

**Modell-Untersuchungen an Molekülkristallen:
Substituenten-Wechselwirkungen in ortho-Benzol-Derivaten
und
isostrukturelle Einschluß-Verbindungen sowie
konformationelle Polymorphe
N,N'-disubstituierter para-Phenylendiamine**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie (14)

der Johann Wolfgang Goethe Universität

Frankfurt/Main

von

Norbert Nagel

aus Offenbach

Frankfurt/Main, August 1998

(DF1)

Vom Fachbereich Chemie (14)

der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Professor Dr. Bader

Gutachter: Professor Dr. Drs. h.c. Bock (Erstgutachter)

Professor Dr. Egert (Zweitgutachter)

Professor Dr. Auner

Professor Dr. Schüth

Datum der Disputation: 12.01.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1994 bis August 1998 im Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt/Main unter Anleitung von Professor Dr. Drs. h.c. Hans Bock angefertigt.

Dank

Herrn Professor Dr. Drs. h.c. Hans Bock danke ich für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich

- Herrn Dr. Christian Näther für die Einführung in Kristallstrukturanalysen und unsere Zusammenarbeit,
- Herrn Peter Eller für seine Hilfe bei der Darstellung der Verbindungen und ihrer Kristallisation,
- Herrn Dr. Zdenek Havlas für seine Einführung in die Dichtefunktionaltheorie,
- Herrn Professor Dr. Angelo Gavezzotti zusammen mit Dr. Guisepppe Filippini für die Einführung in Atom/Atom-Potential-Berechnungen und die Überlassung des zugehörigen Programmpaketes,
- den Herren Dr. Michael Bolte und Dr. Jan W. Bats für nützliche Hinweise bei der Lösung kristallographischer Probleme,
- Herrn Dr. Lothar Fink für Ratschläge zur Nutzung von Pulverdiffraktometern,
- Herrn Glasbläsermeister Horst Balzar für die Anfertigung spezieller Glasapparaturen und
- der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Hensen für die Einweisung in thermochemische Messungen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Großeltern, die mich während meines Studiums mit Rat und Tat unterstützt haben.

Das Projekt "Wechselwirkungen in Molekülkristallen" ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG sowie der A. Messer-Stiftung gefördert worden.

Liste der Veröffentlichungen

1. **N,N'-Ditosyl-p-phenylenediamine Bis(dimethylsulfoxide), C₂₀ H₂₀ N₂ O₄ S₂ · 2 C₂ H₆ O S**
N. Nagel, C. Näther, H. Bock,
Acta Crystallogr. C, 51, 1935-1937, **1995**.
2. **Interactions in Crystals, 73.**
The Structures of 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzene and of its Solvent-separated Radical Anion Salt [Na⁺(H₃COCH₂CH₂OCH₃)₃][((H₃C)₃Si)₄H₂C₆]⁻
H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas,
J. Organomet. Chem., 499, 63-71, **1995**.
3. **Interactions in Crystals, 78.**
The Structure of "Naked" 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracene Radical Anion
H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R.F.C. Claridge,
J. Organomet. Chem., 501, 53-60, **1995**.
4. **[{Na⁺(thf)₂}₄(Rubren³⁻)]: Kristallisation und Strukturbestimmung eines Kontaktionen-Quintupels des ersten π-Kohlenwasserstoff-Tetraanions**
H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas,
Angew. Chem., 108, 720-722, **1996**.
5. **Potassium Phthalimide**
N. Nagel, H. Bock, J. W. Bats,
Acta Crystallogr. C, 52, 1344-1346, **1996**.
6. **Benzene-1,2-disulfonate Dianion: Another Compound with Meshed Cogwheel Substituents?**
N. Nagel, P. Eller, H. Bock,
Acta Crystallogr. B, 52, 562-568, **1996**.

7. **Structural, Kinetic and Thermodynamic Aspects of the Conformational Dimorphism of Diethyl 3,6-Dibromo-2,5-dihydroxyterephthalate**
C. Näther, N. Nagel, H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas,
Acta Crystallogr. B, 52, 697-706, 1996.
8. **2,5-Dihydroxyterephthalate at 200 K**
C. Näther, H. Bock, W. Seitz, N. Nagel,
Acta Crystallogr. C, 52, 2631-2633, 1996.
9. **cis-Aconitic Acid at 150 K**
N. Nagel, U. Endruschat, H. Bock,
Acta Crystallogr. C, 52, 2912-2915, 1996.
10. **Interactions in Crystals, 110.**
The Structure of 9,10-Bis(diisopropylsilyl)anthracene and of its "Naked" Radical Anion
H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R.F.C. Claridge,
J. Organomet. Chem., 521, 51-63, 1996.
11. **N,N'-Bis(4-methylbenzoyl)-p-phenylenediamine at 200 K, C₂₂H₂₀N₂O₂**
N. Nagel, C. Näther, H. Bock,
Acta Crystallogr. C, 53, 79-81 1997.
12. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 127.**
Die unterschiedlichen Strukturen des im Kristall verdrillten 1,4-Bis(tricyanvinyl)benzols sowie des eingeebneten 1-Tricyanvinylbenzols, Dichtefunktional-Berechnungen, und cyclovoltammetrisch sowie ESR/ENDOR-spektroskopisch charakterisiertes Reduktionsverhalten
H. Bock, W. Seitz, N. Nagel, R. Baur, J.W. Bats, Z. Havlas, R.F.C. Claridge,
Z. Naturforsch., 52b, 1125-1138, 1997.
13. **1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzene at 150 K.**
N. Nagel, M. Ansari, H. Bock,
Acta Crystallogr. C, 55, 1329-1331, 1997.

14. **Interactions in Molecular Crystals, 123.**
Crystallization and Structure of Donor-Acceptor Complexes between Rigid or Conformationally Flexible Thio-crowns and Iodine
H. Bock, N. Nagel, A. Seibel,
Liebigs Ann./Recueil, 2151-2159, **1997**.
15. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 143.**
Ortho-Benzol-Derivate mit ineinander verzahnten Chlormethyl- und Methylamino-Substituenten: Strukturen und Rotationsenthalpie-Hyperflächen
H. Bock, N. Nagel,
Z. Naturforsch., 53b, 792-804, **1998**.
16. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 144.**
Ortho-Benzol-Derivate mit ineinander verzahnten Trimethylsilyl-Substituenten: Strukturvergleich mit Benzol-1,2-disulfonat-Salzen und Rotationsenthalpie-Hyperflächen
H. Bock, N. Nagel,
Z. Naturforsch., 53b, 805-815, **1998**.
17. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 146.**
Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen von Konformationen und Wasserstoffbrücken-Motive von Sulfonamiden
H. Bock, N. Nagel, C. Näther,
Z. Naturforsch., 53b, 1389-1400, **1998**.
18. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 147.**
Isostrukturelle Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran
H. Bock, N. Nagel, C. Näther,
Z. Naturforsch., 53b, 1401-1412, **1998**.

19. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 148.**
Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan, Benzol und Dioxan
H. Bock, N. Nagel, C. Näther,
Z. Naturforsch., 53b, 1413-1424, **1998**.
20. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 149.**
Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin: Die Wasserstoffbrücken-Addukte mit Morpholin, Pyridin, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid
H. Bock, N. Nagel, C. Näther,
Z. Naturforsch., 53b, 1425-1439, **1998**.
21. **13 Einschlußverbindungen eines neuartigen Typs: Das Wasserstoffbrücken-vernetzte Wirtsgitter von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Ketonen, Ethern, Benzol, Pyridin, Morpholin, N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid als Gästen**
H. Bock, N. Nagel, C. Näther,
Chem. Eur. J., 5, 2233-2235, **1999**.
22. **Dimorphism and inclusion compounds of N,N'-Dibenzyl-p-phenylenediamine**
N. Nagel, C. Näther, H. Bock,
Acta Crystallogr. B, 54, 234-244, **1999**.
23. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 153.**
Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Derivaten: Die Kristallstrukturen von N,N'-Di(4-ethyl-benzo-sulfonyl)-p-phenylendiamin und seinen Aggregaten mit Aceton und Cyclopentanon
H. Bock, N. Nagel, P. Eller,
Z. Naturforsch., 54b, 491-500, **1999**.

24. **Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 154.**

**Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Derivaten:
Die Kristallstrukturen von N,N'-Di(4-nitro-benzo-sulfuryl)-p-phenylendiamin und
seiner Wasserstoffbrücken-Addukte mit Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydro-
furan, N,N'-Dimethylformamid sowie Pyridin**

H. Bock, N. Nagel, P. Eller,

Z. Naturforsch., 53b, 501-514, **1999**.

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangspunkte und Inhaltsübersicht	1
1.1. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in Molekülkristallen	1
1.2. Inhaltsübersicht	5
2. Substituenten-Wechselwirkungen in ortho-Benzol-Derivaten	9
2.1. Literaturübersicht zu dreizähligen molekularen Zahnrad-Systemen	9
2.2. 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und Molekülanionen	13
2.3. Benzol-1,2-disulfonat-Dianion	20
2.4. 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol	28
2.5. 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation	35
2.6. Zusammenfassung und Ausblick	44
3. Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und Konformationen sowie Wasserstoffbrücken-Motive in Sulfonamiden	48
3.1. Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	48
3.2. Sulfonamid-Gruppen C-N(H)-S(O ₂)-C: Konformation und Wasserstoffbrücken-Motive	53
4. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	66
4.1. Allgemeine Übersicht zu Wirt/Gast-Molekülkristallen	66
4.2. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydro- furan und 2,5-Dihydrofuran	72
4.3. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan und Benzol	86
4.4. Die Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan sowie die Wasserstoffbrücken-Addukte mit Morpholin, N,N-Dimethylformamid, Pyridin und Dimethylsulfoxid	95
4.5. Zusammenfassende Strukturdiskussion der Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	115
5. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Bis(4-ethyl- sowie N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin	123
5.1. Variationen des Wirt-Moleküls N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	123
5.2. Die Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylen- diamin und seiner Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton sowie Cyclopentanon ...	125

5.3.	Die Kristallstrukturen von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylen- diamin und seiner Wasserstoffbrücken-Addukte mit Cyclopentanon, Cyclo- hexanon, Tetrahydrofuran, N,N'-Dimethylformamid sowie Pyridin	135
6.	N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: Dimorphie und Wirt/Gast-Verbindungen	151
6.1.	Polymorphie: Grundsätzliches, Literaturübersicht, Beispiele	151
6.2.	Dimorphe von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin	156
6.3.	Die Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton und Dimethylsulfoxid	170
6.4.	Zusammenfassung zur konformationellen Dimorphie von N,N'-Di(benzo- sulfuryl)-p-phenylendiamin und seinen Wirt/Gast-Verbindungen	180
7.	N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin: Dimorphie und Mischkristall-Bildung mit isoelektronischen Verbindungen	188
7.1.	Kinetisch kontrollierte Kristallisation metastabiler Modifikationen durch geeignete Wahl des Lösungsmittels oder Zusatz von Additiven	188
7.2.	Dimorphe von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin	193
7.3.	Mischkristall-Bildung von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit isoelektronischen Verbindungen	205
8.	Zusammenfassung und Ausblick	217
9.	Experimenteller Teil	234
9.1.	Darstellung/Synthesen	234
9.2.	Lösungsversuche und Kristallisationsexperimente	242
9.3.	Instrumentelle Analytik	250
9.4.	Datenbank-Recherchen	251
9.5.	Berechnungen	256
9.6.	Kristallstrukturanalysen	258
10.	Anhang: Verzeichnis weiterer Kristallstrukturen	344
11.	Literatur	391

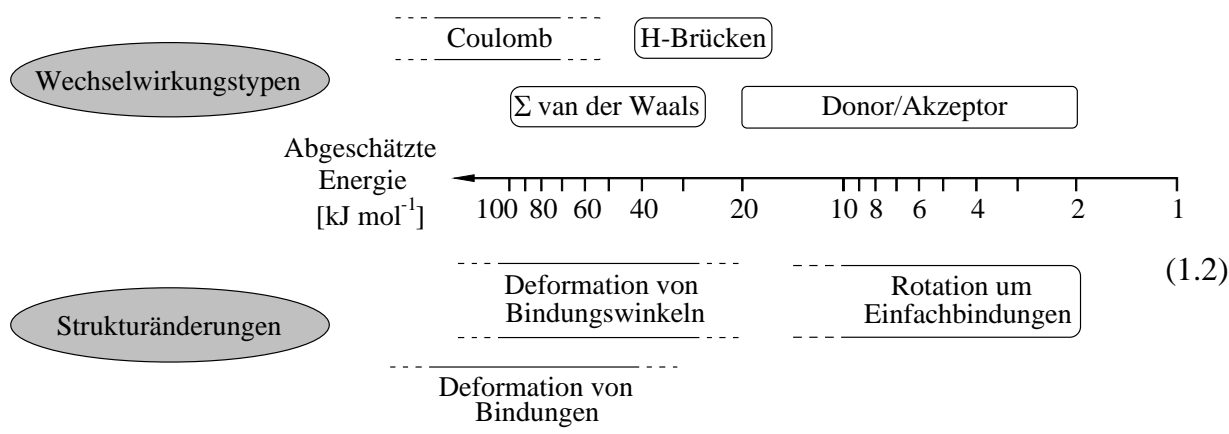
1. Ausgangspunkte und Inhaltsübersicht

1.1. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in Molekülkristallen

Strukturuntersuchungen an Molekülen, Molekülkristallen und supramolekularen Aggregaten werden gegenwärtig unter vielfältigen Gesichtspunkten durchgeführt. Diese Vielfalt aktueller Aspekte spiegelt sich in Titeln ausgewählter Monographien (1.1) der letzten Jahre wider:

- 1996 *The Crystal as a Supramolecular Entity* (Ed. G.R. Desiraju) [1]
 1995 *Supramolecular Chemistry* (J.M. Lehn) [2]
 1994 *Structure Correlation* (Ed. H.-B. Bürgi & J.D. Dunitz) [3] (1.1)
 1994 *Clusters and Colloids* (Ed. G. Schmid) [4]
 1994 *Hydrogen Bonding in Biological Structures* (G.A. Jeffrey & W. Saenger) [5]
 1993 *Reactivity in Molecular Crystals* (Ed. Y. Ohashi) [6]

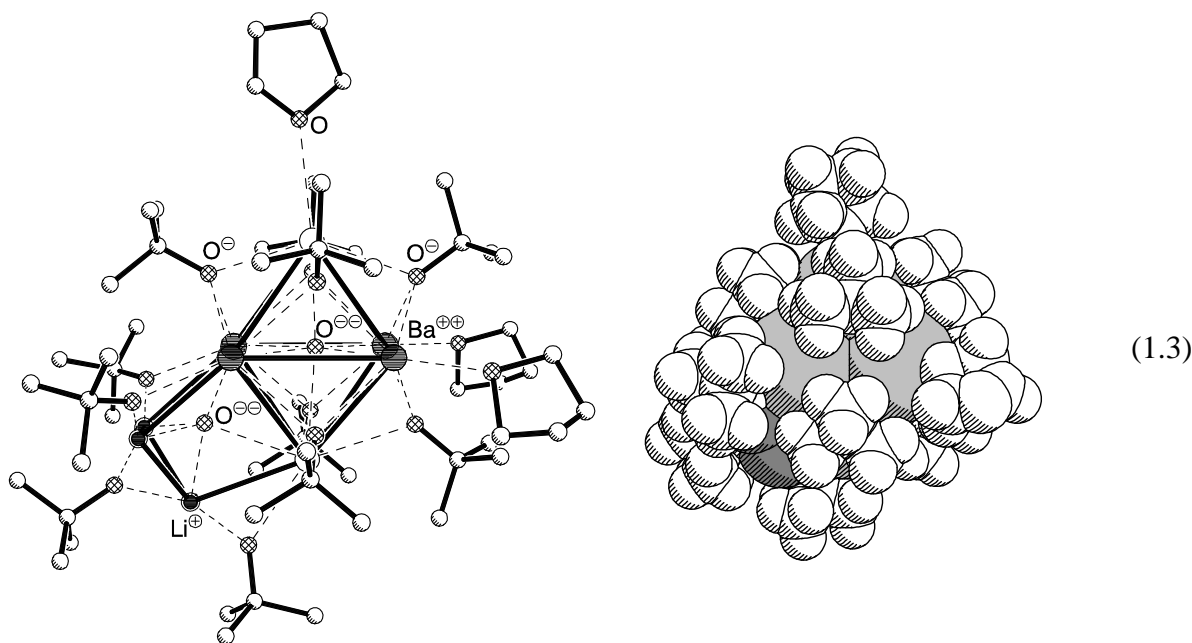
Molekulare Selbsterkennung und Selbstorganisation erweisen sich als wichtige Prinzipien [7- 10] der Kristallisation, der Herstellung neuer Materialien oder der Steuerung von Lebensvorgängen. Einzelne Phänomene, wie die Bildung von Einschlußverbindungen, Cokristallen oder verschiedenartiger Modifikationen ermöglichen transparente Einblicke in intra- und intermolekulare Wechselwirkungen. Diese lassen sich für Kristalle kleiner bis mittelgroßer Moleküle nach ihrer Stärke wie folgt klassifizieren [11]:



Für ausgewählte Modell-Verbindungen lassen sich Packungsmotive in Molekülkristallen voraussagen, gezielt herbeiführen und Änderungen der Molekülstruktur mit spezifischen Wechselwirkungen korrelieren. Zur Illustration des Wechselwirkungs-Schemas (1.2) seien aus der lawinenartig anwachsenden Literatur [12] - erkennbar am nahezu exponentiellen Wachstum vieler Struktur-Datenbanken [13] - Arbeiten der Frankfurter Gruppe ausgewählt:

Coulomb-Wechselwirkungen

stellen die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen dar, die in Molekülkristallen anzutreffen sind. Beispielsweise bedingt nach relativistischen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen [14] der ionische Clusterkern des aus Barium-Metall, *tert.*Butylalkohol und *n*-Butyllithium darstellbaren und lipophil umhüllten Polyionen-Aggregates $\{[\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2]^{11+} [\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{11} (\text{OC}_4\text{H}_8)_3\}$ (1.3) dessen thermodynamische Stabilität.

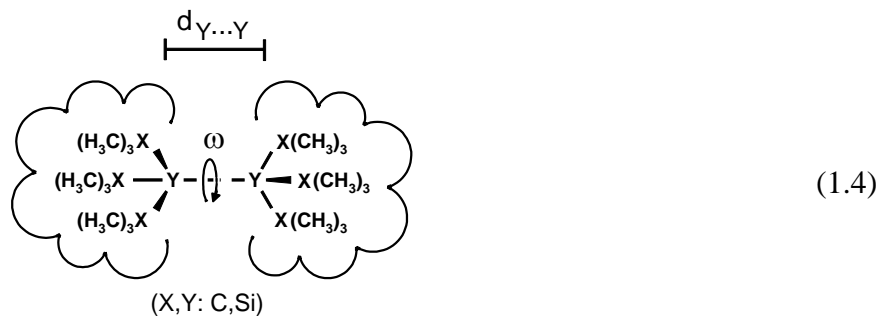


Die Kohlenwasserstoff-Haut sorgt für kinetische Stabilität und Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Van der Waals-Wechselwirkungen

können je nach Molekülgröße erhebliche Beiträge zur Packungsenergie liefern und sorgen im Fall der oben erwähnten und nach außen weitgehend unpolaren Cluster (1.3) für deren Zusammenhalt im Kristall. Zur Untersuchung intramolekularer van der Waals-Wechselwirkungen bieten sich sterisch überfüllte Organosilicium-Verbindungen an, die aus zwei voluminösen Halbschalen, getrennt durch einen variablen Abstandshalter, bestehen [15,16] und

für welche die Konformation der beiden Halbschalen zueinander als Überfüllungskriterium geeignet ist (1.4).



Die Konformation der beiden Halbschalen-Substituenten entspricht nur bei einer Separation $d_{Y...Y}$ der beiden Halbschalen von mehr als 414 pm einer ideal gestaffelten Anordnung mit Torsionswinkeln von $\omega = 60^\circ$ und weicht bei Abständen $d_{Y...Y}$ unter 400 pm zunehmend von dieser ab (1.5).

Halbkugeln im Abstand $d_{Y...Y}$	$[(H_3C)_3X]_3Y \cdots Y[X(CH_3)_3]_3$	[Lit.]	$d_{Y...Y}$	$d_{C(H) \cdots (H)C}$	$\omega(X_3Y \cdots YX_3)$
	$Si_3Si - SiSi_3$	[16]	240	≥ 352	43 + 77
	$C_3Si - SiC_3$	[17]	270	≥ 334	45 + 75
	$C_3Si - O - SiC_3$	[18]	333	≥ 355	$\begin{cases} 43 + 77 \\ 47 + 73 \end{cases}$
	$Si_3C - C(CH_3)_3$	[19]	403	≥ 404	58 + 63
	$Si_3C - C(CH_3)_3$	[20]	414	≥ 400	60
	$Si_3Si - Zn - SiSi_3$	[21]	468	—	60
	$Si_3C - C_6H_6 - CSi_3$	[22]	604	≥ 620	60

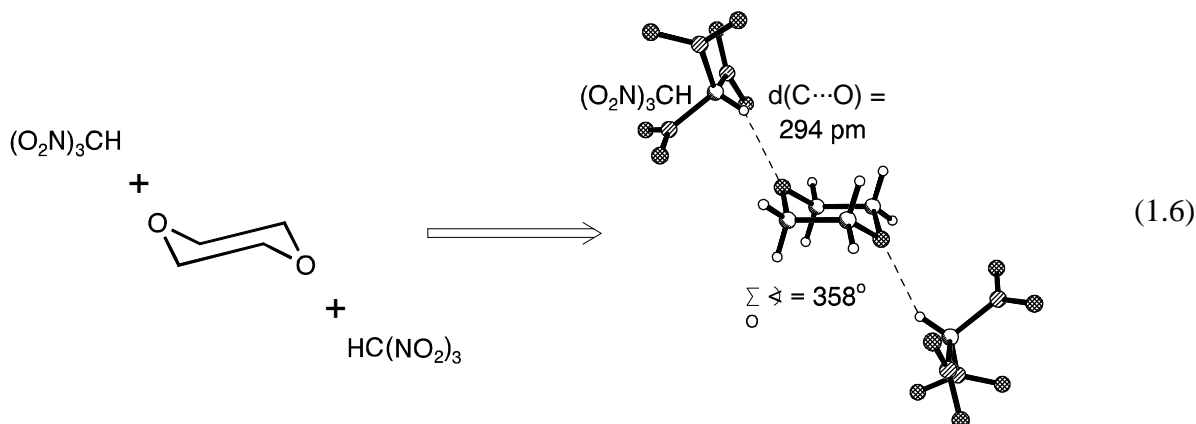
(1.5)

Ursache ist die zunehmende Verzahnung der Methylgruppen im Molekülinneren, welche zu einer Abnahme der nichtbindenden $C \cdots C$ Abstände teils bis auf 352 pm führt [17- 23].

H-Brücken-Wechselwirkung

Die Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke kann ebenfalls mit erheblichem Energiegewinn bis zu 40 kJ mol^{-1} verbunden sein. Folglich enthalten Molekülkristalle immer Wasserstoff-Brücken, wenn die Komponenten hinreichend starke H-Brücken-Akzeptor- und -Donator-

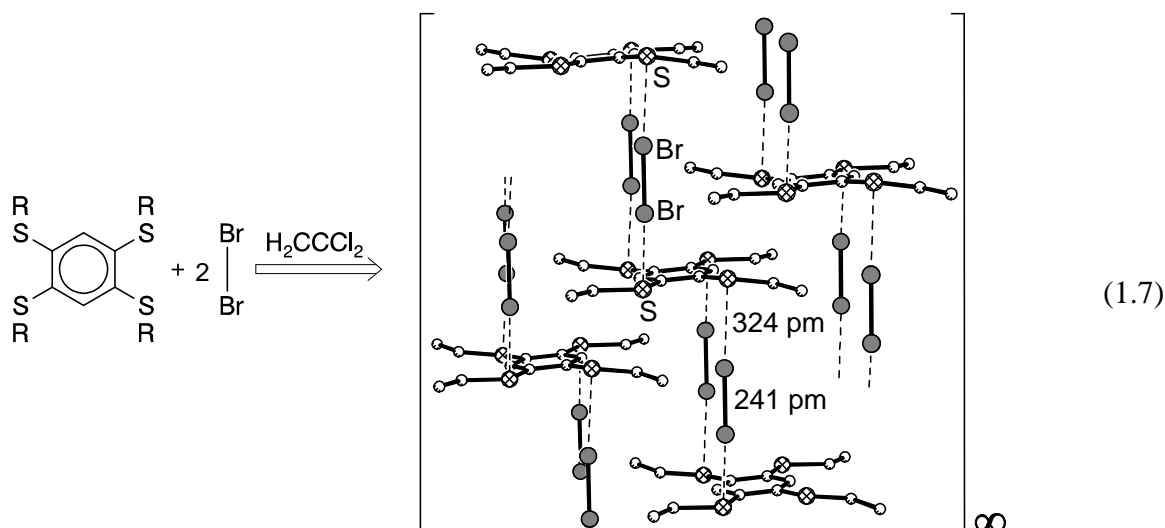
gruppen enthalten. Ihre Direktionalität wird häufig zum *Crystal Engineering* [24] verwendet, um gezielt bestimmte Kristallpackungen mit definierten Eigenschaften zu erzeugen [25-27].



