EE, 2:1) = 0,28 (*E*-Isomer); 0,42 (*Z*-Isomer).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2,46$ (s, 3 H); 7,20-7,60 (m, 9 H); 8,30 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.4 Synthese von (*Z*)-1-Acetyl-2-(1-cyclohexyl-benzyliden)-hydrazon (13)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 20 ml Methanol gelöst und 2,44 g (13,0 mmol) Cyclohexyl-phenyl-ke-ton hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 10 ml Wasser und 30 ml Diethylether versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel

wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **13** im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus Diethylether erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1,46\text{-}1,91$ (m, 11 H); 2,28 (s, 3 H); 7,20 (d, $J=7,1$ Hz, 2 H); 7,43-7,57 (m, 3 H); 8,14 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.5 Synthese von 1-Acetyl-2-(2,4-dimethyl-3-pentyliden)-hydrazon (**14**)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin und 3,70 ml (26,0 mmol) Diisopropylketon wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Die Suspension wurde 6 Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na_2SO_4 abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **14** im Vakuum getrocknet. Geeignete, wenn auch sehr dünne Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus THF erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1,27\text{-}1,45$ (m, 12 H); 2,28 (s, 3 H); 2,64 (t, $J=6,8$ Hz, 1 H); 2,78 (t, $J=7,0$ Hz, 1 H); 8,54 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.6 Synthese von 1-Acetyl-2-(3-pentyliden)-hydrazon (**15**)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 2,9 ml (27,0 mmol) 3-Pentanon gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Die Suspension wurde 6 Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na₂SO₄ abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **15** im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus CH₂Cl₂ erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,04-1,14 (m, 6 H); 2,28 (s, 3 H); 2,18-2,34 (m, 4 H); 8,64 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.7 Synthese von (*E*)-1-Acetyl-2-(2-butyliden)-hydrazon (**16**)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 2,5 ml (27,0 mmol) 2-Butanon gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Die Suspension wurde 6 Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na₂SO₄ abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine **16** im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus Diethylether erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1,12 (t, J= 7,3 Hz, 3 H); 1,82 (s, 3 H); 2,02 (q, J=19,8 Hz, 2 H); 2,28 (s, 3 H); 8,62 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.8 Synthese von (*E*)-1-Acetyl-2-(2-pentyliden)-hydrazon (17)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 2,9 ml (27,0 mmol) 2-Pentanon gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Die Suspension wurde 6 Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na₂SO₄ abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine 17 im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus CHCl₃ erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,96 (t, J=7,4 Hz, 3 H); 1,52-1,67 (m, 2 H); 1,83 (s, 3 H); 2,03 (q, J=20,1 Hz, 2 H); 2,28 (s, 3 H); 8,62 (s, 1 H) ppm.

6.2.3.9 Synthese von (*E*)-1-Acetyl-2-(1-(2-naphthyl)-ethyliden)-hydrazon (18)

2,00 g (27,0 mmol) Acetylhydrazin wurden in 2,2 g (13,0 mmol) Methyl-(2-naphthyl)-keton gelöst und mit 1,41 g (9,93 mmol) wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Die Suspension wurde 12 Stunden gerührt, bis das ausfallende weiße Produkt ein weiteres Durchmischen des Reaktionsgemisches verhinderte. Der Ansatz wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, anschließend in trockenem Methylenchlorid aufgenommen und die klare Lösung vom Na₂SO₄ abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende, reine 18 im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Verdampfungskristallisation aus THF erhalten.

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten der Indol-Derivate

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Summenformel	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂
Raumgruppe	C2/c	$P\bar{1}$	Pnma
Zelldimensionen	a = 21,240(2) Å b = 8,603(1) Å c = 13,559(1) Å β = 128,89(1)°	a = 5,470(1) Å b = 8,057(1) Å c = 26,916(2) Å α = 83,95(1)° β = 85,02(1)° γ = 76,80(1)°	a = 9,021(1) Å b = 7,039(1) Å c = 21,525(4) Å
Volumen	1928,4(3) Å ³	1146,0(3) Å ³	1366,8(4) Å ³
Z	8	4	4
Dichte (berechnet)	1,303 g/cm ³	1,259 g/cm ³	1,192 g/cm ³
Kristallgröße	0,60 x 0,50 x 0,50 mm ³	0,45 x 0,20 x 0,10 mm ³	0,78 x 0,20 x 0,15 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,090 mm ⁻¹	0,085 mm ⁻¹	0,079 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	20379	21819	20063
Daten-Parameter-Verhältnis	1974:131 (15:1)	4951:297 (17:1)	1539:109 (14:1)
Goodness-of-fit (F²)	1,078	1,112	0,917
R (int)	0,0184	0,0394	0,1197
R₁ (alle Reflexe)	0,0390	0,0585	0,0681
wR₂ (alle Reflexe)	0,0957	0,1300	0,0925
Restelektronendichte	0,250 bzw. -0,220 eÅ ⁻³	0,173 bzw. -0,178 eÅ ⁻³	0,168 bzw. -0,277 eÅ ⁻³

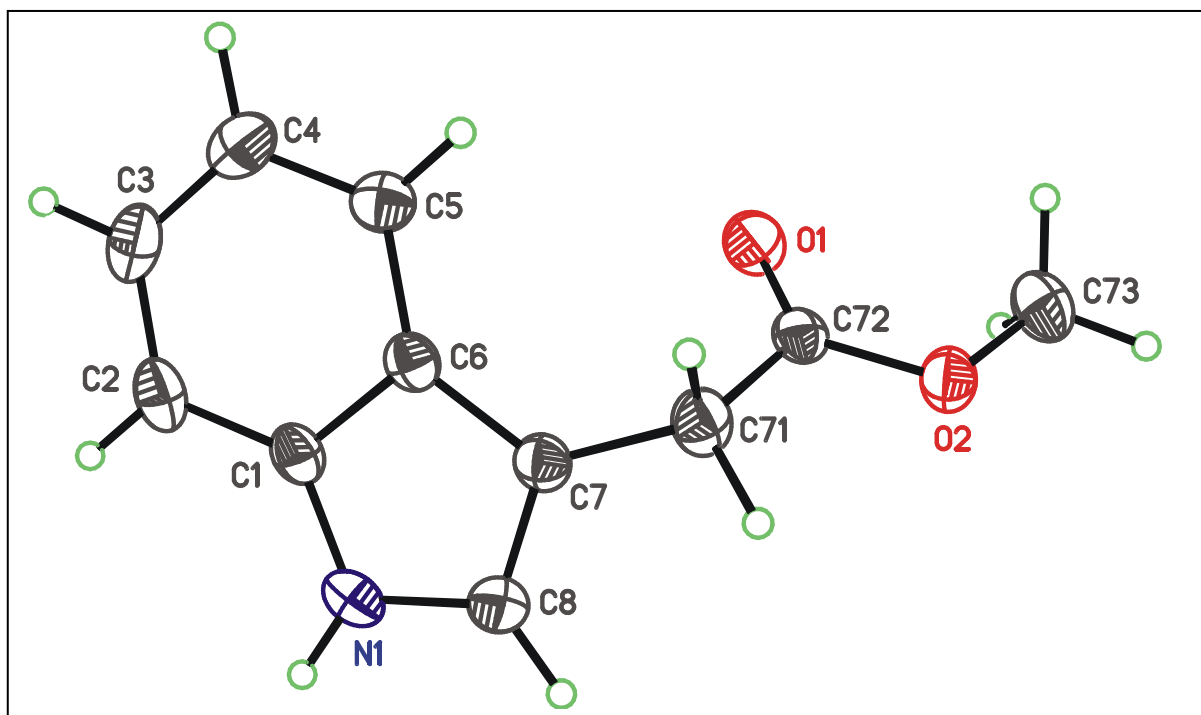
Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von 1, 2 und 3 (Die Messtemperatur betrug 173(2) K).

	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Summenformel	C ₁₁ H ₉ NO	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂	C ₁₇ H ₁₃ NO
Messtemperatur	173(2) K	100(2) K	100(2) K
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pbca$
Zelldimensionen	a = 6,835(1) Å b = 7,471(1) Å c = 8,631(1) Å α = 97,83(1)° β = 100,37(1)° γ = 107,92(1)°	a = 8,268(1) Å b = 10,624(1) Å c = 10,127(1) Å β = 106,85(1)°	a = 10,852(1) Å b = 7,683(1) Å c = 29,695(1) Å
Volumen	403,51(9) Å ³	851,4(2) Å ³	2475,8(4) Å ³
Z	2	4	8
Dichte (berechnet)	1,409 g/cm ³	1,468 g/cm ³	1,327 g/cm ³
Kristallgröße	0,50 x 0,50 x 0,23 mm ³	0,50 x 0,30 x 0,24 mm ³	0,80 x 0,40 x 0,30 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,091 mm ⁻¹	0,105 mm ⁻¹	0,083 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	7644	9703	32535
Daten-Parameter-Verhältnis	1707:123 (14:1)	1738:132 (13:1)	2526:177 (14:1)
Goodness-of-fit (F²)	1,076	1,090	1,159
R (int)	0,0284	0,0522	0,0375
R₁ (alle Reflexe)	0,0378	0,0371	0,0449
wR₂ (alle Reflexe)	0,0970	0,0913	0,1109
Restelektronendichte	0,305 bzw. -0,161 eÅ ⁻³	0,282 bzw. -0,306 eÅ ⁻³	0,408 bzw. -0,228 eÅ ⁻³

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von **4**, **5** und **6**

	<u>7</u>
Summenformel	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂
Messtemperatur	173(2) K
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a = 6,393(1) Å b = 21,152(2) Å c = 8,710(1) Å β = 100,37(1)°
Volumen	1158,6(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1,246 g/cm ³
Kristallgröße	0,47 x 0,45 x 0,42 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,084 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	17824
Daten-Parameter-Verhältnis	2271:149 (15:1)
Goodness-of-fit (F²)	1,036
R (int)	0,1410
R₁ (alle Reflexe)	0,0526
wR₂ (alle Reflexe)	0,1239
Restelektronendichte	0,234 bzw. -0,230 eÅ ⁻³

Tabelle 7.3: Kristallographische Daten von **7**

7.1.1 Verbindung 1Abbildung 7.1: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 1

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8273(1)	6535(1)	3962(1)	26(1)
C(2)	9068(1)	5979(1)	4802(1)	32(1)
C(3)	9243(1)	4932(2)	5716(1)	36(1)
C(4)	8649(1)	4442(2)	5806(1)	35(1)
C(5)	7861(1)	4986(1)	4973(1)	29(1)
C(6)	7662(1)	6056(1)	4030(1)	23(1)
C(7)	6933(1)	6858(1)	3034(1)	25(1)
C(71)	6119(1)	6800(1)	2728(1)	29(1)
C(72)	5645(1)	5333(1)	2046(1)	24(1)
O(1)	5927(1)	4036(1)	2258(1)	33(1)
O(2)	4855(1)	5629(1)	1166(1)	30(1)
C(73)	4337(1)	4303(2)	463(1)	35(1)
C(8)	7126(1)	7754(1)	2424(1)	31(1)
N(1)	7926(1)	7565(1)	2969(1)	33(1)
H(1)	8194(9)	8062(19)	2752(15)	46(4)

Tabelle 7.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 1

C(1)-N(1)	1,377(2)	C(7)-C(8)	1,366(2)
C(1)-C(2)	1,401(2)	C(7)-C(71)	1,505(2)
C(1)-C(6)	1,420(2)	C(71)-C(72)	1,514(2)
C(2)-C(3)	1,381(2)	C(72)-O(1)	1,212(2)
C(3)-C(4)	1,407(2)	C(72)-O(2)	1,339(2)
C(4)-C(5)	1,385(2)	O(2)-C(73)	1,450(2)
C(5)-C(6)	1,408(2)	C(8)-N(1)	1,374(2)
C(6)-C(7)	1,439(2)	N(1)-H(1)	0,89(2)

Tabelle 7.5: Bindungslängen in [Å] für **1**

N(1)-C(1)-C(2)	130,3(1)	C(8)-C(7)-C(71)	125,5(1)
N(1)-C(1)-C(6)	107,5(1)	C(6)-C(7)-C(71)	128,0(1)
C(2)-C(1)-C(6)	122,2(1)	C(7)-C(71)-C(72)	113,9(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117,4(1)	O(1)-C(72)-O(2)	122,9(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121,5(1)	O(1)-C(72)-C(71)	125,6(1)
C(5)-C(4)-C(3)	121,2(1)	O(2)-C(72)-C(71)	111,5(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,8(1)	C(72)-O(2)-C(73)	116,5(1)
C(5)-C(6)-C(1)	118,9(1)	C(7)-C(8)-N(1)	110,3(1)
C(5)-C(6)-C(7)	134,4(1)	C(8)-N(1)-C(1)	108,9(1)
C(1)-C(6)-C(7)	106,8(1)	C(8)-N(1)-H(1)	126,4(1)
C(8)-C(7)-C(6)	106,6(1)	C(1)-N(1)-H(1)	124,6(1)

Tabelle 7.6: Bindungswinkel in [°] für **1**

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179,8(1)	C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	2,2(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0,0(2)	C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	-177,7(1)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0,1(2)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	105,8(1)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,3(2)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	-76,8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0,4(2)	C(7)-C(71)-C(72)-O(1)	38,6(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,3(2)	C(7)-C(71)-C(72)-O(2)	-142,2(1)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179,6(1)	O(1)-C(72)-O(2)-C(73)	0,0(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179,8(1)	C(71)-C(72)-O(2)-C(73)	-179,2(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0,1(2)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	0,2(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-0,3(1)	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	178,0(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	179,8(1)	C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	-0,4(1)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	180,0(1)	C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-179,8(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	0,1(1)	C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	0,4(1)

Tabelle 7.7: Torsionswinkel in [°] für **1**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	25(1)	22(1)	29(1)	-6(1)	17(1)	-6(1)
C(2)	24(1)	31(1)	39(1)	-11(1)	18(1)	-7(1)
C(3)	24(1)	34(1)	32(1)	-7(1)	9(1)	3(1)
C(4)	37(1)	30(1)	27(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(5)	32(1)	27(1)	29(1)	0(1)	20(1)	0(1)
C(6)	24(1)	20(1)	26(1)	-5(1)	16(1)	-3(1)
C(7)	25(1)	20(1)	28(1)	-2(1)	16(1)	-1(1)
C(71)	26(1)	25(1)	37(1)	-2(1)	20(1)	2(1)
C(72)	25(1)	26(1)	29(1)	2(1)	21(1)	2(1)
O(1)	32(1)	23(1)	48(1)	2(1)	27(1)	4(1)
O(2)	24(1)	27(1)	34(1)	-1(1)	16(1)	0(1)
C(73)	32(1)	39(1)	35(1)	-8(1)	22(1)	-9(1)
C(8)	30(1)	26(1)	32(1)	3(1)	17(1)	-1(1)
N(1)	32(1)	31(1)	39(1)	3(1)	24(1)	-6(1)

Tabelle 7.8: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **1**

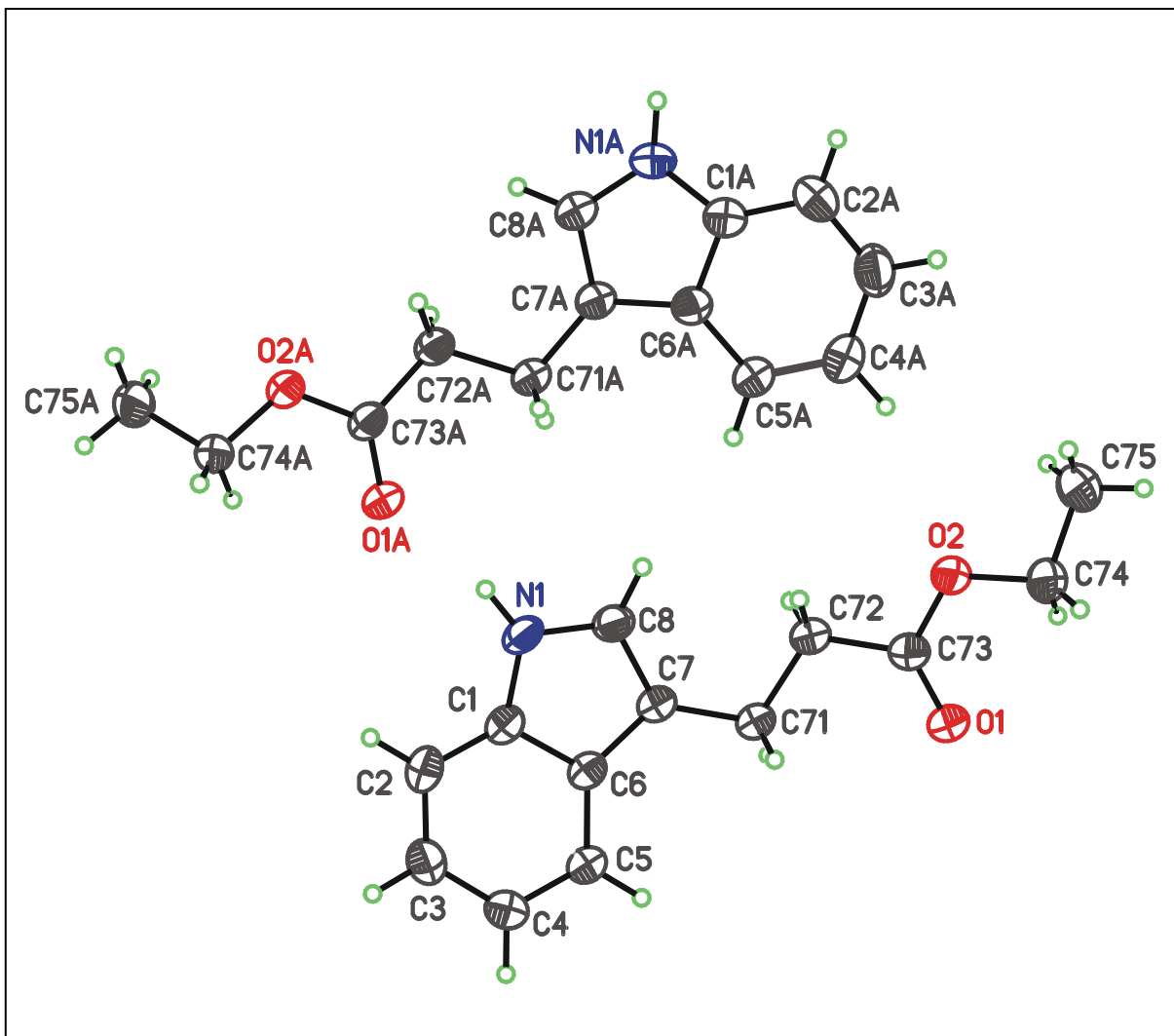
7.1.2 Verbindung 2

Abbildung 7.2: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 2

	x	y	z	U(eq)
C(1)	13766(3)	3418(2)	3558(1)	34(1)
C(2)	13557(4)	2624(3)	4039(1)	40(1)
C(3)	15625(4)	1414(3)	4204(1)	42(1)
C(4)	17856(4)	1006(3)	3898(1)	41(1)
C(5)	18030(3)	1781(2)	3418(1)	35(1)
C(6)	15964(3)	2997(2)	3237(1)	31(1)
C(7)	15494(3)	4000(2)	2766(1)	32(1)
C(71)	17244(3)	3913(2)	2304(1)	33(1)
C(72)	16121(3)	5095(2)	1862(1)	35(1)
C(73)	17821(3)	4999(2)	1394(1)	36(1)
O(1)	19998(2)	4234(2)	1354(1)	45(1)
O(2)	16613(2)	5900(2)	1007(1)	44(1)
C(74)	18051(4)	5935(3)	530(1)	51(1)
C(75)	16391(5)	7136(4)	168(1)	69(1)
C(8)	13105(3)	4983(2)	2827(1)	36(1)
N(1)	12051(3)	4643(2)	3298(1)	38(1)
H(1)	10540(40)	5210(30)	3402(8)	51(6)
C(1A)	5953(3)	10722(2)	1526(1)	37(1)
C(2A)	6790(4)	11088(3)	1033(1)	47(1)
C(3A)	9146(4)	10187(3)	871(1)	53(1)
C(4A)	10631(4)	8959(3)	1190(1)	50(1)
C(5A)	9793(3)	8600(3)	1678(1)	40(1)
C(6A)	7406(3)	9484(2)	1857(1)	33(1)
C(7A)	5978(3)	9444(2)	2331(1)	33(1)
C(71A)	6772(3)	8354(2)	2801(1)	34(1)
C(72A)	4733(3)	8595(2)	3226(1)	34(1)
C(73A)	5413(3)	7487(2)	3698(1)	33(1)
O(1A)	7406(2)	6507(2)	3774(1)	42(1)
O(2A)	3478(2)	7715(2)	4043(1)	37(1)
C(74A)	3861(3)	6717(3)	4520(1)	39(1)
C(75A)	1375(4)	7041(3)	4820(1)	51(1)
C(8A)	3777(3)	10637(2)	2264(1)	38(1)
N(1A)	3744(3)	11412(2)	1785(1)	42(1)
H(1A)	2490(50)	12220(30)	1652(9)	58(7)

Tabelle 7.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **2**

C(1)-N(1)	1,374(2)	C(1A)-N(1A)	1,373(2)
C(1)-C(2)	1,391(3)	C(1A)-C(2A)	1,390(3)
C(1)-C(6)	1,415(2)	C(1A)-C(6A)	1,411(2)
C(2)-C(3)	1,385(3)	C(2A)-C(3A)	1,386(3)
C(3)-C(4)	1,404(3)	C(3A)-C(4A)	1,397(3)
C(4)-C(5)	1,381(3)	C(4A)-C(5A)	1,378(3)
C(5)-C(6)	1,402(2)	C(5A)-C(6A)	1,408(2)
C(6)-C(7)	1,439(2)	C(6A)-C(7A)	1,439(2)
C(7)-C(8)	1,371(2)	C(7A)-C(8A)	1,371(2)
C(7)-C(71)	1,500(2)	C(7A)-C(71A)	1,499(2)
C(71)-C(72)	1,522(2)	C(71A)-C(72A)	1,522(2)
C(72)-C(73)	1,498(2)	C(72A)-C(73A)	1,497(2)
C(73)-O(1)	1,211(2)	C(73A)-O(1A)	1,210(2)
C(73)-O(2)	1,337(2)	C(73A)-O(2A)	1,339(2)
O(2)-C(74)	1,449(2)	O(2A)-C(74A)	1,446(2)
C(74)-C(75)	1,503(3)	C(74A)-C(75A)	1,503(3)
C(8)-N(1)	1,374(2)	C(8A)-N(1A)	1,372(2)
N(1)-H(1)	0,89(2)	N(1A)-H(1A)	0,90(2)

Tabelle 7.10: Bindungslängen in [Å] für 2

N(1)-C(1)-C(2)	130,3(2)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	130,0(2)
N(1)-C(1)-C(6)	107,4(2)	N(1A)-C(1A)-C(6A)	107,5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122,3(2)	C(2A)-C(1A)-C(6A)	122,4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117,5(2)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	117,5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121,5(2)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	121,4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120,6(3)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	120,9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119,5(2)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	119,4(2)
C(5)-C(6)-C(1)	118,6(2)	C(5A)-C(6A)-C(1A)	118,4(2)
C(5)-C(6)-C(7)	133,9(2)	C(5A)-C(6A)-C(7A)	134,1(2)
C(1)-C(6)-C(7)	107,5(1)	C(1A)-C(6A)-C(7A)	107,5(2)
C(8)-C(7)-C(6)	105,6(2)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	105,5(2)
C(8)-C(7)-C(71)	128,0(2)	C(8A)-C(7A)-C(71A)	127,5(2)
C(6)-C(7)-C(71)	126,4(2)	C(6A)-C(7A)-C(71A)	127,0(2)
C(7)-C(71)-C(72)	113,0(1)	C(7A)-C(71A)-C(72A)	112,6(1)
C(73)-C(72)-C(71)	113,8(1)	C(73A)-C(72A)-C(71A)	114,4(1)
O(1)-C(73)-O(2)	122,7(2)	O(1A)-C(73A)-O(2A)	122,8(2)
O(1)-C(73)-C(72)	126,6(2)	O(1A)-C(73A)-C(72A)	126,6(2)
O(2)-C(73)-C(72)	110,7(1)	O(2A)-C(73A)-C(72A)	110,6(1)
C(73)-O(2)-C(74)	116,6(1)	C(73A)-O(2A)-C(74A)	116,8(1)
O(2)-C(74)-C(75)	106,9(2)	O(2A)-C(74A)-C(75A)	106,9(2)
C(7)-C(8)-N(1)	110,8(2)	C(7A)-C(8A)-N(1A)	110,9(2)
C(1)-N(1)-C(8)	108,7(1)	C(8A)-N(1A)-C(1A)	108,6(2)
C(1)-N(1)-H(1)	129,3(1)	C(8A)-N(1A)-H(1A)	127,0(2)
C(8)-N(1)-H(1)	121(1)	C(1A)-N(1A)-H(1A)	124(2)

Tabelle 7.11: Bindungswinkel in [°] für 2

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179,8(2)	N(1A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	179,5(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1,6(3)	C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	-0,1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,3(3)	C(1A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)	-0,1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1,4(3)	C(2A)-C(3A)-C(4A)-C(5A)	0,1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,6(3)	C(3A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	0,1(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1,2(3)	C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(1A)	-0,3(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178,7(2)	C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	-179,7(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179,1(2)	N(1A)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	-179,4(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-2,3(3)	C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(5A)	0,3(3)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-1,0(2)	N(1A)-C(1A)-C(6A)-C(7A)	0,2(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	177,6(2)	C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(7A)	179,9(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179,0(2)	C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(8A)	179,4(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	1,1(2)	C(1A)-C(6A)-C(7A)-C(8A)	0,0(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	3,3(3)	C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(71A)	0,8(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	-176,7(2)	C(1A)-C(6A)-C(7A)-C(71A)	-178,7(2)
C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	0,2(3)	C(8A)-C(7A)-C(71A)-C(72A)	4,0(3)
C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	177,5(2)	C(6A)-C(7A)-C(71A)-C(72A)	-177,6(2)
C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	-178,8(2)	C(7A)-C(71A)-C(72A)-C(73A)	178,1(2)
C(71)-C(72)-C(73)-O(1)	-7,9(3)	C(71A)-C(72A)-C(73A)-O(1A)	3,1(3)
C(71)-C(72)-C(73)-O(2)	172,3(2)	C(71A)-C(72A)-C(73A)-O(2A)	-176,9(2)
O(1)-C(73)-O(2)-C(74)	-0,5(3)	O(1A)-C(73A)-O(2A)-C(74A)	-0,3(3)
C(72)-C(73)-O(2)-C(74)	179,3(2)	C(72A)-C(73A)-O(2A)-C(74A)	179,7(2)
C(73)-O(2)-C(74)-C(75)	-175,1(2)	C(73A)-O(2A)-C(74A)-C(75A)	-173,9(2)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-0,8(2)	C(6A)-C(7A)-C(8A)-N(1A)	-0,2(2)
C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	176,9(2)	C(71A)-C(7A)-C(8A)-N(1A)	178,5(2)
C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-177,9(2)	C(2A)-C(1A)-N(1A)-C(8A)	-179,9(2)
C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	0,5(2)	C(6A)-C(1A)-N(1A)-C(8A)	-0,3(2)
C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	0,3(2)	C(7A)-C(8A)-N(1A)-C(1A)	0,3(2)