Das Addukt von zwei Trinitromethan-Molekülen an Dioxan [28] (1.6) demonstriert, daß bei hinreichender Acidität der C-H Gruppe selbst die sonst als schwach klassifizierten C-H...O Wasserstoffbrücken [29- 35] die Kristallpackung dominieren können.

Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen

In Abhängigkeit des Ladungstransfers zwischen π - oder σ -Systemen werden Energiebeträge von etwa zwei bis 20 kJ mol⁻¹ gewonnen, welche nur selten zu signifikanten Strukturänderungen der Donor- oder Akzeptor-Komponenten führen [36- 39]. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet der σ -Donor/Akzeptor-Komplex von 1,2,4,5-Tetra(thioethyl)benzol mit zwei Äquivalenten Brom [40] (1.7).



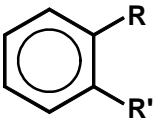
Die Br-Br Bindung findet sich gegenüber der Gasphasenstruktur um 13 pm gedehnt und nach Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen wird insgesamt eine Ladung von $-0.25 e^-$ von den Schwefel-Zentren auf den Br₂-Akzeptor übertragen.

Die vorliegende Arbeit berichtet über je ein Arbeitsgebiet intra- und intermolekularer Wechselwirkungen:

1.2. Inhaltsübersicht

Wechselwirkungen zwischen ortho-Substituenten in Benzol-Derivaten

Sterische Überfüllung und mögliche Dynamik verschiedenartiger ortho-Substituenten werden an folgenden vier Modell-Verbindungen (1.8) untersucht.

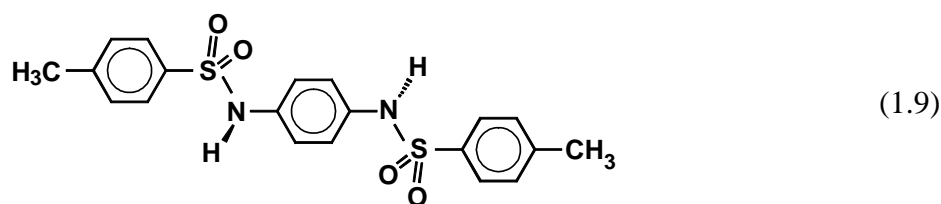
	Kapitel	(2.2.)	(2.3.)	(2.4.)	(2.5.)	
	R	Si(CH ₃) ₃	SO ₃ ⁻	CCl ₃	(H ₃ C) ₃ N ⁺	(1.8)
	R'	Si(CH ₃) ₃	SO ₃ ⁻	CHCl ₂	(H ₃ C) ₂ N	

Strukturanalysen der gezüchteten Einkristalle werden durch Daten aus der *Cambridge Structural Database* [41,42] ergänzt. PM3-Hyperflächen-Berechnungen zur Rotation der Substituenten in der Gasphase werden, soweit durchführbar, mit empirischen Berechnungen nach der Atom/Atom-Potential-Methode [43] zur Abschätzung der Substituenten-Rotation in den Kristallen kombiniert.

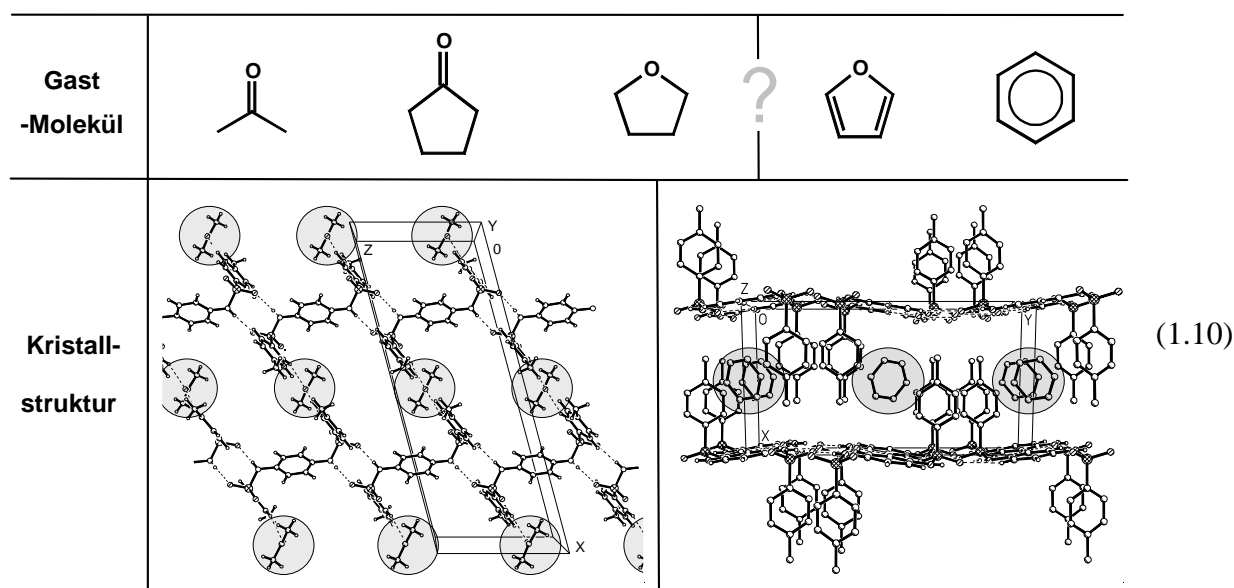
Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen und konformationelle Polymorphe

N,N'-disubstituierter para-Phenylendiamine

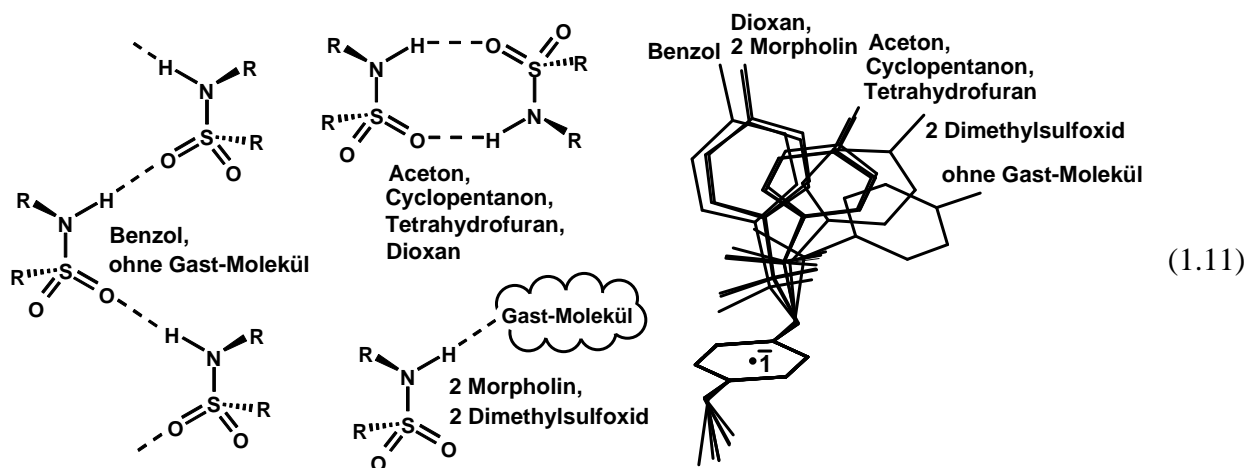
Die Suche nach verschiedenen Modifikationen N,N'-substituierter p-Phenylendiamine ist wegen der aufgefundenen Dimorphie des N,N,N',N'-Tetraisopropyl-p-phenylendiamins [44] erfolgversprechend. Zunächst konnten keine weiteren Polymorphe entdeckt werden [45], jedoch führte die systematische Variation des Lösungsmittels zu der Beobachtung, daß N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (1.9) als Wirtverbindung zahlreiche kleinere Moleküle in oft isostrukturelle Kristallstrukturen einbaut [45- 49].



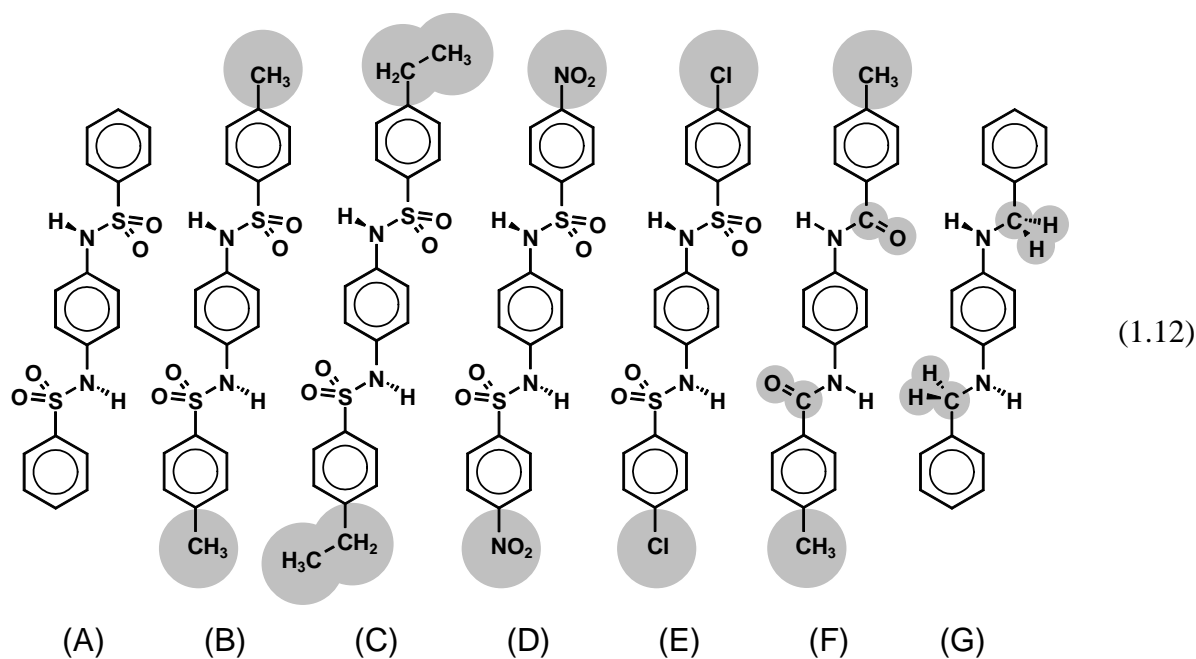
Die Kristallpackungen der isostrukturellen Einschlußverbindungen mit je einem Äquivalent Aceton, Cyclopentanon und Tetrahydrofuran sowie weitere mit Benzol, Dioxan, je zwei Äquivalenten Morpholin, Dimethylsulfoxid [48] und die Kristallstruktur des Wirtes ohne Gast-Molekül sind bereits in der Diplomarbeit [45] bestimmt worden. Von weiteren Kristallen mit eingebautem Furan konnte bisher nur die Elementarzelle bestimmt werden, welche abweichend von denen der Kristalle mit Aceton, Cyclopentanon und Tetrahydrofuran unerwartet der des Benzol-Solvates gleicht (1.10).



Die verschiedenartigen Kristallstrukturen lassen sich durch ihre Wasserstoffbrücken-Muster zwischen den Sulfonamid-Einheiten oder zu den Gast-Molekülen sowie durch die unterschiedliche Konformation der Wirtverbindung kennzeichnen (1.11).

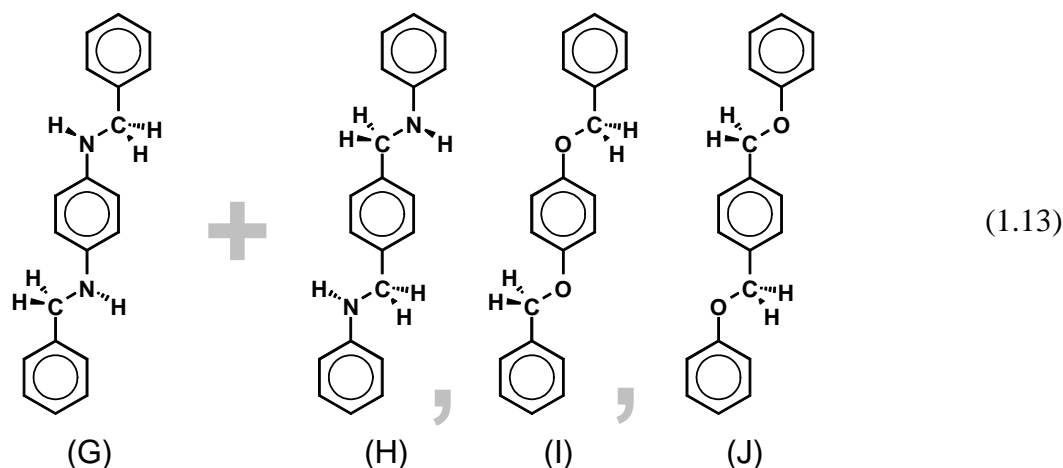


Ausgehend von diesen interessanten Ergebnissen wird nach weiteren Polymorphen N,N'-substituierter p-Phenylendiamine gesucht und ihr Verhalten als Wirtverbindungen für kleine Moleküle studiert. Hierzu werden die folgenden p-Phenylendiamin-Derivate synthetisiert (1.12: (A) bis (F)) und auf ihre Eigenschaften untersucht:



Umfangreiche Kristallisationsversuche liefern verschiedene Typen teils isostruktureller Einschlußverbindungen der Wirte (A) bis (D). Datenbank-Recherchen zu Wasserstoffbrücken-Motiven zwischen Sulfonamid-Einheiten sowie ergänzende Dichtefunktionaltheorie- und PM3-Berechnungen helfen das Auftreten der verschiedenartigen Typen von Einschlußverbindungen zu rationalisieren.

Entdeckte Polymorphe der Verbindungen (A) und (G) werden bezüglich ihrer Strukturunterschiede und auch bezüglich ihrer thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich zu den Einkristallstruktur-Bestimmungen werden Kristallisationsbedingungen variiert und Pulverdiffraktometrie, optische Mikroskopie, thermochemische Messungen sowie Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen durchgeführt. Besonderes Augenmerk gilt den Kristallisationsbedingungen, unter welchen sich kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert unterschiedliche Modifikationen ausbilden. Zusätzlich wird die Mischkristall-Bildung des N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamins (G) mit den teils hierfür dargestellten und strukturell charakterisierten isoelektronischen Verbindungen (H) bis (J) untersucht (1.13).



Die oben genannten Untersuchungsmethoden werden hierzu durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Schmelzpunktbestimmungen und Elementaranalysen ergänzt. Die einzelnen Kapitel (1.14) fassen die Ergebnisse nach Verbindungen geordnet zusammen.

Kapitel	(3., 4.)	(5.)	(6.)	(7.)	(9.)
 R	 CH_3	 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$	 NO_2		 $\text{X} = \text{CH}_2$ $\text{Y} = \text{NH}, \text{O}$
	 R				 $\text{X} = \text{NH}, \text{O}$ $\text{Y} = \text{CH}_2$
	(B)	(C) (D)	(A)	(G) - (J)	(E), (F)

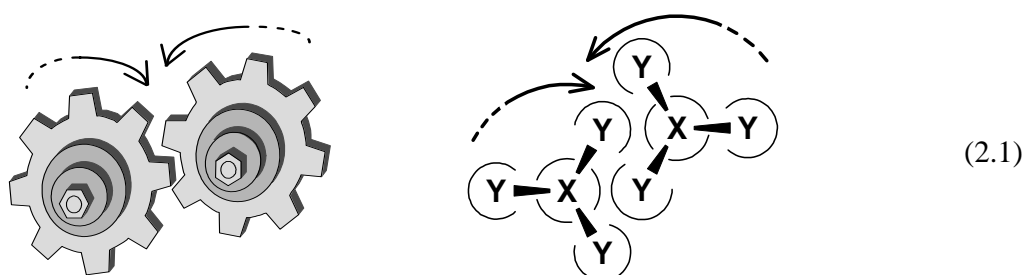
(1.14)

Kapitel (3.) enthält die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin sowie Untersuchungen zu Vorzugskonformationen und Wasserstoffbrücken-Motiven in Sulfonamiden. Kapitel (4.) und (5.) beschreiben Einschlußverbindungen dieses Wirtes (B) sowie den weiteren Wirt-Verbindungen N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin (C) und N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin (D). Polymorphe werden in Kapitel (6.) und (7.) beginnend mit den Modifikationen und Einschlußverbindungen von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenyldiamin (A) vorgestellt. N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin (G) kristallisiert ebenfalls in verschiedenen Modifikationen und ergänzend ist seine Mischkristall-Bildung mit den Verbindungen (H) bis (J) untersucht worden. Verbindungen, welche keine Neigung zur Kristallisation in Polymorphen oder Solvaten zeigen wie (E) oder (F), werden ausschließlich im Experimentellen Teil (9.) erwähnt.

2. Substituenten-Wechselwirkungen in ortho-Benzol-Derivaten

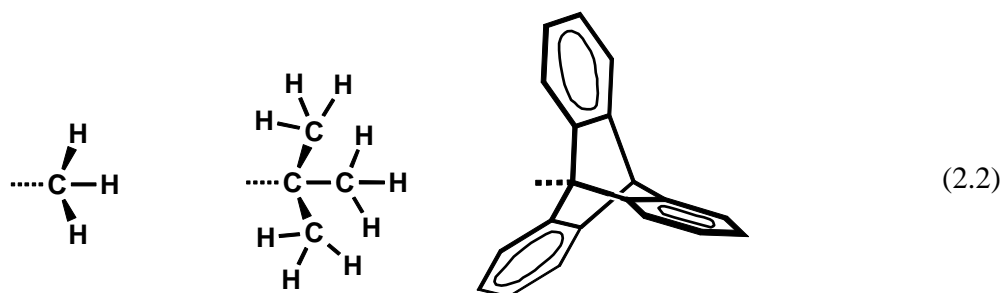
2.1. Literaturübersicht zu dreizähligen molekularen Zahnrad-Systemen

Substituenten mit einem rotatorischen Freiheitsgrad gegenüber dem Molekül-Gerüst lassen sich als chemische Rotoren bezeichnen. Zwei oder mehr chemische Rotoren, deren Rotationen korreliert sind, werden häufig mit ineinander verzahnten Zahnrädern verglichen (2.1) [50,51].



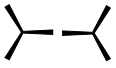
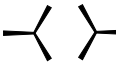
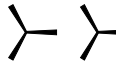
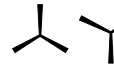

Die korreliert disrotatorische, Zahnrad-artige Drehung beider Substituenten entspricht einer konformationellen Molekül-Isomerisierung entlang eines Pfades geringster Energie. Von den zahlreichen Molekülen mit potentiell verzahnten Substituenten sind mehrere bereits auf ihre sterische Überfüllung und ihre mögliche Rotor-Dynamik untersucht worden. Die Kopplung der Rotoren läßt sich meist auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen (vergl.[52]), jedoch sind auch andersartige Interpretationen versucht worden [53-55].

Literaturbekannte Untersuchungen an Molekülen mit dreizähligen Rotorgruppen abgestufter Größe sind ein vorteilhafter Ausgangspunkt für eigene Untersuchungen, denn benachbarte, geminale oder vicinale Methyl-, *tert.*Butyl-, oder Triptycyl-Gruppen (2.2) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Verzahnung beträchtlich.



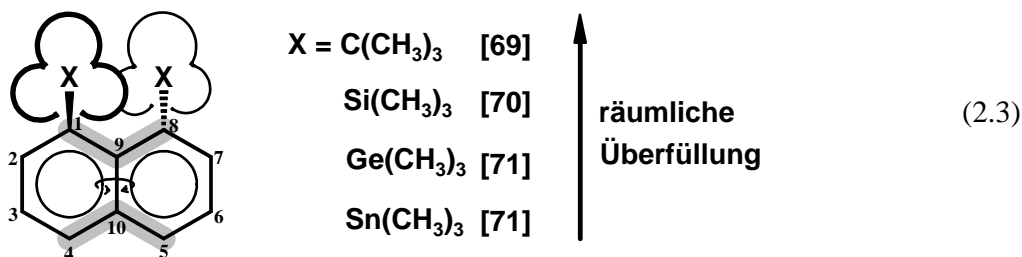
Bekanntlich bevorzugen Methylgruppen wie in Propan eine nicht-verzahnte Konformation (Tab. 2.1: II) [56,57]. Ihre Rotation ist unkorreliert [51] und erfolgt über einer Barriere von etwa 12 kJ mol^{-1} [58-62]. Räumlich anspruchsvollere geminale oder vicinale *tert.*Butyl-Gruppen ordnen sich vorteilhaft C_2 -symmetrisch an (Tab. 2.1: IV) [63,64] und ihre konformationelle Isomerisierung kann auf zwei verschiedenen Wegen mit Barrieren von etwa 3 kJ mol^{-1} (Übergangszustand: Tab. 2.1: II) und 19 kJ mol^{-1} (Übergangszustand: Tab. 2.1: III) erfolgen [51,65]. Beide Wege enthalten zumindest Abschnitte korrelierter Rotation der *tert.*Butyl-Gruppen.

Tab. 2.1. Mögliche symmetrische Anordnungen zweier benachbarter dreizähliger Substituenten.

Konformation					
	I	II	III	IV	V
Symmetrie	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_2	C_s

Triptycyl-Gruppen (2.2) in geminaler Position sind eng miteinander verzahnt und bevorzugen ebenfalls eine C_2 -symmetrische Anordnung (Tab. 2.1: IV). Der Übergangszustand während der konformationellen Isomerisierung (Tab. 2.1: III) entspricht ebenfalls einer Verzahnung beider Substituenten und liegt energetisch nur geringfügig über der Vorzugskonformation: Die Rotation geminaler Triptycyl-Gruppen verläuft mit einer Barriere von 0.8 kJ mol^{-1} nahezu ungehindert, jedoch stark gekoppelt [51,66-68].