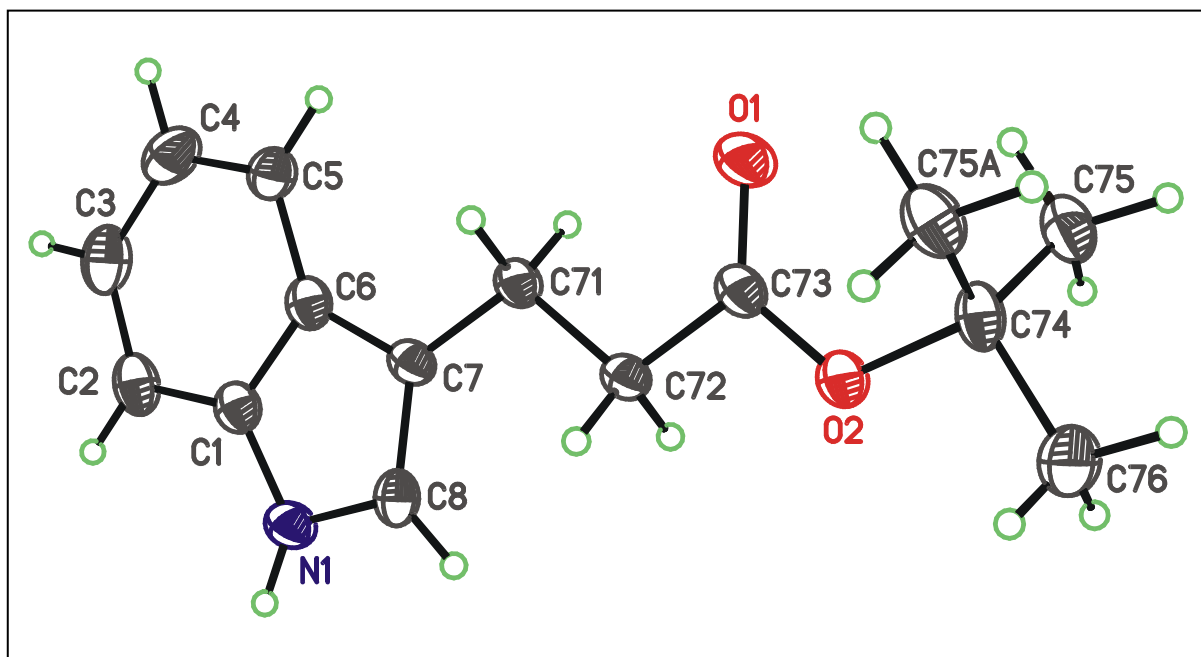
Tabelle 7.12: Torsionswinkel in [°] für **2**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1A)	0,89(2)	2,03(2)	2,906(2)	168(2)
N(1A)-H(1A)...O(1)#1	0,90(2)	2,01(3)	2,906(2)	172(2)
Symmetrieoperator 1: x-2, y+1, z				

Tabelle 7.13: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken von **2** in [Å] und [°]

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	28(1)	35(1)	37(1)	-8(1)	1(1)	-5(1)
C(2)	37(1)	46(1)	37(1)	-8(1)	7(1)	-12(1)
C(3)	47(1)	48(1)	33(1)	-1(1)	-2(1)	-13(1)
C(4)	38(1)	44(1)	39(1)	0(1)	-8(1)	-4(1)
C(5)	28(1)	38(1)	38(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(6)	26(1)	31(1)	35(1)	-6(1)	-1(1)	-6(1)
C(7)	27(1)	31(1)	35(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
C(71)	26(1)	35(1)	36(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(72)	30(1)	35(1)	37(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)
C(73)	34(1)	33(1)	38(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
O(1)	34(1)	47(1)	45(1)	5(1)	2(1)	5(1)
O(2)	36(1)	54(1)	33(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
C(74)	47(1)	65(1)	33(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(75)	62(2)	92(2)	38(1)	12(1)	-2(1)	3(1)
C(8)	29(1)	35(1)	42(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	26(1)	40(1)	45(1)	-5(1)	5(1)	0(1)
C(1A)	37(1)	35(1)	40(1)	-2(1)	-6(1)	-6(1)
C(2A)	55(1)	47(1)	38(1)	5(1)	-8(1)	-11(1)
C(3A)	59(1)	62(1)	36(1)	0(1)	6(1)	-16(1)
C(4A)	43(1)	57(1)	45(1)	-7(1)	8(1)	-7(1)
C(5A)	34(1)	42(1)	40(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(6A)	32(1)	31(1)	37(1)	-4(1)	-2(1)	-6(1)
C(7A)	29(1)	31(1)	37(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
C(71A)	29(1)	35(1)	36(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(72A)	27(1)	35(1)	37(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C(73A)	27(1)	35(1)	36(1)	-7(1)	1(1)	-3(1)
O(1A)	31(1)	48(1)	40(1)	-2(1)	1(1)	5(1)
O(2A)	29(1)	42(1)	36(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(74A)	34(1)	44(1)	33(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(75A)	38(1)	67(2)	42(1)	6(1)	5(1)	-6(1)
C(8A)	32(1)	39(1)	41(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
N(1A)	35(1)	40(1)	45(1)	2(1)	-7(1)	3(1)

Tabelle 7.14: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2

7.1.3 Verbindung **3**Abbildung 7.3: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von **3**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2861(2)	2500	4471(1)	27(1)
C(2)	1913(2)	2500	3959(1)	35(1)
C(3)	2561(3)	2500	3377(1)	40(1)
C(4)	4099(3)	2500	3306(1)	39(1)
C(5)	5040(2)	2500	3813(1)	32(1)
C(6)	4413(2)	2500	4409(1)	25(1)
C(7)	5032(2)	2500	5026(1)	24(1)
C(71)	6652(2)	2500	5174(1)	26(1)
C(72)	6984(2)	2500	5868(1)	25(1)
C(73)	8611(2)	2500	6000(1)	27(1)
O(1)	9571(2)	2500	5606(1)	40(1)
O(2)	8879(2)	2500	6614(1)	31(1)
C(74)	10416(2)	2500	6860(1)	32(1)
C(75)	11209(2)	694(2)	6663(1)	38(1)
C(76)	10175(3)	2500	7559(1)	47(1)
C(8)	3857(2)	2500	5420(1)	28(1)
N(1)	2535(2)	2500	5095(1)	30(1)
H(1)	1590(30)	2500	5262(11)	46(7)

Tabelle 7.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3**

C(1)-N(1)	1,374(3)	C(71)-C(72)	1,523(3)
C(1)-C(2)	1,396(3)	C(72)-C(73)	1,495(3)
C(1)-C(6)	1,407(3)	C(73)-O(1)	1,212(2)
C(2)-C(3)	1,382(3)	C(73)-O(2)	1,345(2)
C(3)-C(4)	1,395(3)	O(2)-C(74)	1,485(2)
C(4)-C(5)	1,382(3)	C(74)-C(75)	1,519(2)
C(5)-C(6)	1,401(3)	C(74)-C(75)#1	1,519(2)
C(6)-C(7)	1,441(3)	C(74)-C(76)	1,519(3)
C(7)-C(8)	1,357(3)	C(8)-N(1)	1,383(3)
C(7)-C(71)	1,496(3)	N(1)-H(1)	0,93(3)

Symmetrieoperator 1: x, -y+1/2, z

Table 7.16: Bindungslängen in [Å] für **3**

N(1)-C(1)-C(2)	129,9(2)	O(1)-C(73)-O(2)	124,1(2)
N(1)-C(1)-C(6)	107,9(2)	O(1)-C(73)-C(72)	124,6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122,3(2)	O(2)-C(73)-C(72)	111,3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117,2(2)	C(73)-O(2)-C(74)	121,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121,3(2)	O(2)-C(74)-C(75)	109,9(1)
C(5)-C(4)-C(3)	121,6(2)	O(2)-C(74)-C(75)#1	109,9(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,3(2)	C(75)-C(74)-C(75)#1	113,6(2)
C(5)-C(6)-C(1)	119,3(2)	O(2)-C(74)-C(76)	102,7(2)
C(5)-C(6)-C(7)	133,4(2)	C(75)-C(74)-C(76)	110,1(1)
C(1)-C(6)-C(7)	107,3(2)	C(75)#1-C(74)-C(76)	110,1(1)
C(8)-C(7)-C(6)	105,8(2)	C(7)-C(8)-N(1)	111,0(2)
C(8)-C(7)-C(71)	129,1(2)	C(1)-N(1)-C(8)	108,0(2)
C(6)-C(7)-C(71)	125,1(2)	C(1)-N(1)-H(1)	125(2)
C(7)-C(71)-C(72)	113,6(2)	C(8)-N(1)-H(1)	126(2)
C(73)-C(72)-C(71)	112,3(2)		

Symmetrieoperator 1: x, -y+1/2, z

Table 7.17: Bindungswinkel in [°] für **3**

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	180,0	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	0,0
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,0	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	180,0
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,0	C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	180,0
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,0	C(71)-C(72)-C(73)-O(1)	0,0
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,0	C(71)-C(72)-C(73)-O(2)	180,0
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,0	O(1)-C(73)-O(2)-C(74)	0,0
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	180,0	C(72)-C(73)-O(2)-C(74)	180,0
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	180,0	C(73)-O(2)-C(74)-C(75)	-62,9(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0,0	C(73)-O(2)-C(74)-C(75)#1	62,9(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	0,0	C(73)-O(2)-C(74)-C(76)	180,0
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	180,0	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	0,0
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	180,0	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	180,0
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	0,0	C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	180,0
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	0,0	C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	0,0
C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	180,0	C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	0,0

Symmetrieoperator 1: x, -y+1/2, z

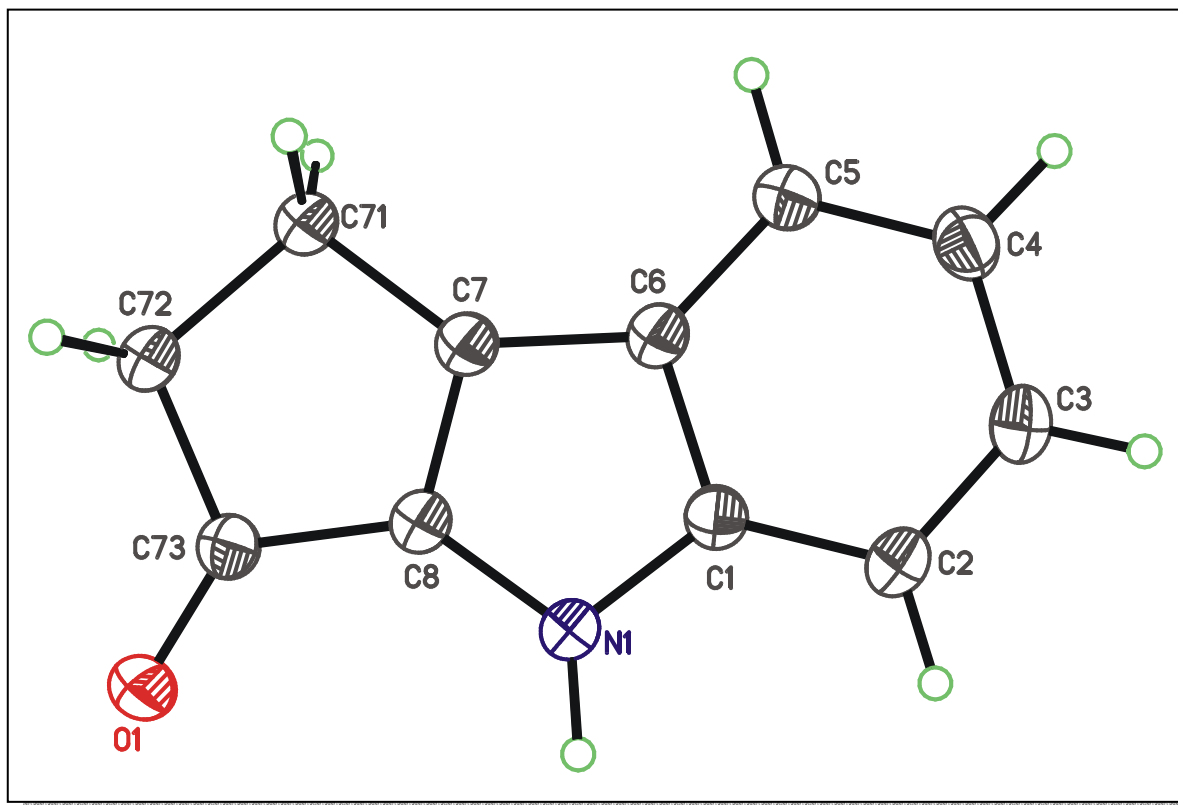
Tabelle 7.18: Torsionswinkel in [°] für **3**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	26(1)	25(1)	31(1)	0	-4(1)	0
C(2)	29(1)	32(1)	42(1)	0	-12(1)	0
C(3)	49(2)	40(1)	32(1)	0	-17(1)	0
C(4)	50(2)	41(1)	25(1)	0	-2(1)	0
C(5)	33(1)	33(1)	29(1)	0	1(1)	0
C(6)	26(1)	22(1)	27(1)	0	-1(1)	0
C(7)	23(1)	23(1)	26(1)	0	-2(1)	0
C(71)	22(1)	31(1)	24(1)	0	-1(1)	0
C(72)	21(1)	28(1)	25(1)	0	-1(1)	0
C(73)	25(1)	32(1)	25(1)	0	-2(1)	0
O(1)	23(1)	70(1)	28(1)	0	2(1)	0
O(2)	21(1)	48(1)	24(1)	0	-4(1)	0
C(74)	21(1)	46(1)	28(1)	0	-7(1)	0
C(75)	30(1)	43(1)	40(1)	4(1)	-8(1)	2(1)
C(76)	39(2)	74(2)	30(1)	0	-7(1)	0
C(8)	24(1)	34(1)	25(1)	0	-1(1)	0
N(1)	21(1)	39(1)	30(1)	0	1(1)	0

Tabelle 7.19: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,93(3)	1,96(3)	2,891(2)	179(2)
Symmetrieoperator 1: x-1, y, z				

Tabelle 7.20: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücke von **3** in [Å] und [°]

7.1.4 Verbindung 4Abbildung 7.4: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 4

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-5080(2)	8046(1)	3232(1)	23(1)
C(2)	-5818(2)	8218(2)	1656(1)	26(1)
C(3)	-7981(2)	7599(2)	1043(1)	29(1)
C(4)	-9404(2)	6829(2)	1974(1)	29(1)
C(5)	-8692(2)	6642(2)	3524(1)	27(1)
C(6)	-6494(2)	7239(1)	4182(1)	23(1)
C(7)	-5172(2)	7284(1)	5681(1)	23(1)
C(71)	-5320(2)	6751(2)	7276(1)	26(1)
C(72)	-2958(2)	7338(2)	8172(1)	25(1)
C(73)	-1626(2)	8222(2)	7049(1)	24(1)
C(8)	-3119(2)	8096(1)	5584(1)	23(1)
N(1)	-3019(1)	8551(1)	4101(1)	24(1)
O(1)	317(1)	8890(1)	7372(1)	32(1)
H(1)	-1880(20)	9320(20)	3786(18)	42(4)

Tabelle 7.21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 4

C(1)-N(1)	1,378(1)	C(7)-C(8)	1,370(1)
C(1)-C(2)	1,400(1)	C(7)-C(71)	1,497(1)
C(1)-C(6)	1,426(1)	C(71)-C(72)	1,554(1)
C(2)-C(3)	1,381(2)	C(72)-C(73)	1,527(1)
C(3)-C(4)	1,411(2)	C(73)-O(1)	1,229(1)
C(4)-C(5)	1,380(1)	C(73)-C(8)	1,445(1)
C(5)-C(6)	1,409(1)	C(8)-N(1)	1,376(1)
C(6)-C(7)	1,426(1)		

Tabelle 7.22: Bindungslängen in [Å] für **4**

N(1)-C(1)-C(2)	128,6(1)	C(6)-C(7)-C(71)	140,6(9)
N(1)-C(1)-C(6)	109,6(1)	C(7)-C(71)-C(72)	102,6(8)
C(2)-C(1)-C(6)	121,8(1)	C(73)-C(72)-C(71)	107,3(8)
C(3)-C(2)-C(1)	117,8(1)	O(1)-C(73)-C(8)	128,8(10)
C(2)-C(3)-C(4)	121,3(1)	O(1)-C(73)-C(72)	125,4(9)
C(5)-C(4)-C(3)	121,4(1)	C(8)-C(73)-C(72)	105,8(8)
C(4)-C(5)-C(6)	118,9(1)	C(7)-C(8)-N(1)	111,4(9)
C(5)-C(6)-C(1)	118,9(1)	C(7)-C(8)-C(73)	112,0(1)
C(5)-C(6)-C(7)	135,7(1)	N(1)-C(8)-C(73)	136,6(1)
C(1)-C(6)-C(7)	105,4(1)	C(8)-N(1)-C(1)	106,5(1)
C(8)-C(7)-C(6)	107,1(1)	C(8)-N(1)-H(1)	129(1)
C(8)-C(7)-C(71)	112,4(1)	C(1)-N(1)-H(1)	123(1)

Tabelle 7.23: Bindungswinkel in [°] für **4**

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179,8(1)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	179,3(1)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,7(2)	C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	1,8(1)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,4(2)	C(71)-C(72)-C(73)-O(1)	178,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0,9(2)	C(71)-C(72)-C(73)-C(8)	-1,8(1)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,1(2)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-1,2(1)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1,0(2)	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	179,2(1)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-180,0(1)	C(6)-C(7)-C(8)-C(73)	179,8(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179,3(1)	C(71)-C(7)-C(8)-C(73)	0,2(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1,5(2)	O(1)-C(73)-C(8)-C(7)	-180,0(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	0,1(1)	C(72)-C(73)-C(8)-C(7)	1,0(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	179,2(1)	O(1)-C(73)-C(8)-N(1)	2,3(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-178,4(1)	C(72)-C(73)-C(8)-N(1)	-177,7(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	0,7(1)	C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	1,2(1)
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	1,0(2)	C(73)-C(8)-N(1)-C(1)	1180,0(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	-179,9(1)	C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-179,8(1)
C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	-1,2(1)	C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	-0,8(1)

Tabelle 7.24: Torsionswinkel in [°] für **4**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	23(1)	22(1)	23(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(2)	30(1)	28(1)	22(1)	7(1)	7(1)	10(1)
C(3)	32(1)	31(1)	22(1)	5(1)	2(1)	11(1)
C(4)	25(1)	32(1)	28(1)	6(1)	2(1)	9(1)
C(5)	23(1)	29(1)	27(1)	8(1)	6(1)	8(1)
C(6)	24(1)	23(1)	21(1)	6(1)	6(1)	8(1)
C(7)	23(1)	23(1)	22(1)	5(1)	6(1)	8(1)
C(71)	24(1)	31(1)	23(1)	10(1)	7(1)	9(1)
C(72)	26(1)	30(1)	22(1)	9(1)	6(1)	9(1)
C(73)	24(1)	25(1)	24(1)	7(1)	5(1)	8(1)
C(8)	24(1)	24(1)	21(1)	6(1)	6(1)	8(1)
N(1)	22(1)	29(1)	21(1)	8(1)	5(1)	7(1)
O(1)	22(1)	42(1)	32(1)	15(1)	4(1)	7(1)

Tabelle 7.25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **4**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,93(2)	1,95(2)	2,833(1)	159(1)
Symmetrieoperator 1: -x, -y+2, -z+1				

Tabelle 7.26: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücke von **4** in [Å] und [°]

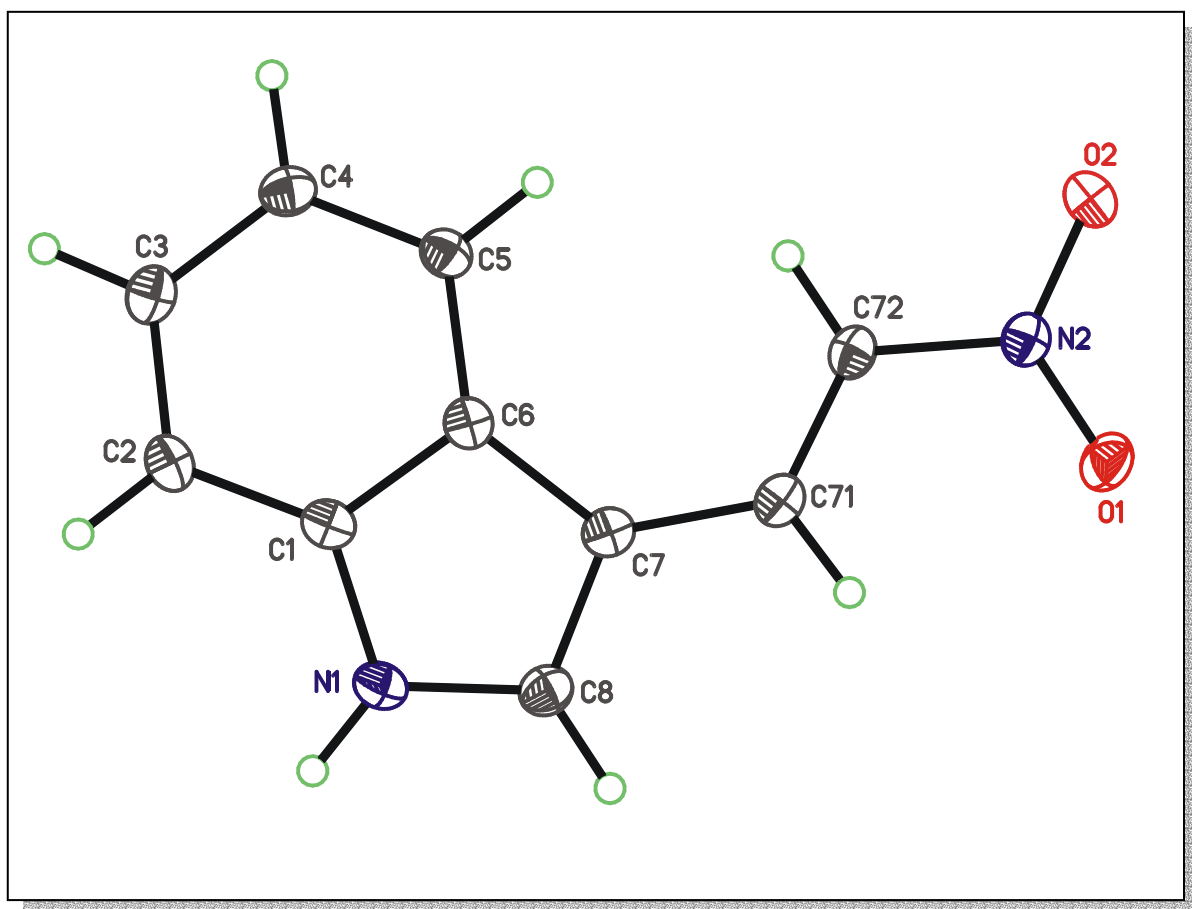
7.1.5 Verbindung 5

Abbildung 7.5: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 5

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4558(1)	7079(1)	3055(1)	16(1)
C(2)	4773(2)	7080(1)	1739(1)	17(1)
C(3)	4053(2)	6095(1)	870(1)	19(1)
C(4)	3135(2)	5147(1)	1304(1)	19(1)
C(5)	2895(2)	5171(1)	2606(1)	17(1)
C(6)	3622(1)	6150(1)	3514(1)	15(1)
C(7)	3731(1)	6467(1)	4935(1)	16(1)
C(71)	3039(1)	5874(1)	5917(1)	16(1)
C(72)	2154(2)	4792(1)	5741(1)	17(1)
N(2)	1524(1)	4318(1)	6817(1)	16(1)
O(1)	1635(1)	4953(1)	7868(1)	23(1)
O(2)	866(1)	3257(1)	6647(1)	24(1)
C(8)	4719(2)	7544(1)	5248(1)	18(1)
N(1)	5200(1)	7909(1)	4136(1)	18(1)
H(1)	5850(20)	8560(17)	4086(17)	30(4)

Tabelle 7.27: Atomkoordinaten ($x 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 5

C(1)-N(1)	1,386(2)	C(7)-C(8)	1,389(2)
C(1)-C(2)	1,395(2)	C(7)-C(71)	1,429(2)
C(1)-C(6)	1,414(2)	C(71)-C(72)	1,347(2)
C(2)-C(3)	1,386(2)	C(72)-N(2)	1,428(2)
C(3)-C(4)	1,406(2)	N(2)-O(1)	1,241(2)
C(4)-C(5)	1,389(2)	N(2)-O(2)	1,241(1)
C(5)-C(6)	1,404(2)	C(8)-N(1)	1,355(2)
C(6)-C(7)	1,454(2)	N(1)-H(1)	0,88(2)

Tabelle 7.28: Bindungslängen in [\AA] für 5

N(1)-C(1)-C(2)	129,0(1)	C(8)-C(7)-C(6)	106,3(1)
N(1)-C(1)-C(6)	107,7(1)	C(71)-C(7)-C(6)	131,6(1)
C(2)-C(1)-C(6)	123,3(1)	C(72)-C(71)-C(7)	126,6(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117,1(1)	C(71)-C(72)-N(2)	120,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121,0(1)	O(1)-N(2)-O(2)	122,2(1)
C(5)-C(4)-C(3)	121,5(1)	O(1)-N(2)-C(72)	120,6(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,9(1)	O(2)-N(2)-C(72)	117,2(1)
C(5)-C(6)-C(1)	118,2(1)	N(1)-C(8)-C(7)	109,9(1)
C(5)-C(6)-C(7)	135,4(1)	C(8)-N(1)-C(1)	109,7(1)
C(1)-C(6)-C(7)	106,3(1)	C(8)-N(1)-H(1)	126(1)
C(8)-C(7)-C(71)	122,1(1)	C(1)-N(1)-H(1)	123(1)

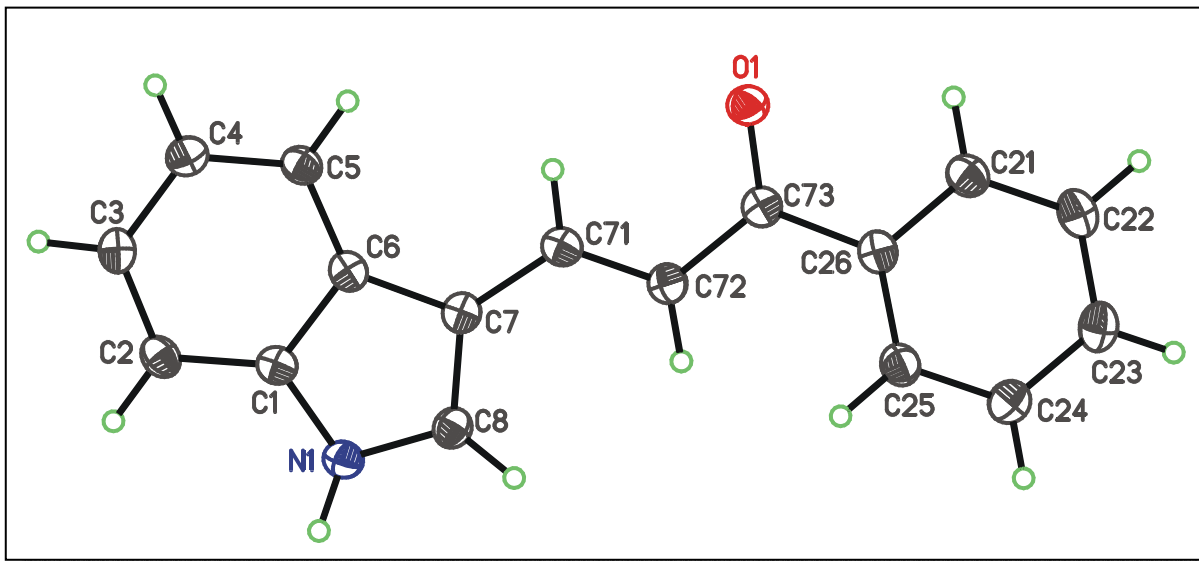
Tabelle 7.29: Bindungswinkel in [°] für 5

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176,8(1)	C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	-2,9(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1,5(2)	C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	179,9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,6(2)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	-175,8(1)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,9(2)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	3,9(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1,4(2)	C(7)-C(71)-C(72)-N(2)	-179,4(1)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,5(2)	C(71)-C(72)-N(2)-O(1)	7,1(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-176,5(1)	C(71)-C(72)-N(2)-O(2)	-173,0(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-177,7(1)	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	-179,7(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1,0(2)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	0,6(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	0,1(1)	C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	-0,5(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	178,8(1)	C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-178,3(1)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	176,8(1)	C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	0,3(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-0,4(1)		

Tabelle 7.30: Torsionswinkel in [°] für 5

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	13(1)	14(1)	19(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(2)	15(1)	18(1)	20(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(3)	17(1)	22(1)	16(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(4)	19(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(5)	16(1)	16(1)	18(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(6)	12(1)	15(1)	16(1)	2(1)	3(1)	3(1)
C(7)	14(1)	15(1)	16(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(71)	14(1)	18(1)	14(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(72)	18(1)	18(1)	14(1)	1(1)	5(1)	3(1)
N(2)	16(1)	17(1)	16(1)	2(1)	4(1)	3(1)
O(1)	29(1)	24(1)	18(1)	-3(1)	11(1)	2(1)
O(2)	30(1)	19(1)	23(1)	1(1)	9(1)	-5(1)
C(8)	19(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
N(1)	18(1)	15(1)	20(1)	0(1)	5(1)	-2(1)

Table 7.31: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5

7.1.6 Verbindung **6**Abbildung 7.6: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von **6**

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5610(1)	2812(1)	5643(1)	23(1)
C(1)	4760(1)	1699(2)	5834(1)	20(1)
C(2)	4652(1)	1148(2)	6281(1)	23(1)
C(3)	3721(1)	-21(2)	6376(1)	23(1)
C(4)	2922(1)	-634(2)	6037(1)	24(1)
C(5)	3027(1)	-67(2)	5597(1)	22(1)
C(6)	3957(1)	1131(2)	5490(1)	20(1)
C(7)	4356(1)	1965(2)	5078(1)	21(1)
C(71)	3814(1)	1756(2)	4639(1)	21(1)
C(72)	4116(1)	2625(2)	4261(1)	22(1)
C(73)	3493(1)	2264(2)	3833(1)	21(1)
O(1)	2590(1)	1283(1)	3814(1)	25(1)
C(21)	3208(1)	2966(2)	3023(1)	25(1)
C(22)	3567(1)	3758(2)	2625(1)	29(1)
C(23)	4655(1)	4710(2)	2605(1)	30(1)
C(24)	5387(1)	4862(2)	2987(1)	29(1)
C(25)	5031(1)	4069(2)	3388(1)	25(1)
C(26)	3937(1)	3120(2)	3410(1)	22(1)
C(8)	5373(1)	2956(2)	5194(1)	23(1)
H(1)	6272(16)	3280(20)	5785(6)	40(4)

Tabelle 7.32: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **6**

N(1)-C(8)	1,360(2)	C(71)-C(72)	1,347(2)
N(1)-C(1)	1,380(2)	C(72)-C(73)	1,465(2)
C(1)-C(2)	1,397(2)	C(73)-O(1)	1,238(2)
C(1)-C(6)	1,412(2)	C(73)-C(26)	1,497(2)
C(2)-C(3)	1,381(2)	C(21)-C(22)	1,387(2)
C(3)-C(4)	1,409(2)	C(21)-C(26)	1,400(2)
C(4)-C(5)	1,383(2)	C(22)-C(23)	1,390(2)
C(5)-C(6)	1,402(2)	C(23)-C(24)	1,389(2)
C(6)-C(7)	1,446(2)	C(24)-C(25)	1,391(2)
C(7)-C(8)	1,385(2)	C(25)-C(26)	1,395(2)
C(7)-C(71)	1,441(2)	N(1)-H(1)	0,90(2)

Tabelle 7.33: Bindungslängen in [Å] für **6**

C(8)-N(1)-C(1)	109,1(1)	C(71)-C(72)-C(73)	121,1(1)
N(1)-C(1)-C(2)	129,4(1)	O(1)-C(73)-C(72)	121,4(1)
N(1)-C(1)-C(6)	107,8(1)	O(1)-C(73)-C(26)	118,9(1)
C(2)-C(1)-C(6)	122,8(1)	C(72)-C(73)-C(26)	119,7(1)
C(3)-C(2)-C(1)	116,9(1)	C(22)-C(21)-C(26)	120,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121,4(1)	C(21)-C(22)-C(23)	120,3(1)
C(5)-C(4)-C(3)	121,3(1)	C(24)-C(23)-C(22)	119,8(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,6(1)	C(23)-C(24)-C(25)	120,2(1)
C(5)-C(6)-C(1)	118,9(1)	C(24)-C(25)-C(26)	120,4(1)
C(5)-C(6)-C(7)	134,2(1)	C(25)-C(26)-C(21)	119,1(1)
C(1)-C(6)-C(7)	106,9(1)	C(25)-C(26)-C(73)	122,9(1)
C(8)-C(7)-C(71)	127,8(1)	C(21)-C(26)-C(73)	118,0(1)
C(8)-C(7)-C(6)	105,8(1)	N(1)-C(8)-C(7)	110,5(1)
C(71)-C(7)-C(6)	126,5(1)	C(8)-N(1)-H(1)	125(1)
C(72)-C(71)-C(7)	126,9(1)	C(1)-N(1)-H(1)	126(1)

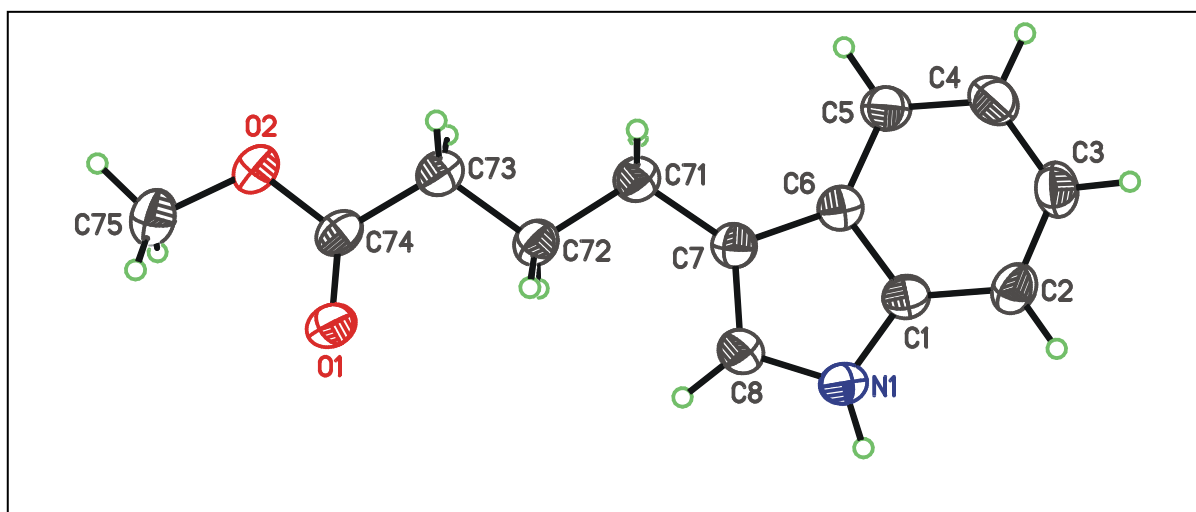
Tabelle 7.34: Bindungswinkel in [°] für **6**

C(8)-N(1)-C(1)-C(2)	179,1(1)	C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	179,3(1)
C(8)-N(1)-C(1)-C(6)	-0,2(1)	C(71)-C(72)-C(73)-O(1)	7,34(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178,3(1)	C(71)-C(72)-C(73)-C(26)	-173,8(1)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,9(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,4(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1,1(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0,2(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,6(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0,1(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,7(2)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	178,5(1)	C(24)-C(25)-C(26)-C(73)	-178,8(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	177,9(1)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0,4(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1,4(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(73)	179,0(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-0,4(1)	O(1)-C(73)-C(26)-C(25)	-171,8(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-179,8(1)	C(72)-C(73)-C(26)-C(25)	9,3(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-177,1(1)	O(1)-C(73)-C(26)-C(21)	8,8(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	0,9(1)	C(72)-C(73)-C(26)-C(21)	-170,1(1)
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	1,4(2)	C(1)-N(1)-C(8)-C(7)	0,8(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	179,4(1)	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	-179,5(1)
C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	-7,3(2)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-1,0(1)
C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	174,5(1)		

Tabelle 7.35: Torsionswinkel in [°] für **6**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	21(1)	24(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	18(1)	20(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(2)	23(1)	24(1)	22(1)	-3(1)	-3(1)	4(1)
C(3)	26(1)	24(1)	19(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(4)	22(1)	23(1)	26(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(5)	20(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(6)	19(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	5(1)
C(7)	21(1)	20(1)	22(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(71)	19(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
C(72)	23(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(73)	20(1)	21(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
O(1)	23(1)	29(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(21)	25(1)	26(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(22)	33(1)	33(1)	22(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
C(23)	36(1)	32(1)	22(1)	3(1)	3(1)	1(1)
C(24)	28(1)	32(1)	27(1)	2(1)	2(1)	-3(1)
C(25)	25(1)	29(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(26)	23(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
C(8)	22(1)	23(1)	23(1)	1(1)	1(1)	1(1)

Tabelle 7.36: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **6**

7.1.7 Verbindung 7Abbildung 7.7: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 7

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2577(2)	3634(1)	6768(2)	33(1)
C(2)	1138(2)	3163(1)	6154(2)	39(1)
C(3)	1462(3)	2866(1)	4805(2)	44(1)
C(4)	3165(3)	3035(1)	4076(2)	45(1)
C(5)	4575(2)	3506(1)	4671(2)	38(1)
C(6)	4291(2)	3817(1)	6041(2)	31(1)
C(7)	5392(2)	4324(1)	6957(2)	32(1)
C(71)	7281(2)	4684(1)	6602(2)	36(1)
C(72)	8061(2)	5201(1)	7794(2)	35(1)
C(73)	9935(2)	5568(1)	7371(2)	36(1)
C(74)	10792(2)	6064(1)	8550(2)	33(1)
O(1)	9982(2)	6237(1)	9624(1)	47(1)
O(2)	12612(2)	6306(1)	8268(1)	46(1)
C(75)	13542(3)	6816(1)	9281(2)	52(1)
C(8)	4342(2)	4411(1)	8165(2)	40(1)
N(1)	2640(2)	4005(1)	8066(2)	40(1)
H(1)	1860(30)	3972(10)	8760(30)	62(6)

Tabelle 7.37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 7

C(1)-N(1)	1,370(2)	C(7)-C(71)	1,507(2)
C(1)-C(2)	1,396(2)	C(71)-C(72)	1,527(2)
C(1)-C(6)	1,415(2)	C(72)-C(73)	1,527(2)
C(2)-C(3)	1,381(2)	C(73)-C(74)	1,502(2)
C(3)-C(4)	1,402(2)	C(74)-O(1)	1,204(2)
C(4)-C(5)	1,380(2)	C(74)-O(2)	1,333(2)
C(5)-C(6)	1,403(2)	O(2)-C(75)	1,452(2)
C(6)-C(7)	1,442(2)	C(8)-N(1)	1,377(2)
C(7)-C(8)	1,359(2)	N(1)-H(1)	0,86(2)

Tabelle 7.38: Bindungslängen in [Å] für 7

N(1)-C(1)-C(2)	130,1(1)	C(6)-C(7)-C(71)	126,3(1)
N(1)-C(1)-C(6)	107,6(1)	C(7)-C(71)-C(72)	113,5(1)
C(2)-C(1)-C(6)	122,2(1)	C(73)-C(72)-C(71)	112,0(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117,5(1)	C(74)-C(73)-C(72)	113,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	121,1(1)	O(1)-C(74)-O(2)	122,6(1)
C(5)-C(4)-C(3)	121,5(1)	O(1)-C(74)-C(73)	126,0(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,8(1)	O(2)-C(74)-C(73)	111,4(1)
C(5)-C(6)-C(1)	118,8(1)	C(74)-O(2)-C(75)	116,6(1)
C(5)-C(6)-C(7)	134,0(1)	C(7)-C(8)-N(1)	111,2(1)
C(1)-C(6)-C(7)	107,2(1)	C(1)-N(1)-C(8)	108,4(1)
C(8)-C(7)-C(6)	105,7(1)	C(1)-N(1)-H(1)	127(1)
C(8)-C(7)-C(71)	128,0(1)	C(8)-N(1)-H(1)	124(1)

Tabelle 7.39: Bindungswinkel in [°] für 7

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179,5(1)	C(1)-C(6)-C(7)-C(71)	-177,8(1)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1,2(2)	C(8)-C(7)-C(71)-C(72)	0,8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0,4(2)	C(6)-C(7)-C(71)-C(72)	179,2(1)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0,3(2)	C(7)-C(71)-C(72)-C(73)	-178,4(1)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,4(2)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	-177,9(1)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,4(2)	C(72)-C(73)-C(74)-O(1)	-9,8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178,7(1)	C(72)-C(73)-C(74)-O(2)	170,5(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179,8(1)	O(1)-C(74)-O(2)-C(75)	-2,9(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1,2(2)	C(73)-C(74)-O(2)-C(75)	176,8(1)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-0,5(1)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-1,0(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	178,1(1)	C(71)-C(7)-C(8)-N(1)	177,7(1)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179,9(1)	C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-178,6(1)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	0,9(2)	C(6)-C(1)-N(1)-C(8)	-0,1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(71)	1,4(2)	C(7)-C(8)-N(1)-C(1)	0,7(2)

Tabelle 7.40: Torsionswinkel in [°] für **7**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	34(1)	34(1)	29(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(2)	41(1)	37(1)	38(1)	7(1)	7(1)	-5(1)
C(3)	55(1)	33(1)	43(1)	0(1)	6(1)	-10(1)
C(4)	61(1)	37(1)	39(1)	-7(1)	14(1)	-3(1)
C(5)	44(1)	36(1)	36(1)	0(1)	13(1)	1(1)
C(6)	32(1)	30(1)	30(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(7)	31(1)	35(1)	31(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(71)	32(1)	40(1)	36(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(72)	33(1)	36(1)	35(1)	3(1)	7(1)	-3(1)
C(73)	33(1)	38(1)	39(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(74)	31(1)	33(1)	38(1)	7(1)	10(1)	1(1)
O(1)	51(1)	47(1)	51(1)	-8(1)	26(1)	-12(1)
O(2)	38(1)	51(1)	52(1)	-7(1)	18(1)	-13(1)
C(75)	46(1)	50(1)	62(1)	-8(1)	14(1)	-16(1)
C(8)	38(1)	48(1)	34(1)	-9(1)	8(1)	-7(1)
N(1)	40(1)	50(1)	34(1)	-5(1)	13(1)	-8(1)

Tabelle 7.41: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **7**

7.2 Kristallographische Daten der Acetylhydrazone

	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>12a</u>
Summenformel	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O
Messtemperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	a = 6,466(1) Å b = 12,291(2) Å c = 8,140(1) Å β = 103,02(3)°	a = 6,336(2) Å b = 10,490(3) Å c = 10,847(3) Å α = 112,25(3)° β = 96,08(3)° γ = 101,20(3)°	a = 11,025(2) Å b = 5,703(1) Å c = 21,263(4) Å β = 90,97(1)°
Volumen	630,3(2) Å ³	641,6(3) Å ³	1336,7(4) Å ³
Z	4	2	4
Dichte (berechnet)	1,203 g/cm ³	1,233 g/cm ³	1,355 g/cm ³
Kristallgröße	0,30 x 0,30 x 0,23 mm ³	0,70 x 0,50 x 0,40 mm ³	0,40 x 0,40 x 0,30 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,086 mm ⁻¹	0,079 mm ⁻¹	0,278 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	6293	10990	20867
Daten-Parameter-Verhältnis	1289:80 (16:1)	2621:169 (16:1)	2399:178 (13:1)
Goodness-of-fit (F²)	1,131	0,998	1,061
R (int)	0,0491	0,0273	0,1278
R₁ (alle Reflexe)	0,0841	0,0413	0,0767
wR₂ (alle Reflexe)	0,1726	0,0875	0,1455
Restelektronendichte	0,387 bzw. -0,298 eÅ ⁻³	0,212 bzw. -0,145 eÅ ⁻³	0,429 bzw. -0,224 eÅ ⁻³

Tabelle 7.42: Kristallographische Daten von **8**, **9** und **12a**

	<u>12b</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	C ₉ H ₁₈ N ₂ O
Messtemperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 6,253(1) Å b = 10,317(1) Å c = 11,023(1) Å α = 82,41(1)° β = 83,04(1)° γ = 79,29(1)°	a = 8,795(1) Å b = 7,463(1) Å c = 21,739(4) Å β = 101,67(1)°	a = 13,262(3) Å b = 7,866(3) Å c = 11,030(3) Å β = 109,10(3)°
Volumen	689,2(1) Å ³	1397,4(3) Å ³	1087,3(6) Å ³
Z	2	4	4
Dichte (berechnet)	1,314 g/cm ³	1,161 g/cm ³	1,040 g/cm ³
Kristallgröße	0,45 x 0,35 x 0,25 mm ³	0,50 x 0,45 x 0,17 mm ³	0,32 x 0,20 x 0,03 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,270 mm ⁻¹	0,073 mm ⁻¹	0,069 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	11883	20408	6909
Daten-Parameter-Verhältnis	2814:178 (16:1)	2644:168 (16:1)	1807:118 (15:1)
Goodness-of-fit (F²)	0,936	1,034	0,913
R (int)	0,0325	0,0330	0,1066
R₁ (alle Reflexe)	0,0401	0,0471	0,1504
wR₂ (alle Reflexe)	0,0781	0,0903	0,1613
Restelektronendichte	0,240 bzw. -0,152 eÅ ⁻³	0,148 bzw. -0,199 eÅ ⁻³	0,120 bzw. -0,119 eÅ ⁻³

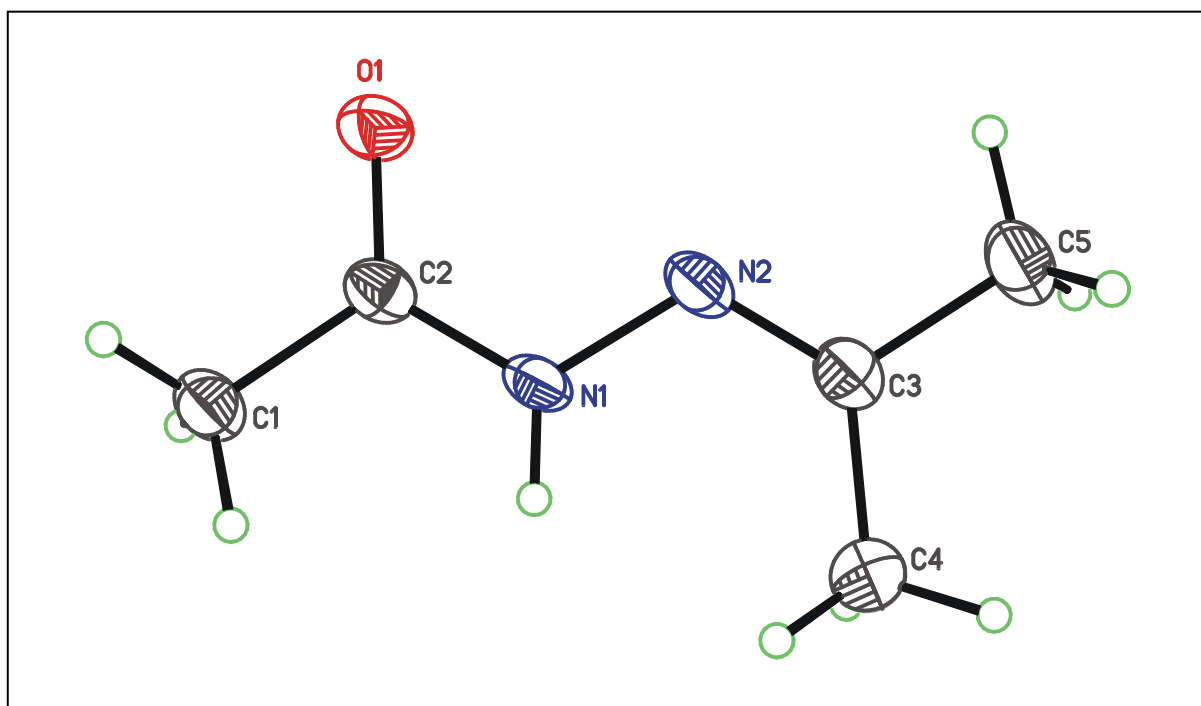
Tabelle 7.43: Kristallographische Daten von **12b**, **13** und **14**

	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
Summenformel	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₂ O	C ₇ H ₁₄ N ₂ O
Messtemperatur	100(2) K	100(2) K	173(2) K
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>
Zelldimensionen	a = 6,770(1) Å b = 14,668(3) Å c = 8,389(2) Å β = 101,89(3)°	a = 6,975(1) Å b = 7,079(1) Å c = 7,834(1) Å α = 78,76(3)° β = 84,71(3)° γ = 75,98(3)°	a = 8,878(2) Å b = 13,743(3) Å c = 8,176(2) Å β = 122,14(3)°
Volumen	815,2(3) Å ³	367,7(1) Å ³	844,7(3) Å ³
Z	4	2	4
Dichte (berechnet)	1,159 g/cm ³	1,158 g/cm ³	1,118 g/cm ³
Kristallgröße	0,50 x 0,20 x 0,19 mm ³	0,33 x 0,22 x 0,20 mm ³	0,50 x 0,30 x 0,12 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,079 mm ⁻¹	0,081 mm ⁻¹	0,076 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	7261	3734	5210
Daten-Parameter-Verhältnis	1600:98 (16:1)	1399:89 (16:1)	1627:99 (16:1)
Goodness-of-fit (F²)	0,936	0,961	0,873
R (int)	0,0866	0,0521	0,0995
R₁ (alle Reflexe)	0,0824	0,0510	0,0635
wR₂ (alle Reflexe)	0,1183	0,0950	0,1128
Restelektronendichte	0,244 bzw. -0,282 eÅ ⁻³	0,251 bzw. -0,165 eÅ ⁻³	0,147 bzw. -0,207 eÅ ⁻³

Tabelle 7.44: Kristallographische Daten von **15**, **16** und **17**

	<u>18</u>
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ NO ₂
Messtemperatur	295(2) K
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a = 23,283(6) Å b = 5,331(1) Å c = 9,670(3) Å β = 90,31(2)°
Volumen	1200,2(5) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1,252 g/cm ³
Kristallgröße	0,80 x 0,23 x 0,12 mm ³
Absorptionskoeffizient	0,080 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	7778
Daten-Parameter-Verhältnis	2275:161 (14:1)
Goodness-of-fit (F²)	0,844
R (int)	0,0778
R₁ (alle Reflexe)	0,0839
wR₂ (alle Reflexe)	0,1316
Restelektronendichte	0,156 bzw. -0,164 eÅ ⁻³

Tabelle 7.45: Kristallographische Daten von **18**

7.2.1 Verbindung 8Abbildung 7.8: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 8

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-143(3)	3651(2)	2004(3)	31(1)
C(2)	1300(3)	3231(2)	934(2)	25(1)
O(1)	1157(2)	3542(1)	-524(2)	33(1)
N(1)	2750(3)	2489(2)	1689(2)	28(1)
N(2)	4239(3)	2121(2)	820(2)	28(1)
C(3)	5520(3)	1372(2)	1501(2)	27(1)
C(4)	5535(4)	803(2)	3128(3)	40(1)
C(5)	7157(4)	1032(2)	559(3)	37(1)
H(1)	2770(40)	2290(20)	2690(30)	41(7)

Tabelle 7.46: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 8

C(1)-C(2)	1,504(3)	N(1)-H(1)	0,85(3)
C(2)-O(1)	1,231(2)	N(2)-C(3)	1,278(3)
C(2)-N(1)	1,352(3)	C(3)-C(4)	1,496(3)
N(1)-N(2)	1,393(2)	C(3)-C(5)	1,499(3)

Tabelle 7.47: Bindungslängen in [Å] für **8**

O(1)-C(2)-N(1)	122,8(2)	N(2)-N(1)-H(1)	122,5(2)
O(1)-C(2)-C(1)	122,0(2)	C(3)-N(2)-N(1)	117,9(2)
N(1)-C(2)-C(1)	115,2(2)	N(2)-C(3)-C(4)	126,5(2)
C(2)-N(1)-N(2)	118,4(2)	N(2)-C(3)-C(5)	116,3(2)
C(2)-N(1)-H(1)	119,0(2)	C(4)-C(3)-C(5)	117,2(2)

Tabelle 7.48: Bindungswinkel in [°] für **8**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	4,7(3)	N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	2,9(3)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-175,5(2)	N(1)-N(2)-C(3)-C(5)	-177,5(2)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-175,8(2)		

Tabelle 7.49: Torsionswinkel in [°] für **8**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	27(1)	41(1)	27(1)	-1(1)	10(1)	4(1)
C(2)	21(1)	33(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
O(1)	33(1)	46(1)	21(1)	4(1)	7(1)	7(1)
N(1)	25(1)	43(1)	17(1)	3(1)	9(1)	4(1)
N(2)	23(1)	41(1)	22(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(3)	22(1)	35(1)	24(1)	-5(1)	5(1)	-3(1)
C(4)	38(1)	52(2)	30(1)	5(1)	8(1)	11(1)
C(5)	29(1)	46(1)	38(1)	-4(1)	14(1)	3(1)