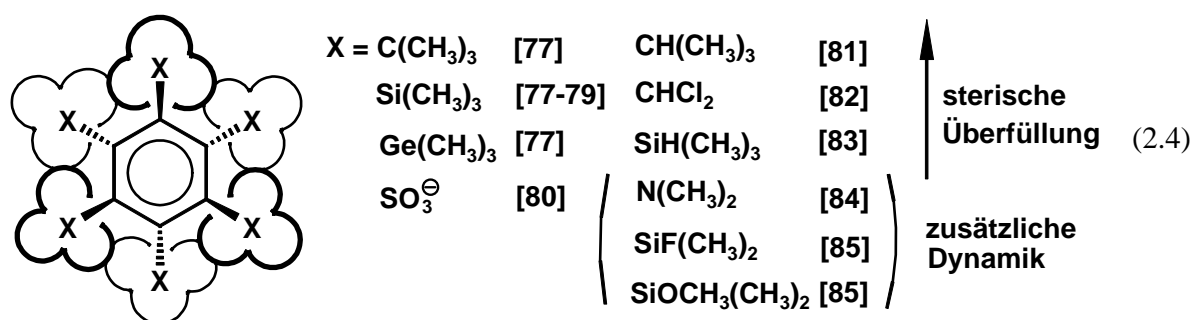
Rotorgruppen in 1,8-(peri)-substituierten Naphthalinen sollten aufgrund ihrer durch das Molekülgerüst erzwungenen Nähe starke Verzahnung und gekoppelte Rotation aufweisen. Die Strukturen der 1,8-Bis(trimethylelement)naphthaline mit den Elementen C, Si, Ge und Sn sind bekannt [69-72]:



Die sterische Überfüllung aller Derivate läßt sich an der Verdrillung der Ebenen C1-C9-C8 und C4-C10-C5 entlang der C9...C10-Achse sowie an der Auslenkung der

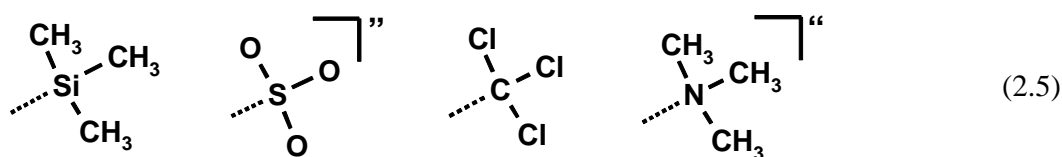
Trimethylelement-Substituenten aus der mittleren Ebene des Naphthalingerüsts erkennen (2.3), welche mit steigendem Kovalenzradius des Elementes ($C \gg Si > Ge > Sn$) abnimmt [71-73]. Die verzahnten Anordnungen der Trimethylelement-Gruppen besitzen näherungsweise C_2 -Symmetrie (Tab. 2.1: IV), wobei 1,8-Di(*tert.*Butyl)-Naphthalin die größte Abweichung zeigt. Trotz der räumlichen Überfüllung erfolgt die Substituenten-Drehung in allen untersuchten Derivaten überraschend schwach korreliert [74-76]. Die Rotation einer Gruppe induziert lediglich eine Pendelbewegung der benachbarten. Für das Di(*tert.*Butyl)-Derivat beträgt die Rotationsbarriere 26 kJ mol^{-1} und nimmt mit der sterischen Überfüllung $C > Si > Ge > Sn$ geringfügig ab.

Raumfüllend hexakis-substituierte Benzole weisen häufig ebenfalls eine starke Verzerrung des Molekülgerüsts mit alternierend oberhalb und unterhalb der Benzolebene angeordneten Substituenten auf (2.4) [77-85].

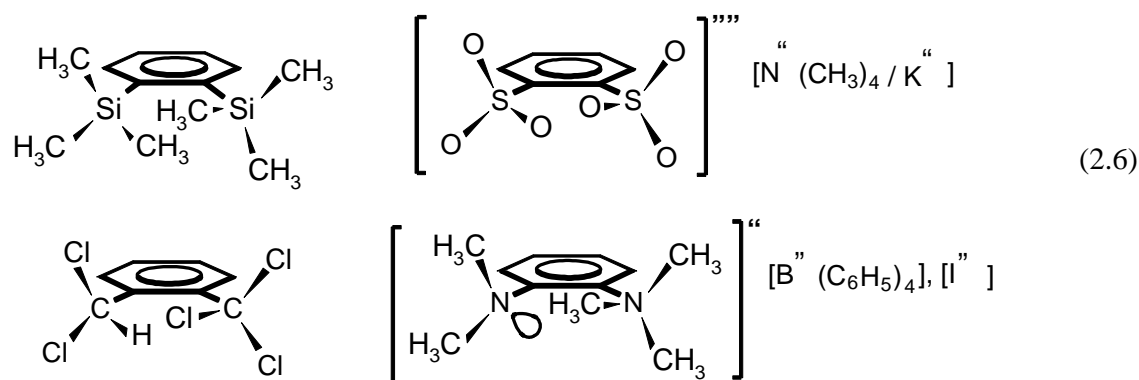


Die jeweils verzahnte Anordnung der Substituenten führt zu hohen Rotationsbarrieren zwischen 60 und über 100 kJ mol^{-1} [81-84]. Ihre konformationelle Isomerisierung entlang des Pfades niedrigster Energie erfolgt in allen untersuchten Derivaten unkorreliert [81-84].

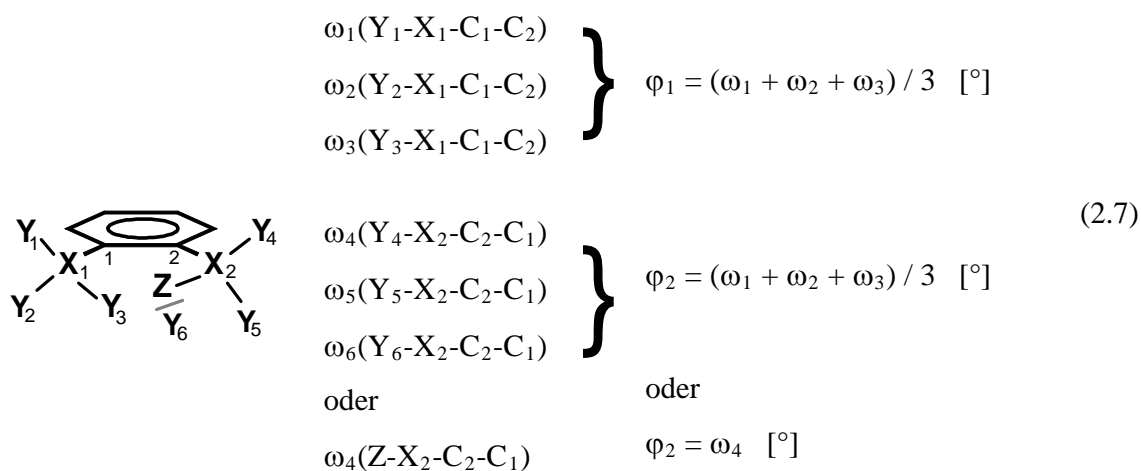
Benachbarte Rotor-Gruppen in räumlich überfüllten Molekülen sind stets verzahnt angeordnet. Dynamische Prozesse, insbesondere die korreliert disrotatorischen Substituenten-Bewegungen werden jedoch durch eine zu starke sterische Überfüllung, wie bei Naphthalin-peri-Substituenten (2.3) oder bei cyclischer Verzahnung in hexasubstituierten Benzol-Derivaten (2.4) eingeschränkt. Für eigene Untersuchungen wurden daher als Modellverbindungen ortho-disubstituierte Benzolderivate $C_6H_4X_2$ mit $X = Si(CH_3)_3$, SO_3^- , CCl_3 und $N^+(CH_3)_3$ ausgewählt (2.5).



Von diesen konnten Benzol-Derivate mit zwei Trichlormethyl- oder Trimethylammonium-Gruppen in ortho-Position bisher nicht dargestellt werden ([86-90] und [91-93], sowie Exp. Teil) und auch die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) enthält keine Strukturen mit vicinalen Substituenten CCl_3 oder $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ in synperiplanarer Anordnung. Es ist daher zu vermuten, daß bereits die jeweils fünffach chlorierten oder N,N'-methylierten Benzol-Derivate raumfüllend ortho-substituiert sind. Folgende vier Modell-Verbindungen wurden untersucht:



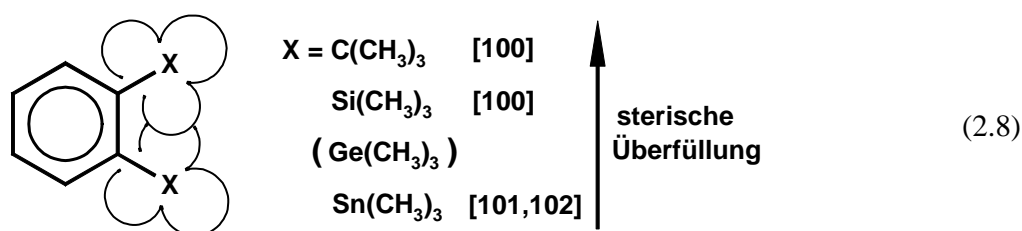
Die Konformation der Rotorgruppen $-\text{XY}_3$ mit dreizähliger Symmetrie wird vorteilhaft durch Symmetrie-Koordinaten [65,94-97] beschrieben, welche Linearkombinationen dreier, bei der Substituentendrehung variierender Torsionswinkel darstellen (2.7).



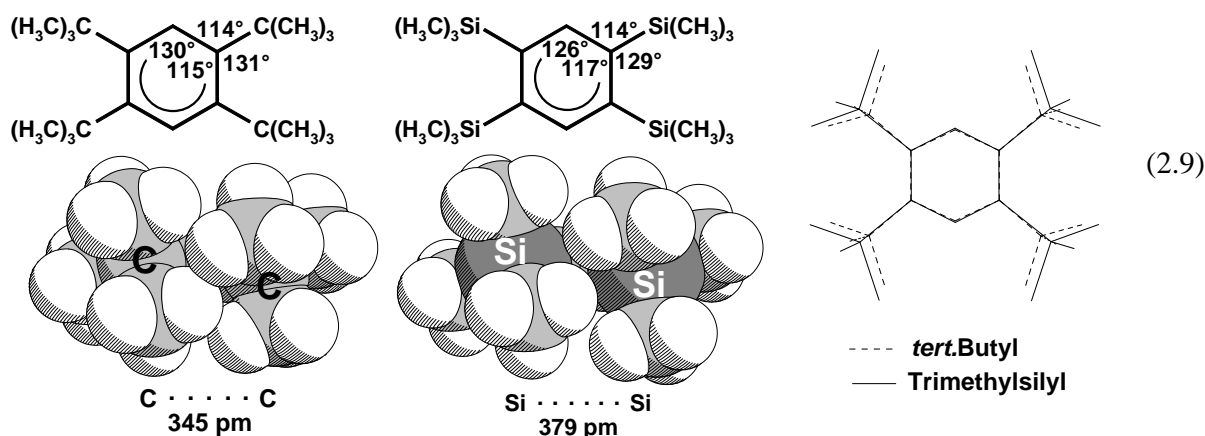
Die Orientierung der Rotorgruppen des Typs $-\text{XZY}_2$ wird durch einen Torsionswinkel definiert, der die Stellung des Substituenten Z relativ zum Molekül-Gerüst angibt.

2.2. 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und Molekülanionen

1,2-Bis(trimethylelement)benzole besitzen niedrigere Schmelzpunkte [98,99] als ihre hexakis-substituierten Derivate (2.4) und lassen sich daher bislang nicht anhand ihrer Kristallstrukturen vergleichen. Spektroskopische Untersuchungen [100-102] stützen die naheliegende Annahme, daß auch in dieser Verbindungsklasse die sterische Überfüllung in der Reihenfolge $C > Si > Ge > Sn$ abnimmt.

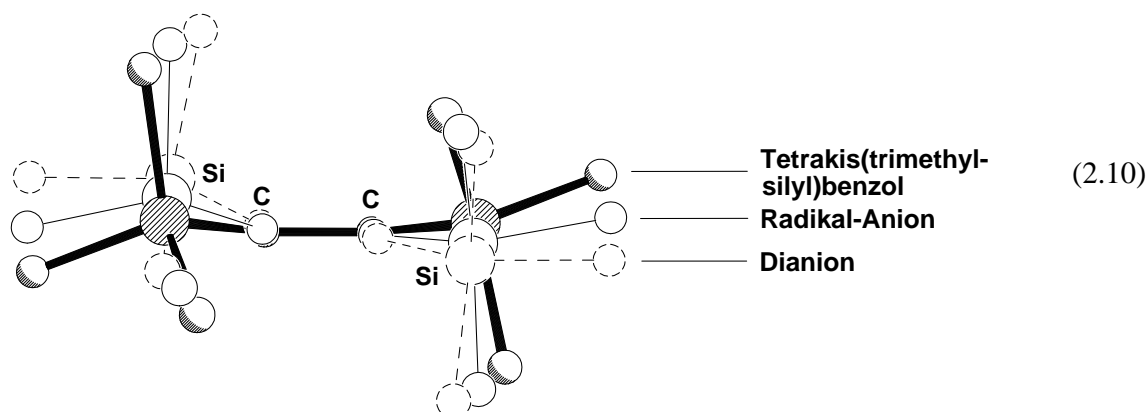


Die sterische Überfüllung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol zeigt sich in seiner möglichen Isomerisierung zum 1,3-substituierten Derivat [103,104]. Ein Kristallstruktur-Vergleich von 1,2,4,5-Tetrakis(*tert.*butyl)benzol [105], mit 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol [106] (vgl. Anhang) belegt signifikante Winkelverzerrungen innerhalb und außerhalb der Phenylringe (2.9) infolge sterischer Abstoßung zwischen den Phenyl-Substituenten, welche erwartungsgemäß im *tert.*Butyl-Derivat stärker ausgeprägt sind.



Die ortho-Substituenten beider Derivate weisen im Kristall vergleichbare verzahnte Anordnungen auf (2.9) (Tab. 2.1: IV). Ein zusätzlicher Strukturvergleich des neutralen 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzols mit seinem Radikal-Anion [106] (vgl. Anhang) und Dianion

[107] läßt erkennen, daß die Molekül-Konformation durch negative Ladungen nur geringfügig geändert wird (2.10).



Mit zunehmender negativer Ladung werden die Trimethylsilyl-Substituenten - vermutlich infolge Coulomb-Abstoßung - lediglich aus der Ebene des Sechsrings gebogen, ihre verzahnte C_2 -symmetrische Anordnung (2.10) (Tab. 2.1: IV) bleibt jedoch erhalten.

Ausgehend von diesen Voruntersuchungen zur sterischen Überfüllung und Substituenten-Wechselwirkung wird eine PM_3 -Hyperfläche für die Rotation der Substituenten des 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzols berechnet. Hierzu wird die Konformation der Trimethylsilylgruppen, welche über die Symmetriekoordinaten φ_1 und φ_2 (2.7) definiert ist in 10° -Schritten variiert und für jede Anordnung die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^{PM_3}$ berechnet. Die dreizählige Symmetrie beider Substituenten führt zu einer Periodizität der Hyperfläche von 120° für φ_1 und φ_2 . Die Höhenlinien-Darstellung der Hyperfläche von 0 bis 120° in φ_1 und φ_2 (Abb. 2.1: A) repräsentiert eine halbe Elementarzelle der Ebenengruppe $c2mm$ (Abb. 2.1: B) mit vier symmetrieäquivalenten allgemeinen Lagen [108]. Die allgemeinen Lagen auf der Hyperfläche entsprechen unsymmetrischen Anordnungen der Trimethylsilylgruppen, während spezielle Lagen auf dem Höhenlinien-Diagramm zu einer symmetrischen Anordnung (Tab. 2.2) der Substituenten gehören. Die energetisch günstigste Konformation mit $\varphi_1, \varphi_2 \approx (40, 40^\circ)$ und der symmetrieäquivalenten Anordnung $(80, 80^\circ)$ (Abb. 2.1) enthält verzahnte Rotorgruppen. In der energetisch ungünstigsten zeigen zwei Methylgruppen aufeinander (Abb. 2.1: $(0, 0^\circ)$) sowie äquivalente Positionen $(0, 120^\circ)$, $(120, 0^\circ)$ und $(120, 120^\circ)$ und die Standardbildungsenthalpie dieser Anordnung liegt 36 kJ mol^{-1} über dem Hyperflächen-Minimum. Die Hyperfläche entspricht in ihrer Form näherungsweise der für die Rotation geminaler *tert.*Butyl-Gruppen berechneten [51,65] und ist nur geringfügig flacher. Die energetisch günstigsten Pfade konformationeller Isomerisierung lassen sich vorteilhaft an einem größeren Ausschnitt der Hyperfläche diskutieren (Abb. 2.2).

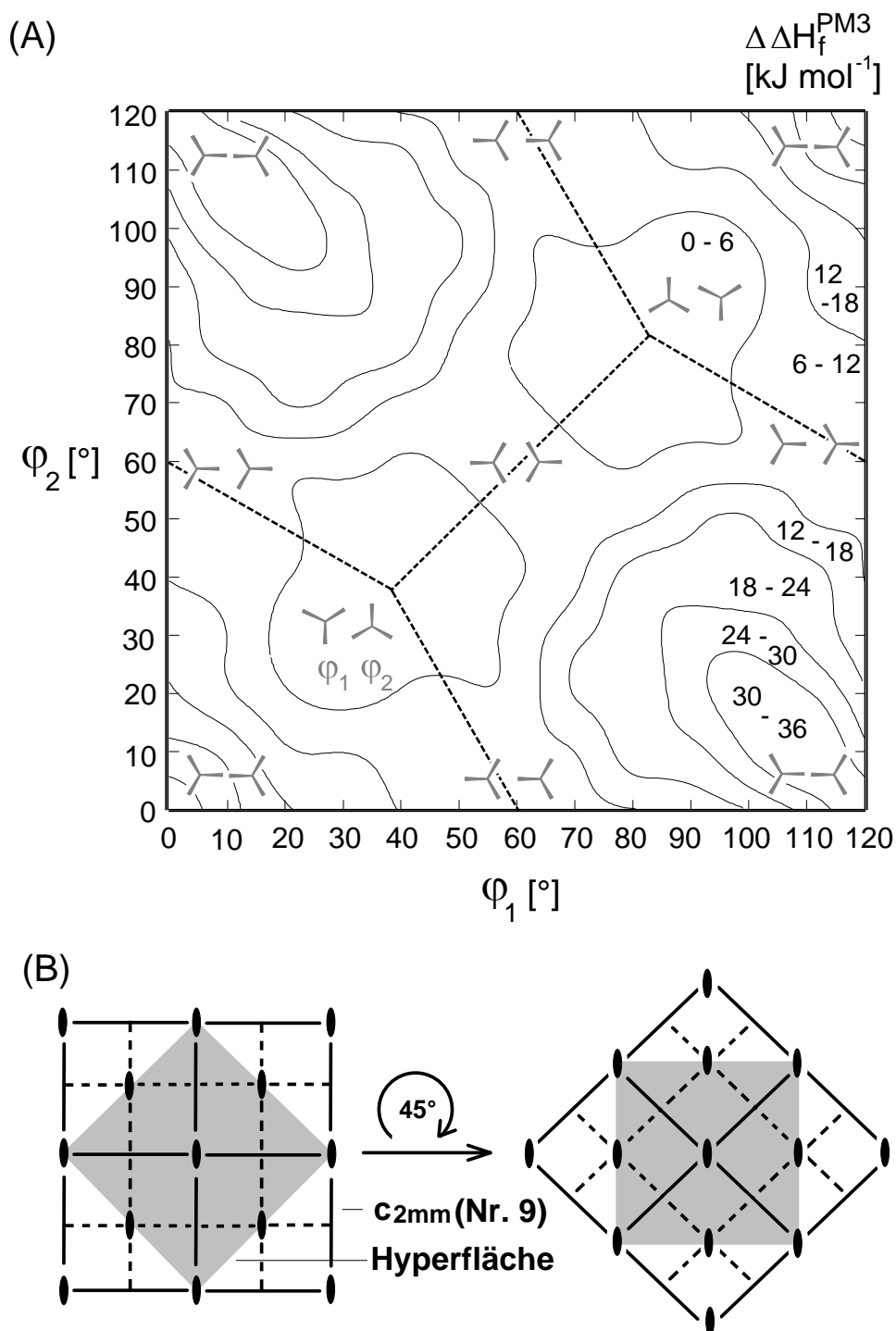
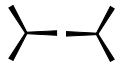
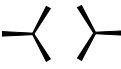
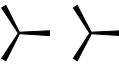
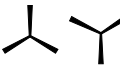
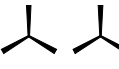


Abb. 2.1. PM3-Enthalpie-Hyperfläche (A) für die Substituenten-Rotation in 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (---: Vorzugswege konformationeller Isomerisierung) und (B) Elementarzelle der Ebenengruppe *c2mm* (Nr. 9) mit Symmetrieelementen und grau unterlegtem Ausschnitt, welcher dem in (A) abgebildeten Hyperflächen-Bereich entspricht.

Tab. 2.2. Vergleich der Molekülsymmetrie mit der Symmetrie spezieller Lagen auf der Hyperfläche (Molekülsymmetrie in Schoenflies- und Lagesymmetrie in Hermann-Mauguin-Schreibweise mit Wyckoff-Positionen).

Konformation						nicht I bis V VI
φ_1, φ_2 [°]	0, 0	60, 60	0, 60	x, x	x, -x	x, y
Molekülsymmetrie	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_2	C_s	C_1
Lagesymmetrie der Hyperfläche	2mm (a)	2mm (b)	2 (c)	m (d)	m (e)	1 (f)

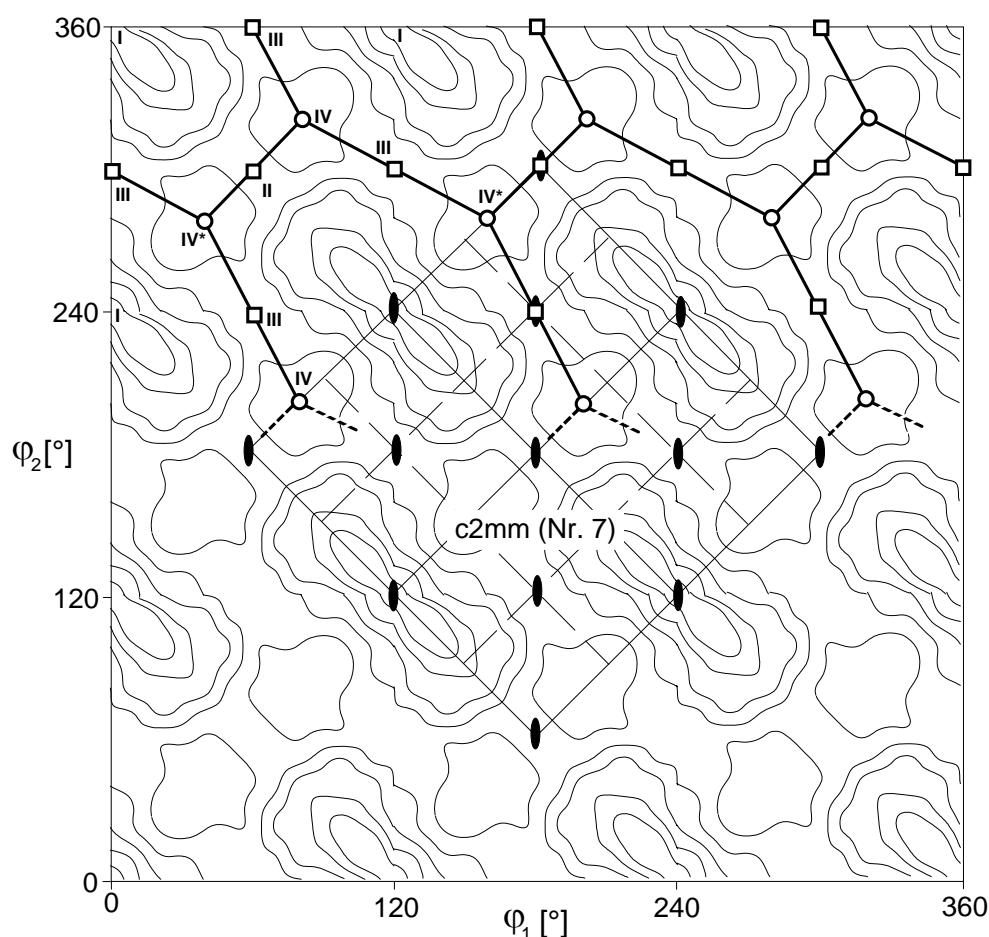


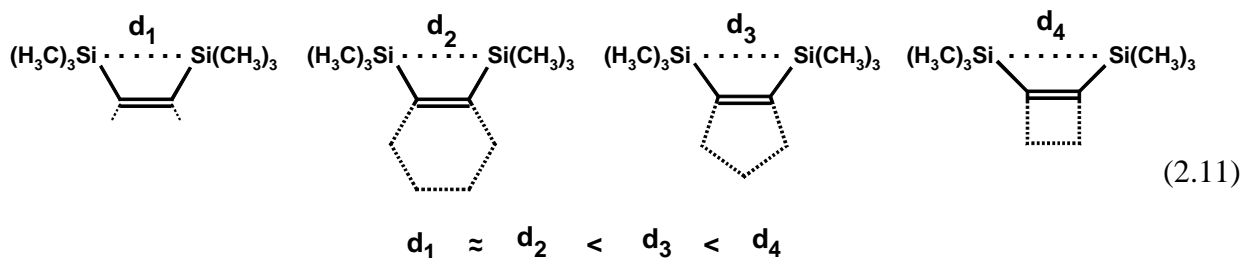
Abb. 2.2. Drei Perioden der Hyperfläche entlang φ_1 und φ_2 , sowie dünn eingezeichneter Elementarzelle der Ebenengruppe $c2mm$ mit Symmetrieelementen. Die energetisch vorteilhaftesten Pfade konformationeller Isomerisierung sind dick hervorgehoben (○: energetische Grundzustände, □: Übergangszustände).