Tabelle 7.50: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **8**

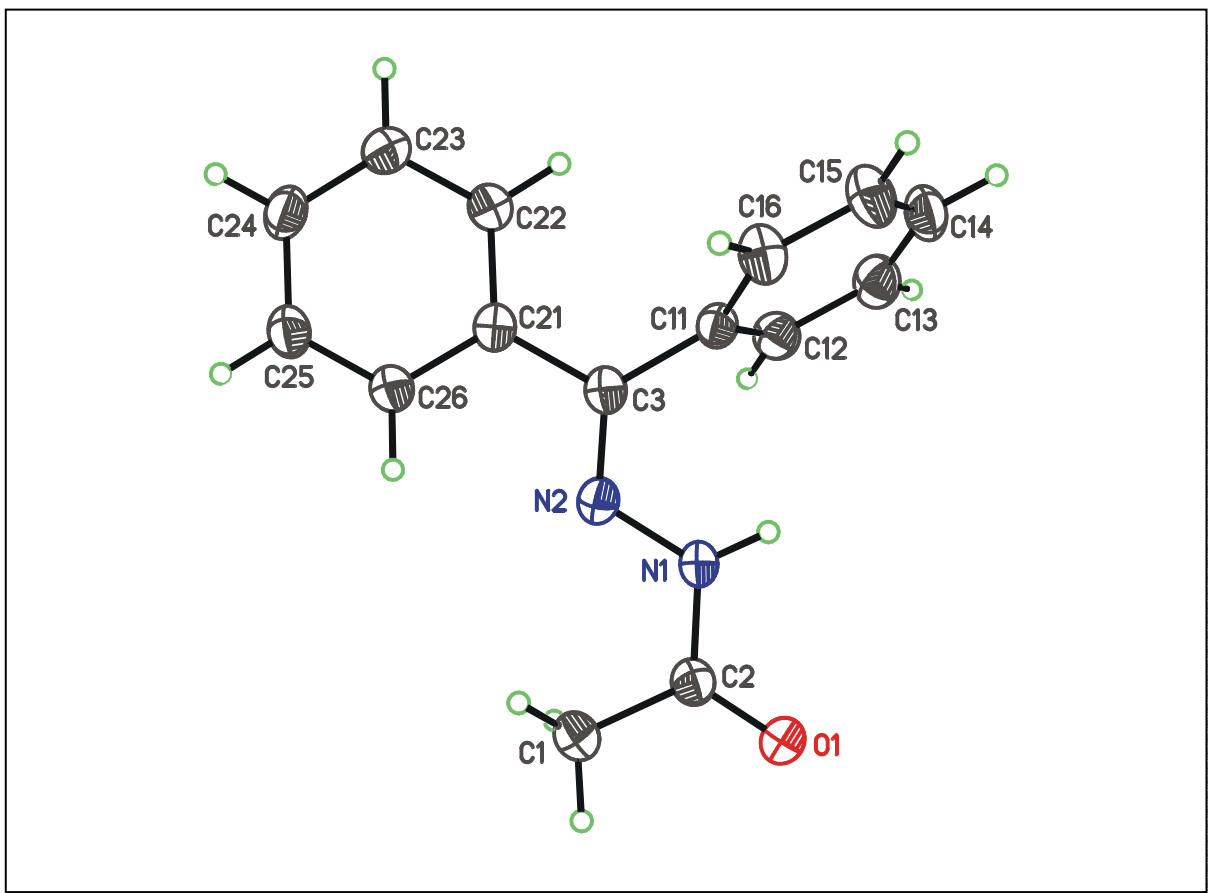
7.2.2 Verbindung **9**

Abbildung 7.9: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von **9**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	16152(2)	5666(1)	8498(1)	36(1)
C(2)	15614(2)	5258(1)	6995(1)	30(1)
O(1)	16921(1)	5699(1)	6401(1)	40(1)
N(1)	13627(2)	4354(1)	6286(1)	29(1)
N(2)	12145(1)	3920(1)	6974(1)	29(1)
C(3)	10305(2)	3020(1)	6281(1)	27(1)
C(11)	9724(2)	2360(1)	4756(1)	27(1)
C(12)	10788(2)	1355(1)	4030(1)	33(1)
C(13)	10317(2)	748(1)	2613(1)	37(1)
C(14)	8786(2)	1139(1)	1923(1)	39(1)
C(15)	7712(2)	2128(1)	2636(1)	42(1)
C(16)	8171(2)	2740(1)	4049(1)	36(1)
C(21)	8755(2)	2613(1)	7085(1)	27(1)
C(22)	6642(2)	1732(1)	6467(1)	32(1)
C(23)	5215(2)	1357(1)	7233(1)	36(1)
C(24)	5878(2)	1851(1)	8631(1)	36(1)
C(25)	7978(2)	2730(1)	9261(1)	35(1)
C(26)	9401(2)	3105(1)	8502(1)	32(1)
H(1)	13290(20)	4159(14)	5404(15)	44(4)

Tabelle 7.51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **9**

C(1)-C(2)	1,501(2)	C(12)-C(13)	1,394(2)
C(2)-O(1)	1,227(1)	C(13)-C(14)	1,380(2)
C(2)-N(1)	1,362(2)	C(14)-C(15)	1,384(2)
N(1)-N(2)	1,373(1)	C(15)-C(16)	1,391(2)
N(1)-H(1)	0,89(2)	C(21)-C(22)	1,399(2)
N(2)-C(3)	1,291(2)	C(21)-C(26)	1,407(2)
C(3)-C(21)	1,486(1)	C(22)-C(23)	1,389(2)
C(3)-C(11)	1,503(1)	C(23)-C(24)	1,389(2)
C(11)-C(16)	1,392(2)	C(24)-C(25)	1,393(2)
C(11)-C(12)	1,395(2)	C(25)-C(26)	1,382(2)

Tabelle 7.52: Bindungslängen in [\AA] für **9**

O(1)-C(2)-N(1)	120,0(1)	C(11)-C(12)-C(13)	120,4(1)
O(1)-C(2)-C(1)	121,8(1)	C(14)-C(13)-C(12)	119,9(1)
N(1)-C(2)-C(1)	118,2(1)	C(13)-C(14)-C(15)	120,0(1)
C(2)-N(1)-N(2)	119,2(1)	C(14)-C(15)-C(16)	120,5(1)
C(2)-N(1)-H(1)	117,6(9)	C(15)-C(16)-C(11)	119,9(1)
N(2)-N(1)-H(1)	122,7(9)	C(22)-C(21)-C(26)	118,3(1)
C(3)-N(2)-N(1)	118,4(1)	C(22)-C(21)-C(3)	121,7(1)
N(2)-C(3)-C(21)	115,8(1)	C(26)-C(21)-C(3)	120,2(1)
N(2)-C(3)-C(11)	123,9(1)	C(23)-C(22)-C(21)	120,9(1)
C(21)-C(3)-C(11)	120,3(1)	C(24)-C(23)-C(22)	120,2(1)
C(16)-C(11)-C(12)	119,2(1)	C(23)-C(24)-C(25)	119,6(1)
C(16)-C(11)-C(3)	121,6(1)	C(26)-C(25)-C(24)	120,3(1)
C(12)-C(11)-C(3)	119,2(1)	C(25)-C(26)-C(21)	120,8(1)

Tabelle 7.53: Bindungswinkel in [°] für **9**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-177,1(1)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,5(2)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	4,0(1)	C(3)-C(11)-C(16)-C(15)	178,6(11)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-177,4(1)	N(2)-C(3)-C(21)-C(22)	175,1(1)
N(1)-N(2)-C(3)-C(21)	-178,9(1)	C(11)-C(3)-C(21)-C(22)	-6,9(1)
N(1)-N(2)-C(3)-C(11)	3,1(1)	N(2)-C(3)-C(21)-C(26)	-5,4(1)
N(2)-C(3)-C(11)-C(16)	-108,3(1)	C(11)-C(3)-C(21)-C(26)	172,7(1)
C(21)-C(3)-C(11)-C(16)	73,8(1)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,2(2)
N(2)-C(3)-C(11)-C(12)	70,9(1)	C(3)-C(21)-C(22)-C(23)	179,8(1)
C(21)-C(3)-C(11)-C(12)	-107,0(1)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0,3(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,6(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,3(2)
C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	-178,6(1)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0,3(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,1(2)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,3(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,3(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0,2(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,4(2)	C(3)-C(21)-C(26)-C(25)	-179,8(1)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,1(2)		

Tabelle 7.54: Torsionswinkel in [°] für **9**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	35(1)	43(1)	27(1)	13(1)	4(1)	5(1)
C(2)	32(1)	30(1)	26(1)	10(1)	6(1)	7(1)
O(1)	36(1)	48(1)	30(1)	17(1)	6(1)	-4(1)
N(1)	31(1)	35(1)	22(1)	13(1)	6(1)	3(1)
N(2)	29(1)	32(1)	26(1)	14(1)	8(1)	7(1)
C(3)	30(1)	28(1)	25(1)	12(1)	7(1)	9(1)
C(11)	29(1)	27(1)	24(1)	11(1)	7(1)	4(1)
C(12)	33(1)	33(1)	32(1)	12(1)	7(1)	10(1)
C(13)	44(1)	33(1)	32(1)	8(1)	14(1)	10(1)
C(14)	50(1)	38(1)	23(1)	10(1)	8(1)	4(1)
C(15)	50(1)	50(1)	30(1)	21(1)	5(1)	18(1)
C(16)	43(1)	39(1)	30(1)	15(1)	10(1)	18(1)
C(21)	30(1)	28(1)	26(1)	12(1)	8(1)	9(1)
C(22)	31(1)	35(1)	26(1)	10(1)	6(1)	6(1)
C(23)	31(1)	38(1)	34(1)	11(1)	8(1)	2(1)
C(24)	38(1)	38(1)	34(1)	15(1)	16(1)	7(1)
C(25)	41(1)	39(1)	26(1)	13(1)	9(1)	7(1)
C(26)	33(1)	35(1)	26(1)	13(1)	5(1)	4(1)

Tabelle 7.55: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **2**

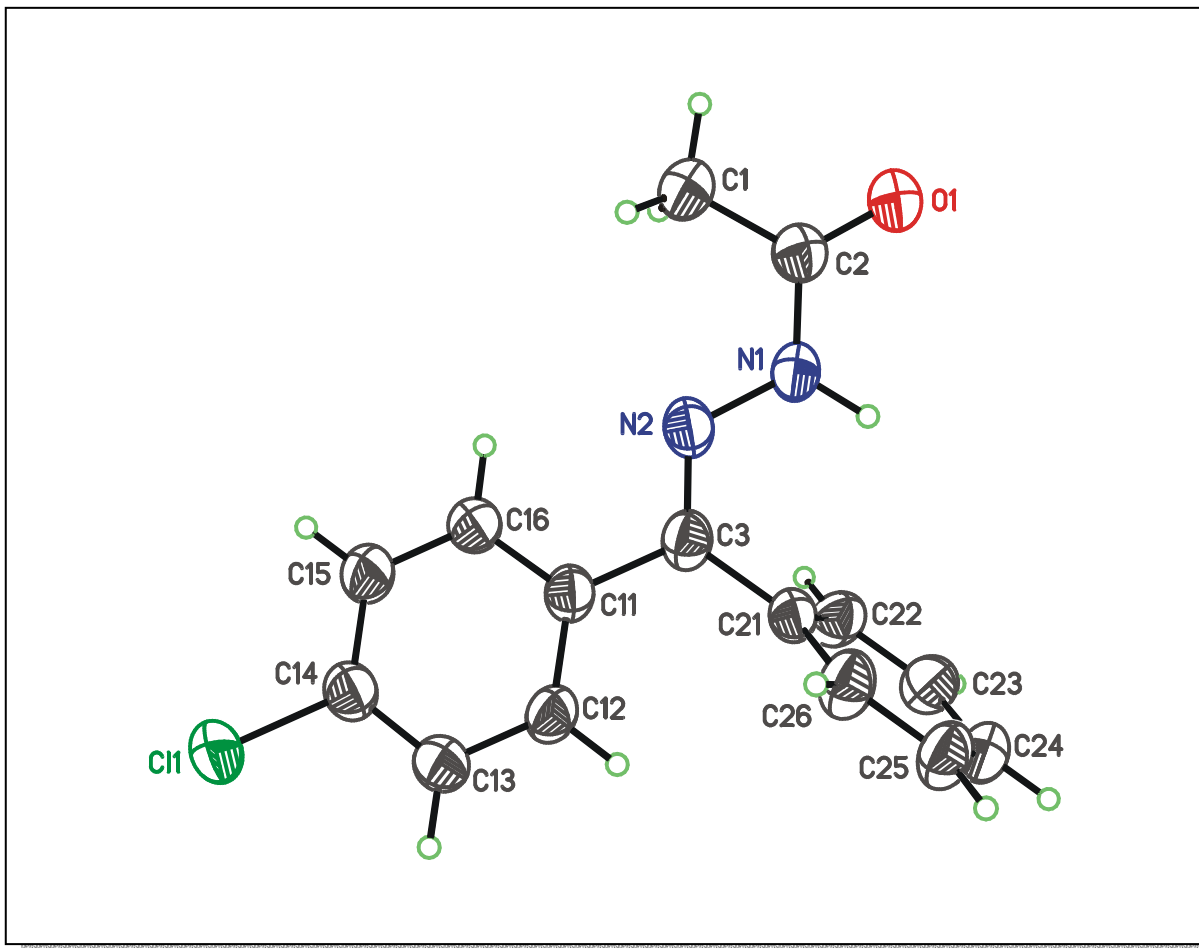
7.2.3 Verbindung 12a

Abbildung 7.10: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 12a

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3193(3)	4159(6)	5254(2)	54(1)
C(2)	1866(3)	4589(6)	5123(2)	45(1)
O(1)	1075(2)	3412(4)	5372(1)	55(1)
N(1)	1557(2)	6299(5)	4707(1)	45(1)
N(2)	2451(2)	7684(5)	4458(1)	44(1)
C(3)	2151(3)	9166(5)	4024(2)	42(1)
C(11)	3160(2)	10599(5)	3779(2)	40(1)
C(12)	2942(3)	12657(5)	3439(2)	44(1)
C(13)	3887(3)	14000(6)	3212(2)	46(1)
C(14)	5065(3)	13251(6)	3317(2)	46(1)
Cl(1)	6258(1)	14848(2)	3006(1)	59(1)
C(15)	5306(3)	11216(6)	3649(2)	51(1)
C(16)	4364(3)	9910(6)	3883(2)	48(1)
C(21)	905(2)	9409(5)	3738(2)	40(1)
C(22)	538(3)	7808(6)	3279(2)	48(1)
C(23)	-602(3)	7969(6)	2997(2)	51(1)
C(24)	-1383(3)	9743(6)	3167(2)	48(1)
C(25)	-1023(3)	11338(6)	3621(2)	52(1)
C(26)	105(3)	11171(6)	3908(2)	50(1)
H(1)	720(40)	6550(70)	4594(17)	72(12)

Tabelle 7.56: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12a**

C(1)-C(2)	1,505(4)	C(13)-C(14)	1,382(4)
C(2)-O(1)	1,229(4)	C(14)-C(15)	1,382(5)
C(2)-N(1)	1,356(4)	C(14)-Cl(1)	1,740(3)
N(1)-N(2)	1,375(4)	C(15)-C(16)	1,377(4)
N(1)-H(1)	0,96(4)	C(21)-C(26)	1,389(4)
N(2)-C(3)	1,292(4)	C(21)-C(22)	1,391(4)
C(3)-C(11)	1,482(4)	C(22)-C(23)	1,386(4)
C(3)-C(21)	1,499(4)	C(23)-C(24)	1,380(4)
C(11)-C(12)	1,397(4)	C(24)-C(25)	1,379(5)
C(11)-C(16)	1,398(4)	C(25)-C(26)	1,380(4)
C(12)-C(13)	1,386(4)		

Tabelle 7.57: Bindungslängen in [\AA] für **12a**

O(1)-C(2)-N(1)	120,1(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118,9(3)
O(1)-C(2)-C(1)	121,7(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120,9(3)
N(1)-C(2)-C(1)	118,1(3)	C(13)-C(14)-Cl(1)	119,4(3)
C(2)-N(1)-N(2)	119,3(3)	C(15)-C(14)-Cl(1)	119,6(2)
C(2)-N(1)-H(1)	120(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119,9(3)
N(2)-N(1)-H(1)	121(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120,7(3)
C(3)-N(2)-N(1)	118,3(3)	C(26)-C(21)-C(22)	118,6(3)
N(2)-C(3)-C(11)	115,3(3)	C(26)-C(21)-C(3)	122,9(3)
N(2)-C(3)-C(21)	124,9(3)	C(22)-C(21)-C(3)	118,5(3)
C(11)-C(3)-C(21)	119,7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120,7(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118,2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120,0(3)
C(12)-C(11)-C(3)	121,4(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119,6(3)
C(16)-C(11)-C(3)	120,4(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120,7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121,3(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120,4(3)

Tabelle 7.58: Bindungswinkel in [°] für **12a**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	176,4(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1,0(5)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-4,9(5)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,7(5)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	174,2(3)	C(3)-C(11)-C(16)-C(15)	179,1(3)
N(1)-N(2)-C(3)-C(11)	180,0(3)	N(2)-C(3)-C(21)-C(26)	101,1(4)
N(1)-N(2)-C(3)-C(21)	-3,7(5)	C(11)-C(3)-C(21)-C(26)	-82,7(4)
N(2)-C(3)-C(11)-C(12)	-162,8(3)	N(2)-C(3)-C(21)-C(22)	-79,4(4)
C(21)-C(3)-C(11)-C(12)	20,6(4)	C(11)-C(3)-C(21)-C(22)	96,8(3)
N(2)-C(3)-C(11)-C(16)	17,4(4)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,0(5)
C(21)-C(3)-C(11)-C(16)	-159,2(3)	C(3)-C(21)-C(22)-C(23)	-179,5(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0,4(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,6(5)
C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	179,8(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0,4(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1,2(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0,3(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,9(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,9(5)
C(12)-C(13)-C(14)-Cl(1)	177,2(3)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0,8(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,2(5)	C(3)-C(21)-C(26)-C(25)	178,7(3)
Cl(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-178,3(3)		

Tabelle 7.59: Torsionswinkel in [°] für **12a**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	39(2)	58(2)	66(2)	9(2)	-5(2)	0(2)
C(2)	41(2)	44(2)	51(2)	3(2)	-1(1)	-4(1)
O(1)	40(1)	58(2)	68(2)	15(1)	0(1)	-7(1)
N(1)	30(1)	46(2)	57(2)	5(1)	0(1)	-3(1)
N(2)	35(1)	40(2)	57(2)	2(1)	4(1)	-4(1)
C(3)	33(2)	38(2)	54(2)	-5(2)	3(1)	0(1)
C(11)	32(2)	34(2)	54(2)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(12)	31(1)	40(2)	61(2)	-1(2)	-1(1)	4(1)
C(13)	44(2)	36(2)	58(2)	1(2)	-1(1)	-2(1)
C(14)	41(2)	40(2)	58(2)	1(2)	4(1)	-2(1)
Cl(1)	42(1)	55(1)	79(1)	14(1)	5(1)	-9(1)
C(15)	36(2)	45(2)	71(2)	6(2)	2(1)	2(1)
C(16)	37(2)	42(2)	65(2)	10(2)	2(1)	2(1)
C(21)	32(1)	34(2)	53(2)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(22)	43(2)	39(2)	61(2)	-2(2)	-2(1)	7(1)
C(23)	49(2)	41(2)	61(2)	-4(2)	-7(2)	-1(1)
C(24)	33(1)	53(2)	59(2)	2(2)	-1(1)	1(1)
C(25)	36(2)	49(2)	70(2)	-7(2)	3(2)	6(2)
C(26)	38(2)	45(2)	68(2)	-11(2)	1(1)	1(1)

Tabelle 7.60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12a**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,96(4)	1,98(4)	2,908(3)	162(3)
Symmetrieoperator 1: -x, -y+1, -z+1				

Tabelle 7.61: Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für **12a**

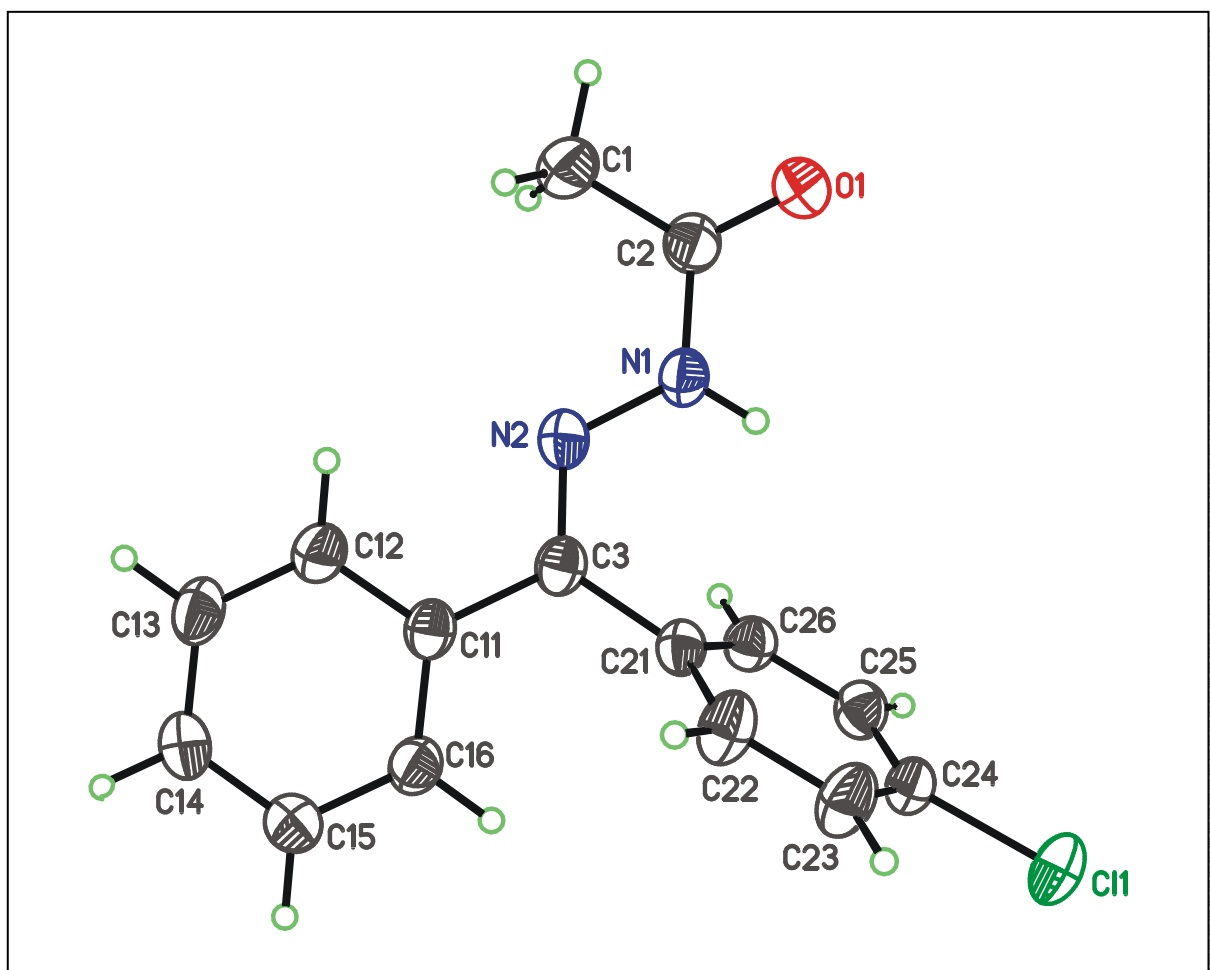
7.2.4 Verbindung 12b

Abbildung 7.11: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 12b

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9527(3)	5322(2)	8206(1)	44(1)
C(2)	9682(2)	5312(1)	6853(1)	35(1)
O(1)	11254(2)	4682(1)	6285(1)	45(1)
N(1)	8021(2)	6032(1)	6243(1)	33(1)
N(2)	6207(2)	6690(1)	6868(1)	31(1)
C(3)	4694(2)	7387(1)	6249(1)	30(1)
C(11)	2728(2)	8061(1)	6954(1)	30(1)
C(12)	2662(2)	8032(1)	8216(1)	37(1)
C(13)	832(2)	8655(2)	8875(1)	41(1)
C(14)	-962(2)	9321(2)	8295(1)	39(1)
C(15)	-915(2)	9365(2)	7047(1)	39(1)
C(16)	917(2)	8740(1)	6379(1)	34(1)
C(21)	4867(2)	7559(1)	4891(1)	29(1)
C(22)	3690(2)	6906(2)	4254(1)	40(1)
C(23)	3959(2)	7028(2)	2996(1)	43(1)
C(24)	5408(2)	7802(1)	2382(1)	34(1)
Cl(1)	5813(1)	7912(1)	801(1)	51(1)
C(25)	6570(2)	8478(1)	2989(1)	34(1)
C(26)	6284(2)	8352(1)	4246(1)	32(1)
H(1)	8100(20)	6011(16)	5471(15)	37(4)

Tabelle 7.62: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12b**

C(1)-C(2)	1,484(2)	C(13)-C(14)	1,382(2)
C(2)-O(1)	1,226(2)	C(14)-C(15)	1,367(2)
C(2)-N(1)	1,355(2)	C(15)-C(16)	1,385(2)
N(1)-N(2)	1,368(2)	C(21)-C(22)	1,387(2)
N(1)-H(1)	0,85(2)	C(21)-C(26)	1,387(2)
N(2)-C(3)	1,286(2)	C(22)-C(23)	1,368(2)
C(3)-C(21)	1,476(2)	C(23)-C(24)	1,377(2)
C(3)-C(11)	1,481(2)	C(24)-C(25)	1,375(2)
C(11)-C(12)	1,383(2)	C(24)-Cl(1)	1,722(2)
C(11)-C(16)	1,391(2)	C(25)-C(26)	1,367(2)
C(12)-C(13)	1,378(2)		

Tabelle 7.63: Bindungslängen in [\AA] für **12b**

O(1)-C(2)-N(1)	119,9(1)	C(12)-C(13)-C(14)	121,0(1)
O(1)-C(2)-C(1)	122,1(1)	C(15)-C(14)-C(13)	119,4(1)
N(1)-C(2)-C(1)	118,1(1)	C(14)-C(15)-C(16)	119,9(1)
C(2)-N(1)-N(2)	120,6(1)	C(15)-C(16)-C(11)	121,2(1)
C(2)-N(1)-H(1)	118(1)	C(22)-C(21)-C(26)	119,6(1)
N(2)-N(1)-H(1)	122(1)	C(22)-C(21)-C(3)	121,0(1)
C(3)-N(2)-N(1)	118,5(1)	C(26)-C(21)-C(3)	119,3(1)
N(2)-C(3)-C(21)	123,1(1)	C(23)-C(22)-C(21)	120,0(1)
N(2)-C(3)-C(11)	117,2(1)	C(22)-C(23)-C(24)	119,0(1)
C(21)-C(3)-C(11)	119,8(1)	C(25)-C(24)-C(23)	122,3(1)
C(12)-C(11)-C(16)	118,3(1)	C(25)-C(24)-Cl(1)	118,7(1)
C(12)-C(11)-C(3)	120,1(1)	C(23)-C(24)-Cl(1)	119,0(1)
C(16)-C(11)-C(3)	121,7(1)	C(26)-C(25)-C(24)	118,2(1)
C(13)-C(12)-C(11)	120,2(1)	C(25)-C(26)-C(21)	120,9(1)

Tabelle 7.64: Bindungswinkel in [°] für **12b**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	176,9(1)	C(3)-C(11)-C(16)-C(15)	179,9(1)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-3,3(2)	N(2)-C(3)-C(21)-C(22)	105,7(2)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	178,4(1)	C(11)-C(3)-C(21)-C(22)	-75,8(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(21)	-2,9(2)	N(2)-C(3)-C(21)-C(26)	-72,1(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(11)	178,6(1)	C(11)-C(3)-C(21)-C(26)	106,4(1)
N(2)-C(3)-C(11)-C(12)	6,1(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1,1(2)
C(21)-C(3)-C(11)-C(12)	-172,5(1)	C(3)-C(21)-C(22)-C(23)	-176,7(1)
N(2)-C(3)-C(11)-C(16)	-174,2(1)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,1(2)
C(21)-C(3)-C(11)-C(16)	7,28(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1,2(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,5(2)	C(22)-C(23)-C(24)-Cl(1)	177,9(1)
C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	-179,8(1)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1,0(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,2(2)	Cl(1)-C(24)-C(25)-C(26)	-178,1(1)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,3(2)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,2(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,3(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-1,3(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,0(2)	C(3)-C(21)-C(26)-C(25)	176,57(1)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,4(2)		