1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol kann auf zwei verschiedenen Wegen mit vergleichbar großen Barrieren von etwa 10 kJ mol^{-1} aus seinem Grundzustand IV in den enantiomeren Grundzustand IV* wechseln (Abb. 2.2). Der über den Übergangszustand III verläuft mit einer Zahnrad-artigen, korreliert disrotatorischen Drehung beider Substituenten um etwa $60 (\pm 20)^\circ$ und der kürzere über den Übergangszustand II mit ihrer konrotatorischen Drehung um etwa 40° (Abb. 2.2, vgl. Abb. 2.1: $(40, 40^\circ) \leftrightarrow (80, 80^\circ)$): Die Verzahnung der Substituenten ist nicht hinreichend stark, um ausschließlich ihre korreliert-disrotatorische Bewegung zu erzwingen. Durch die vergleichbar hohen Rotationsbarrieren beider Wege von jeweils etwa 10 kJ mol^{-1} unterscheidet sich 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol von geminalen *tert.*Butyl-Gruppen, für deren korrelierte Bewegung entlang des ersten Pfades eine Barriere von 19 kJ mol^{-1} zu überwinden ist, während die des zweiten Weges nur 3 kJ mol^{-1} beträgt [65]. Angemerkt sei, daß in der gewählten Hyperflächen-Darstellung (Abb. 2.1 und 2.2) Konformationsänderungen diagonal von links oben nach rechts unten unter korreliert-disrotatorischer Drehung und solche von links unten nach rechts oben unter konrotatorischer Drehung verlaufen. Horizontale oder vertikale Wege repräsentieren Rotationen einer Gruppe bei gleichzeitigem Stillstand der zweiten.

Zusätzlich zur Kristallstruktur von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol (vgl. 2.9 und 2.10 sowie Anhang) enthält die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) [41,42] zahlreiche weitere Kristallstrukturen von Molekülen mit vicinalen Trimethylsilyl-Gruppen in synperiplanarer Stellung. Deren Konformationen lassen sich in das Höhenlinien-Diagramm der Hyperfläche eingetragen (Abb. 2.3) und sollten nach dem Konzept der Struktur-Korrelation [3,109-111] eine Häufung der Datenpunkte im Bereich der energetischen Minima ergeben und diese durch vereinzelte Datenpunkte entlang der Konformationsumwandlungs-Wege niedrigster Energie verbunden sein. Im Gegensatz zu den Enthalpiebarrieren entlang dieser Wege von maximal 12 kJ mol^{-1} , welche durch intermolekulare Wechselwirkungen leicht kompensierbar sind, werden für Hyperflächen-Bereiche von über 20 kJ mol^{-1} oberhalb des absoluten Enthalpieminimums keine Datenpunkte erwartet.

Zur Vergleichbarkeit der Substituenten-Anordnung werden zunächst alle Kristallstrukturen mit Untereinheiten $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-C}=\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$ ausgewählt, welche cis-ständige Substituenten $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ an Doppelbindungen $\text{C}=\text{C}$ enthalten. Die verwendeten Symmetriekoordinaten (2.7) liefern nur bei angenähert synperiplanarer Anordnung der Trimethylsilyl-Gruppen ($\omega(\text{Si-C-C-Si}) \approx 0^\circ$) gleiche Werte für gleiche Substituentenverzahnung und daher werden ausschließlich Strukturen mit Torsionswinkeln $\omega(\text{Si-C-C-Si}) = 0 \pm 20^\circ$ in die Strukturkorrelation einbezogen. Trotzdem kann der

Abstand Si...Si zwischen den vicinalen Trimethylsilyl-Gruppen erheblich variieren, wenn die Substituenten an Kohlenstoffringe unterschiedlicher Größe gebunden sind (2.11).



Beliebige Substituenten-Anordnungen finden sich bei Si...Si-Abständen > 420 pm; oberhalb dieses Abstandes ist die Substituenten-Wechselwirkung offensichtlich vernachlässigbar. Für die Strukturkorrelation (Abb. 2.3) sind Datenbank-Einträge mit Abständen Si...Si zwischen 368 und 420 pm verwendet worden. Am unteren Ende dieses Bereiches liegt der Abstand Si...Si in der geometrieoptimierten, berechneten PM3-Struktur des 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzols von 367 pm und der durch Kristallstruktur-Analyse bestimmte von 379 pm für 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol [105].

Zusätzlich wurden auch die konformationellen Anordnungen vergleichbarer Molekül-Anionen ermittelt, da nach literaturbekannten Untersuchungen [106] zusätzliche negative Ladungen die Vorzugskonformation benachbarter Trimethylsilyl-Gruppen nicht nennenswert ändern sollten (2.10). Die Datenbank-Recherchen liefern 21 Substituenten-Anordnungen für Neutramoleküle und 59 für Molekül-Anionen (Exp. Teil). Die ermittelten Symmetriekoordinaten (Exp. Teil) liegen im Bereich $-60 \leq \varphi_{1,2} \leq 60^\circ$ und müssen nach den Symmetrie-Transformationen der Ebenengruppe $c2mm$ in die vier asymmetrischen Einheiten des Hyperflächen-Ausschnittes $0 \leq \varphi_{1,2} \leq 120^\circ$ transformiert werden, wobei dessen Orientierung relativ zu der Elementarzelle der Ebenengruppe (Abb. 2.1: B) zu berücksichtigen ist.

Die Verteilung der Datenpunkte auf der Energie-Hyperfläche bestätigt alle Annahmen. Die höchste Dichte aller Datenpunkte liegt bei $(45, 45^\circ)$, sowie bei der symmetrieäquivalenten Lage $(75, 75^\circ)$ und entspricht einer verzahnten Substituenten-Anordnung mit C_2 -Symmetrie (IV). Ihre Position weicht nur um je 5° von dem Mittelpunkt des berechneten Energieminimums bei $(40, 40^\circ)$ und $(80, 80^\circ)$ ab.

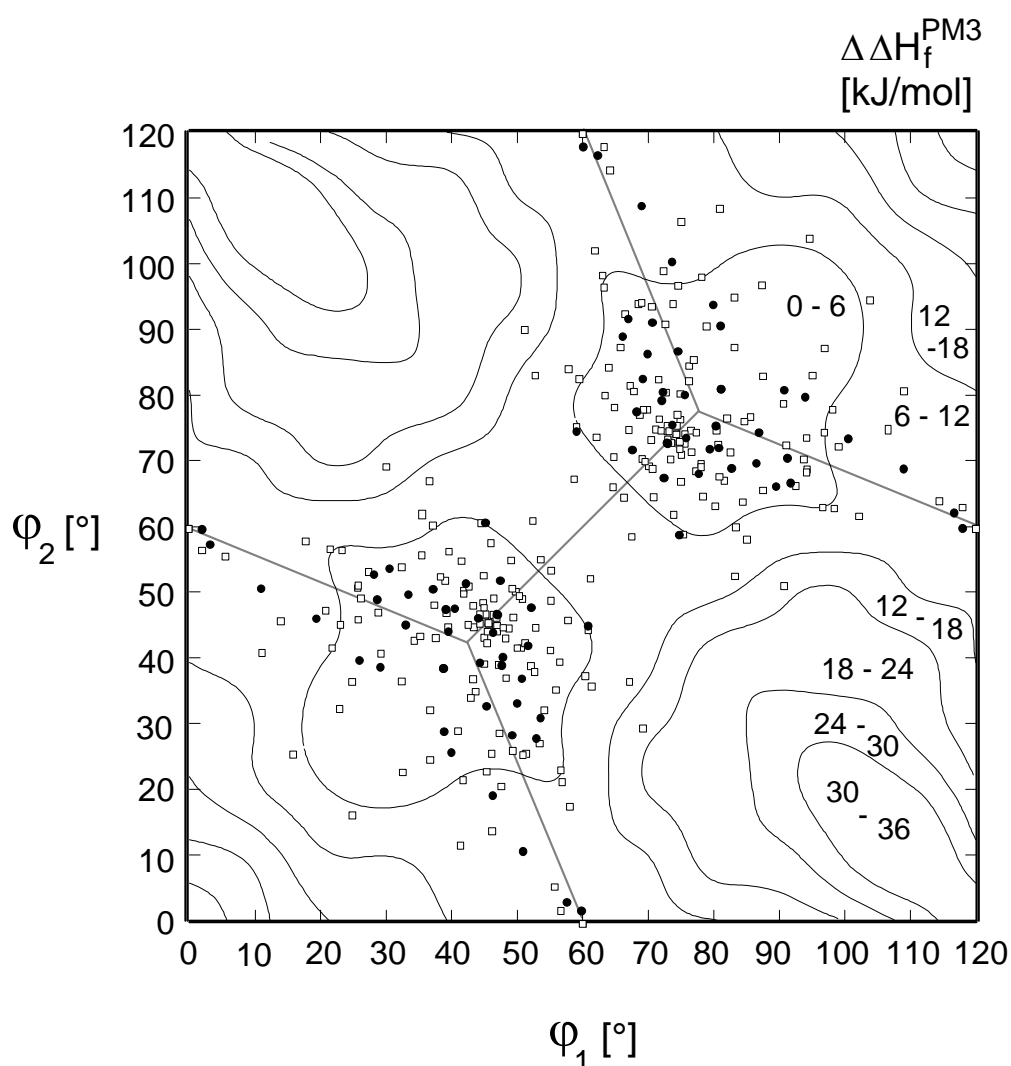


Abb. 2.3. Korrelation von Strukturdaten aus der *Cambridge Structural Database* mit der Enthalpie-Hyperfläche für die Substituenten-Rotation in 1,2-Bis(Trimethylsilyl)benzol (—: Energetisch günstige Wege für Konformationsänderungen, ● : Substituenten-Anordnungen in neutralen Molekülen und □ : in Molekül-Anionen).

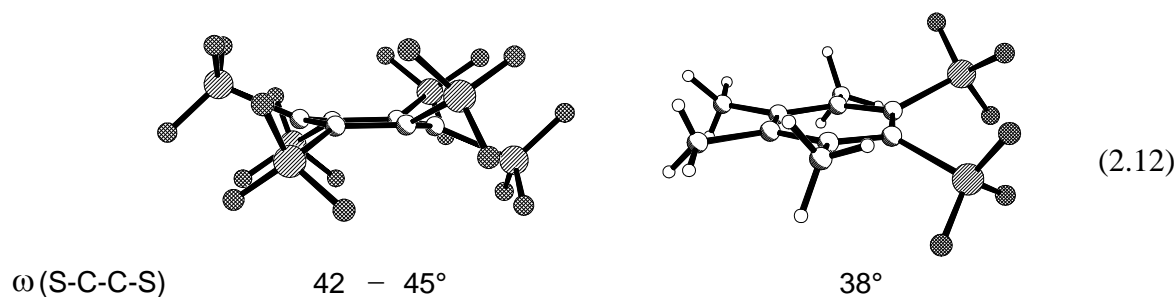
Weitere Datenbankeinträge enthalten Konformationen, welche entlang der beiden Vorzugswege für Konformationsänderungen anzutreffen sind. In den Kristallstrukturen finden sich sogar Anordnungen, die dem Übergangszustand III (0, 60° und den äquivalenten Positionen) der korreliert disrotatorischen Substituenten-Drehung entsprechen. In der unmittelbaren Umgebung des Übergangszustandes II der konrotatorischen Substituenten-Bewegung (60, 60 ± 5°) liegen hingegen keine Datenpunkte. Dieser Befund läßt sich als Indiz dafür werten, daß die korreliert-disrotatorische Substituenten-Bewegung gegenüber der konrotatorischen stärker bevorzugt ist, als die semiempirischen PM3-Berechnungen suggerieren.

Die Verteilung der Substituenten-Anordnungen in neutralen Molekülen (Abb. 2.3: ●) unterscheidet sich signifikant von der in den Molekül-Anionen (Abb. 2.3: □). In den Kristallstrukturen neutraler Moleküle finden sich ausschließlich Konformationen (●) in der Umgebung des Enthalpieminimums der Hyperfläche (Abb. 2.3: erste Höhenlinie von 0 bis 6 kJ mol^{-1}), sowie in der unmittelbaren Nachbarschaft der Ideallinie (Abb. 2.3: —) des Weges der korreliert-disrotatorischen Substituenten-Bewegung. Demgegenüber sind keine Anordnungen jenseits der ersten Höhenlinie des Enthalpieminimums zu erkennen, welche einer bei der konrotatorischen Drehung auftretenden und weniger stark verzahnten Orientierung entsprechen (Abb. 2.3: $(60, 60^\circ)$ und Umgebung). Die Verteilung der Substituenten-Anordnungen in Molekül-Anionen (□) weist eine stärkere Streuung auf: Ihre höchste Dichte liegt im Energieminimum der Hyperfläche bei $(45, 45^\circ)$ und $(75, 75^\circ)$, jedoch finden sich die Datenpunkte über den ganzen Bereich bis zu 18 kJ mol^{-1} oberhalb des Enthalpieminimums verteilt. Der mittlere Abstand Si...Si vicinaler Trimethylsilyl-Gruppen ist in Molekül-Anionen mit 393 pm um 11 pm größer als der in neutralen Molekülen mit 382 pm . Die Ursache hierfür muß nicht auf Coulomb-Abstoßung der Substituenten in den Molekülanionen beruhen, da in den ausgewählten Molekülanionen die Trimethylsilyl-Substituenten meist an Cyclopentadienyl-Ringe mit größerem Abstand Si...Si (2.11) gebunden sind, während die ungeladenen Moleküle häufiger Phenylringe oder C=C Doppelbindungen außerhalb eines Ringsystems (2.11) enthalten.

2.3. Benzol-1,2-disulfonat-Dianion

In den untersuchten Molekülen mit Rotor-Gruppen (2.2 - 2.6) wird deren Anordnung vor allem durch ihre räumliche Abstoßung bestimmt. Das Benzol-1,2-disulfonat-Dianion [112] unterscheidet sich von diesen durch zusätzliche konformations-mitbestimmende Faktoren, wie mögliche stereoelektronische Effekte an den Sauerstoffen [113] oder Ausbildung von Kontaktionen-Paaren durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kationen und den Sulfonat-Sauerstoffen. Wechselwirkungen zwischen dem Benzol-1,2-disulfonat-Dianion und seinen Kationen lassen sich auch in Lösung nachweisen [114].

Verbindungen mit vicinalen Sulfonat-Gruppen in synperiplanarer Anordnung waren in der *Cambridge Structural Database* nicht registriert, denn die Kristallstrukturen von Benzol-1,2-disulfonat-Salzen sind erst seit kurzem bekannt [112] und in den Kristallstrukturen des Benzolhexasulfonat-Hexaanions [80] sowie des 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-disulfonat-Dianions [115] (2.12) weichen die Stellungen der Sulfonat-Gruppen wegen räumlicher Überfüllung erheblich aus einer synperiplanaren Anordnung mit $\omega(\text{S-C-C-S}) \approx 0^\circ$ ab (2.12).



Aus diesem Grunde sind zunächst Einkristalle von Dikalium- und Kalium Tetramethylammonium-Salzen der Benzol-1,2-disulfonsäure gezüchtet und ihre Kristallstrukturen bestimmt worden, welche jeweils vier Formeleinheiten in den monoklinen Elementarzellen enthalten.

Das Dikalium-Salz kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Dianion, zwei Kalium-Kationen und einem Methanol-Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.4: B). Die asymmetrische Einheit des Kalium-Tetramethylammonium-Salzes enthält zwei halbe Benzol-1,2-disulfonat Dianionen, zwei halbe Tetramethylammonium Kationen, zwei Kalium Kationen und ein halbes Wasser-Molekül, welche alle auf der kristallographischen Spiegelebene der Raumgruppe $P2_1/m$ liegen (Abb. 2.5: B). In beiden Kristallpackungen wechseln sich polare Bereiche Sauerstoff-koordinierter Kalium-Kationen und weniger polare Regionen aus gestapelt angeordneten Phenyl-Ringen ab (Abb. 2.4: A und 2.5: A). Die Stapelung der Phenylringe ist in beiden Salzen sehr ähnlich und entspricht einer der zwei energetisch vorteilhaftesten Anordnungen zwischen Phenyl-Einheiten [116-121]: Die Sechsringe sind innerhalb der Stapel mit einem Ebenenabstand von etwa 335 pm angenähert koplanar orientiert und die Zentren benachbarter Phenylringe um 100 bis 130 pm entlang der Ringebenen gegeneinander versetzt. In beiden Kristallstrukturen sind die Kalium-Kationen durch je acht Sauerstoffe der Sulfonat-Gruppen mit Kontakt-Abständen zwischen 266 (2) und 326 (2) pm koordiniert. Der Methanol-Sauerstoff im Dikalium-Salz koordiniert K1 und K2 zusätzlich mit Kontakt-Abständen von 275 (2) und 284 (2) pm. Der Hydroxy-Wasserstoff des Methanols und die Wasserstoffe des Wasser-Moleküls bilden zusätzlich O-H...O Wasserstoffbrücken zu den Sulfonat-Sauerstoffen. Im Dikalium-Salz sind die Kationen in Schichten entlang der Ebene durch die b- und c-Achse angeordnet (Abb. 2.4: A), wohingegen die Kalium-Kationen des Kalium-Tetramethylammonium-Salzes Ketten parallel zur b-Achse bilden (Abb. 2.5: A). Bindungslängen und Winkel des Benzol-1,2-disulfonat Dianions entsprechen Erwartungswerten [122] und sind in beiden Kristallstrukturen nahezu identisch (Tab. 2.5). Die Bindungswinkel $\angle((\text{O}_3)\text{S-C-C}(\text{SO}_3))$ werden durch die gegenseitige Abstoßung der vicinalen Sulfonat-Gruppen jeweils auf etwa 126° aufgeweitet, jedoch verbleiben die Schwefel-Zentren in der Ebene des Phenylringes.

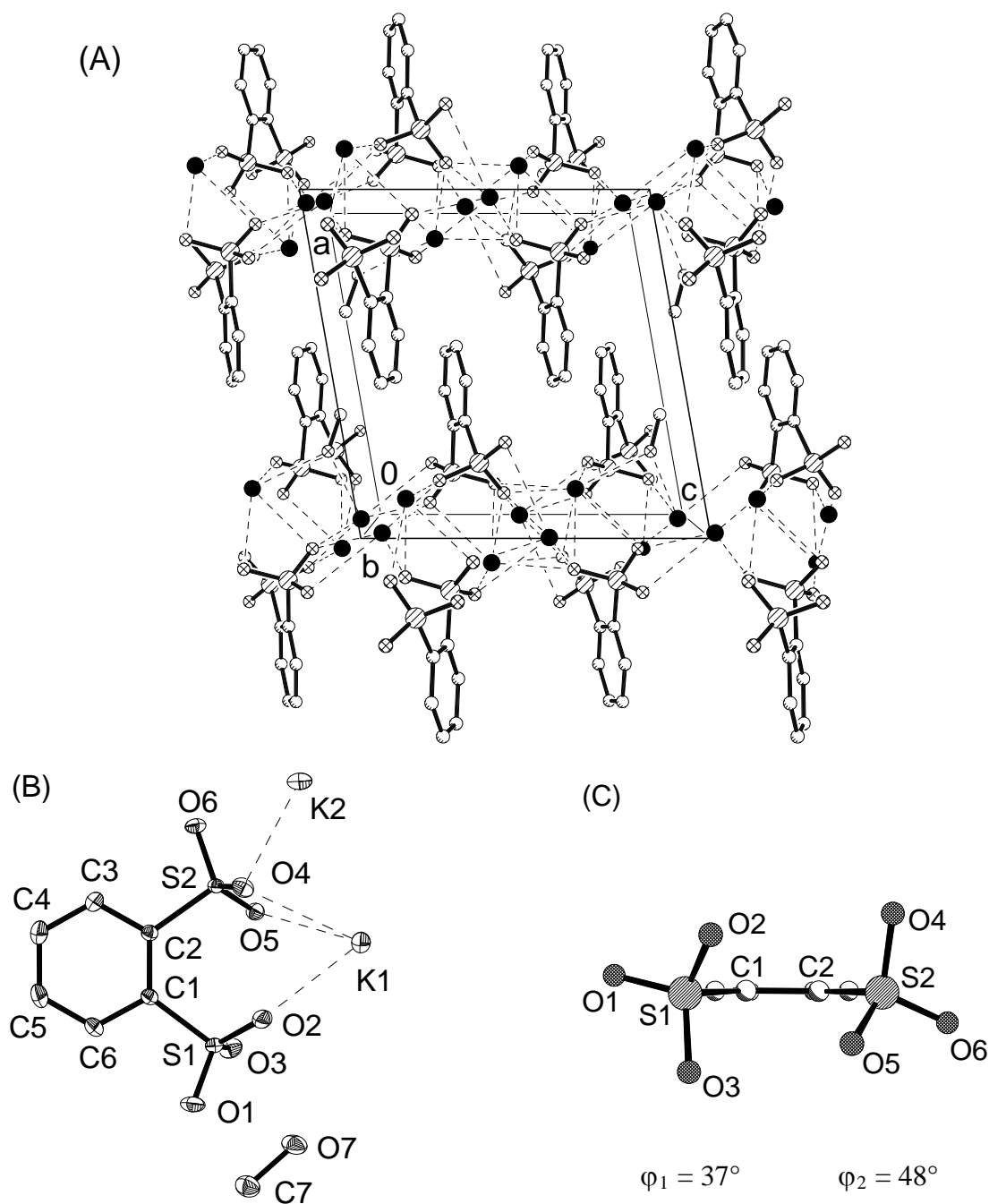


Abb. 2.4. Kristallstruktur des Dikalium-Salzes der Benzol-1,2-disulfonsäure bei 200 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$) entlang der b -Achse, (B) asymmetrische Einheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung der Zentren sowie (C) Ansicht des Dianions entlang der Phenylebene mit konformationeller Anordnung der Substituenten (\ominus : S, \otimes : O, \circ : C, \bullet : K).