Tabelle 7.65: Torsionswinkel in [°] für **12b**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	49(1)	46(1)	34(1)	-6(1)	-8(1)	-1(1)
C(2)	41(1)	30(1)	33(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
O(1)	46(1)	45(1)	37(1)	-7(1)	-2(1)	9(1)
N(1)	37(1)	34(1)	26(1)	-6(1)	0(1)	-1(1)
N(2)	34(1)	32(1)	29(1)	-7(1)	1(1)	-5(1)
C(3)	34(1)	30(1)	27(1)	-6(1)	-1(1)	-10(1)
C(11)	34(1)	31(1)	28(1)	-7(1)	0(1)	-10(1)
C(12)	41(1)	41(1)	29(1)	-8(1)	-4(1)	-4(1)
C(13)	49(1)	45(1)	28(1)	-10(1)	2(1)	-6(1)
C(14)	38(1)	42(1)	37(1)	-9(1)	6(1)	-6(1)
C(15)	33(1)	45(1)	38(1)	-6(1)	-3(1)	-5(1)
C(16)	35(1)	41(1)	28(1)	-6(1)	-2(1)	-9(1)
C(21)	31(1)	29(1)	27(1)	-6(1)	0(1)	-4(1)
C(22)	46(1)	47(1)	31(1)	-9(1)	2(1)	-23(1)
C(23)	51(1)	54(1)	32(1)	-12(1)	-2(1)	-23(1)
C(24)	37(1)	39(1)	24(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
Cl(1)	60(1)	66(1)	24(1)	-5(1)	0(1)	-9(1)
C(25)	35(1)	35(1)	32(1)	-1(1)	2(1)	-8(1)
C(26)	33(1)	33(1)	31(1)	-5(1)	-3(1)	-8(1)

Tabelle 7.66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **12b**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,85(2)	2,12(2)	2,937(2)	162(1)
Symmetrieoperator 1: -x+2, -y+1, -z+1				

Tabelle 7.67: Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für **12b**

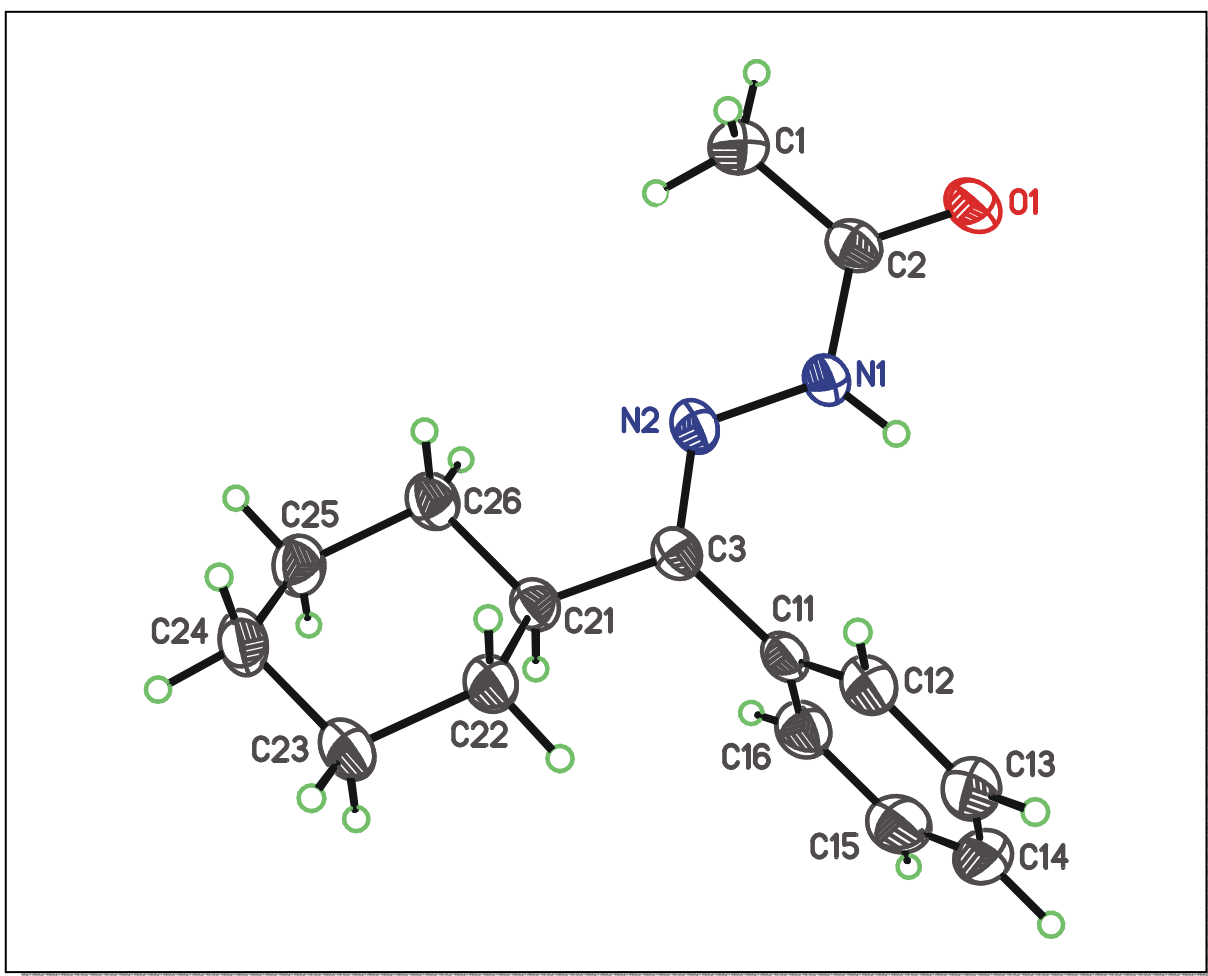
7.2.5 Verbindung 13

Abbildung 7.12: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 13

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2638(2)	8945(2)	4729(1)	39(1)
C(2)	3676(1)	7347(2)	4912(1)	28(1)
O(1)	4861(1)	7123(1)	4696(1)	36(1)
N(1)	3312(1)	6148(1)	5332(1)	28(1)
N(2)	1963(1)	6348(1)	5570(1)	27(1)
C(3)	1712(1)	5190(2)	5979(1)	25(1)
C(11)	2783(1)	3690(2)	6243(1)	26(1)
C(12)	4235(1)	4065(2)	6624(1)	32(1)
C(13)	5212(2)	2677(2)	6887(1)	42(1)
C(14)	4759(2)	915(2)	6774(1)	46(1)
C(15)	3321(2)	520(2)	6398(1)	44(1)
C(16)	2329(2)	1902(2)	6139(1)	35(1)
C(21)	251(1)	5398(2)	6245(1)	27(1)
C(22)	685(2)	6013(2)	6936(1)	33(1)
C(23)	-741(2)	6088(2)	7241(1)	39(1)
C(24)	-2032(2)	7237(2)	6860(1)	37(1)
C(25)	-2435(2)	6653(2)	6172(1)	35(1)
C(26)	-993(1)	6635(2)	5875(1)	31(1)
H(1)	3909(16)	5160(20)	5402(6)	36(4)

Tabelle 7.68: Atomkoordinaten ($x 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 x 10^3$) für **13**

C(1)-C(2)	1,506(2)	C(12)-C(13)	1,393(2)
C(2)-O(1)	1,238(2)	C(13)-C(14)	1,382(2)
C(2)-N(1)	1,362(2)	C(14)-C(15)	1,392(2)
N(1)-N(2)	1,394(2)	C(15)-C(16)	1,394(2)
N(1)-H(1)	0,90(2)	C(21)-C(26)	1,530(2)
N(2)-C(3)	1,291(2)	C(21)-C(22)	1,543(2)
C(3)-C(11)	1,501(2)	C(22)-C(23)	1,533(2)
C(3)-C(21)	1,521(2)	C(23)-C(24)	1,527(2)
C(11)-C(16)	1,399(2)	C(24)-C(25)	1,528(2)
C(11)-C(12)	1,402(2)	C(25)-C(26)	1,536(2)

Tabelle 7.69: Bindungslängen in [\AA] für **13**

O(1)-C(2)-N(1)	119,7(1)	C(13)-C(12)-C(11)	120,5(1)
O(1)-C(2)-C(1)	121,2(1)	C(14)-C(13)-C(12)	120,2(1)
N(1)-C(2)-C(1)	119,1(1)	C(13)-C(14)-C(15)	120,1(1)
C(2)-N(1)-N(2)	120,7(1)	C(14)-C(15)-C(16)	120,1(1)
C(2)-N(1)-H(1)	116,3(9)	C(15)-C(16)-C(11)	120,4(1)
N(2)-N(1)-H(1)	122,4(9)	C(3)-C(21)-C(26)	115,5(1)
C(3)-N(2)-N(1)	117,4(1)	C(3)-C(21)-C(22)	109,8(1)
N(2)-C(3)-C(11)	125,6(1)	C(26)-C(21)-C(22)	110,0(1)
N(2)-C(3)-C(21)	118,0(1)	C(23)-C(22)-C(21)	111,6(1)
C(11)-C(3)-C(21)	116,4(1)	C(24)-C(23)-C(22)	111,7(1)
C(16)-C(11)-C(12)	118,9(1)	C(23)-C(24)-C(25)	111,8(1)
C(16)-C(11)-C(3)	120,9(1)	C(24)-C(25)-C(26)	111,5(1)
C(12)-C(11)-C(3)	120,2(1)	C(21)-C(26)-C(25)	110,3(1)

Tabelle 7.70: Bindungswinkel in [°] für **13**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-178,4(1)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1,4(2)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	2,7(2)	C(3)-C(11)-C(16)-C(15)	-178,6(1)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-178,1(1)	N(2)-C(3)-C(21)-C(26)	16,2(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(11)	2,9(2)	C(11)-C(3)-C(21)-C(26)	-166,7(1)
N(1)-N(2)-C(3)-C(21)	179,7(1)	N(2)-C(3)-C(21)-C(22)	-108,9(1)
N(2)-C(3)-C(11)-C(16)	-116,5(1)	C(11)-C(3)-C(21)-C(22)	68,1(1)
C(21)-C(3)-C(11)-C(16)	66,7(2)	C(3)-C(21)-C(22)-C(23)	-175,2(1)
N(2)-C(3)-C(11)-C(12)	66,4(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	56,5(1)
C(21)-C(3)-C(11)-C(12)	-110,4(1)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-53,9(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,7(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	52,8(2)
C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	177,9(1)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-54,8(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,1(2)	C(3)-C(21)-C(26)-C(25)	177,1(1)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,3(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-57,9(1)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,4(2)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	57,5(1)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1,3(2)		

Tabelle 7.71: Torsionswinkel in [°] für **13**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	43(1)	38(1)	39(1)	11(1)	15(1)	8(1)
C(2)	32(1)	29(1)	26(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
O(1)	40(1)	34(1)	40(1)	5(1)	22(1)	2(1)
N(1)	29(1)	27(1)	33(1)	3(1)	14(1)	4(1)
N(2)	26(1)	29(1)	29(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
C(3)	26(1)	25(1)	25(1)	-4(1)	7(1)	-2(1)
C(11)	28(1)	27(1)	27(1)	0(1)	14(1)	1(1)
C(12)	31(1)	35(1)	33(1)	0(1)	11(1)	0(1)
C(13)	36(1)	55(1)	36(1)	8(1)	9(1)	9(1)
C(14)	54(1)	47(1)	43(1)	15(1)	22(1)	23(1)
C(15)	62(1)	26(1)	52(1)	4(1)	28(1)	5(1)
C(16)	38(1)	30(1)	40(1)	-2(1)	15(1)	-2(1)
C(21)	26(1)	26(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
C(22)	31(1)	42(1)	28(1)	3(1)	9(1)	6(1)
C(23)	39(1)	50(1)	31(1)	2(1)	16(1)	7(1)
C(24)	30(1)	40(1)	44(1)	-2(1)	17(1)	4(1)
C(25)	26(1)	39(1)	42(1)	1(1)	8(1)	1(1)
C(26)	26(1)	39(1)	29(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)

Tabelle 7.72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,90(2)	2,05(2)	2,930(1)	165(1)
Symmetrieoperator 1: -x+1, -y+1, -z+1				

Tabelle 7.73: Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für **13**

7.2.6 Verbindung 14

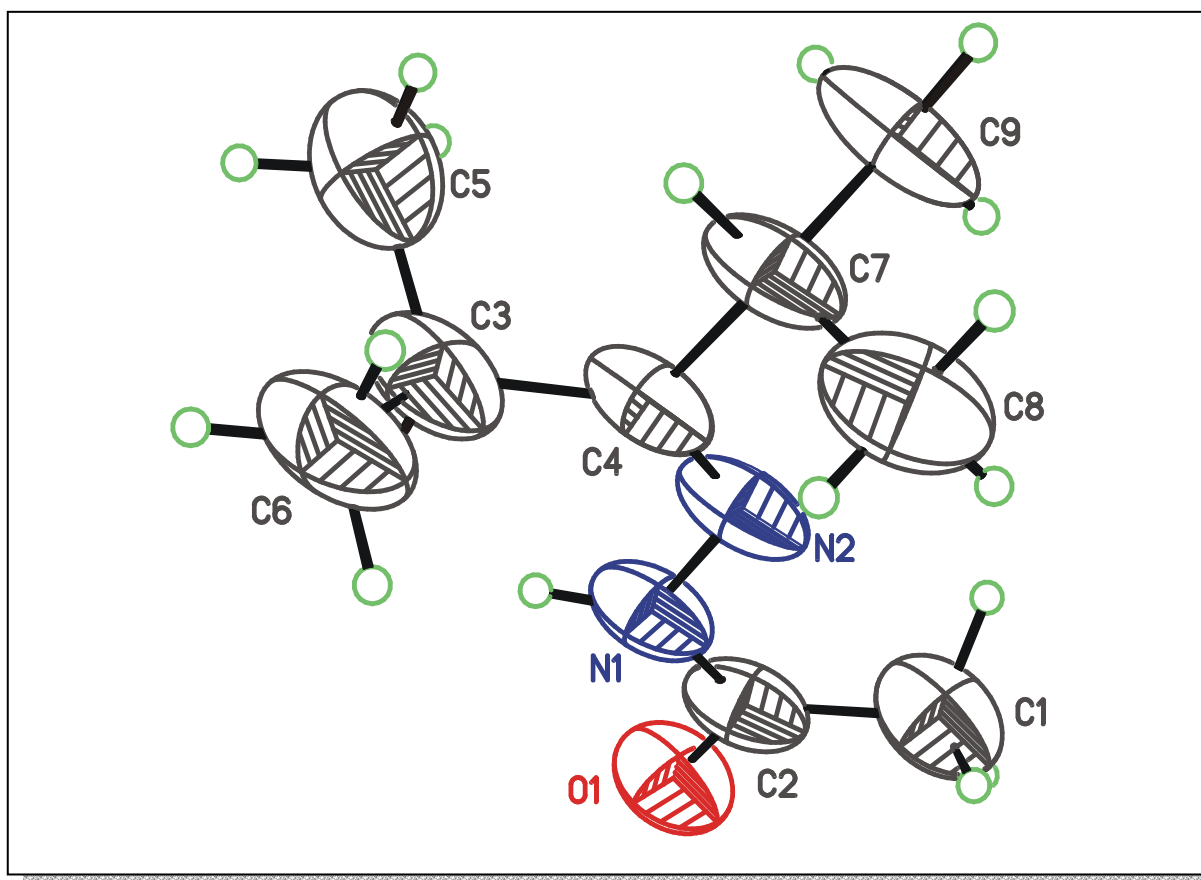


Abbildung 7.13: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 14

Verbindung 14 kristallisierte aus allen organischen Lösungsmitteln in Form dünner Plättchen. Selbst eine Messung mit 20 min pro Frame lieferte keinen Datensatz mit guter Qualität.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4743(3)	3986(6)	3279(3)	85(1)
C(2)	4796(3)	2345(5)	4004(3)	67(1)
O(1)	5544(2)	2035(4)	5006(2)	80(1)
N(1)	3990(2)	1208(6)	3564(2)	65(1)
N(2)	3189(2)	1540(4)	2388(2)	67(1)
C(3)	2264(3)	-1219(7)	2532(3)	88(1)
C(4)	2439(3)	456(6)	1942(3)	67(1)
C(5)	2298(4)	-2761(7)	1677(4)	103(2)
C(6)	1211(4)	-1208(7)	2835(4)	109(2)
C(7)	1635(3)	940(6)	630(3)	71(1)
C(8)	1080(4)	2604(7)	705(3)	99(2)
C(9)	2193(3)	1033(7)	-387(3)	104(2)
H(1)	4040(30)	150(60)	3920(40)	97(18)

Tabelle 7.74: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**

C(1)-C(2)	1,508(5)	C(3)-C(4)	1,520(6)
C(2)-O(1)	1,244(4)	C(3)-C(6)	1,539(6)
C(2)-N(1)	1,356(5)	C(3)-C(5)	1,546(6)
N(1)-N(2)	1,406(4)	C(4)-C(7)	1,539(4)
N(1)-H(1)	0,91(4)	C(7)-C(8)	1,516(6)
N(2)-C(4)	1,280(4)	C(7)-C(9)	1,534(5)

Tabelle 7.75: Bindungslängen in [\AA] für **14**

O(1)-C(2)-N(1)	119,7(4)	C(6)-C(3)-C(5)	110,2(4)
O(1)-C(2)-C(1)	121,6(3)	N(2)-C(4)-C(3)	128,3(3)
N(1)-C(2)-C(1)	118,7(3)	N(2)-C(4)-C(7)	114,1(3)
C(2)-N(1)-N(2)	118,5(4)	C(3)-C(4)-C(7)	117,5(3)
C(4)-N(2)-N(1)	119,3(3)	C(8)-C(7)-C(9)	110,9(4)
C(4)-C(3)-C(6)	111,4(4)	C(8)-C(7)-C(4)	111,2(3)
C(4)-C(3)-C(5)	112,3(3)	C(9)-C(7)-C(4)	110,3(3)

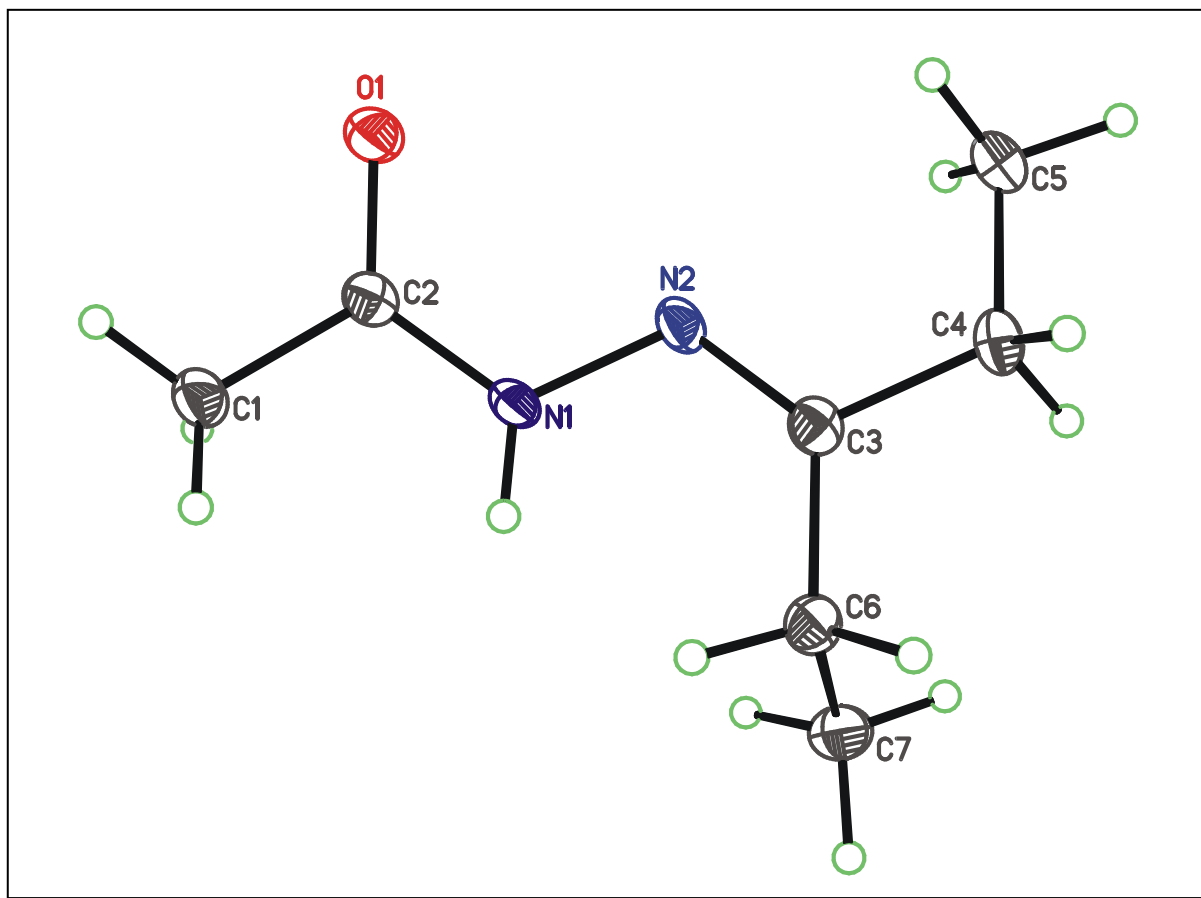
Tabelle 7.76: Bindungswinkel in [°] für **14**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-176,1(3)	C(6)-C(3)-C(4)-C(7)	-63,8(4)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	5,7(5)	C(5)-C(3)-C(4)-C(7)	60,4(5)
C(2)-N(1)-N(2)-C(4)	178,1(3)	N(2)-C(4)-C(7)-C(8)	-60,9(5)
N(1)-N(2)-C(4)-C(3)	1,0(6)	C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	119,9(4)
N(1)-N(2)-C(4)-C(7)	-178,1(3)	N(2)-C(4)-C(7)-C(9)	62,6(5)
C(6)-C(3)-C(4)-N(2)	117,2(4)	C(3)-C(4)-C(7)-C(9)	-116,5(4)
C(5)-C(3)-C(4)-N(2)	-118,6(4)		

Tabelle 7.77: Torsionswinkel in [°] für **14**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	56(3)	128(4)	60(2)	2(2)	4(2)	-16(2)
C(2)	45(2)	109(4)	43(2)	-14(2)	9(2)	-8(2)
O(1)	57(2)	116(2)	52(1)	-2(1)	-3(1)	-15(1)
N(1)	43(2)	110(3)	37(1)	-7(2)	4(1)	-12(2)
N(2)	42(2)	123(3)	34(1)	-5(1)	10(1)	-8(2)
C(3)	66(3)	143(4)	41(2)	2(2)	-2(2)	-34(3)
C(4)	51(3)	115(4)	36(2)	-2(2)	16(2)	-11(2)
C(5)	80(3)	132(5)	99(3)	22(3)	31(2)	-1(3)
C(6)	98(4)	174(5)	67(2)	-18(3)	45(2)	-50(3)
C(7)	48(2)	124(4)	34(1)	-3(2)	6(1)	-7(2)
C(8)	71(3)	147(5)	60(2)	-8(2)	-5(2)	5(3)
C(9)	81(3)	194(5)	36(2)	14(2)	17(2)	5(3)

Tabelle 7.78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**

7.2.7 Verbindung 15Abbildung 7.14: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 15

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6711(3)	3377(2)	4849(2)	22(1)
C(2)	8071(3)	2997(1)	3792(2)	16(1)
O(1)	8029(2)	3292(1)	2405(2)	22(1)
N(1)	9294(2)	2321(1)	4495(2)	18(1)
N(2)	10536(2)	1888(1)	3591(2)	17(1)
C(3)	12023(3)	1413(1)	4401(2)	17(1)
C(4)	13325(3)	915(2)	3419(2)	22(1)
C(5)	12560(3)	905(2)	1577(3)	24(1)
C(6)	12616(3)	1301(1)	6229(2)	20(1)
C(7)	11811(3)	416(2)	6826(3)	25(1)
H(1)	9330(40)	2171(17)	5490(30)	30(6)

Tabelle 7.79: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 15

C(1)-C(2)	1,510(3)	N(2)-C(3)	1,296(2)
C(2)-O(1)	1,236(2)	C(3)-C(6)	1,512(3)
C(2)-N(1)	1,348(2)	C(3)-C(4)	1,513(3)
N(1)-N(2)	1,396(2)	C(4)-C(5)	1,525(3)
N(1)-H(1)	0,86(3)	C(6)-C(7)	1,532(3)

Tabelle 7.80: Bindungslängen in [Å] für **15**

O(1)-C(2)-N(1)	124,2(2)	C(3)-N(2)-N(1)	116,7(2)
O(1)-C(2)-C(1)	121,7(2)	N(2)-C(3)-C(6)	127,3(2)
N(1)-C(2)-C(1)	114,1(2)	N(2)-C(3)-C(4)	116,8(2)
C(2)-N(1)-N(2)	118,8(2)	C(6)-C(3)-C(4)	115,9(2)
C(2)-N(1)-H(1)	120(2)	C(3)-C(4)-C(5)	116,2(2)
N(2)-N(1)-H(1)	121(2)	C(3)-C(6)-C(7)	112,7(2)

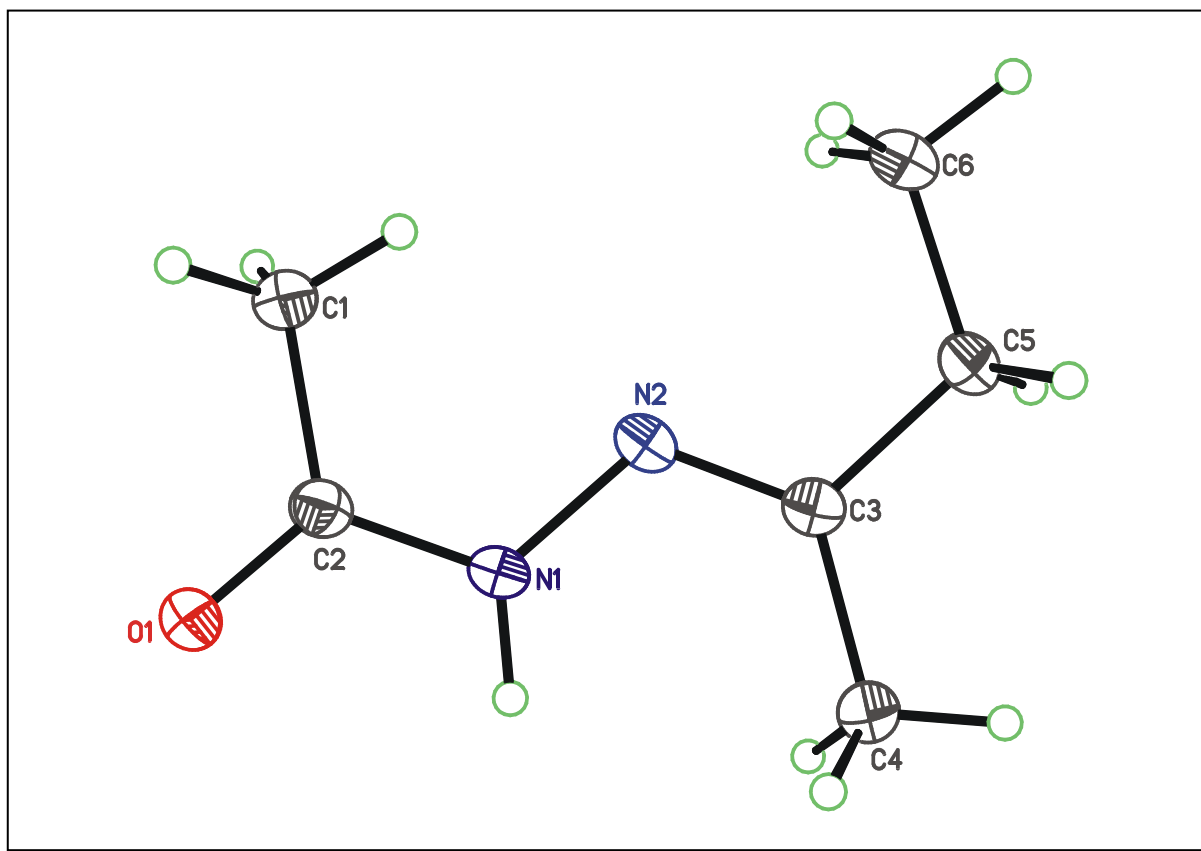
Tabelle 7.81: Bindungswinkel in [°] für **15**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-3,1(3)	N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-9,1(3)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	176,6(2)	C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	171,1(2)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	163,3(2)	N(2)-C(3)-C(6)-C(7)	98,1(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(6)	-2,5(3)	C(4)-C(3)-C(6)-C(7)	-82,1(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	177,8(2)		

Tabelle 7.82: Torsionswinkel in [°] für **15**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	18(1)	29(1)	19(1)	-1(1)	6(1)	5(1)
C(2)	10(1)	22(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	18(1)	30(1)	17(1)	2(1)	5(1)	4(1)
N(1)	16(1)	25(1)	13(1)	0(1)	6(1)	4(1)
N(2)	13(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(3)	13(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(4)	16(1)	28(1)	25(1)	1(1)	8(1)	4(1)
C(5)	23(1)	29(1)	23(1)	0(1)	11(1)	3(1)
C(6)	14(1)	27(1)	18(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(7)	23(1)	31(1)	20(1)	4(1)	4(1)	2(1)

Table 7.83: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **15**

7.2.8 Verbindung 16Abbildung 7.15: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 16

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1097(2)	565(2)	2552(2)	26(1)
C(2)	-757(2)	2474(2)	1462(2)	20(1)
O(1)	808(1)	2505(1)	575(1)	25(1)
N(1)	-2183(2)	4153(2)	1462(1)	21(1)
N(2)	-3975(1)	4056(2)	2383(1)	20(1)
C(3)	-5339(2)	5653(2)	2292(2)	19(1)
C(4)	-5179(2)	7666(2)	1277(2)	23(1)
C(5)	-7263(2)	5491(2)	3302(2)	23(1)
C(6)	-7345(2)	3408(2)	4248(2)	27(1)
H(1)	-1870(30)	5250(30)	820(30)	42(5)

Tabelle 7.84: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 16

C(1)-C(2)	1,510(2)	N(2)-C(3)	1,284(2)
C(2)-O(1)	1,241(2)	C(3)-C(5)	1,511(2)
C(2)-N(1)	1,352(2)	C(3)-C(4)	1,515(2)
N(1)-N(2)	1,395(1)	C(5)-C(6)	1,528(2)
N(1)-H(1)	0,90(2)		

Table 7.85: Bond lengths in [Å] for 16

O(1)-C(2)-N(1)	120,4(1)	C(3)-N(2)-N(1)	117,9(1)
O(1)-C(2)-C(1)	120,6(1)	N(2)-C(3)-C(5)	116,5(1)
N(1)-C(2)-C(1)	119,1(1)	N(2)-C(3)-C(4)	125,8(1)
C(2)-N(1)-N(2)	119,2(1)	C(5)-C(3)-C(4)	117,7(1)
C(2)-N(1)-H(1)	115(1)	C(3)-C(5)-C(6)	115,0(1)
N(2)-N(1)-H(1)	126(1)		

Table 7.86: Bond angles in [°] for 16

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	176,07(11)	N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-0,54(18)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-3,90(16)	N(2)-C(3)-C(5)-C(6)	-2,17(16)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-176,62(12)	C(4)-C(3)-C(5)-C(6)	178,15(11)
N(1)-N(2)-C(3)-C(5)	179,81(10)		

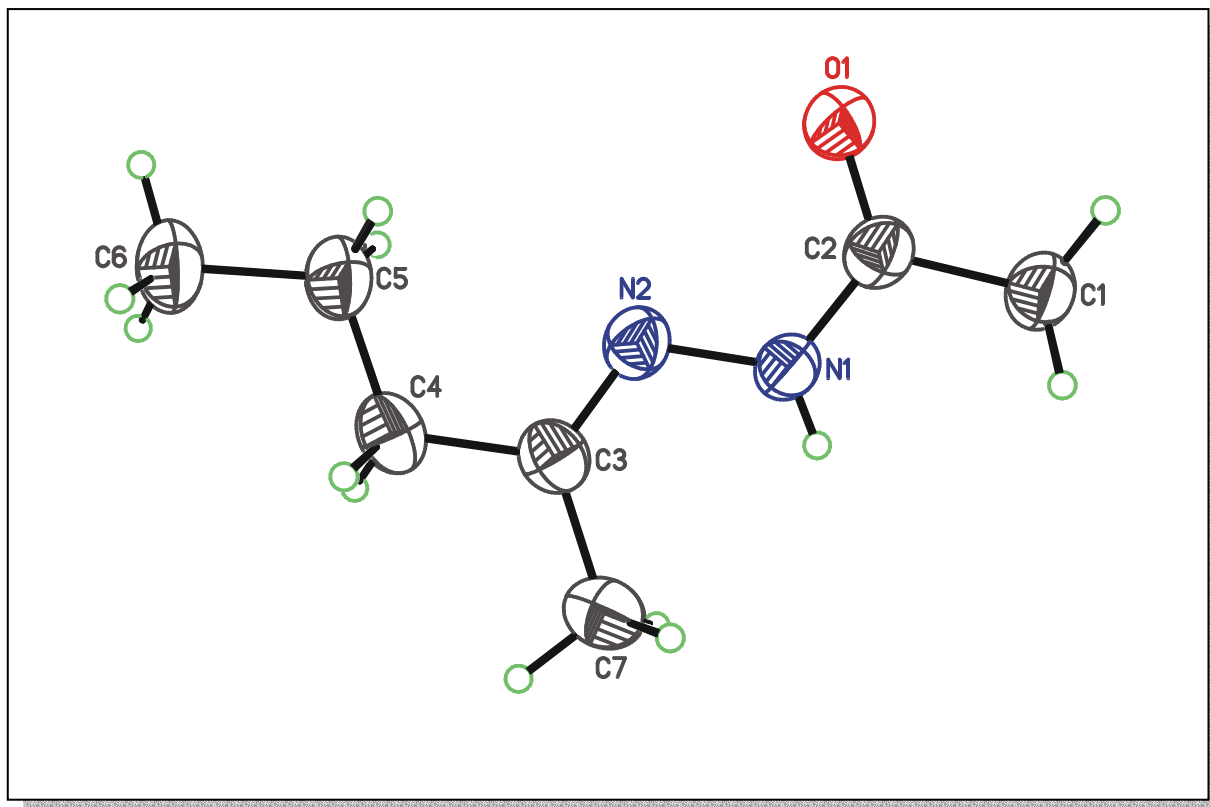
Table 7.87: Torsion angles in [°] for 16

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	24(1)	19(1)	31(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(2)	20(1)	20(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	-7(1)
O(1)	21(1)	22(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
N(1)	19(1)	18(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-7(1)
N(2)	18(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	3(1)	-7(1)
C(3)	20(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)
C(4)	22(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(5)	20(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
C(6)	24(1)	26(1)	27(1)	0(1)	6(1)	-8(1)

Tabelle 7.88: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **16**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,90(2)	2,00(2)	2,900(2)	173(2)
Symmetrieoperator 1: -x, -y+1, -z				

Tabelle 7.89: Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für **16**

7.2.9 Verbindung 17Abbildung 7.16: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 17

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3407(4)	933(2)	11547(4)	51(1)
C(2)	2196(3)	564(2)	9514(4)	43(1)
O(1)	2237(2)	923(2)	8156(2)	53(1)
N(1)	1114(3)	-162(2)	9338(3)	42(1)
N(2)	-125(3)	-522(2)	7502(3)	43(1)
C(3)	-1226(3)	-1167(2)	7390(4)	43(1)
C(4)	-2600(4)	-1543(2)	5427(4)	49(1)
C(5)	-2478(4)	-1199(2)	3748(4)	57(1)
C(6)	-4007(4)	-1588(3)	1816(5)	67(1)
C(7)	-1296(4)	-1575(2)	9050(4)	51(1)
H(1)	1070(40)	-326(19)	10210(40)	41(8)

Tabelle 7.90: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 17

C(1)-C(2)	1,508(4)	N(2)-C(3)	1,286(4)
C(2)-O(1)	1,233(3)	C(3)-C(4)	1,499(4)
C(2)-N(1)	1,339(3)	C(3)-C(7)	1,500(4)
N(1)-N(2)	1,397(3)	C(4)-C(5)	1,509(4)
N(1)-H(1)	0,77(3)	C(5)-C(6)	1,530(4)

Tabelle 7.91: Bindungslängen in [Å] für **17**

O(1)-C(2)-N(1)	124,4(2)	N(2)-C(3)-C(4)	117,9(2)
O(1)-C(2)-C(1)	120,8(2)	N(2)-C(3)-C(7)	126,1(2)
N(1)-C(2)-C(1)	114,8(2)	C(4)-C(3)-C(7)	116,0(2)
C(2)-N(1)-N(2)	119,3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	117,1(2)
C(3)-N(2)-N(1)	117,1(2)	C(4)-C(5)-C(6)	112,1(2)

Tabelle 7.92: Bindungswinkel in [°] für **17**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-3,2(4)	N(1)-N(2)-C(3)-C(7)	-0,5(4)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	176,7(2)	N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	5,3(4)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-174,8(2)	C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-175,7(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	178,4(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-176,9(3)

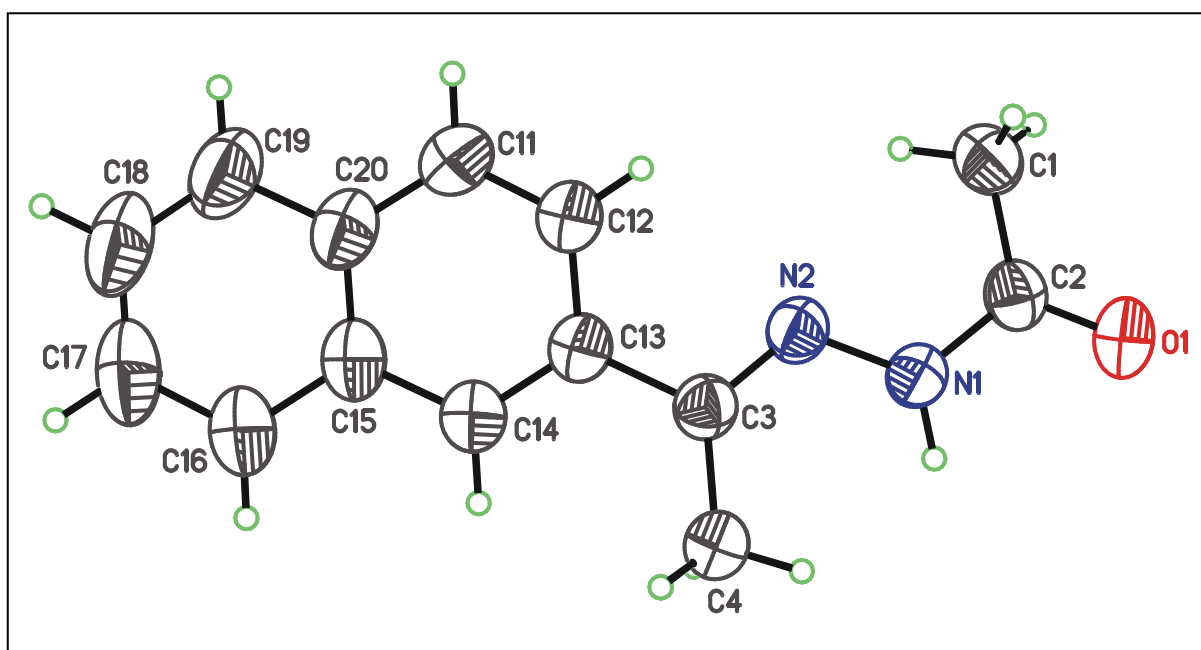
Tabelle 7.93: Torsionswinkel in [°] für **17**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	46(2)	64(2)	41(2)	-6(1)	22(1)	-7(1)
C(2)	38(1)	53(2)	40(1)	-2(1)	22(1)	1(1)
O(1)	54(1)	63(1)	43(1)	-6(1)	28(1)	-13(1)
N(1)	36(1)	55(1)	33(1)	-1(1)	18(1)	-5(1)
N(2)	35(1)	55(1)	37(1)	-2(1)	17(1)	-1(1)
C(3)	35(1)	47(2)	49(2)	-1(1)	22(1)	1(1)
C(4)	36(1)	52(2)	55(2)	-5(1)	21(1)	-4(1)
C(5)	41(2)	74(2)	45(2)	-4(1)	15(1)	-10(1)
C(6)	45(2)	90(3)	50(2)	-8(2)	14(1)	-13(2)
C(7)	48(2)	51(2)	58(2)	5(1)	30(2)	-2(1)

Tabelle 7.94: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **17**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0,77(3)	2,21(3)	2,919(3)	153(3)
Symmetrieoperator 1: x, -y, z+1/2				

Tabelle 7.95: Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für **17**

7.2.10 Verbindung 18Abbildung 7.17: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 18

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5675(1)	1681(4)	558(2)	63(1)
C(2)	5424(1)	3673(4)	1438(2)	50(1)
O(1)	4905(1)	4018(3)	1544(1)	61(1)
N(1)	5788(1)	5193(3)	2151(2)	50(1)
N(2)	6366(1)	4735(3)	2123(2)	50(1)
C(3)	6707(1)	6140(4)	2838(2)	49(1)
C(4)	6526(1)	8298(4)	3715(2)	67(1)
C(11)	8061(1)	2799(5)	1770(3)	76(1)
C(12)	7500(1)	3475(4)	1869(2)	66(1)
C(13)	7325(1)	5462(4)	2742(2)	51(1)
C(14)	7738(1)	6710(4)	3472(2)	60(1)
C(15)	8327(1)	6053(4)	3386(2)	63(1)
C(16)	8755(1)	7342(5)	4147(3)	84(1)
C(17)	9320(1)	6643(6)	4035(3)	98(1)
C(18)	9482(1)	4691(6)	3192(3)	98(1)
C(19)	9080(1)	3419(5)	2445(3)	89(1)
C(20)	8494(1)	4061(4)	2525(2)	65(1)
H(1)	5632(9)	6420(40)	2680(20)	64(6)

Tabelle 7.96: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 18

C(1)-C(2)	1,483(3)	C(12)-C(13)	1,417(3)
C(2)-O(1)	1,227(2)	C(13)-C(14)	1,365(3)
C(2)-N(1)	1,358(2)	C(14)-C(15)	1,417(3)
N(1)-N(2)	1,368(2)	C(15)-C(20)	1,405(3)
N(1)-H(1)	0,91(2)	C(15)-C(16)	1,414(3)
N(2)-C(3)	1,289(2)	C(16)-C(17)	1,373(3)
C(3)-C(13)	1,486(2)	C(17)-C(18)	1,376(4)
C(3)-C(4)	1,492(3)	C(18)-C(19)	1,360(4)
C(11)-C(12)	1,359(3)	C(19)-C(20)	1,411(3)
C(11)-C(20)	1,411(3)		

Tabelle 7.97: Bindungslängen in [Å] für **18**

O(1)-C(2)-N(1)	118,8(2)	C(14)-C(13)-C(3)	122,0(2)
O(1)-C(2)-C(1)	123,1(2)	C(12)-C(13)-C(3)	120,1(2)
N(1)-C(2)-C(1)	118,2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	121,9(2)
C(2)-N(1)-N(2)	119,7(2)	C(20)-C(15)-C(16)	118,7(2)
C(2)-N(1)-H(1)	118(1)	C(20)-C(15)-C(14)	119,5(2)
N(2)-N(1)-H(1)	122(1)	C(16)-C(15)-C(14)	121,9(2)
C(3)-N(2)-N(1)	119,2(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120,0(3)
N(2)-C(3)-C(13)	114,7(2)	C(16)-C(17)-C(18)	121,2(3)
N(2)-C(3)-C(4)	125,3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120,1(2)
C(13)-C(3)-C(4)	120,0(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120,9(3)
C(12)-C(11)-C(20)	121,4(2)	C(15)-C(20)-C(19)	119,1(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121,4(2)	C(15)-C(20)-C(11)	117,9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	117,9(2)	C(19)-C(20)-C(11)	122,9(2)

Tabelle 7.98: Bindungswinkel in [°] für **18**

O(1)-C(2)-N(1)-N(2)	175,6(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-179,8(2)
C(1)-C(2)-N(1)-N(2)	-4,9(3)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	0,1(4)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-177,7(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	179,9(2)
N(1)-N(2)-C(3)-C(13)	179,5(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0,2(4)
N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-0,4(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0,3(5)
C(20)-C(11)-C(12)-C(13)	-0,5(4)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0,4(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,9(3)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0,2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(3)	-179,4(2)	C(14)-C(15)-C(20)-C(19)	-180,0(2)
N(2)-C(3)-C(13)-C(14)	-177,7(2)	C(16)-C(15)-C(20)-C(11)	-179,8(2)
C(4)-C(3)-C(13)-C(14)	2,1(3)	C(14)-C(15)-C(20)-C(11)	0,4(3)
N(2)-C(3)-C(13)-C(12)	2,5(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0,3(4)
C(4)-C(3)-C(13)-C(12)	-177,6(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(11)	179,9(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,6(3)	C(12)-C(11)-C(20)-C(15)	-0,1(4)
C(3)-C(13)-C(14)-C(15)	179,6(2)	C(12)-C(11)-C(20)-C(19)	-179,8(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(20)	0,0(3)		

Tabelle 7.99: Torsionswinkel in [°] für **18**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	60(1)	67(1)	63(1)	-12(1)	1(1)	-9(1)
C(2)	48(1)	54(1)	46(1)	6(1)	0(1)	-6(1)
O(1)	43(1)	72(1)	68(1)	6(1)	2(1)	-5(1)
N(1)	43(1)	56(1)	51(1)	-5(1)	0(1)	2(1)
N(2)	43(1)	57(1)	51(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(3)	47(1)	54(1)	46(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(4)	49(1)	71(2)	80(1)	-19(1)	0(1)	2(1)
C(11)	59(1)	76(2)	93(2)	-19(1)	8(1)	8(1)
C(12)	50(1)	69(2)	79(1)	-13(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	46(1)	55(1)	53(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(14)	51(1)	65(1)	65(1)	-5(1)	-2(1)	0(1)
C(15)	49(1)	71(1)	69(1)	8(1)	-4(1)	-6(1)
C(16)	54(1)	99(2)	98(2)	-8(2)	-11(1)	-6(1)
C(17)	53(1)	119(3)	121(2)	8(2)	-20(1)	-13(1)
C(18)	46(1)	113(2)	135(3)	13(2)	-4(1)	6(1)
C(19)	53(1)	95(2)	118(2)	1(2)	8(1)	9(1)
C(20)	48(1)	70(1)	78(1)	7(1)	3(1)	3(1)

Tabelle 7.100: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **18**

7.3 Kristallographische Daten der Komplexe

	<u>17•19</u>	<u>25•22</u>	<u>25</u>
<i>Summenformel</i>	C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₂	C ₂₈ H ₂₆ O ₆	C ₁₆ H ₁₄ O ₂
<i>Messtemperatur</i>	173(2) K	173(2) K	173(2) K
<i>Raumgruppe</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>Zelldimensionen</i>	a = 7,817(2) Å b = 18,627(4) Å c = 7,573(2) Å β = 90,40(3)°	a = 13,111(2) Å b = 5,426(1) Å c = 16,296(3) Å β = 105,69(2)°	a = 8,283(1) Å b = 10,546(2) Å c = 14,062(2) Å
<i>Volumen</i>	1102,7(4) Å ³	1116,1(3) Å ³	1228,4(3) Å ³
<i>Z</i>	2	2	4
<i>Dichte (berechnet)</i>	1,206 g/cm ³	1,364 g/cm ³	1,288 g/cm ³
<i>Kristallgröße</i>	0,40 x 0,30 x 0,08 mm ³	0,42 x 0,40 x 0,35 mm ³	0,50 x 0,45 x 0,40 mm ³
<i>Absorptionskoeffizient</i>	0,087 mm ⁻¹	0,096 mm ⁻¹	0,084 mm ⁻¹
<i>Gemessene Reflexe</i>	9746	20763	21387
<i>Daten-Parameter-Verhältnis</i>	2148:139 (15:1)	2170:163 (13:1)	1271:164 (8:1)
<i>Goodness-of-fit (F²)</i>	0,767	1,005	1,113
<i>R (int)</i>	0,1624	0,0656	0,0669
<i>R₁ (alle Reflexe)</i>	0,1570	0,0396	0,0370
<i>wR₂ (alle Reflexe)</i>	0,1264	0,0818	0,0721
<i>Restelektronendichte</i>	0,247 bzw. -0,240 eÅ ⁻³	0,196 bzw. -0,153 eÅ ⁻³	0,115 bzw. -0,127 eÅ ⁻³

Tabelle 7.101: Kristallographische Daten der Komplexe und deren Einzelkomponenten

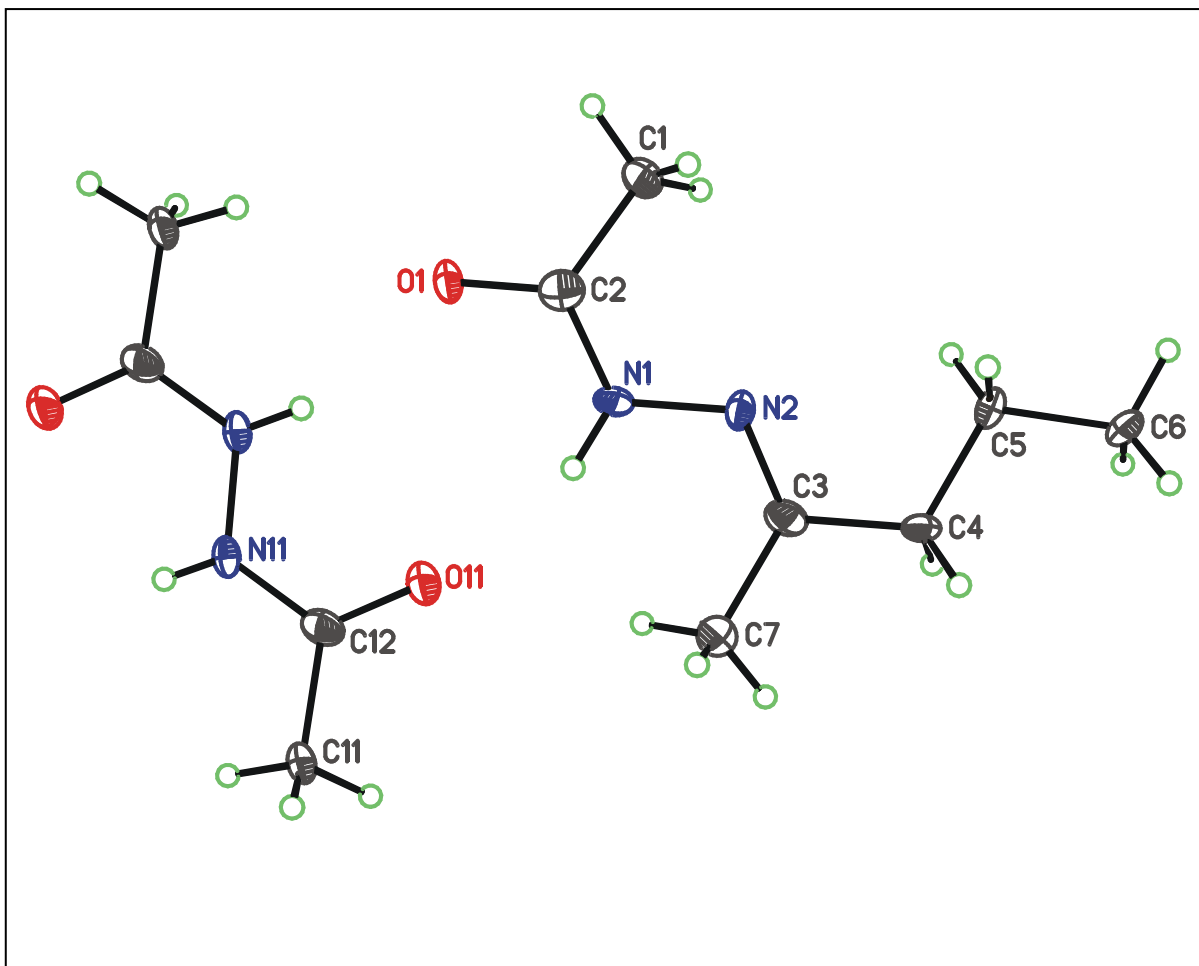
7.3.1 Komplex 17•19

Abbildung 7.18: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern des Komplexes 17•19

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2989(4)	2118(3)	1082(5)	20(1)
C(5)	2180(5)	4312(2)	1400(7)	20(1)
C(7)	5725(5)	2967(3)	-132(6)	26(1)
O(1)	1868(4)	1035(2)	1587(4)	22(1)
C(2)	1712(5)	1699(3)	1652(6)	20(1)
C(3)	4050(5)	3244(3)	571(6)	18(1)
C(6)	2036(5)	5134(2)	1235(6)	20(1)
N(2)	2798(4)	2862(2)	1135(5)	16(1)
C(4)	3836(5)	4046(3)	582(6)	17(1)
C(1)	112(5)	2047(3)	2368(6)	23(1)
O(11)	5833(3)	1217(2)	168(4)	27(1)
N(11)	5802(4)	33(2)	-373(5)	20(1)
C(12)	6553(5)	676(3)	-408(6)	19(1)
C(11)	8336(5)	697(2)	-1164(6)	21(1)
H(1)	3960(50)	1950(20)	740(50)	8(12)
H(11)	6160(50)	-320(30)	-820(60)	15(13)