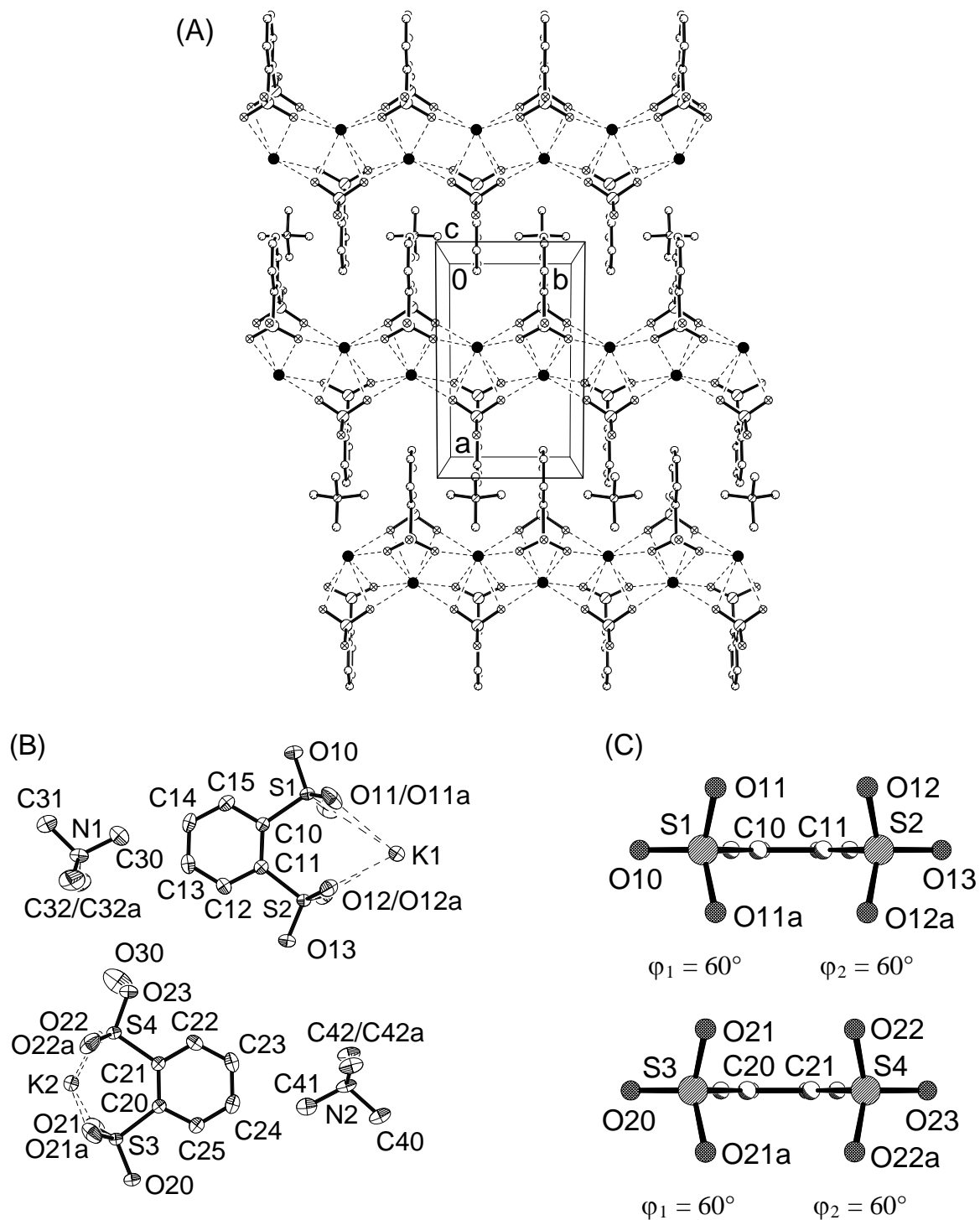


Abb. 2.5. Kristallstruktur des Kalium-Tetramethylammonium-Salzes der Benzol-1,2-disulfonsäure bei 200 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/m$, $Z = 4$) entlang der c -Achse, (B) Numerierung der Zentren (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Ansicht der Dianionen entlang der Phenylebene mit konformationeller Anordnung der SO_3^- -Substituenten (\odot : S, \otimes : O, \ominus : C, \bullet : K).

Tab. 2.5. Ausgewählte Bindungslängen oder Kontaktabstände [pm], Winkel und Torsionswinkel [°] des Benzol-1,2-disulfonat-Dianions in seinen Dikalium- und Kalium Tetramethylammonium-Salzen.

Dikalium-Salz		Kalium-Tetramethylammonium-Salz	
C1 - C2	140.8 (2)	C10 - C11	141.7 (3)
S1 - C1	179.4 (2)	C20 - C21	141.4 (3)
S2 - C2	179.4 (2)	S1 - C10	179.7 (2)
S1 - O1	145.9 (1)	S2 - C11	179.4 (2)
S1 - O2	145.4 (1)	S3 - C20	180.0 (2)
S1 - O3	145.1 (1)	S4 - C21	179.4 (2)
O1 - K2#1	325.7 (2)	O11 - K1	302.0 (2)
O2 - K1	272.3 (1)	O11 - K1#1	270.6 (2)
O2 - K1#1	286.7 (2)	O12 - K1	291.5 (2)
O2 - K2#1	283.5 (1)	O12 - K1#1	269.1 (1)
O3 - K1#2	296.0 (1)		
O3 - K2#2	271.2 (2)	O21 - K2	269.1 (1)
O4 - K1	293.3 (1)	O21 - K2#5	298.5 (2)
O4 - K2	266.3 (1)	O22 - K2	276.8 (2)
O4 - K1#1	290.6 (1)	O22 - K2#5	299.6 (2)
O5 - K1	282.6 (1)		
O5 - K2#2	266.9 (1)		
O5 - K2#3	286.0 (1)		
O6 - K1#4	298.2 (1)		
O6 - K2#3	300.5 (2)		
C2 - C1 - S1	126.8 (1)	C11 - C10 - S1	126.4 (2)
C1 - C2 - S2	125.3 (1)	C10 - C11 - S2	125.9 (2)
S1 - C1 - C2 - S2	-1.8 (2)	S1 - C10 - C11 - S2	0.0
O1 - S1 - C1 - C2	156.8 (2)	O10 - S1 - C10 - C11	180.0
O2 - S1 - C1 - C2	38.4 (2)	O11 - S1 - C10 - C11	60.0 (1)
O3 - S1 - C1 - C2	-83.9 (2)	O11#6-S1 - C10 - C11	-60.0 (1)
O4 - S2 - C2 - C1	-72.2 (2)	O12 - S2 - C11 - C10	60.5 (1)
O5 - S2 - C2 - C1	47.9 (2)	O12#6-S2 - C11 - C10	-60.5 (1)
O6 - S2 - C2 - C1	167.5 (1)	O13 - S2 - C11 - C10	180.0

Symmetrietransformationen: #1 : $-x+2, -y+2, -z$ #2 : $-x, y+1/2, -z+1/2$
 #3 : $-x+1, -y+1, -z+1$ #4 : $-x+2, y-1/2, -z+1/2$
 #5 : $-x, -y+1, -z+2$ #6 : $x, -y+3/2, z$

Die kürzesten intramolekularen Abstände O...O zwischen den Sulfonat-Gruppen von 290 pm unterschreiten trotz der negativen Ladungen den zweifachen van der Waals-Radius neutraler Sauerstoffzentren, $2 \times r_0^{\text{vdW}} = 2 \times 152 = 304$ pm [123]. Im Dikalium-Salz (Abb. 2.4: C) weist das Dianion eine C_2 -symmetrische Konformation (Tab. 2.2: IV) auf, im Kalium-Tetramethylammonium-Salz (Abb. 2.5: C) eine mit C_{2v} -Symmetrie (Tab. 2.2: II).

Die Optimierung der Kristallstruktur-Geometrie des Molekül-Dianions nach der PM3-Methode ergibt geringere Abweichungen als AM1- oder MNDO-Optimierungen und wird daher zur Enthalpie-Hyperflächen-Berechnung für die Substituenten-Rotation der SO_3^- -Gruppen ausgewählt (Abb. 2.6).

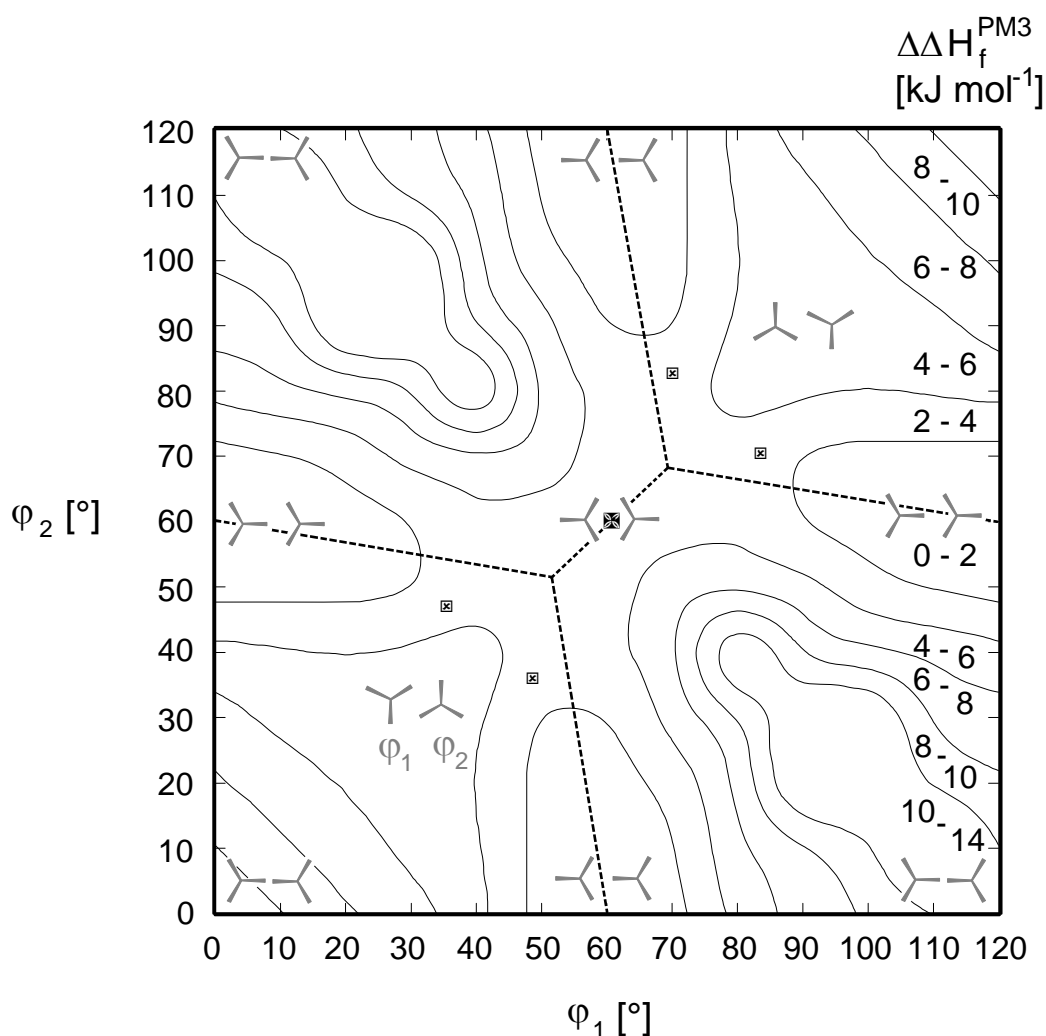


Abb. 2.6. PM3-Enthalpie-Hyperfläche für die Substituentenrotation im Benzol-1,2-disulfonat Dianion (☐: Die vier äquivalenten Positionen, welche die Konformation im Dikalium-Salz repräsentieren, ⊠: Konformation im Kalium-Tetramethylammonium Salz und ---: Vorzugswege konformationeller Isomerisierung).

Das Benzol-1,2-disulfonat Dianion *entspricht stereochemisch* (vgl. *stereochemically correspondent* [124,125]) dem 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und folglich besitzen beide Hyperflächen die gleiche Symmetrie, unterscheiden sich jedoch in den Lagen der energetischen Minima und Sattelpunkte. Für das Dianion sagen PM3-Berechnungen (Abb. 2.6) eine energetisch günstigste Konformation mit Symmetriekoordinaten $\varphi_1, \varphi_2 = (0, 60^\circ)$ und den symmetrieäquivalenten Positionen $(60, 0^\circ)$, $(60, 120^\circ)$ und $(120, 60^\circ)$ voraus. Diese verzahnte Anordnung mit C_S -Symmetrie (Tab. 2.2: III) unterscheidet sich von den Kristallstruktur-Konformationen (Abb. 2.6: \boxtimes und \boxtimes), für welche eine PM3-Enthalpie etwa 4 kJ mol^{-1} oberhalb des Hyperflächen-Minimums berechnet wird: Möglicherweise erzwingen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen energetisch ungünstigere Substituenten-Anordnungen. Das Enthalpie-Maximum der Hyperfläche liegt 14 kJ mol^{-1} oberhalb ihres Minimums bei $\varphi_1, \varphi_2 = (0, 0^\circ)$ und den symmetrieäquivalenten Positionen $(0, 120^\circ)$, $(120, 0^\circ)$ sowie $(120, 120^\circ)$ und repräsentiert eine Konformation mit C_{2v} -Symmetrie, in welcher sich zwei Sauerstoffe benachbarter Sulfonat-Gruppen beträchtlich nähern (Tab. 2.2:I).

Insgesamt ist die PM3-Enthalpie-Hyperfläche für das Benzol-1,2-disulfonat Dianion (Abb. 2.6) sehr flach und die Wege für Konformationsänderungen dementsprechend weniger tief ausgeprägt. Drei mögliche, nichtäquivalente Isomerisierungswege mit vergleichbaren Rotationsbarrieren unter 4 kJ mol^{-1} lassen sich auf der Hyperfläche erkennen (Abb. 2.6: ---; Abb. 2.7):

Vom Grundzustand III kann über den Übergangszustand IV oder IV* durch eine zahnradartige, angenähert korreliert-disrotatorische Substituenten-Bewegung ein benachbarter Grundzustand III erreicht werden (Abb. 2.6: $(0, 60^\circ) \leftrightarrow (60, 0^\circ)$ oder $(60, 120^\circ) \leftrightarrow (120, 60^\circ)$ sowie Abb. 2.7). Die beiden anderen Wege verlaufen über den Übergangszustand II mit C_{2v} -symmetrischer Substituentenanordnung (Abb. 2.6: $(60, 60^\circ)$). Einer von ihnen beginnt mit der Rotation einer Sulfonat-Gruppe um 60° bis zu Übergangszustand II und verläuft unter Rotation des zweiten SO_3^- -Substituenten um 60° zurück zum Grundzustand III (Abb. 2.6: $(0, 60^\circ) \leftrightarrow (60, 120^\circ)$ oder $(60, 0^\circ) \leftrightarrow (120, 60^\circ)$ sowie Abb. 2.7). Eine dritte Möglichkeit besteht in der Rotation eines Substituenten bei weitgehendem Stillstand der zweiten Rotorgruppe in der Orientierung $\varphi \approx 60^\circ$ (Abb. 2.6: $(0, 60^\circ) \leftrightarrow (120, 60^\circ)$ oder $(60, 0^\circ) \leftrightarrow (60, 120^\circ)$ sowie Abb. 2.7: III \rightarrow IV \rightarrow II \rightarrow IV* \rightarrow III). Die beiden letzteren Wege können als ein Aneinander-vorbeigleiten nur schwach ineinander verzahnter Zahnräder bezeichnet werden (vgl. *gear slippage* [51]) und zeigen die nur geringe Verzahnung der Sulfonat-Gruppen.

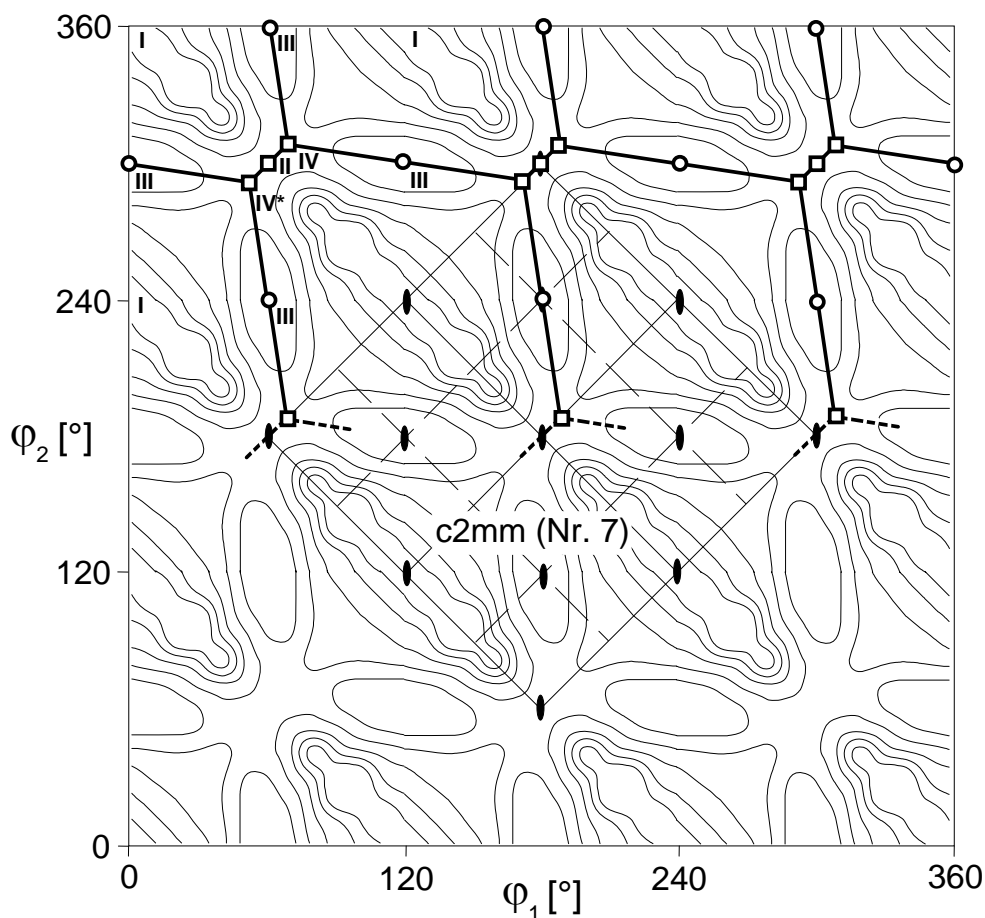


Abb. 2.7. Drei Perioden der Hyperfläche entlang φ_1 und φ_2 , sowie dünn eingezeichneter Elementarzelle der Ebenengruppe $c2mm$ mit Symmetrieelementen. Die energetisch günstigsten Wege konformationeller Isomerisierung sind dick hervorgehoben (○: energetische Grundzustände, □: Übergangszustände).

Insgesamt sind vicinale Sulfonat-Gruppen bezüglich ihrer Verzahnung und korrelierten Rotation zwischen geminalen Methyl-Gruppen [51] und vicinalen Trimethylsilyl-Gruppen (Kap. 2.2) einzuordnen. Die Kristallstrukturen des Benzol-1,2-disulfonat-Dianions lassen zwar abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Sulfonat-Gruppen erkennen, jedoch kann die Substituenten-Rotation nach den PM3-Enthalpie-Berechnungen auch unkorreliert mit nur geringen Aktivierungsbarrieren erfolgen. Beide Ergebnisse führen zur Annahme, daß die gegenseitige Abstoßung der Sulfonat-Gruppen während der Rotation entlang der drei aufgefundenen Hyperflächen-Pfade niedrigster Energie weitgehend konstant bleibt.

2.4. 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) enthält keine Einträge mit 1-Trichlormethyl-2-dichlormethyl-Fragmenten $\text{Cl}_3\text{CC}-\text{CCHCl}_2$. Für die beabsichtigten Hyperflächen-Berechnungen sind daher die Geometrieparameter der Titelverbindung zunächst durch Kristallstruktur-Bestimmung zu ermitteln. Hierzu wird die Verbindung durch radikalische Seitenketten-Chlorierung unter UV-Bestrahlung dargestellt (Exp. Teil). Bei Sublimation kristallisiert sie in der nicht-zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 2.8: B).

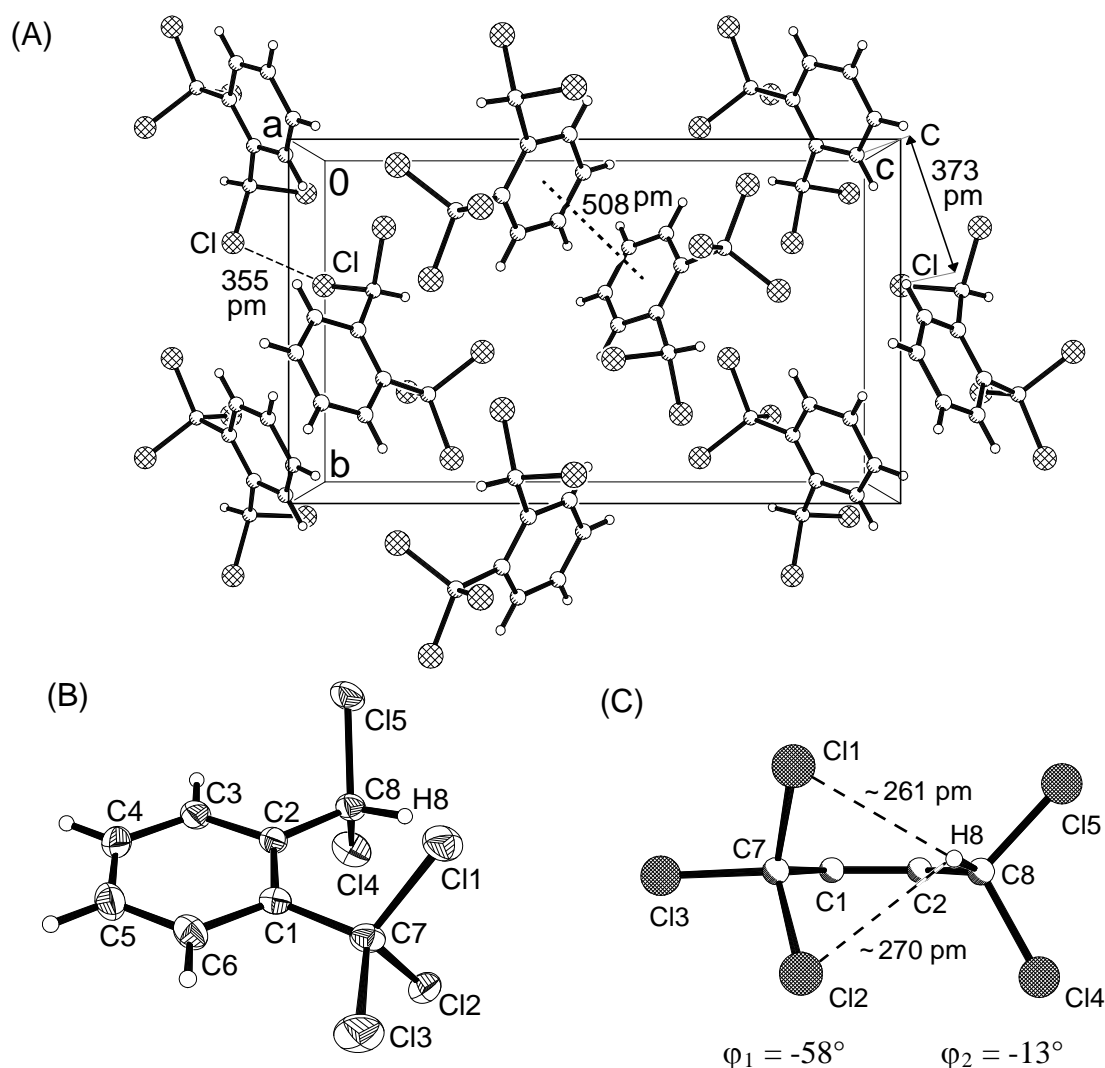


Abb. 2.8. Kristallstruktur von 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol bei 150 K: (A) Elementarzelle (orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $Z = 4$) entlang der a -Achse (\otimes :Cl, \circ :C, \circ :H), (B) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Konformation der ortho-Substituenten in der Phenylring-Ebene ($\varphi_2 = \omega(\text{H8}-\text{C8}-\text{C2}-\text{C1})$).

Tab. 2.6. Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel und Torsionswinkel [°] von 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol bei 150 K.

C1-C2	141.1 (2)	C7-C1-C2-C8	0.3 (3)
C2-C3	139.4 (3)	C11-C7-C1-C2	62.3 (2)
C3-C4	138.5 (3)	C12-C7-C1-C2	-58.2 (2)
C1-C7	152.0 (3)	C13-C7-C1-C2	-177.3 (1)
C2-C8	151.2 (2)	C14-C8-C2-C1	111.4 (2)
C7-C11	178.9 (2)	C15-C8-C2-C1	-128.2 (2)
C7-C12	178.5 (2)	H8-C8-C2-C1	-13.1 (1.6)
C8-C14	178.5 (2)		
C2-C1-C7	121.7 (2)		
C1-C2-C8	124.0 (2)		
C1-C7-C11	106.61 (9)		

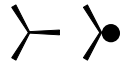
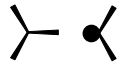
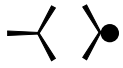
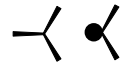
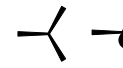
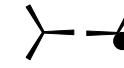
Im Kristall sind die Phenyl-Ebenen benachbarter Moleküle deutlich gegeneinander geneigt und die (Centroid...Centroid)-Abstände der benachbarten Phenylringe ermöglichen Wechselwirkungen C-H... π [116-121]. Der kürzeste Abstand beträgt 508 pm (Abb. 2.8/A: gepunktete Linie) und die Anordnung der Phenylringe ist der Geometrie der T-förmigen Dimeren von Benzol [116] und Toluol [121] vergleichbar. Zusätzlich ist eine schwache Wasserstoff-Brücke C-H...Cl-C zwischen dem Phenyl-Wasserstoff H3 und Cl4 eines Nachbarmoleküls mit Abständen H3...Cl4 sowie C3...Cl4 von 284 sowie 373 pm erkennbar (Abb. 2.8/A: Pfeil). Jedes Molekül bildet acht relativ kurze intermolekulare Abstände Cl...Cl zwischen 355 und 366 pm aus, welche dem zweifachen van der Waals-Radius von Chlor $2 \times r_{\text{Cl}}^{\text{vdW}} = 2 \times 175 = 350$ pm [123] nahekommen. Der kürzeste Abstand C-Cl...Cl-C (Abb. 2.8/A: gestrichelte Linie) zeigt die für diese Art Wechselwirkung erwartete Geometrie, jedoch wird die Stärke solcher Wechselwirkungen und ihr Einfluß auf die Molekülpackung in der Literatur kontrovers diskutiert [126-128]. Die Energiebeträge aus den Wechselwirkungen C-H... π und C-H...Cl-C sind mit 2 bis 8 kJ mol⁻¹ vergleichbar gering [128].

Bindungslängen und -winkel liegen innerhalb von Standardbereichen [122]. Die Substituenten-Kohlenstoffe befinden sich in der Phenylring-Ebene (Tab. 2.6). Die geringfügig aufgeweiteten Bindungswinkel \sphericalangle (C8-C2-C1) von 124° und \sphericalangle (C7-C1-C2) von 122° sowie die auf 141 pm gedehnte Bindung C1-C2 (Tab. 2.6 und Abb. 2.8: B) legen eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Substituentengruppen nahe. Bei der im Kristall ermittelten Konformation (Abb. 2.8: C) fällt insbesondere die Anordnung des frei verfeinerten

Wasserstoffes der Dichlormethyl-Gruppe zwischen zwei Chlor-Zentren der Trichlormethyl-Gruppe ins Auge, deren kurze Kontaktabstände $H\cdots Cl$ von 261 und 270 pm sogar bei unkorrigierter Bindungslänge C-H die van der Waals-Radiensumme $r_{Cl}^{vdW} + r_H^{vdW} = 175 + 120 = 285$ pm [123] unterschreiten und daher als intramolekulare Wasserstoff-Brücken $C-H\cdots Cl-C$ die Konformation stabilisieren sollten (Abb. 2.8: C).

Die PM3-geometrieoptimierte Molekülstruktur weicht nur geringfügig von der im Kristall ab. Die C_S -Symmetrie der Dichlormethyl-Gruppe führt zu einer niedrigeren Symmetrie der verschiedenartigen Molekül-Konformationen und der Hyperfläche, welche nun die Symmetrie der Ebenengruppe $p2$ (Nr. 2) [108] besitzt (Tab. 2.7 und Abb. 2.9). Die Periode der Enthalpie-Hyperfläche entlang der φ_2 -Achse, welche die Konformation der Dichlormethyl-Gruppe beschreibt, beträgt 360° und ein Hyperflächen-Ausschnitt von $0 \leq \varphi_1 \leq 120^\circ$, $-180 \leq \varphi_2 \leq 180^\circ$ (Abb. 2.9: A) entspricht einer Elementarzelle der Ebenengruppe $p2$ (Nr. 2) (Abb. 2.9: B). Die energetisch günstigste Substituenten-Anordnung bei $\varphi_1, \varphi_2 \approx (60, 0^\circ)$ (Abb. 2.9: A), besitzt C_2 -Symmetrie (Tab. 2.7: IV) und entspricht in etwa der Molekülstruktur im Kristall (Fig. 2.8: C). Die C_S -symmetrische Anordnung mit einem Kontakt $Cl_2CH\cdots ClCCl_2$ in der Phenylring-Ebene (Abb.2.9.A: $(0, 0^\circ)$ oder $(0, 120^\circ)$, vgl. Tab. 2.7: II) wird nahezu 20 kJ mol^{-1} über dem Grundzustand berechnet (Sattelpunkt der Hyperfläche), desgleichen die zweite C_S -symmetrische Anordnung $HCCl_2\cdots ClCCl_2$ (Abb. 2.9: $(0, 180^\circ)$ und die symmetrie-äquivalenten Positionen $(0, -180^\circ)$, $(120, -180^\circ)$ sowie $(120, 180^\circ)$, vgl. Tab. 2.7: I), welche ein lokales Minimum repräsentiert.

Tab. 2.7. Vergleich der Symmetrie ausgewählter Substituenten-Anordnungen mit ihrer Lagesymmetrie auf der Hyperfläche (Molekülsymmetrie in Schoenflies- und Lagesymmetrie in Hermann-Mauguin-Schreibweise mit Wyckoff-Positionen).

Konformation						
	I	II	III	IV	V	VI
$\varphi_1, \varphi_2 [^\circ]$	0, 180	0, 0	60, 180	60, 0	60, 120	0, 120
Molekülsymmetrie	C_S	C_S	C_S	C_S	C_1	C_1
Lagesymmetrie der Hyperfläche	2 (a)	2 (b)	2 (c)	2 (d)	1 (e)	1 (e)

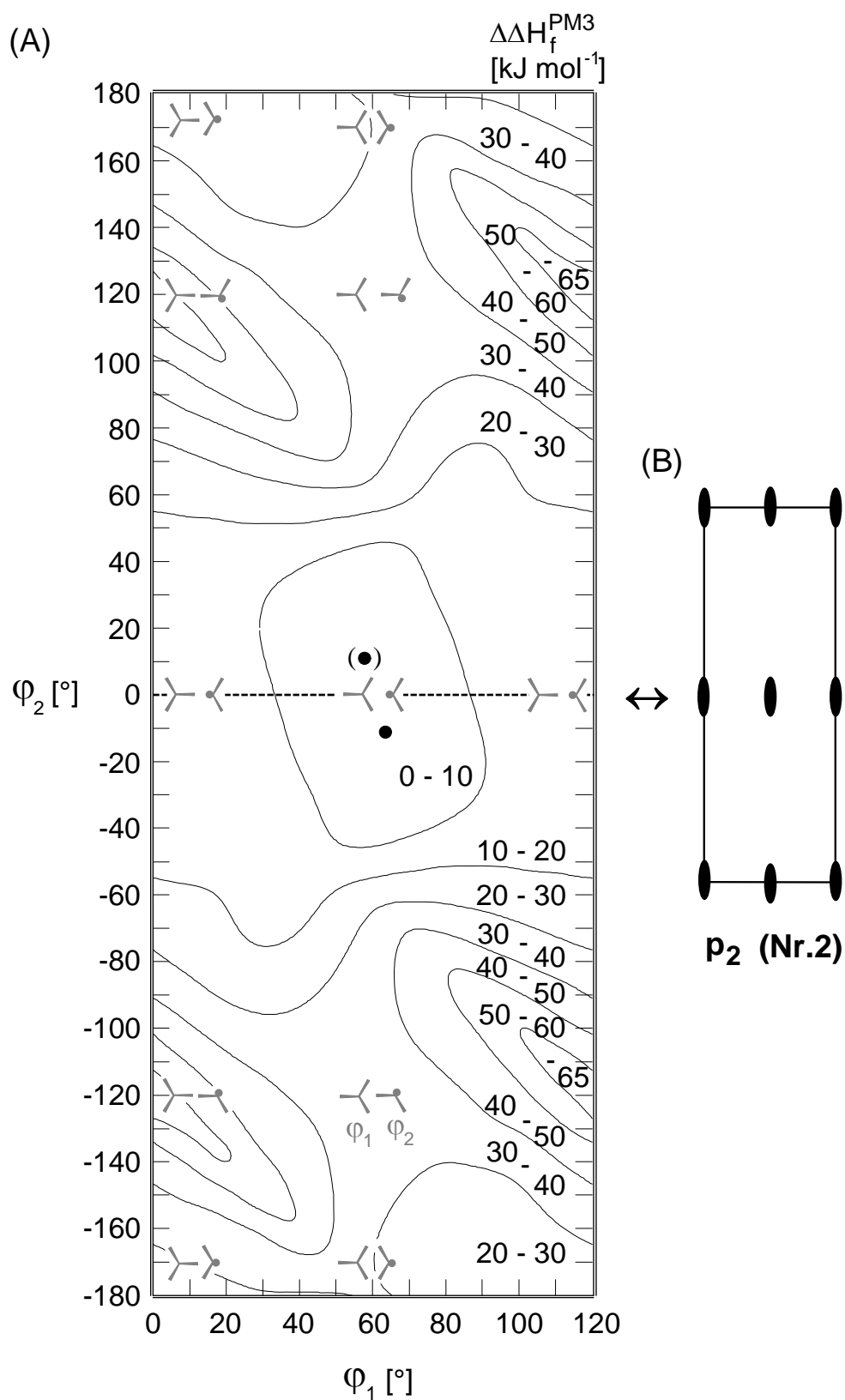


Abb. 2.9. PM3-Enthalpie-Hyperfläche (A) mit Höhenlinien für die Substituenten-Rotation in 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol (--- : Vorzugsweg für Konformationsänderungen; • : Konformation im Kristall) und (B) dem Hyperflächen-Ausschnitt in (A) entsprechende Elementarzelle der Ebenengruppe p_2 (Nr. 2) mit Symmetrieelementen.

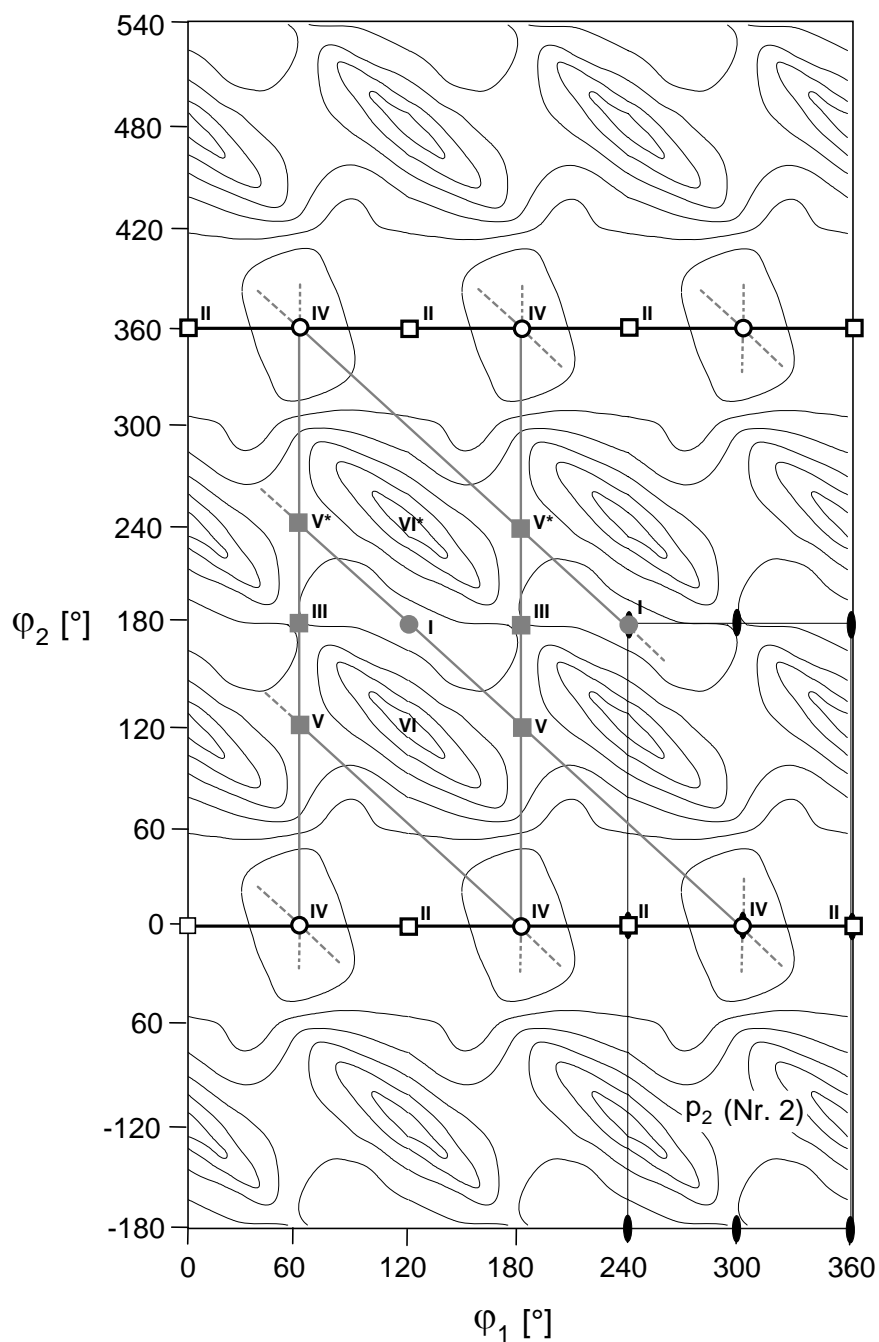







Abb. 2.10. PM3-Enthalpie-Hyperfläche für die Substituenten-Rotation in 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol mit drei Perioden entlang φ_1 und zwei entlang φ_2 sowie dünn eingezeichnete Elementarzelle der Ebenengruppe p_2 einschließlich ihrer Symmetrieelemente (— : Energetisch bevorzugter Pfad für Konformationsänderungen, — : Isomerisierungsmöglichkeiten mit höheren Barrieren, ○, ● : energetische Minima sowie □, ■ : Übergangszustände).

Die Konformation mit zwei in der Phenylring-Ebene aufeinanderzeigenden Chlor-Zentren entspricht erwartungsgemäß dem Enthalpie-Maximum der Hyperfläche (Abb. 2.9/A: $(0, 120^\circ), (120, 120^\circ)$), sowie die zu VI enantiomere Anordnung VI* $(0, -120^\circ), (120, -120^\circ)$, vgl. Tab. 2.7: VI).

Konformationsänderungen sollten bevorzugt durch Rotation der Trichlormethyl-Gruppe bei unbewegtem Dichlormethyl-Substituenten mit dem Wasserstoff in der Phenylring-Ebene erfolgen (Abb. 2.9: ---, Abb. 2.10: ) und die Aktivierungsenthalpie vom Grundzustand IV (Abb. 2.10: ) über den Übergangszustand II (Abb. 2.10: ) weniger als 20 kJ mol^{-1} betragen.

Weitere Möglichkeiten der konformationellen Isomerisierung bestehen in der ausschließlichen Rotation der Dichlormethyl-Gruppe oder einer korreliert-disrotatorischen Substituenten-Bewegung (Abb. 2.10: ), welche jedoch höhere Aktivierungsbarrieren erfordern. Beide Prozesse würden vom Grundzustand IV über den Übergangszustand V zu dem lokalen Minimum I oder III und von dort über den zu V enantiomeren Übergangszustand V* zurück zu einem Grundzustand IV verlaufen (Abb. 2.10: ). An den Übergangszuständen V und V* könnten sich Abschnitte korreliert-disrotatorischer Substituenten-Bewegung mit Abschnitten ausschließlicher Rotation der Dichlormethyl-Gruppe abwechseln (Abb. 2.10: V→I oder V→III). Zusätzlich ist vorstellbar, daß nach Erreichen von Konformation I unter Stillstand oder leichter Oszillation der Dichlormethyl-Gruppe eine Rotation der Trichlormethyl-Gruppe einsetzt (Abb. 2.10: I→III→I→III). Diese Dynamik würde über Konformation III mit einer Barriere von nur etwa 20 kJ mol^{-1} zurück zu Konformation I führen, jedoch läge die Energie des Moleküls ständig 20 bis 40 kJ mol^{-1} oberhalb des energetischen Grundzustandes IV.

Zusammenfassend weist auch 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol als Vorzugskonformation eine verzahnte Anordnung der Substituenten auf, jedoch erzwingt diese nicht eine korreliert-disrotatorische Bewegung. Eine gleichzeitige konrotatorische Bewegung beider Substituenten verhindert der Raumbedarf der Dichlormethyl-Gruppe.

Aus temperaturabhängigen ^{35}Cl -NMR-Messungen ist eine hohe Rotationsbarriere der Trichlormethyl-Gruppe im Kristall von etwa 50 bis 70 kJ mol^{-1} abgeschätzt und auf die intramolekulare Überlappung der beiden ortho-Substituenten zurückgeführt worden [129,130]. Der Widerspruch zur berechneten PM3-Enthalpie-Hyperfläche (Abb. 2.9 sowie Abb. 2.10), welche für die Rotation des Trichlormethyl-Substituenten bei Stillstand der Dichlormethyl-Gruppe in der Orientierung $\varphi_1 \approx \pm 10^\circ$ eine Barriere von nur 20 kJ mol^{-1} vorhersagt, kann ausgehend von der Kristallstruktur durch zusätzliche Berechnungen erläutert werden (Abb. 2.11).

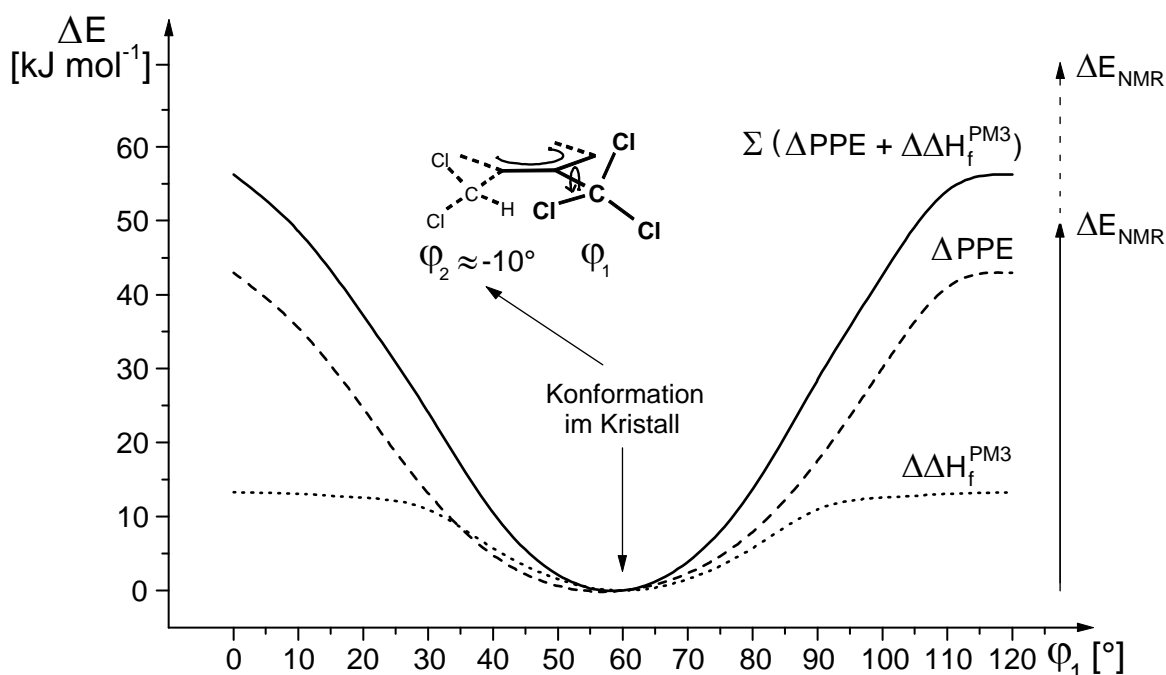


Abb. 2.11. Berechnete Energieprofile für eine Rotation der Trichlormethyl-Gruppe im Kristall bei unbewegter Dichlormethyl-Gruppe ($\varphi_2 \approx -10^\circ$): Intramolekulare Rotationsbarriere nach PM3-Enthalpie-Differenzen $\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$: (.), intermolekulare Rotationsbarriere, abgeschätzt nach der Atom/Atom-Potential-Methode ΔPPE : (---) sowie resultierende Gesamt-Barriere für die Rotation der Trichlormethyl-Gruppe $\Sigma(\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}} + \Delta\text{PPE})$: (—) im Vergleich zur Barriere (\uparrow) nach ^{35}Cl -Festkörper-NMR-Messungen.

Die inter- und intramolekularen Komponenten der Gesamt-Rotationsbarriere (Abb. 2.11: $\Sigma(\Delta\text{PPE} + \Delta\Delta H_f^{\text{PM3}})$) sind aus der PM3-Enthalpie-Hyperfläche oder aus Berechnungen der *Packing Potential Energy* [131] nach der Atom/Atom-Potential-Methode [43] mit dem Programm OPEC [132] abgeschätzt worden. Es resultiert eine Gesamt-Rotationsbarriere von $\sim 56 \text{ kJ mol}^{-1}$, welche zwischen den beiden experimentellen Grenzwerten ΔE_{NMR} [129,130] liegt. Sie ist nur teilweise durch intramolekulare sterische Überfüllung bedingt und wird überwiegend durch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall verursacht.

2.5. 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) enthält insgesamt neun Kristallstrukturen von Molekül-Salzen mit der Untereinheit $\{(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC-CN}(\text{CH}_3)_3^+\}$ [133]. In sieben hiervon steht der Dimethylamino-Substituent in 2-Position zur Trimethylammonium-Gruppe antiperiplanar und in den beiden restlichen synklinall. Die für die Hyperflächen-Berechnungen günstige Startgeometrie mit vicinalen Phenyl-Substituenten $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ und $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ in synperiplanarer Orientierung und einem Torsionswinkel von $\omega(\text{N-C-C-N}) \approx 0^\circ$ konnte durch Kristallstruktur-Analysen der Iodid- und Tetraphenylborat-Salze des 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kations ermittelt werden, welche durch stufenweise Methylierung und Anionenaustausch darstellbar sind (Exp. Teil).

Das 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Iodid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit $Z=4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2.12); das Tetraphenylborat-Salz in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit ebenfalls $Z=4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2.13). Die Kristallpackungen unterscheiden sich infolge ihrer verschiedenartigen Gegenanionen beträchtlich. Die Iodid-Anionen bilden zahlreiche Kontakte $\text{C-H}\cdots\text{I}^-$ zu den Wasserstoffen der vier nächstbenachbarten Molekül-Kationen aus, von denen die drei kürzesten die van der Waals-Radiensumme $r_{\text{H}}^{\text{vdW}} + r_{\text{I}}^{\text{vdW}} = 120 + 198 = 318 \text{ pm}$ [123] geringfügig unterschreiten (Abb. 2.12/A: gestrichelte Linien). Im Iodid-Salz sind die Phenylringe benachbarter Kationen, welche ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position c) ineinander überführt, parallel sowie gegeneinander versetzt angeordnet. Diese Anordnung entspricht der in energetisch günstigen Dimeren von Benzol [116] oder Toluol [121] und der (Centroid \cdots Centroid)-Abstand zwischen den Phenylringen beträgt nur 374 pm (Abb. 2.12/A: gepunktete Linie). Benachbarte Molekül-Kationen, welche eine 2_1 -Schraubenachse ineinander überführt, sind deutlich weiter voneinander entfernt und bilden keine Kontakte $\text{C-H}\cdots\pi$ aus. Des Weiteren finden sich in dieser Kristallstruktur keine intermolekularen Kontakte $\text{C-H}\cdots\text{N}$, welche die Konformation der Dimethylamino-Gruppe beeinflussen könnten.

Im Tetraphenylborat-Salz (Abb. 2.13) bestimmen außer den dominierenden Coulomb-Effekten auch schwache Wechselwirkungen $\text{C-H}\cdots\pi$ zwischen den Phenylringen die Kristallstruktur. Die Molekül-Kationen sind mit ihren Phenylringen angenähert parallel zur b-c Ebene angeordnet und von einer verzerrt-oktaedrischen Schale aus sechs Tetraphenyl-

borat-Anionen umgeben (Abb. 2.13: A). Der Phenylring des Kations zeigt Kontakte zu vier Tetraphenylborat-Sechsringen mit (Centroid...Centroid)-Abständen zwischen 450 und 478 pm (Abb. 2.13/A: gestrichelte Linien). Diese Wechselwirkungen C-H... π sollten durch die entgegengesetzten Ladungen verstärkt sein, jedoch finden sich auch zahlreiche Kontakte C-H... π mit vergleichbar kurzen (Centroid...Centroid)-Abständen zwischen benachbarten Tetraphenylborat-Anionen.