Tabelle 7.102: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex **17•19**

N(1)-C(2)	1,341(5)	C(3)-N(2)	1,286(5)
N(1)-N(2)	1,394(5)	C(3)-C(4)	1,503(7)
N(1)-H(1)	0,86(4)	O(11)-C(12)	1,235(5)
C(5)-C(4)	1,521(5)	N(11)-C(12)	1,334(6)
C(5)-C(6)	1,540(6)	N(11)-N(11)#1	1,384(7)
C(7)-C(3)	1,508(5)	N(11)-H(11)	0,80(4)
O(1)-C(2)	1,244(6)	C(12)-C(11)	1,511(5)
C(2)-C(1)	1,512(6)		

Symmetrieoperator 1: $-x+1, -y, -z$

Tabelle 7.103: Bindungslängen in [\AA] für den Komplex **17•19**

C(2)-N(1)-N(2)	119,2(4)	C(4)-C(3)-C(7)	116,1(4)
C(2)-N(1)-H(1)	123(3)	C(3)-N(2)-N(1)	117,3(4)
N(2)-N(1)-H(1)	117(3)	C(3)-C(4)-C(5)	114,9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	110,7(4)	C(12)-N(11)-N(11)#1	119,2(5)
O(1)-C(2)-N(1)	119,5(4)	C(12)-N(11)-H(11)	126(3)
O(1)-C(2)-C(1)	121,4(4)	N(11)#1-N(11)-H(11)	115(3)
N(1)-C(2)-C(1)	119,1(4)	O(11)-C(12)-N(11)	121,6(4)
N(2)-C(3)-C(4)	117,6(4)	O(11)-C(12)-C(11)	122,4(4)
N(2)-C(3)-C(7)	126,3(5)	N(11)-C(12)-C(11)	116,0(4)

Symmetrieoperator 1: -x+1, -y, -z

Tabelle 7.104: Bindungswinkel in [°] für den Komplex **17•19**

N(2)-N(1)-C(2)-O(1)	179,1(4)	N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	4,3(7)
N(2)-N(1)-C(2)-C(1)	-1,1(6)	C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-176,5(4)
C(4)-C(3)-N(2)-N(1)	178,5(4)	C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-176,3(4)
C(7)-C(3)-N(2)-N(1)	-0,6(7)	N(11)#1-N(11)-C(12)-O(11)	-1,9(8)
C(2)-N(1)-N(2)-C(3)	-179,8(5)	N(11)#1-N(11)-C(12)-C(11)	177,2(5)

Symmetrieoperator 1: -x+1, -y, -z

Tabelle 7.105: Torsionswinkel in [°] für den Komplex **17•19**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	7(2)	19(3)	33(3)	2(2)	2(2)	1(2)
C(5)	23(2)	10(2)	29(3)	-1(3)	4(2)	-3(2)
C(7)	22(2)	20(3)	35(3)	3(2)	7(2)	2(2)
O(1)	20(2)	10(2)	35(2)	-2(2)	3(2)	3(1)
C(2)	18(2)	24(3)	18(3)	1(2)	-2(2)	-1(2)
C(3)	11(2)	23(3)	20(3)	-2(2)	-3(2)	2(2)
C(6)	18(2)	16(3)	27(3)	-3(2)	3(2)	-8(2)
N(2)	18(2)	9(2)	21(2)	-2(2)	0(2)	-1(2)
C(4)	10(2)	18(3)	25(3)	2(2)	4(2)	-1(2)
C(1)	15(2)	20(3)	33(3)	0(2)	2(2)	4(2)
O(11)	20(2)	14(2)	46(2)	-5(2)	4(1)	2(1)
N(11)	22(2)	9(2)	28(3)	-4(2)	4(2)	2(2)
C(12)	12(2)	24(3)	22(3)	1(2)	-3(2)	3(2)
C(11)	19(2)	11(2)	32(3)	-3(2)	2(2)	4(2)

Tabelle 7.106: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex **17•19**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(11)	0,86(4)	2,06(4)	2,874(5)	159(4)
N(11)-H(11)...O(1)#1	0,80(4)	2,12(4)	2,854(5)	153(4)
Symmetrieoperator 1 -x+1, -y, -z				

Tabelle 7.107: Parameter der Wasserstoffbrücken in [\AA] und [$^\circ$] für den Komplex **17•19**

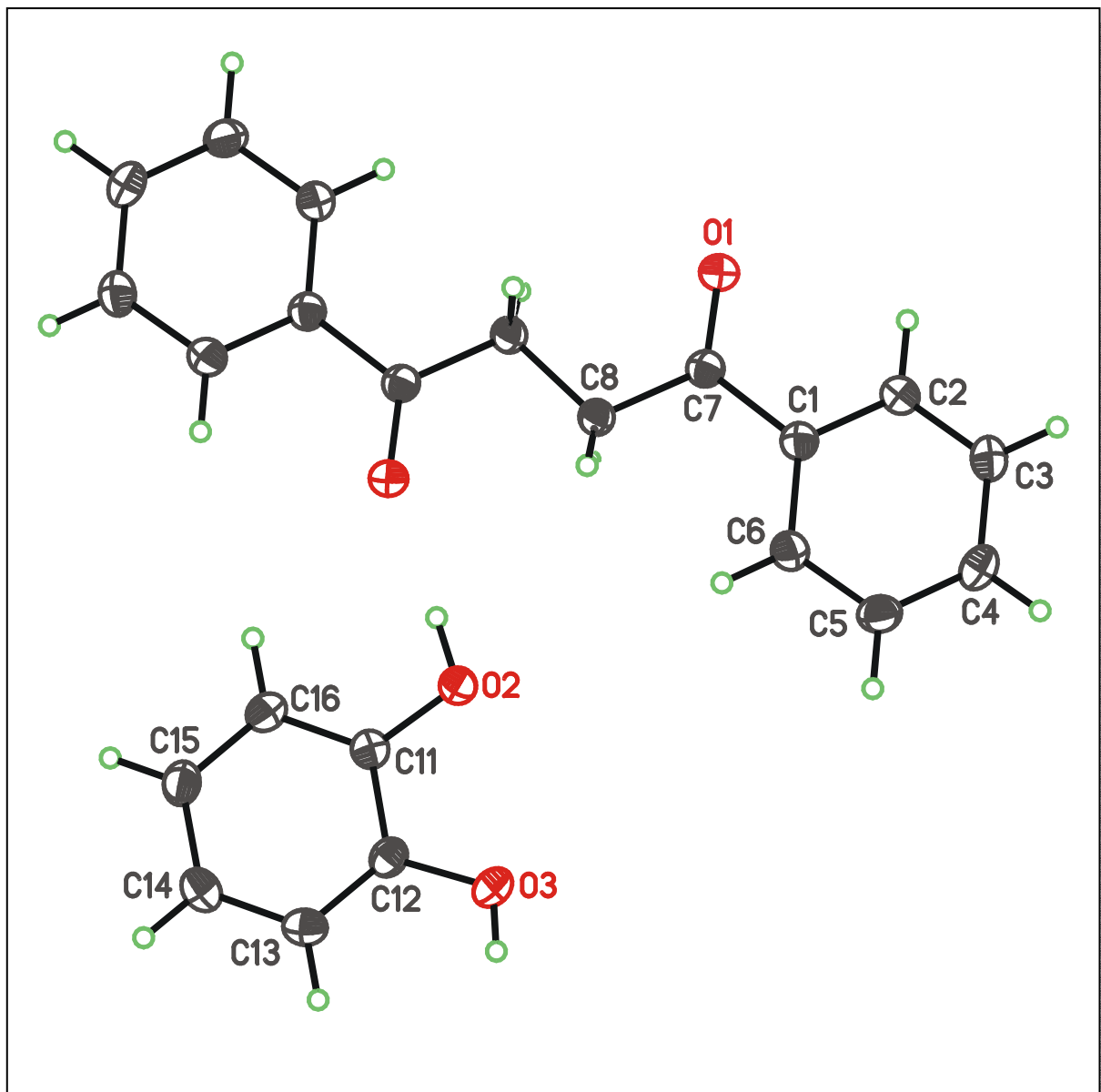
7.3.2 Komplex 25•22

Abbildung 7.19: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern des Komplexes 25•22

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9234(1)	4219(2)	6702(1)	22(1)
O(1)	8944(1)	1790(2)	5463(1)	30(1)
C(2)	8605(1)	2658(2)	7041(1)	25(1)
C(3)	8463(1)	3114(2)	7839(1)	28(1)
C(4)	8957(1)	5115(2)	8312(1)	27(1)
C(5)	9586(1)	6678(2)	7984(1)	28(1)
C(6)	9722(1)	6239(2)	7180(1)	26(1)
C(7)	9353(1)	3646(2)	5834(1)	21(1)
C(8)	9977(1)	5398(2)	5442(1)	21(1)
O(2)	11798(1)	11000(2)	6009(1)	26(1)
O(3)	12451(1)	14380(2)	7168(1)	33(1)
C(11)	12469(1)	12738(2)	5838(1)	21(1)
C(12)	12809(1)	14576(2)	6453(1)	23(1)
C(13)	13465(1)	16449(2)	6324(1)	26(1)
C(14)	13800(1)	16482(2)	5582(1)	28(1)
C(15)	13479(1)	14646(2)	4978(1)	29(1)
C(16)	12810(1)	12772(2)	5103(1)	26(1)
H(22)	11613(12)	9950(30)	5564(11)	43(4)
H(23)	12630(15)	15660(40)	7473(13)	57(5)

Tabelle 7.108: Atomkoordinaten ($x 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 x 10^3$) für den Komplex 25•22

C(1)-C(6)	1,396(2)	O(2)-C(11)	1,369(1)
C(1)-C(2)	1,396(2)	O(2)-H(22)	0,90(2)
C(1)-C(7)	1,498(2)	O(3)-C(12)	1,373(1)
O(1)-C(7)	1,221(1)	O(3)-H(23)	0,85(2)
C(2)-C(3)	1,385(2)	C(11)-C(16)	1,387(2)
C(3)-C(4)	1,386(2)	C(11)-C(12)	1,398(2)
C(4)-C(5)	1,387(2)	C(12)-C(13)	1,385(2)
C(5)-C(6)	1,389(2)	C(13)-C(14)	1,393(2)
C(7)-C(8)	1,505(2)	C(14)-C(15)	1,384(2)
C(8)-C(8)#1	1,519(2)	C(15)-C(16)	1,394(2)

Symmetrieoperator 1: -x+2, -y+1, -z+1

Tabelle 7.109: Bindungslängen in [\AA] für den Komplex 25•22

C(6)-C(1)-C(2)	119,1(1)	C(11)-O(2)-H(22)	109(1)
C(6)-C(1)-C(7)	122,8(1)	C(12)-O(3)-H(23)	109(1)
C(2)-C(1)-C(7)	118,1(1)	O(2)-C(11)-C(16)	124,1(1)
C(3)-C(2)-C(1)	120,5(1)	O(2)-C(11)-C(12)	116,3(1)
C(2)-C(3)-C(4)	120,0(1)	C(16)-C(11)-C(12)	119,6(1)
C(3)-C(4)-C(5)	120,1(1)	O(3)-C(12)-C(13)	123,7(1)
C(4)-C(5)-C(6)	120,0(1)	O(3)-C(12)-C(11)	115,9(1)
C(5)-C(6)-C(1)	120,4(1)	C(13)-C(12)-C(11)	120,4(1)
O(1)-C(7)-C(1)	119,6(1)	C(12)-C(13)-C(14)	119,7(1)
O(1)-C(7)-C(8)	121,9(1)	C(15)-C(14)-C(13)	120,1(1)
C(1)-C(7)-C(8)	118,5(1)	C(14)-C(15)-C(16)	120,2(1)
C(7)-C(8)-C(8)#1	112,8(1)	C(11)-C(16)-C(15)	119,9(1)

Symmetrieoperator 1: -x+2, -y+1, -z+1

Tabelle 7.110: Bindungswinkel in [°] für den Komplex 25•22

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,3(2)	C(1)-C(7)-C(8)-C(8)#1	-179,4(1)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179,5(1)	O(2)-C(11)-C(12)-O(3)	1,8(1)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0,8(2)	C(16)-C(11)-C(12)-O(3)	-178,8(1)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,6(2)	O(2)-C(11)-C(12)-C(13)	-178,5(1)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,0(2)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1,2(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0,5(2)	O(3)-C(12)-C(13)-C(14)	179,1(1)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0,4(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,9(2)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-179,8(1)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,1(2)
C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	176,8(1)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,8(2)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	-3,4(2)	O(2)-C(11)-C(16)-C(15)	178,8(1)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	-3,3(2)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,6(2)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	176,5(1)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0,4(2)
O(1)-C(7)-C(8)-C(8)#1	0,5(2)		

Symmetrieoperator 1: -x+2, -y+1, -z+1

Tabelle 7.111: Torsionswinkel in [°] für den Komplex 25•22

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	22(1)	22(1)	22(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(1)	39(1)	27(1)	28(1)	-7(1)	14(1)	-10(1)
C(2)	28(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
C(3)	30(1)	30(1)	27(1)	4(1)	12(1)	-2(1)
C(4)	28(1)	34(1)	21(1)	0(1)	9(1)	4(1)
C(5)	29(1)	27(1)	28(1)	-7(1)	8(1)	-2(1)
C(6)	28(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	12(1)	-4(1)
C(7)	20(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(8)	21(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
O(2)	32(1)	22(1)	25(1)	-2(1)	11(1)	-4(1)
O(3)	42(1)	36(1)	26(1)	-10(1)	16(1)	-8(1)
C(11)	21(1)	19(1)	23(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C(12)	23(1)	24(1)	21(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C(13)	24(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(14)	25(1)	26(1)	32(1)	4(1)	7(1)	-2(1)
C(15)	29(1)	35(1)	25(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
C(16)	29(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	8(1)	1(1)

Tabelle 7.112: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex 25•22

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(22)...O(1)#1	0,90(2)	1,89(2)	2,781(1)	170(2)
O(3)-H(23)...O(3)#2	0,85(2)	2,11(2)	2,911(1)	157(2)
O(3)-H(23)...O(2)#2	0,85(2)	2,39(2)	2,998(1)	129(2)
Symmetrieoperator 1 -x+2, -y+1, -z+1				
Symmetrieoperator 2 -x+5/2, y+1/2, -z+3/2				

Tabelle 7.113: Parameter der Wasserstoffbrücken in [\AA] und [$^\circ$] für den Komplex 25•22

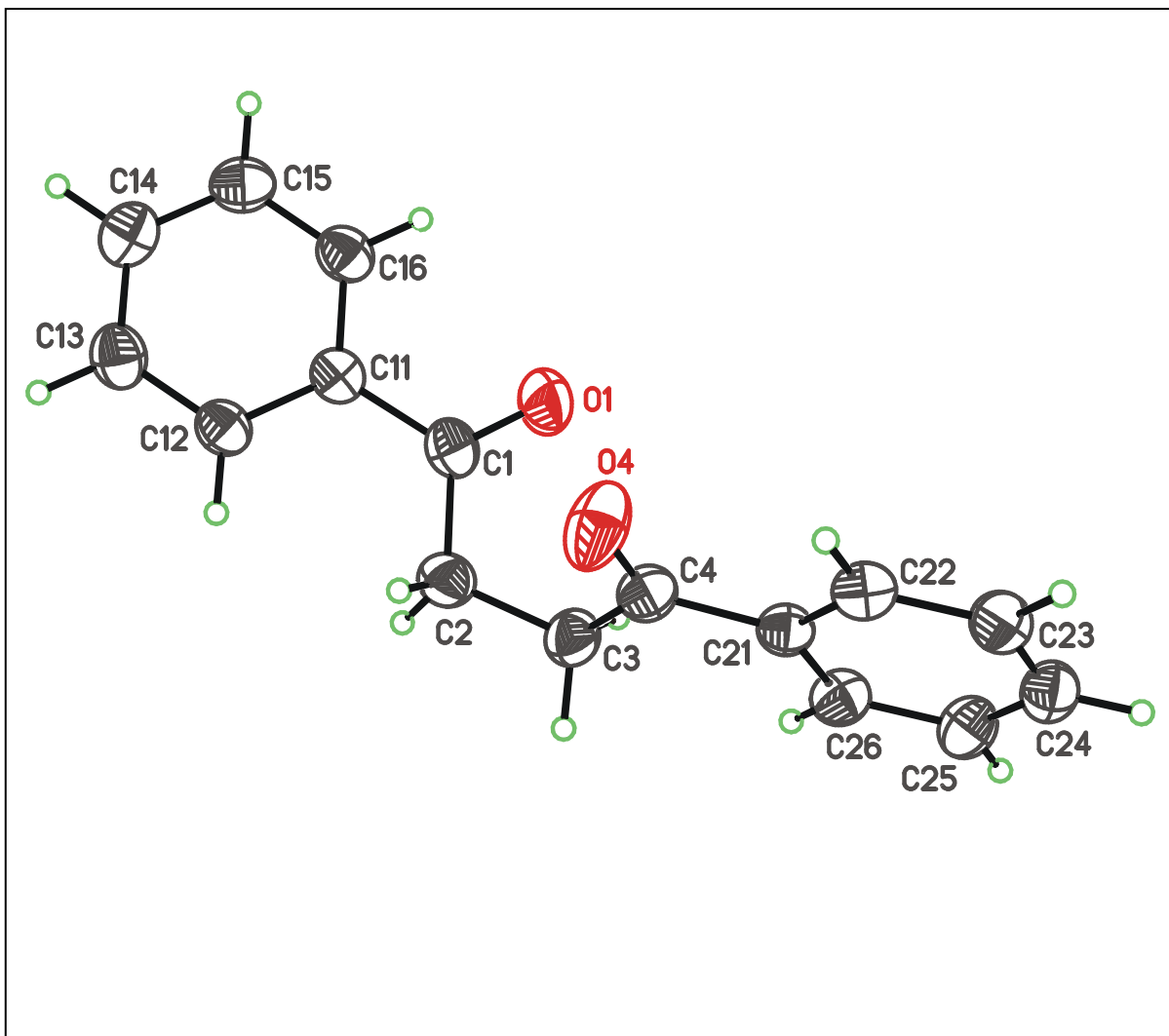
7.3.3 Verbindung 25

Abbildung 7.20: Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 25

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1079(2)	3328(2)	6393(1)	38(1)
O(1)	1888(2)	3978(2)	6929(1)	60(1)
C(2)	51(2)	2260(2)	6763(1)	41(1)
C(3)	-85(2)	2246(2)	7839(1)	40(1)
C(4)	-1064(2)	3342(2)	8219(1)	37(1)
O(4)	-1809(2)	4036(2)	7684(1)	61(1)
C(11)	1094(2)	3588(2)	5346(1)	34(1)
C(12)	317(2)	2800(2)	4698(1)	37(1)
C(13)	365(2)	3076(2)	3734(2)	43(1)
C(14)	1175(2)	4137(2)	3412(1)	44(1)
C(15)	1952(2)	4923(2)	4053(1)	44(1)
C(16)	1915(2)	4654(2)	5012(1)	40(1)
C(21)	-1121(2)	3564(2)	9268(1)	32(1)
C(22)	-2080(2)	4544(2)	9615(1)	36(1)
C(23)	-2147(2)	4797(2)	10583(1)	39(1)
C(24)	-1260(2)	4065(2)	11210(1)	39(1)
C(25)	-316(2)	3080(2)	10878(1)	41(1)
C(26)	-246(2)	2827(2)	9908(1)	38(1)

Tabelle 7.114: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope, äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**

C(1)-O(1)	1,219(2)	C(13)-C(14)	1,381(3)
C(1)-C(11)	1,499(3)	C(14)-C(15)	1,383(3)
C(1)-C(2)	1,505(3)	C(15)-C(16)	1,378(3)
C(2)-C(3)	1,519(2)	C(21)-C(26)	1,392(2)
C(3)-C(4)	1,510(2)	C(21)-C(22)	1,392(2)
C(4)-O(4)	1,218(2)	C(22)-C(23)	1,387(3)
C(4)-C(21)	1,494(3)	C(23)-C(24)	1,383(3)
C(11)-C(12)	1,391(3)	C(24)-C(25)	1,382(3)
C(11)-C(16)	1,395(3)	C(25)-C(26)	1,390(3)
C(12)-C(13)	1,386(3)		

Tabelle 7.115: Bindungslängen in [\AA] für **25**

O(1)-C(1)-C(11)	120,0(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120,3(2)
O(1)-C(1)-C(2)	121,2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119,8(2)
C(11)-C(1)-C(2)	118,7(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120,3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	113,1(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120,4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	112,7(2)	C(26)-C(21)-C(22)	119,0(2)
O(4)-C(4)-C(21)	120,1(2)	C(26)-C(21)-C(4)	122,3(2)
O(4)-C(4)-C(3)	120,9(2)	C(22)-C(21)-C(4)	118,7(2)
C(21)-C(4)-C(3)	119,1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120,6(2)
C(12)-C(11)-C(16)	119,1(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119,8(2)
C(12)-C(11)-C(1)	122,1(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120,3(2)
C(16)-C(11)-C(1)	118,8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120,0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120,1(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120,3(2)

Tabelle 7.116: Bindungswinkel in [°] für **25**

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	10,0(3)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0,2(3)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-169,9(2)	C(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-179,9(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	69,4(2)	O(4)-C(4)-C(21)-C(26)	-177,7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	8,7(3)	C(3)-C(4)-C(21)-C(26)	2,7(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(21)	-171,7(2)	O(4)-C(4)-C(21)-C(22)	2,3(3)
O(1)-C(1)-C(11)-C(12)	173,7(2)	C(3)-C(4)-C(21)-C(22)	-177,4(2)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	-6,4(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1,0(3)
O(1)-C(1)-C(11)-C(16)	-6,2(3)	C(4)-C(21)-C(22)-C(23)	-178,9(2)
C(2)-C(1)-C(11)-C(16)	173,7(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0,4(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,0(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0,3(3)
C(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-179,9(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0,5(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,4(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,2(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,5(3)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0,9(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,3(3)	C(4)-C(21)-C(26)-C(25)	179,0(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,0(3)		

Tabelle 7.117: Torsionswinkel in [°] für **25**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	34(1)	39(1)	40(1)	-7(1)	-1(1)	1(1)
O(1)	67(1)	70(1)	42(1)	-7(1)	-6(1)	-28(1)
C(2)	46(1)	34(1)	42(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	49(1)	36(1)	35(1)	0(1)	3(1)	5(1)
C(4)	36(1)	37(1)	37(1)	3(1)	0(1)	2(1)
O(4)	75(1)	69(1)	38(1)	3(1)	-6(1)	34(1)
C(11)	28(1)	35(1)	38(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(12)	33(1)	36(1)	41(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
C(13)	36(1)	50(1)	43(1)	-7(1)	-1(1)	-1(1)
C(14)	36(1)	55(1)	40(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(15)	38(1)	42(1)	50(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(16)	36(1)	38(1)	45(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
C(21)	29(1)	31(1)	36(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(22)	31(1)	36(1)	41(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(23)	34(1)	39(1)	44(1)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(24)	34(1)	48(1)	36(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
C(25)	40(1)	48(1)	37(1)	5(1)	-3(1)	4(1)
C(26)	37(1)	35(1)	41(1)	4(1)	1(1)	6(1)

Tabelle 7.118: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**

8 Literaturverzeichnis

- [1] Nicolaou, K. C. und Guy, R. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2079-2090 (1995).
- [2] Fischer, E., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **27**, 2985-2993 (1894).
- [3] Ehrlich, P., *Studies on Immunity*, Wiley, New York (1906).
- [4] Wagner, G., Beck, H., Bolte, M., Gemmel, E., Söntgen, O. und Egert, E., *MOMO Version 2.01*, Universität Frankfurt (2004).
- [5] Wilke, T. K., *Kristallzüchtung*, Thun (1988).
- [6] Söntgen, O., *Dissertation*, Universität Frankfurt (2003).
- [7] Allen, F. H., *Acta Crystallogr.*, **B58**, 380-388 (2002).
- [8] Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451 (1964).
- [9] Steiner, T., *Angew. Chem.*, **114**, 50-80 (2002).
- [10] Tsubomura, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **27**, 445-450 (1954).
- [11] Pimentel, G. C. und McClellan, A. L., *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).
- [12] Desiraju, G. R., Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [13] Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [14] Gilli, P., Bellucci, F., Ferretti, F. und Gilli, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 909-915 (1994).
- [15] Berkovitch-Yellin, Z. und Leiserowitz, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4052-4064 (1984).
- [16] Olovsson, I. und Jönsson, P. G., *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiment, Vol. 2*, Amsterdam (1976).

-
- [17] Savage, H. F. J. und Finney, J., *Nature*, **322**, 717-720 (1986).
- [18] Steiner, T. und Saenger, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10146-10154 (1992).
- [19] Davis, T. und Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 19-30 (1957).
- [20] Malone, J. F., Murray, C. M. Charlton, M. H., Docherty, R. und Lavery, A. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3429-3436 (1997).
- [21] Wöhler, F., *Poggendorfs. Ann. Phys. Chem.*, **12**, 253-256 (1828).
- [22] Woodward, R. B., *Pure Appl. Chem.*, **17**, 519-547 (1968).
- [23] Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim (1995).
- [24] Baldwin, J. E., Chan, M. F., Gallacher, G., Monk, P. und Prout, K., *Chem. Commun.*, **5**, 250-252 (1983).
- [25] MacGillivray, L. R., Reid, J. L. und Ripmeester, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7817-7818 (2000).
- [26] Desiraju, G. R., *Nature*, **412**, 397-400 (2001).
- [27] Schmidt, G. M. J., *Pure Appl. Chem.*, **27**, 647-678 (1971).
- [28] Desiraju, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2311-2327 (1995).
- [29] Allen, F. H., Motherwell, W. D. S., Raithby, P. R., Shields, G. P. und Taylor, R., *New J. Chem.*, **23**, 25-34 (1999).
- [30] Desiraju, G. R., Murty, B. N., Kishan, K. V. R., *Chem. Mater.*, **2**, 447-449 (1990).
- [31] Philp, D., Stoddart, J. F., *Angew. Chem.*, **108**, 1242-1286 (1996).
- [32] Gillard, R. E., Raymo, F. M. Stoddart, J. F., *Chem. Eur. J.*, **3**, 1933-1940 (1997).
- [33] Rich, A., Kyogoku, S. und Lord, R. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **57**, 250-257 (1967).
- [34] Rich, A., Kyogoku, S. und Lord, R. C., *Biochim. Biophys. Acta*, **179**, 10-17 (1969).
- [35] Prins, L. J., Reinhoudt, D. N., Timmermann, P., *Angew. Chem.*, **113**, 2446-2492, (2001).
-

- [36] Jorgensen, W. L. und Pranata, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2008-2010 (1990).
- [37] Pranata, J., Wierschke, S. G. und Jorgensen, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2810-2819 (1991).
- [38] Zimmermann, S. C. und Murray, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4010-4011 (1992).
- [39] Schneider, H. J. und Satorius, J., *Chem. Eur. J.*, **2**, 1446-1452 (1996).
- [40] Hofmann, D. W. M. und Lengauer, T., *Acta Crystallogr.*, **A53**, 225-235 (1997).
- [41] Hofmann, D. W. M. und Apostolakis, J., *J. Mol. Struct.*, **647**, 17-39 (2003).
- [42] Hoffmann, D. W. M., *Acta Crystallogr.*, **B57**, 489-493 (2002).
- [43] Kölle, U., Kolb, B. und Mannschreck, A., *Chem. Ber.*, **113**(7), 2545-2565 (1980).
- [44] Mannschreck, A. und Kolb, B., *Chem. Ber.*, **105**(2), 696-704 (1972).
- [45] Lobanov, P. S., Pinson, V. V. und Potekhin, A. A., *Zurnal Organicheskoi Khimii*, **28**(8), 1566-1568 (1992).
- [46] Quinkert, G., Egert, E. und Griesinger, C., *Aspekte der Organischen Chemie*, Basel (1995).
- [47] Domiano, P., Predieri, G., Lanfranchi, M., Tarasconi, P. und Palla, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **4**, 521-524 (1986).
- [48] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Shida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, P., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. K., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A.,

- Challacombe, M., Gill, P. W. M., Johnson, B., Chen, W., Wong, W. M., Gonzalez, C. und Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh (2003).
- [49] Bats, J. W., Grundl, M. A. und Hashmi, A. S. K., *Acta Crystallogr.*, **C55**, 689-691 (1999).
- [50] Hashmi, A. S. K., Grundl, M. A., Rivas-Nass, A., Naumann, F., Bats, J. W. und Bolte, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **24**, 4705-4732 (2001).
- [51] Grundl, M. A., *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt (1999).
- [52] Ton, Q. C., *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt (2004).
- [53] Livinov, I. A., Kataeva, O. N., Ermolaeva, L. V. und Vagina, G. A., *Russ. Chem. Bull.*, 75-81 (1991).
- [54] Palla, G., Pelizzi, C., Predieri, G. und Vignali, C., *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, 339-341 (1982).
- [55] Herbstein, F. H., Iversen, B. B., Kapon, M., Larsen, F. K., Madsen, G. K. H. und Reisner, G. M., *Acta Crystallogr.*, **B55**, 767-787 (1999).
- [56] Wunderlich, H. und Mootz, D., *Acta Crystallogr.*, **B27**, 1684-1686 (1971).
- [57] Britton, D., *Acta Crystallogr.*, **C58**, o637-o639 (2002).
- [58] Murray, I. A., Jeremy, P. D., White, A. J., Wharton, C. W. und Shaw, W. V., *Biochemistry*, **33**, 9826-9830 (1994).
- [59] Strassmair, H., Engel, J. und Zundel, G., *Biopolymers*, **8**, 237-246 (1969).
- [60] *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt (2001).
- [61] *SMART and SAINT, Data Collection and Processing Software*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA
- [62] Sheldrick, G. M., *SHELXTL-Plus*. Release 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1991).
- [63] Sheldrick, G. M., *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany (1997).
- [64] Menciu, C., Duflos, M., Fouchard, F., Le Baut, G., Emig, P., Achterath, U., Szelenyi, I., Nickel, B., Schmidt, J., Kutscher, B. und Günther, E., *J. Med. Chem.*, **42**, 638-648 (1999).