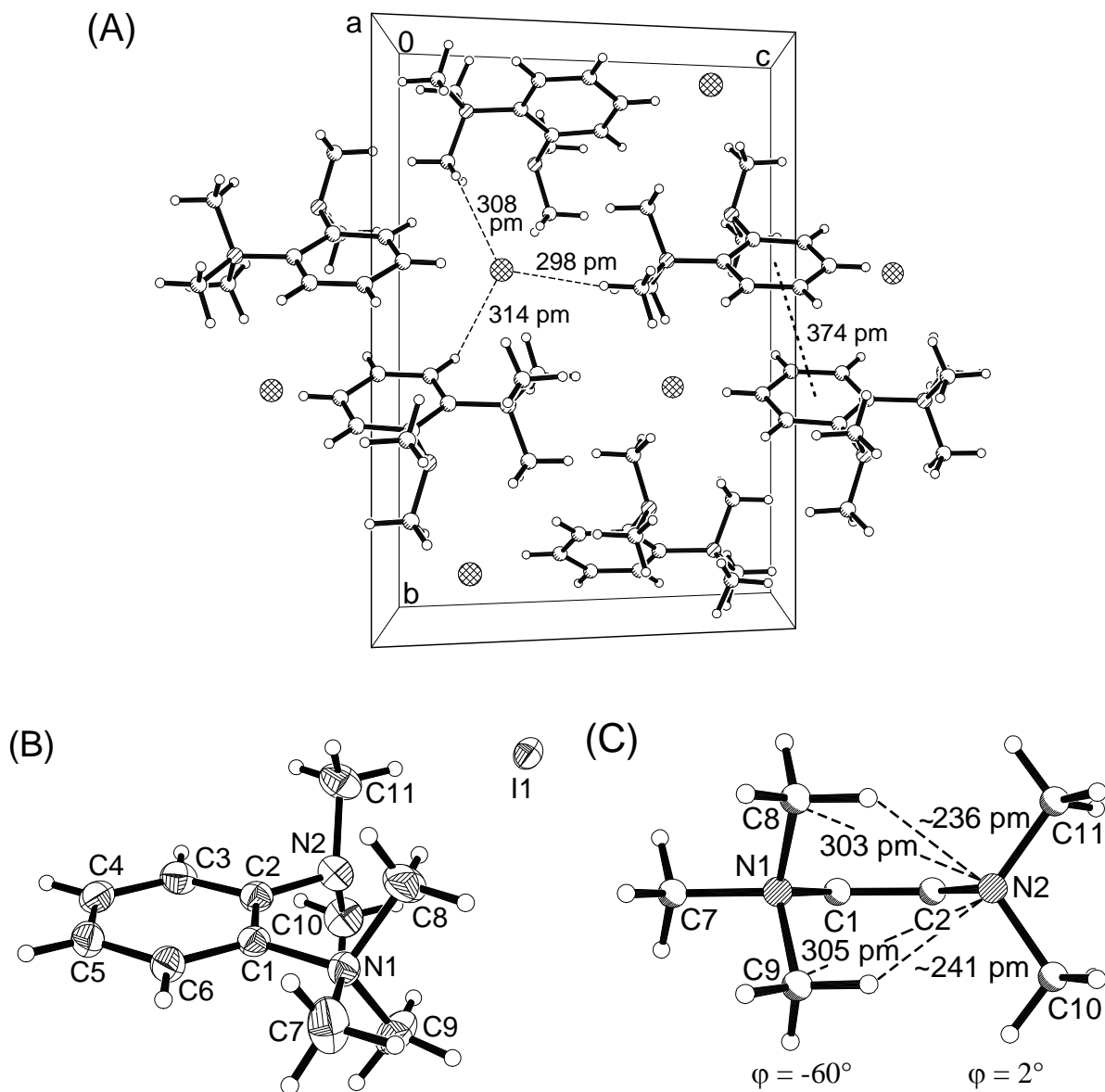


Abb. 2.12. Kristallstruktur von 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Iodid bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$) entlang der a -Achse (\odot : I, \ominus : N, \circ : C, \circ : H), (B) Formeleinheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Konformation der beiden Rotorgruppen senkrecht zur Phenylring-Ebene ($\varphi_2 = \omega(n_N-N2-C2-C1)$).

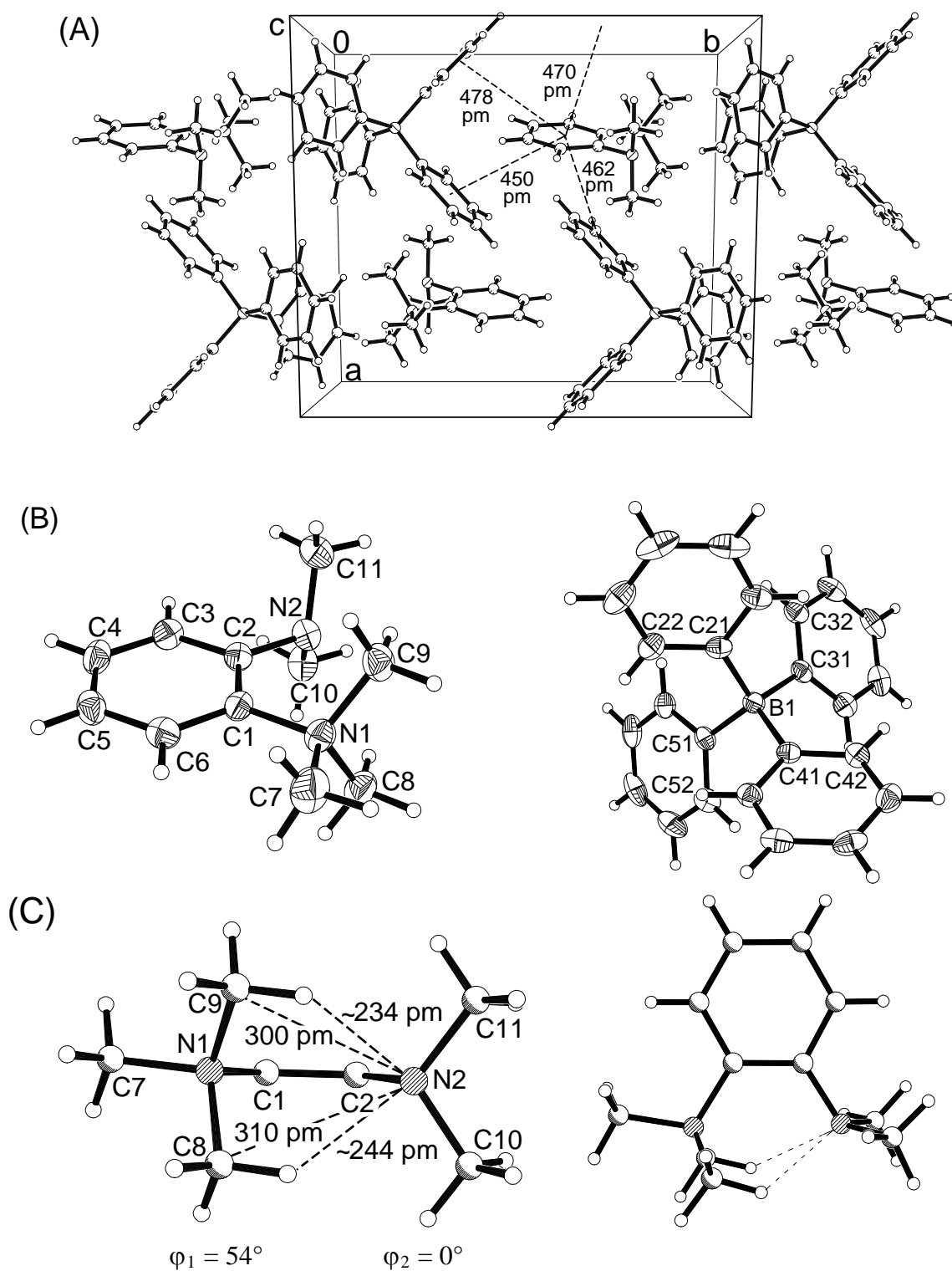


Abb. 2.13. Kristallstruktur von 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Tetraphenylborat bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$) entlang der c -Achse (\circ : B, \ominus : N, \odot : C, \circ : H), (B) Formeleinheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Konformation der beiden Rotorgruppen senkrecht zur Phenylring-Ebene ($\varphi_2 = \omega_{(N-N2-C2-C1)}$).

Tab. 2.8. Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel und Torsionswinkel [°] des 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kations in seinen Iodid- und Tetraphenylborat-Salzen bei 150 K.

Iodid		Tetraphenylborat	
C1-C2	139.7 (3)	C1-C2	139.9 (2)
C2-C3	138.7 (3)	C2-C3	138.9 (2)
C3-C4	138.3 (4)	C3-C4	137.6 (2)
C1-N1	150.5 (3)	C1-N1	150.5 (2)
C2-N2	143.9 (3)	C2-N2	144.3 (2)
N1-C7	149.7 (4)	N1-C7	150.3 (2)
N1-C8	149.1 (3)	N1-C8	150.3 (2)
N2-C10	146.0 (4)	N2-C10	147.0 (2)
C2-C1-N1	121.01 (22)	C2-C1-N1	121.29 (11)
C1-C2-N2	122.43 (21)	C1-C2-N2	122.72 (12)
C1-N1-C7	112.03 (20)	C1-N1-C7	111.97 (11)
N1-C1-C2-N2	-1.53 (36)	N1-C1-C2-N2	3.38 (19)
C7-N1-C1-C2	-179.43 (25)	C7-N1-C1-C2	174.34 (13)
C8-N1-C1-C2	60.67 (31)	C8-N1-C1-C2	-66.17 (15)
C9-N1-C1-C2	-61.11 (30)	C9-N1-C1-C2	55.24 (15)
C10-N2-C2-C1	116.17 (27)	C10-N2-C2-C1	118.74 (14)
C11-N2-C2-C1	-119.40 (26)	C11-N2-C2-C1	-118.61 (14)

Die Diederwinkel der (Phenyl...Phenyl)-Kontakte liegen zwischen 40 und 50° und entsprechen daher eher dem *Herringbone*-Packungsmotiv [134-136] als den vorteilhaften Anordnungen der Gasphasen-Dimeren von Benzol [116] oder Toloul [121]. Erwähnt sei, daß intermolekulare Abstände C-H...N zwischen dem Stickstoff der Dimethylamino-Gruppe und Phenylwasserstoffen der Tetraphenylborate länger sind als 320 pm und daher die Konformation der Rotorgruppen kaum beeinflussen.

Die Molekül-Kationen beider Salze (Abb. 2.12: B und 2.13: B) weisen erwartungsgemäß nahezu identische Bindungslängen und -winkel auf (Tab. 2.8), welche in Standardbereichen liegen [122]. Die gegenseitige Abstoßung der Substituenten deutet sich in geringfügig aufgeweiteten Bindungswinkeln \sphericalangle (C2-C1-N1) und \sphericalangle (C1-C2-N1) an, jedoch befinden sich die Achsen der Rotorgruppen noch in der Phenylring-Ebene. Ihre Konformationen sind in beiden Kristallstrukturen ähnlich (Abb. 2.12: C sowie 2.13: C) und der des 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzols (Abb. 2.8: C) vergleichbar. Eine Methylgruppe des $(\text{H}_3\text{C})_3^+\text{N}$ -Substituenten liegt etwa in der Phenylring-Ebene und ist der Dimethylamino-Gruppe abgewandt, deren

Stickstoff-Elektronenpaar n_N auf den $N(1)^+$ -Stickstoff des Trimethylammonium-Substituenten ausgerichtet ist. Es sind zwei schwache Wasserstoffbrücken $N(2)\cdots H-C$ zu Methyl-Wasserstoffen der benachbarten Rotorgruppe mit unkorrigierten Abständen $H\cdots N(2)$ zwischen 234 und 244 pm sowie $C(H)\cdots N(2)$ zwischen 300 und 305 pm zu erkennen (Abb. 2.12: C und 2.13: C). Die PM3-Geometrieoptimierung des Molekül-Kations liefert Bindungslängen und -winkel, welche von den experimentell ermittelten Strukturdaten nur geringfügig abweichen und die berechnete Enthalpie-Hyperfläche (Abb. 2.14) zeigt die gleiche Symmetrie wie die von 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol, da beide Moleküle stereochemisch äquivalent sind [124,125]. Die nach PM3-Berechnungen energetisch günstigste Konformation des Kations weicht nur geringfügig von der Vorzugskonformation des neutralen 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzols ab, liegt um $\varphi_1, \varphi_2 = (40, 10^\circ)$ sowie der symmetrieäquivalenten Position $(80, 10^\circ)$ und entspricht keiner symmetrischen Anordnung der Substituenten (Abb. 2.14). Die Konformationen des Kations in seinen Iodid- (Abb. 2.14: ●) und Tetraphenylborat-Salzen (Abb. 2.14: ■) nähern sich einer C_S -symmetrischen Anordnung (Abb. 2.14: $(60, 0^\circ)$ und Tab. 2.7: IV), welche den PM3-Berechnungen zufolge nur etwa 10 kJ mol^{-1} über dem Enthalpieminimum liegt. Die Anordnung $\varphi_1, \varphi_2 = (0, 0^\circ)$ und $(120, 0^\circ)$, in welcher eine H_3C -Gruppe des Trimethylammonium-Substituenten und das Stickstoff-Elektronenpaar des Dimethylamino-Substituenten aufeinander zeigen (Abb. 2.14 oder Tab. 2.7: II) befindet sich etwa 20 kJ mol^{-1} oberhalb des Enthalpieminimums. Weitere C_S -symmetrische Anordnungen der Rotorgruppen (Abb. 2.14: $(0, 180^\circ)$ und $(60, 180^\circ)$ oder Tab. 2.7: I sowie III) sind bereits etwa 60 kJ mol^{-1} ungünstiger. Insgesamt beträgt die Differenz zwischen dem Enthalpieminimum und dem Enthalpiemaximum bei $(0, 120^\circ)$ 120 kJ mol^{-1} und damit nahezu das Doppelte der des Pentachlor-Derivates (Abb. 2.9).

In Analogie zur Chlor-Verbindung (Abb. 2.9) entspricht die bevorzugte Substituenten-Dynamik einer Rotation der Trimethylammonium-Gruppe, welche von einer leichten Pendel-Bewegung der Dimethylamino-Gruppe begleitet wird (Abb. 2.14: --- sowie Abb. 2.15: —) und über den Übergangszustand IV (Abb. 2.15: ○→□ IV, Barriere etwa 10 kJ mol^{-1}) oder den Übergangszustand II (Abb. 2.15: ○→□ II, Barriere etwa 20 kJ mol^{-1}) verläuft. Konformationsänderungen unter Rotation der Dimethylamino-Gruppe über die Übergangszustände V oder V^* würden erheblich größere Aktivierungsenergien erfordern. Analog zur Chlor-Verbindung kann die Rotation der Trimethylammonium-Gruppe prinzipiell auch bei einer Stellung der Dimethylamino-Gruppe von $\varphi_2 \approx \pm 180^\circ$ mit einer Barriere von nur etwa 20 kJ mol^{-1} erfolgen. Hierbei würde sich die Konformation I mit Konformation III abwechseln, und die Energie des Moleküls läge ständig beträchtliche 60 bis 80 kJ mol^{-1} oberhalb des Enthalpieminimums der Hyperfläche.

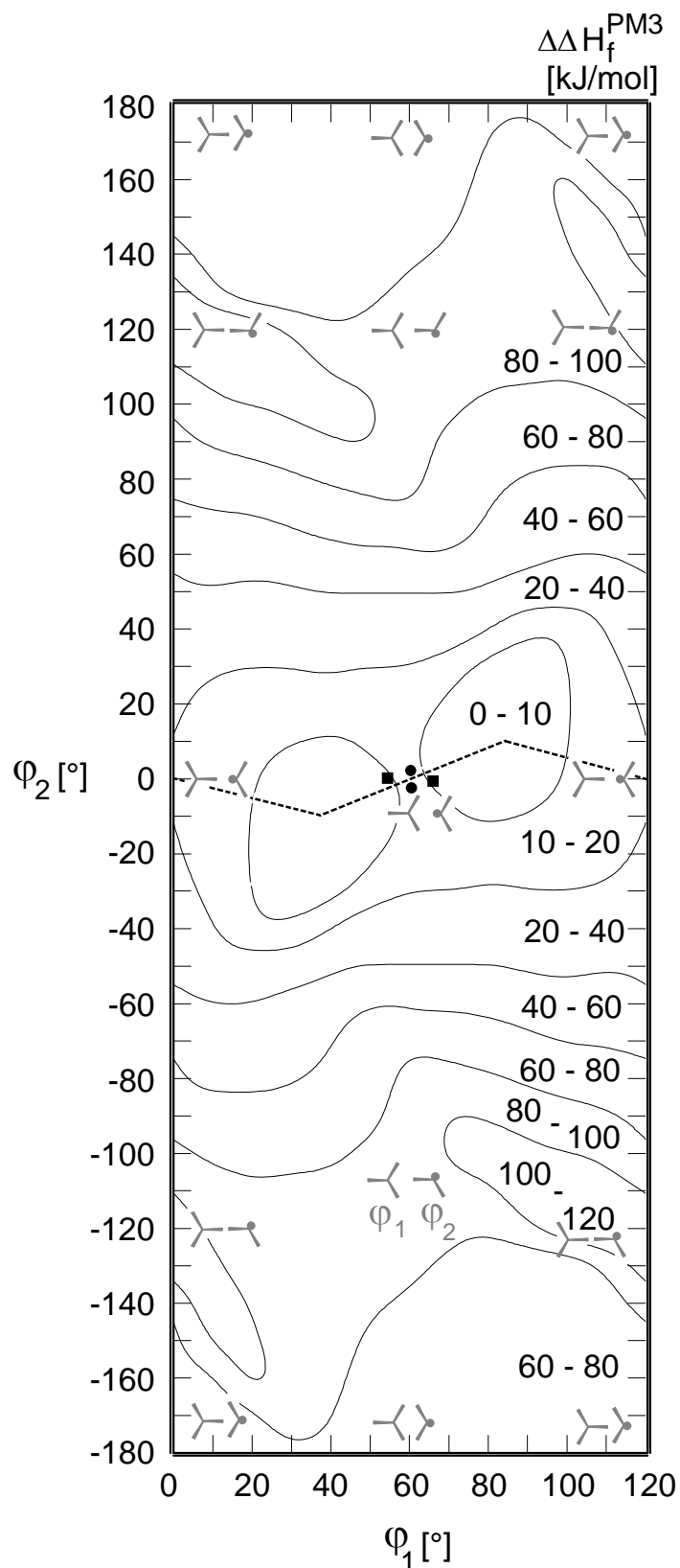


Abb. 2.14. PM3-Enthalpie-Hyperfläche für die Substituenten-Rotation im 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation in Höhenlinien-Darstellung (---: Vorzugsweg konformationeller Isomerisierung; ●: Konformation im Iodid- und ■ : Konformation im Tetraphenylborat-Salz).

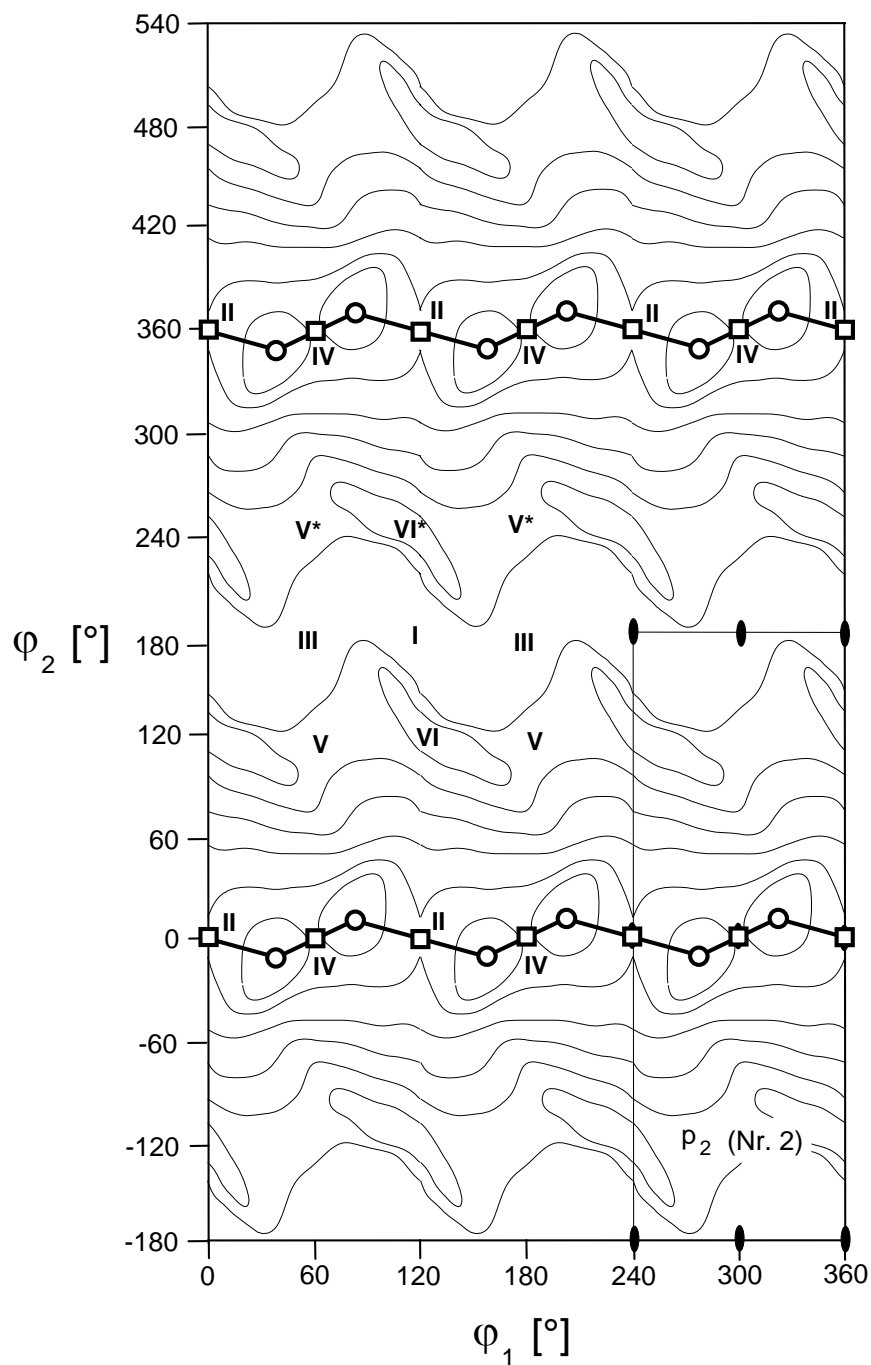


Abb. 2.15. PM3-Enthalpie-Hyperfläche für die Substituenten-Rotation im 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation mit drei Perioden entlang ϕ_1 und zwei entlang ϕ_2 sowie dünn eingezeichnete Elementarzelle der Ebenengruppe p_2 einschließlich ihrer Symmetrieelemente (— : Energetisch bevorzugter Pfad für Konformationsänderungen, ○: energetische Grundzustände und □: Übergangszustände).

Neben der Substituenten-Rotation kann auch eine bei der Hyperflächen-Berechnung unberücksichtigte Inversion am Dimethylamino-Stickstoff auftreten. Inversionsbarrieren vergleichbarer tertiärer Aminogruppen betragen etwa 30 bis 40 kJ mol⁻¹ [84,137,138], jedoch würde die Inversion der Dimethylamino-Gruppe aus einer Vorzugskonformation mit $\varphi_2 = 0^\circ$ (Abb.2.14) zu einer Substituenten-Anordnung mit $\varphi_2 = \pm 180^\circ$ (Abb.2.14) führen und nach PM3-Berechnungen etwa 60 kJ mol⁻¹ erfordern. Das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum des Kations zeigt in Übereinstimmung mit der abgeschätzten Vorzugskonformation und Moleküldynamik nur je ein Signal für die (H₃C)₃N⁺- und (H₃C)₂N-Gruppen (Exp. Teil).