- [65] Nagasaka, T. und Ohki, S., *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 3029-3033, (1977).
- [66] Young, E. H. P., *J. Chem. Soc.*, Abstracts, 3493-3496 (1958).
- [67] Black, D. S. C., Deb-Das, R. B. und Kumar, H., *Aust. J. Chem.*, **45**, 611-621, (1992).
- [68] Kraus, W. und Nolze, G., *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 301-303 (1996).
- [69] POV-Ray, Raytracer for three-dimensional graphics, Version 3.5

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1:	Schematische Darstellung eines Wasserstoffbrückenpotentials	7
Abb. 3.2:	Geometrische Parameter einer Wasserstoffbrückenbindung	9
Abb. 3.3:	Verteilung des Bindungswinkels θ einer O—H···O-Wasserstoffbrücke..	12
Abb. 3.4:	Verteilung des Bindungswinkels φ in einer C=O···H-Wasserstoffbrücke	13
Abb. 3.5:	Verteilung des Bindungswinkels φ in einer C=S···H-Wasserstoffbrücke	14
Abb. 3.6:	Verteilung der Bindungslängen in einer O—H···O-Wasserstoffbrücke...	15
Abb. 3.7:	Darstellung einer gegabelten Wasserstoffbrücke	17
Abb. 3.8:	Beispiele für supramolekulare Komplexe. a) Homo-Dimer; b) Hetero-Dimer	20
Abb. 3.9:	Strukturformel von 3-(4-chlorphen-1-yl)-prop-2-in-säure.....	22
Abb. 3.10:	Darstellung eines Dimers einer aromatischen Carbonsäure.....	23
Abb. 3.11:	Schematische Darstellung des Packungsmusters von 3-(4-Chlorphen-1-yl)-prop-2-in-säure.....	23
Abb. 3.12:	Abstoßende und anziehende Wechselwirkungen am Beispiel zweifach- und dreifach-verbrückter Komplexe.....	25
Abb. 3.13:	Sekundärwechselwirkungen in dreifach verbrückten Komplexen.....	26
Abb. 3.14:	Abhängigkeit des supramolekularen Komplexes von der absoluten Konfiguration der Einzelmoleküle.....	30
Abb. 4.1:	Allgemeine Strukturformel der 1 <i>H</i> -Indol-3-yl-carbonsäureester.....	34
Abb. 4.2:	Strukturformel von 1	35
Abb. 4.3:	Dimere Anordnung der beiden Moleküle im globalen Minimum.....	36
Abb. 4.4:	Kugel-Stab-Modell von 1	37

Abb. 4.5:	Ausschnitt aus dem Packungsbild von <u>1</u>	38
Abb. 4.6:	Strukturformel von <u>2</u>	39
Abb. 4.7:	Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Eiheit von <u>2</u>	40
Abb. 4.8:	Kugel-Stab-Modell von <u>4</u>	41
Abb. 4.9:	Strukturformel von <u>3</u>	42
Abb. 4.10:	Kugel-Stab-Modell von <u>3</u>	42
Abb. 4.11:	Ausschnitt aus dem Packungsbild von <u>3</u>	43
Abb. 4.12:	Mit MOMO berechnetes Dimer von <u>3</u> (beste Lösung)	44
Abb. 4.13:	Strukturformel von <u>5</u>	45
Abb. 4.14:	Kugel-Stab-Modell von <u>5</u>	46
Abb. 4.15:	Ausschnitt aus dem Packungsbild von <u>5</u>	47
Abb. 4.16:	Strukturformel von <u>6</u>	48
Abb. 4.17:	Ausschnitt aus dem Packungsbild von <u>6</u>	49
Abb. 4.18:	Strukturformel von <u>7</u>	51
Abb. 4.19:	Kugel-Stab-Modell von <u>7</u>	52
Abb. 4.20:	Kugel-Stab-Modell des Dimers von <u>7</u>	53
Abb. 4.21:	Mit MOMO berechnetes Dimer (beste Lösung) von <u>7</u>	55
Abb. 4.22:	Allgemeine Strukturformel eines Acetylhydrazons	58
Abb. 4.23:	Verteilung des Torsionswinkels C1—C2—N1—N2 in Acetylhydrazin-Verbindungen	59
Abb. 4.24:	<i>Syn</i> - und <i>anti</i> -Konformation der Acetylhydrazone	59
Abb. 4.25:	Strukturformel von <u>8</u>	61
Abb. 4.26:	Kugel-Stab-Modell von <u>8</u>	62
Abb. 4.27:	Ausschnitt aus der Kristallpackung von <u>8</u>	63

Abb. 4.28:	Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von 8	65
Abb. 4.29:	Kugel-Stab-Modell der besten mit MOMO berechneten Lösung des Komplexes von 8	66
Abb. 4.30:	Strukturformel von 9	68
Abb. 4.31:	Kugel-Stab-Modell von 9	69
Abb. 4.32:	Anordnung der Wasserstoffbrücken in 9	70
Abb. 4.33:	Ausschnitt aus der Kristallpackung von 9	70
Abb. 4.34:	Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von 9	71
Abb. 4.35:	Kugel-Stab-Modell der von MOMO berechneten besten Lösung des Komplexes von 9	72
Abb. 4.36:	Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von 10	74
Abb. 4.37:	Kugel-Stab-Modell der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von 11	75
Abb. 4.38:	Strukturformeln der beiden Isomere von 12	76
Abb. 4.39:	Least-Squares-Fit der beiden Isomere von 12 . Gefittet wurden alle Nicht-Wasserstoffatome außer den Chloratomen.....	77
Abb. 4.40:	Strukturformel von 13	78
Abb. 4.41:	Kugel-Stab-Modell von 13	79
Abb. 4.42:	Kugel-Stab-Modell (ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen) vom besten berechneten Komplex von 13	80
Abb. 4.43:	Strukturformel von 14	81
Abb. 4.44:	Kugel-Stab-Modell von 14	82
Abb. 4.45:	Darstellung des Wasserstoffbrückenmusters in 14 . Die Wasserstoff- atome der Methyl-Gruppen wurden weggelassen.....	83
Abb. 4.46:	Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm von 14	84

Abb. 4.47: Kugel-Stab-Modell des besten mit MOMO berechneten Komplexes von 14	85
Abb. 4.48: Strukturformel von 15	86
Abb. 4.49: Kugel-Stab-Modell von 15	87
Abb. 4.50: Ausschnitt aus der Kristallpackung von 15	88
Abb. 4.51: Strukturformel von 16	89
Abb. 4.52: Kugel-Stab-Modell von 16	90
Abb. 4.53: Darstellung der Schichten innerhalb des Kristalls von 16	91
Abb. 4.54: Ausschnitt aus dem Packungsbild vom 16	91
Abb. 4.55: Kugel-Stab-Modell des mit MOMO berechneten C ₂ -symmetrischen Komplexes von 16	92
Abb. 4.56: Strukturformel von 17	93
Abb. 4.57: Kugel-Stab-Modell von 17	94
Abb. 4.58: Strukturformel von 18	95
Abb. 4.59: Kugel-Stab-Modell von 18	96
Abb. 4.60: Wasserstoffbrückenmuster von 18	97
Abb. 4.61: Ausschnitt aus der Kristallpackung von 18	98
Abb. 4.62: Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes (globales Minimum) von 18	99
Abb. 4.63: Strukturformel von 17 und 19	104
Abb. 4.64: Kugel-Stab-Modell des Trimers aus 17 und 19	105
Abb. 4.65: Pulverdiagramme der Kristallisationsversuche von 8+19	106
Abb. 4.66: Simulierte Pulverdiagramme von 8 und 19	107
Abb. 4.67: Strukturformeln der eingesetzten Dicarbonylverbindungen und Diole	109
Abb. 4.68: Strukturformel eines möglichen Komplexes zwischen 22 und 24	110

Abb. 4.69:	Berechnetes Dimer aus 22 und 24	111
Abb. 4.70:	Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes 20•26	112
Abb. 4.71:	Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes 21•23	113
Abb. 4.72:	IR-Spektren von 26 (blau) und den Gemischen 26+21 (rot) und 26+22 (grün).....	115
Abb. 4.73:	Kugel-Stab-Modell des berechneten Komplexes 25•22	116
Abb. 4.74:	Kugel-Stab-Modell der Kristallstruktur von 25•22	117
Abb. 4.75:	Kugel-Stab-Modell der Kristallstruktur von 25	118
Abb. 4.76:	Strukturformeln der flüssigen Ketone	119
Abb. 4.77:	Strukturformeln der Diamino-Verbindungen.....	120
Abb. 7.1:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 1	142
Abb. 7.2:	Kugel-Stab Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 2	145
Abb. 7.3:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 3	150
Abb. 7.4:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 4	154
Abb. 7.5:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 5	158
Abb. 7.6:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 6	162
Abb. 7.7:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 7	165
Abb. 7.8:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 8	172
Abb. 7.9:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 9	174
Abb. 7.10:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 12a	178
Abb. 7.11:	Kugel-Stab Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 12b	182
Abb. 7.12:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 13	186
Abb. 7.13:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 14	190
Abb. 7.14:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 15	193
Abb. 7.15:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von 16	196

Abb. 7.16:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von <u>17</u>	199
Abb. 7.17:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von <u>18</u>	202
Abb. 7.18:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern des Komplexes <u>17</u>•<u>19</u>	206
Abb. 7.19:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern des Komplexes <u>25</u>•<u>22</u>	210
Abb. 7.20:	Kugel-Stab-Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern von <u>25</u>	214

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1:	Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach Jeffrey.....	11
Tab. 4.1:	Parameter der Wasserstoffbrücke von 1 in [Å] und [°].....	38
Tab. 4.2:	Parameter der Wasserstoffbrücke von 5 in [Å] und [°].....	47
Tab. 4.3:	Parameter der Wasserstoffbrücke von 6 in [Å] und [°].....	50
Tab. 4.4:	Parameter der Wasserstoffbrücken von 7 in [Å] und [°].....	53
Tab. 4.5:	Torsionswinkel der Alkylkette von 7 im Kristall und mit MOMO berechnet (beste Lösung) in [°]	54
Tab. 4.6:	Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken von 8 in [Å] und [°] ...	64
Tab. 4.7:	Parameter der packungsenergetisch günstigsten Vorhersagen von 8	67
Tab. 4.8:	Geometrie der Wasserstoffbrücke von 9 in [Å] und [°].....	71
Tab. 4.9:	Geometrie der Wasserstoffbrücken von 14 in [Å] und [°].....	83
Tab. 4.10:	Geometrie der Wasserstoffbrücke von 15 in [Å] und [°].....	88
Tab. 4.11:	Geometrie der Wasserstoffbrücke von 18 in [Å] und [°].....	98
Tab. 5.1:	Konformationen und Komplex-Geometrien der Acetylhydrazone.....	125
Tab. 7.1:	Kristallographische Daten von 1 , 2 und 3	139
Tab. 7.2:	Kristallographische Daten von 4 , 5 und 6	140
Tab. 7.3:	Kristallographische Daten von 7	141
Tab. 7.4:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungs- parameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für 1	142
Tab. 7.5:	Bindungslängen in [Å] für 1	143
Tab. 7.6:	Bindungswinkel in [°] für 1	143
Tab. 7.7:	Torsionswinkel in [°] für 1	144

Tab. 7.8:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>1</u>	144
Tab. 7.9:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>2</u>	146
Tab. 7.10:	Bindungslängen in [\AA] für <u>2</u>	147
Tab. 7.11:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für <u>2</u>	147
Tab. 7.12:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für <u>2</u>	148
Tab. 7.13:	Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücken von <u>2</u> in [\AA] und [$^\circ$] ...	148
Tab. 7.14:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>2</u>	149
Tab. 7.15:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>3</u>	150
Tab. 7.16:	Bindungslängen in [\AA] für <u>3</u>	151
Tab. 7.17:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für <u>3</u>	151
Tab. 7.18:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für <u>3</u>	152
Tab. 7.19:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>3</u>	152
Tab. 7.20:	Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücke von <u>3</u> in [\AA] und [$^\circ$]	153
Tab. 7.21:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>4</u>	154
Tab. 7.22:	Bindungslängen in [\AA] für <u>4</u>	155
Tab. 7.23:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für <u>4</u>	155
Tab. 7.24:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für <u>4</u>	156
Tab. 7.25:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>4</u>	156
Tab. 7.26:	Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücke von <u>4</u> in [\AA] und [$^\circ$]	157
Tab. 7.27:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für <u>5</u>	159

Tab. 7.28:	Bindungslängen in [Å] für <u>5</u>	159
Tab. 7.29:	Bindungswinkel in [°] für <u>5</u>	160
Tab. 7.30:	Torsionswinkel in [°] für <u>5</u>	160
Tab. 7.31:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>5</u>	161
Tab. 7.32:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>6</u>	162
Tab. 7.33:	Bindungslängen in [Å] für <u>6</u>	163
Tab. 7.34:	Bindungswinkel in [°] für <u>6</u>	163
Tab. 7.35:	Torsionswinkel in [°] für <u>6</u>	164
Tab. 7.36:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>6</u>	164
Tab. 7.37:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>7</u>	165
Tab. 7.38:	Bindungslängen in [Å] für <u>7</u>	166
Tab. 7.39:	Bindungswinkel in [°] für <u>7</u>	166
Tab. 7.40:	Torsionswinkel in [°] für <u>7</u>	167
Tab. 7.41:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>7</u>	167
Tab. 7.42:	Kristallographische Daten von <u>8</u> , <u>9</u> und <u>12a</u>	168
Tab. 7.43:	Kristallographische Daten von <u>12b</u> , <u>13</u> und <u>14</u>	169
Tab. 7.44:	Kristallographische Daten von <u>15</u> , <u>16</u> und <u>17</u>	170
Tab. 7.45:	Kristallographische Daten von <u>18</u>	171
Tab. 7.46:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>8</u>	172
Tab. 7.47:	Bindungslängen in [Å] für <u>8</u>	173
Tab. 7.48:	Bindungswinkel in [°] für <u>8</u>	173
Tab. 7.49:	Torsionswinkel in [°] für <u>8</u>	173

Tab. 7.50:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 8	173
Tab. 7.51:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 9	175
Tab. 7.52:	Bindungslängen in [\AA] für 9	175
Tab. 7.53:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für 9	176
Tab. 7.54:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für 9	176
Tab. 7.55:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 9	177
Tab. 7.56:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12a	179
Tab. 7.57:	Bindungslängen in [\AA] für 12a	179
Tab. 7.58:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für 12a	180
Tab. 7.59:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für 12a	180
Tab. 7.60:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12a	181
Tab. 7.61:	Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für 12a	181
Tab. 7.62:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12b	183
Tab. 7.63:	Bindungslängen in [\AA] für 12b	183
Tab. 7.64:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für 12b	184
Tab. 7.65:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für 12b	184
Tab. 7.66:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 12b	185
Tab. 7.67:	Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für 12b	185
Tab. 7.68:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 13	187
Tab. 7.69:	Bindungslängen in [\AA] für 13	187

Tab. 7.70:	Bindungswinkel in [°] für 13	188
Tab. 7.71:	Torsionswinkel in [°] für 13	188
Tab. 7.72:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 13	189
Tab. 7.73:	Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [°] für 13	189
Tab. 7.74:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 14	191
Tab. 7.75:	Bindungslängen in [\AA] für 14	191
Tab. 7.76:	Bindungswinkel in [°] für 14	192
Tab. 7.77:	Torsionswinkel in [°] für 14	192
Tab. 7.78:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 14	192
Tab. 7.79:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 15	193
Tab. 7.80:	Bindungslängen in [\AA] für 15	194
Tab. 7.81:	Bindungswinkel in [°] für 15	194
Tab. 7.82:	Torsionswinkel in [°] für 15	194
Tab. 7.83:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 15	195
Tab. 7.84:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 16	196
Tab. 7.85:	Bindungslängen in [\AA] für 16	197
Tab. 7.86:	Bindungswinkel in [°] für 16	197
Tab. 7.87:	Torsionswinkel in [°] für 16	197
Tab. 7.88:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 16	198
Tab. 7.89:	Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [°] für 16	198

Tab. 7.90:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 17	199
Tab. 7.91:	Bindungslängen in [\AA] für 17	200
Tab. 7.92:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für 17	200
Tab. 7.93:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für 17	200
Tab. 7.94:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 17	201
Tab. 7.95:	Parameter der Wasserstoffbrücke in [\AA] und [$^\circ$] für 17	201
Tab. 7.96:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 18	202
Tab. 7.97:	Bindungslängen in [\AA] für 18	203
Tab. 7.98:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für 18	203
Tab. 7.99:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für 18	204
Tab. 7.100:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 18	204
Tab. 7.101:	Kristallographische Daten der Komplexe und deren Einzelkomponenten	205
Tab. 7.102:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope, äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex 17•19	207
Tab. 7.103:	Bindungslängen in [\AA] für den Komplex 17•19	207
Tab. 7.104:	Bindungswinkel in [$^\circ$] für den Komplex 17•19	208
Tab. 7.105:	Torsionswinkel in [$^\circ$] für den Komplex 17•19	208
Tab. 7.106:	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex 17•19 ...	209
Tab. 7.107:	Parameter der Wasserstoffbrücken in [\AA] und [$^\circ$] für den Komplex 17•19	209
Tab. 7.108:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den Komplex 25•22	211
Tab. 7.109:	Bindungslängen in [\AA] für den Komplex 25•22	211

Tab. 7.110: Bindungswinkel in [°] für den Komplex <u>25</u> • <u>22</u>	212
Tab. 7.111: Torsionswinkel in [°] für den Komplex <u>25</u> • <u>22</u>	212
Tab. 7.112: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für den Komplex <u>25</u> • <u>22</u> ..	213
Tab. 7.113: Parameter der Wasserstoffbrücken in [Å] und [°] für den Komplex <u>25</u> • <u>22</u>	213
Tab. 7.114: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>25</u>	215
Tab. 7.115: Bindungslängen in [Å] für <u>25</u>	215
Tab. 7.116: Bindungswinkel in [°] für <u>25</u>	216
Tab. 7.117: Torsionswinkel in [°] für <u>25</u>	216
Tab. 7.118: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für <u>25</u>	217

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Alexander Degen

Wohnort: Pfarrer-Keutner-Str.9
61350 Bad Homburg

Email: a.degen@hsg1390.de

Geburtsort: Frankfurt am Main

Geburtstag: 14.11.1973

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

SCHULE UND STUDIUM

Schulausbildung: in Bad Homburg

1980-1984	Ketteler-Francke Grundschule
1984-1990	Gesamtschule am Gluckenstein

in Friedrichsdorf

1990-1993	Philipp-Reis Schule, gymnasiale Oberstufe
-----------	---

Studium: an der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

1993-1995	Grundstudium Chemie
1995-1999	Hauptstudium Chemie
1999	Diplomarbeit bei Prof. Dr. E. Egert „Kristallisation und Strukturbestimmung kleiner organischer Verbindungen“

PROMOTION

an der Johann Wolfgang Goethe- Universität
in Frankfurt am Main

1999-2004 Promotion bei Prof. Dr. E. Egert
 „Wasserstoffbrücken als strukturbildendes
 Element - Synthese und Berechnung
 supramolekularer Komplexe“

Publikationen

- 1) Degen, Alexander; Söntgen Olaf und Egert, Ernst: „Berechnung und Synthese supramolekularer Komplexe“, Vortrag bei der DGK-Tagung in Jena 2004, Abstract: *Z. Kristallogr.*, Supplement Issue **21**, 67 (2004).
- 2) Söntgen, Olaf; Degen, Alexander und Egert, Ernst: „Conformational Analysis of Supramolecular Complexes“ Posterbeitrag zum 18. Darmstädter Molecular-Modelling Workshop (2004).
- 3) Degen, Alexander; Söntgen Olaf und Egert, Ernst: „H-Brücken als strukturbildendes Element - Vorhersage und Synthese supramolekularer Strukturen“, Posterbeitrag zur DGK-Tagung in Berlin 2003, Abstract: *Z. Kristallogr.*, Supplement Issue **20**, 51 (2003).
- 4) Degen, Alexander; Söntgen, Olaf und Egert, Ernst: „Design and Calculation of Hydrogen-Bonding Patterns in Acetylhydrazones“, Posterbeitrag zum XIX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography in Genf (2002).
- 5) Degen, Alexander und Bolte, Michael: „The twinned crystal structure of 3-Indoylacetic acid“, *Acta Crystallogr.*, **E57**(11), o999-o1000 (2001).
- 6) Bolte, Michael; Degen, Alexander und Rühl, Stephan: „Packing considerations of bis-dimedone derivatives“, *Acta Crystallogr.*, **C57**(4), 446-451 (2001).
- 7) Bolte, Michael; Degen, Alexander und Rühl, Stephan: „Two diastereomers of 9-(2,6-Dichlorophenyl)-4a-hydroxy-3,3,6,6-tetramethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9a-decahydroxanthene-1,8-dione in the same crystal“, *Acta Crystallogr.*, **C57**(4), 444-445 (2001).
- 8) Bolte, Michael; Degen, Alexander und Stephan Rühl: „Redetermination of 3,3,6,6-Tetramethyl-4a-hydroxy-9-(o-methoxyphenyl)-2,3,4,4a,5,6,7,8,9,9a-decahydro-1H-xanthene-1,8-dione at 173K“, *Acta Crystallogr.*, **E57**(2), o172-o173 (2001).

-
- 9) Bolte, Michael; Degen, Alexander und Rühl, Stephan: „2,2'-[(3-Hydroxyphenyl)methylene]bis(3-hydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one) hydrate“, *Acta Crystallogr.* **E57**(2), o170-o171 (2001).
- 10) Bolte, Michael und Degen, Alexander: „rac-2,3-Dibromosuccinic acid“, *Acta Crystallogr.*, **C56**(9), E410 (2000).
- 11) Bolte, Michael und Degen, Alexander: „Redetermination of cis-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid at 173K“, *Acta Crystallogr.*, **C56**(8), E340 (2000).
- 12) Bolte, Michael; Degen, Alexander und Egert, Ernst: „Diels-Alder adducts of maleic-acid anhydride and dienes: new compounds by crystallisation“, *Acta Crystallogr.*, **C56**(11), 1338-1342 (2000).
- 13) Riehn, Christoph; Degen, Alexander; Weichert, Andreas; Bolte, Michael; Egert, Ernst; Brutschy, Bernhard; Tarakeswar, P. und Kim, K. S., „Molecular structure of p-Cyclohexylaniline. Comparison of Results Obtained by X-ray Diffraction with Gas Phase Laser Experiments and ab-Initio Calculations. „*J. Phys. Chem.*, **104**(49), 11593-11600 (2000).
- 14) Degen, Alexander; Rühl, Stephan und Bolte, Michael: „4-Phenylbutan-2-one semicarbazone.“ *Acta Crystallogr.*, **C56**(4), e162-e163 (2000).
- 15) Hashmi, A. Stephen K.; Naumann, Frank; Nass, Andreas; Degen, Alexander; Bolte, Michael und Bats, Jan W., „Reactions of trans-5-palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptanes: stereoselective formation of highly substituted 1,1'-bi(cyclopropyl) compounds and (3Z)-1,3,5-hexatriens.“ *Chem. Eur. J.*, **5**(10), 2836-2844 (1999).
- 16) Degen, Alexander und Bolte, Michael: „2-(p-Toluoyl)-benzoic acid.“, *Acta Crystallogr.*, **C55**(8), 1306-1308 (1999).
- 17) Bolte, Michael, Degen, Alexander und Rühl, Stephan: „Twinned crystal structure of bis-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexyl-)phenylmethane at 150 K.“, *Acta Crystallogr.*, **C53**(3), 340-342 (1997).
-

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. W. Bensch, Prof. Dr. Dr. *h. c.* H. Bock, Prof. Dr. B. Brutschy,
Prof. Dr. F. J. Comes, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. E. Engels, Dr. L. Fink,
Prof. Dr. K.-H. Gericke, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. W. Grill,
Prof. Dr. A. S. K. Hashmi, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. M. Karas,
Prof. Dr. G. H. Kohlmaier, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. B. Lüthi,
Prof. Dr. W. Martiensen, Prof. Dr. J. Mulzer, Prof. Dr. E. Mutschler, Prof. Dr. C. R. Noe,
Dr. P. Pickel, Prof. Dr. M. Reggelin, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. R. Schlögl,
Prof. Dr. G. Schmalzing, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. F. Schüth,
Prof. Dr. H. Schwalbe, Prof. Dr. H. Ströbele, Prof. Dr. M. Trömel

Die vorliegende Arbeit wurde nach den vor der Rechtschreibreform vom 01.08.1998 geltenden Richtlinien zur Rechtschreibung erstellt.

Die Molekülbilder wurden mit POWDERCELL^[68] erzeugt und mit POVRAY^[69] gerendert.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der genannten Literatur und der erwähnten Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Frankfurt am Main, den 23.10.2004

.....
Alexander Degen