Zusammenfassend weichen in der Vorzugskonformation des Molekül-Kations die Methylgruppen der Substituenten N⁺(CH₃)₃ und N(CH₃)₂ einander aus und das in Richtung des N⁺-Zentrums weisende Dimethylamino-Elektronenpaar bewirkt erwartungsgemäß keine ausreichende Verzahnung für eine korreliert-disrotatorische Substituenten-Drehung. Der bevorzugte Rotationsprozeß entspricht wie im 1-Trichlormethyl-2-Dichlormethylbenzol einer Drehung der dreizähligen, größeren Rotor-Gruppe bei angenähertem Stillstand der kleineren, spiegelsymmetrischen in der Orientierung, welche dem rotierenden Substituenten die größte Bewegungsfreiheit ermöglicht. Die Rotationsbarriere für diese Dynamik beträgt sowohl im Methylamino- als auch im Chlormethyl-Derivat etwa 20 kJ mol⁻¹, obwohl sich die Substituenten in ihrer Raumerfüllung deutlich voneinander unterscheiden: Der Abstand zwischen den Rotor-Gruppen variiert in beiden Molekülen nur wenig (Abb. 2.16: A), jedoch sollte das Stickstoff-Elektronenpaar der Dimethylamino-Gruppe die Rotation der Nachbargruppe weniger behindern, als der Wasserstoff der Dichlormethyl-Gruppe. Bei vergleichbarem Abstand zwischen den Rotor-Gruppen wird erwartet, daß das Stickstoff-Elektronenpaar der Methylamino-Gruppe die Rotation der Nachbargruppe weniger behindern sollte, als der Wasserstoff des Substituenten -CHCl₂. Zur Verdeutlichung des Unterschiedes wurde die Struktur des Chlor-Derivates ohne den Methyl-Wasserstoff verfeinert und die Differenz-Elektronendichte in der Phenylring-Ebene aller drei Kristallstrukturen verglichen (Abb. 2.16: B). Die Differenz-Elektronendichte-Karten (Abb. 2.16: B) lassen an der mutmaßlichen Position des Stickstoff-Elektronenpaares nur eine geringe Elektronendichte von etwa 0.15 e[⊖] erkennen, welche den Rest-Elektronendichten auf den C-C Einfachbindungen zum Phenylring entspricht. Die Elektronendichte des Dichlormethyl-Gruppen-Wasserstoffs, die dem höchsten Peak in der Differenz-Fourier-Synthese entspricht, ist mit etwa 0.7 e[⊖] deutlich höher.

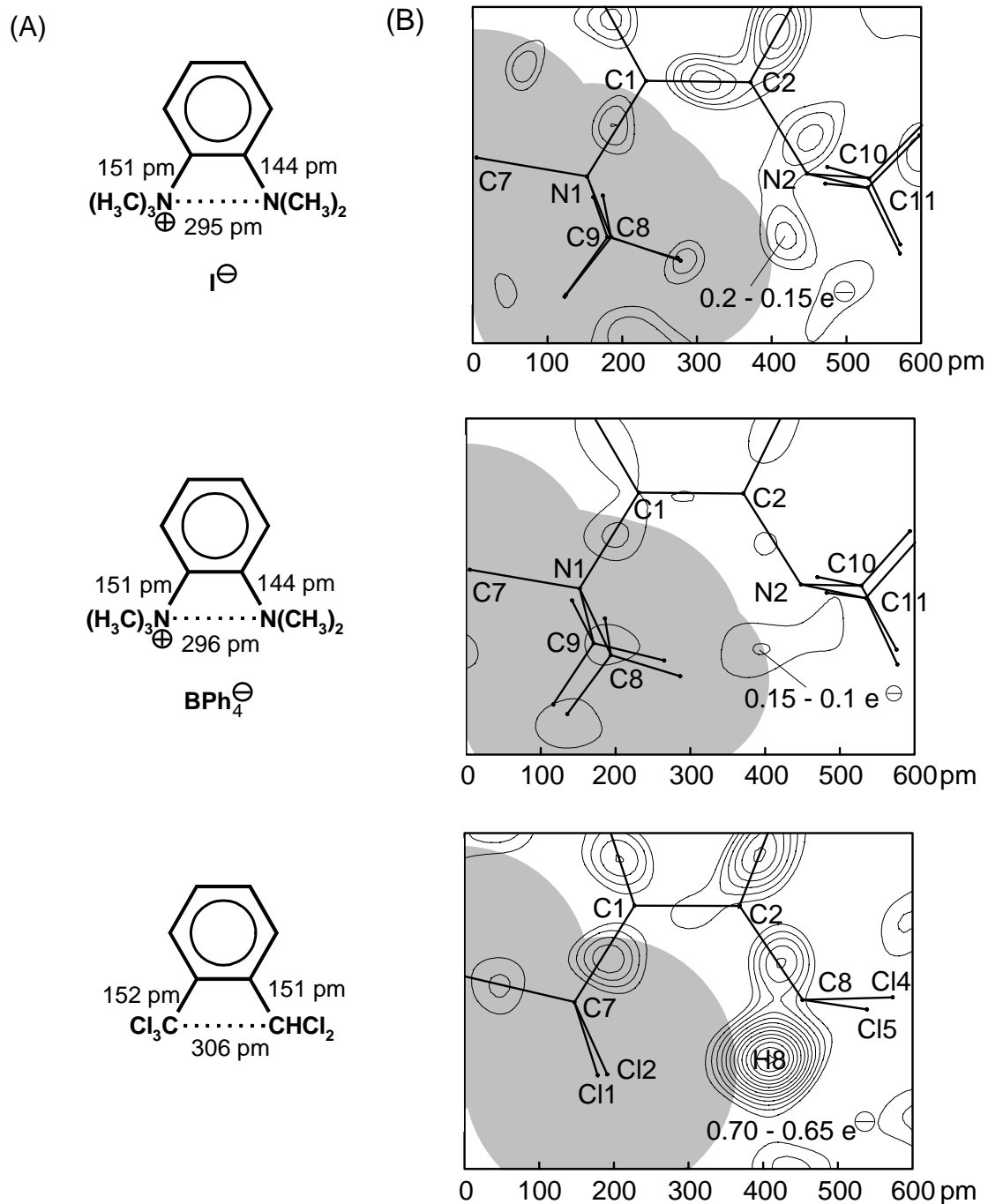


Abb. 2.16. 2-Dimethylamino-N,N,N-trimethylammonium-Kation und 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol: (A) Substituenten-Geometrien und (B) Differenz-Elektronendichten in den Phenylring-Ebenen (Höhenlinien-Differenz $0.05 e^-$; Auflösung 100 pm) mit van der Waals-Radien (grau unterlegt) der dreizähligen Rotorgruppen.

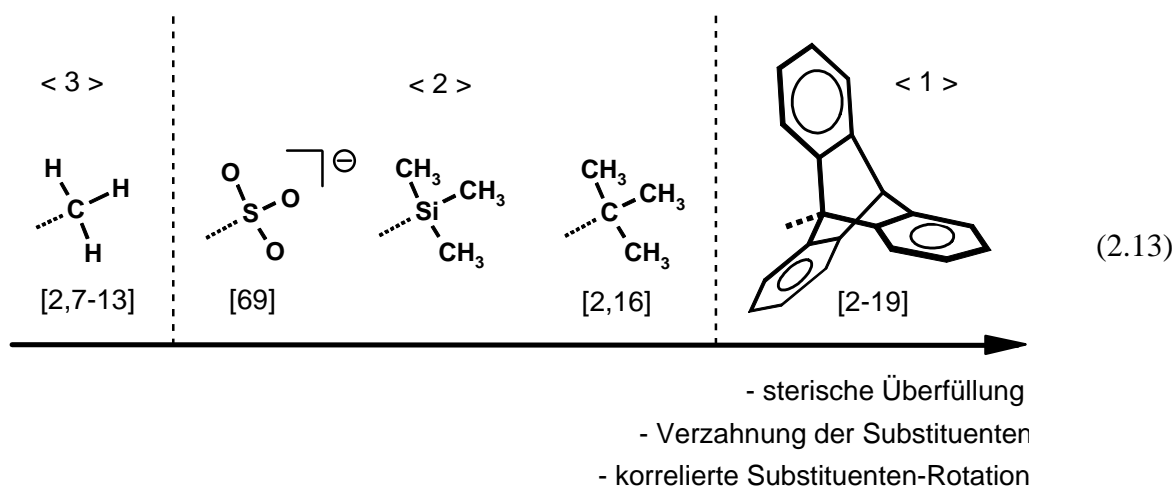
Der Raumbedarf der dreizähligen Rotorgruppen kann aus ihren van der Waals-Radien [123] abgeschätzt werden (Abb. 2.16: B grau unterlegte Bereiche): Die Trimethylammonium-Gruppe ist demnach etwas größer als die Trichlormethyl-Gruppe und der Substituenten-Abstand $N1 \cdots N2$ im 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation

10 pm kleiner als der Abstand $C7 \cdots C8$ im 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol. Diese beiden Strukturunterschiede sollten den Unterschied zwischen Stickstoff-Elektronenpaar und Wasserstoff an den spiegelsymmetrischen Rotorgruppen weitgehend kompensieren, so daß vergleichbare Rotationsbarrieren für beide dreizähligen Substituenten $-N^+(CH_3)_3$ und $-CCl_3$ resultieren.

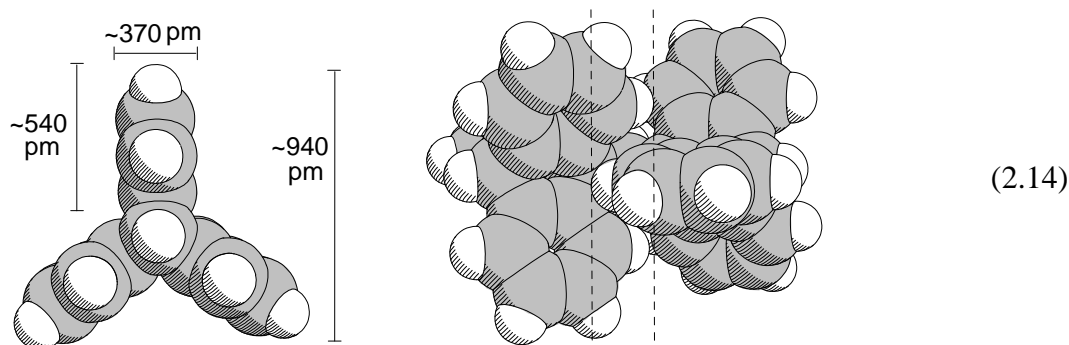
2.6. Zusammenfassung und Ausblick

Vier ortho-substituierte Benzol-Derivate mit verschiedenartigen Rotor-Gruppen und unterschiedlicher Ladung (2.6) wurden anhand geometrieoptimierter Enthalpie-Hyperflächen bezüglich der sterischen Überlappung, Verzahnung sowie möglicher Dynamik ihrer Substituenten untersucht. Hierbei wird der Einfluß der Rotor-Form und insbesondere ihrer räumlichen Ausdehnung sowie Symmetrie deutlich, während zusätzliche intramolekulare Wechselwirkungen oder Ladungen offensichtlich von untergeordneter Bedeutung sind.

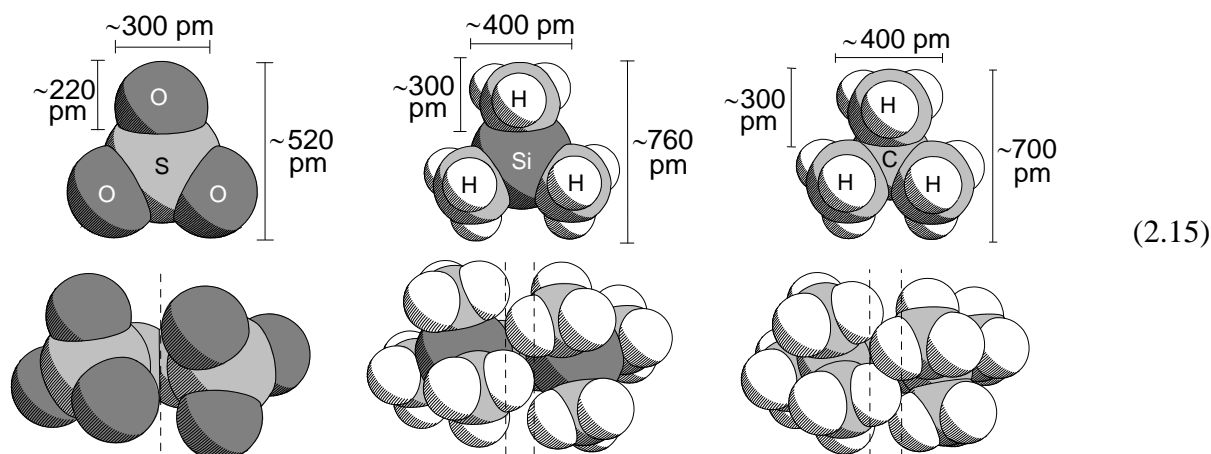
Nach den PM3-Enthalpie-Berechnungen bevorzugen das 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und das Benzol-1,2-disulfonat-Dianion unterschiedliche verzahnte Stellungen der Rotor-Gruppen und ihre Dynamik erfordert unterschiedlich hohe Rotationsbarrieren. Ein Vergleich der Hyperflächen beider Verbindungen belegt, daß vicinale, synperiplanare Trimethylsilyl-Substituenten den Raum zwischen sich dichter ausfüllen, als die beiden Sulfonat-Gruppen des Benzol-1,2-Disulfonat-Dianions. Die Substituenten-Rotation erfolgt jeweils nur eingeschränkt korreliert: Die molekularen Rotoren repräsentieren zwei nur schwach ineinandergreifende Zahnräder, deren Drehung teilweise voneinander abhängig erfolgt und bei geeigneter Stellung eines Substituenten auch unkorreliert verlaufen kann. Die beiden Modell-Verbindungen können mit weiteren Molekülen verglichen werden, welche zwei benachbarte dreizählige Rotorgruppen enthalten und deren Dynamik bereits untersucht wurde:



Die molekularen Systeme mit zwei synperiplanaren geminal oder vicinal benachbarten Rotor-Gruppen lassen sich nach ihrer sterischen Überfüllung, Substituenten-Verzahnung und korrelierten Dynamik in drei Typen unterteilen (2.13: < 1 > bis < 3 >). Benachbarte Triptycyl-Substituenten, deren sterische Überfüllung im Rotor-Bereich einzelne Bindungslängen und -winkel des Moleküls signifikant aufweiten kann, gehören zum ersten Substituenten-Typ (2.13: < 1 >). Die Drehung der stets verzahnten Rotor-Gruppen erfolgt ausschließlich korreliert-disrotatorisch, obwohl eine raumfüllende Darstellung der Substituenten (2.14) zeigt, daß verzahnte Triptycyl-Gruppen trotz ihrer langen Phenyl-"Zähne" nicht lückenlos ineinandergreifen.

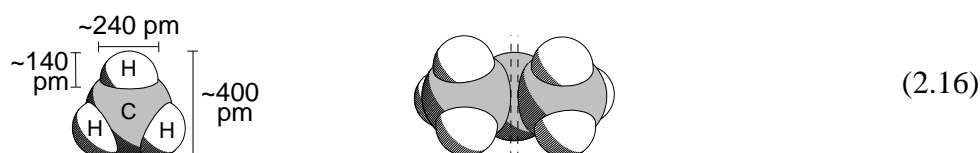


Zum zweiten Substituenten-Typ (2.13: < 2 >) gehören benachbarte *tert.*Butyl-, Trimethylsilyl- oder Sulfonat-Gruppen. Die schwächere gegenseitige Abstoßung der Substituenten ist nur an einzelnen aufgeweiteten Bindungswinkeln zu erkennen. In der Vorzugskonformation sind die Rotor-Gruppen verzahnt und ihrer energetisch bevorzugte Dynamik enthält zumindest Abschnitte korreliert-disrotatorischer Substituenten-Bewegung. Insgesamt ist die Rotation von *tert.*Butyl-, Trimethylsilyl-, oder Sulfonat-Substituenten trotz ihrer van der Waals Kontakte nur schwach korreliert; vermutlich weil die in etwa sphärischen Substituenten-Zähne breiter als lang sind (2.15).



Eine unkorreliert-konrotatorische Drehung der Substituenten durch "Aneinander-vorbei-gleiten" ist zumindest erschwert.

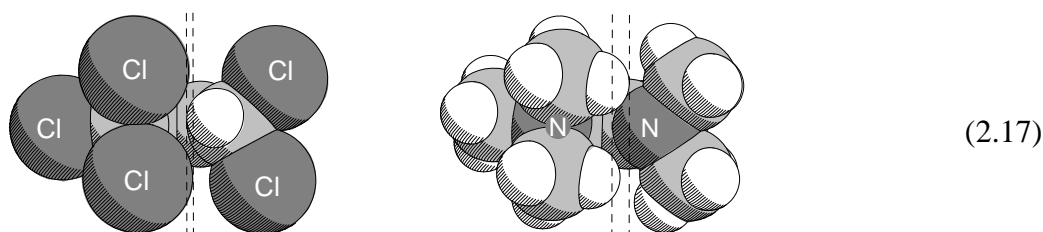
Zum dritten Substituenten-Typ (2.13: <3>) gehören benachbarte Methyl-Gruppen: Zwischen den Rotorgruppen bestehen keine van der Waals-Kontakte, ihre Vorzugskonformation ist unverzahnt und ihre Rotation erfolgt völlig unkorreliert.



Die Wasserstoff-"Zähne" der Methyl-Gruppe sind ebenfalls deutlich breiter als lang (2.16).

In den bislang untersuchten Molekülen mit benachbarten synperiplanaren dreizähligen Substituenten scheint eine sichere Verzahnung und eine streng korrelierte Rotation der Gruppen nur dann gewährleistet, wenn deren Zähne länger als breit sind. Für weitere Untersuchungen wären insbesondere Rotor-Systeme mit dreizähligen Substituenten von Interesse, deren Zähne einen Höhe/Breite-Quotient zwischen dem von Tritycyl-Gruppen (~ 1.5) und dem der restlichen Rotor-Gruppen (≤ 0.75) aufweisen.

1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol sowie das 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Kation enthalten je einen dreizähligen und einen spiegelsymmetrischen Substituenten, welcher nur zwei Zähne besitzt und in Analogie zu makroskopischen Zahnrädern (2.1) einem defekten Zahnrad mit einem fehlenden Zahn entspricht. Beide Moleküle weisen vergleichbare Vorzugskonformationen auf, in denen die "Zahnücke" der spiegelsymmetrischen Substituenten auf die dreizählige Rotor-Gruppe zeigt und dieser somit maximale Bewegungsfreiheit ermöglicht (2.17).



Die bevorzugte Moleküldynamik ist daher eine Rotation der dreizähligen Gruppe bei gleichzeitigem Stillstand des spiegelsymmetrischen Substituenten und die Barrieren sind trotz der verschiedenartigen Rotor-Gruppen mit 20 kJ mol^{-1} gleich groß: Der Wasserstoff der

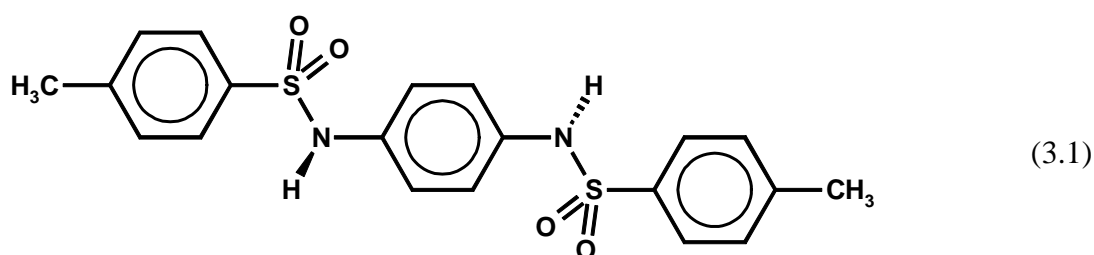
Dichlormethyl-Gruppe beansprucht mehr Raum als das Stickstoff-Elektronenpaar der Dimethylamino-Gruppe, während eine Trimethylammonium-Gruppe etwas größer ist als eine Trichlormethyl-Gruppe. Möglicherweise kompensieren sich diese Größenunterschiede und intramolekulare Wasserstoff-Brücken C-H...Cl oder C-H...N beeinflussen die Rotationsbarrieren beider Moleküle offensichtlich nur geringfügig oder gleichartig.

Die quantenchemischen Informationen zur möglichen Dynamik der Modellverbindungen (2.6) gelten streng betrachtet nur für isolierte Moleküle in der Gasphase. In Lösung sollten insbesondere die Solvathülle oder bei den Moleküllionen auch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Gegen-Ionen [114] die Substituenten-Rotation beeinflussen. Im Festkörper ist die Moleküldynamik weitgehend eingefroren. ³⁵Cl-NMR-Messungen [129,130] und die vorgestellten Berechnungen nach der Atom/Atom-Potential-Methode [43] an Einkristallen von 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol belegen eine etwa dreifache Rotationsbarriere der Trichlormethyl-Gruppe im Kristall relativ zum freien Molekül.

Abschließend ist darauf hinzuweisen, daß sich molekulare Rotoren nur bedingt mit makroskopischen Zahnrädern vergleichen lassen: Letztere sind starr und übertragen ihre Bewegung mechanisch, während molekulare Rotor-Gruppen flexibel sind und über elektrische Felder miteinander wechselwirken. Ein kürzlich veröffentlichter Versuch zur Konstruktion molekularer Sperräder belegt, daß molekulare Nachbildungen makroskopischer Maschinenteile in ihrer Funktion nicht vergleichbar sind [139,140].

3. Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und Konformationen sowie Wasserstoffbrücken-Motive in Sulfonamiden

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (3.1) und seine Derivate bilden zahlreiche, teils isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen (Kap. 4 und 5). Hierzu wird als Ausgangspunkt zunächst die "Gast-freie" Kristallstruktur des Wirtes (3.1) vorgestellt.



Die Vorzugskonformationen von Sulfonamid-Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C lassen sich aus bekannten Sulfonamid-Strukturen in der *Cambridge Structural Database* sowie durch quantenchemische Berechnungen abschätzen und die verschiedenartigen Wasserstoffbrücken-Motive zwischen ihnen diskutieren.

3.1. Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin löst sich in zahlreichen verschiedenartigen Lösungsmitteln von Ethern über Ketone und Amine bis hin zu polaren Verbindungen wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, in welchen es eine außerordentlich hohe Löslichkeit aufweist. Demgegenüber nehmen unpolare Kohlenwasserstoffe oder das polare Wasser bestenfalls geringste Mengen auf. Dies gilt auch für Alkohole, Ester, halogenierte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe (vgl. Exp. Teil), obwohl die Polaritäten dieser Lösungsmittel

nach empirischen Skalen [141-143] zwischen denen von Ethern und von Formamid- oder Sulfoxid-Derivaten liegen. Die Löslichkeit von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin läßt sich somit aus empirischen Lösungsmittelpolaritäts-Parametern [141-143] nicht vorhersagen. Vielmehr ist die jeweilige funktionelle Gruppe des Lösungsmittels von Bedeutung, jedoch können auch innerhalb einer Lösungsmittel-Klasse die Löslichkeiten der Wirt-Verbindung erheblich variieren.

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus vielen Lösungsmitteln oder bei Sublimation ohne Einschluß von Gast-Molekülen (Exp. Teil). Die Struktur der "Gast-freien" Kristalle ist unabhängig von den gewählten Kristallisationsbedingungen stets gleich; Polymorphie wird nicht beobachtet. Geeignete Kristalle für die Strukturbestimmung werden vorteilhaft aus einer konzentrierten Lösung in N,N-Dimethylformamid durch vorsichtiges Übersichten mit Methanol erhalten.

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 3.1). Die Moleküle sind um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a) angeordnet und über (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Ketten miteinander verknüpft (Abb. 3.1: A). Hierbei wirken die Sulfonamid-Wasserstoffe als H-Brücken-Akzeptoren und die zu ihnen syn-ständigen Sauerstoffe als Donatoren. Jedes Molekül ist über vier symmetrieäquivalente H-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verbunden und die resultierenden H-Brücken-Ketten bilden Helices parallel zur b-Achse aus (Abb. 3.1: B und C). Benachbarte Moleküle innerhalb der Ketten werden durch die 2_1 -Schraubenachse ineinander überführt und der Brücken-Abstand $N\cdots O$ ist mit 287 pm vergleichsweise kurz (Abb. 3.2, sowie 3.7). Der Abstand $O\cdots H$ zum frei verfeinerten Sulfonamid-Wasserstoff beträgt 208 pm und die Winkel $\sphericalangle(N-H\cdots O)$ sowie $\sphericalangle(H\cdots O=S)$ betragen 168 sowie 150°.

Jedes N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Molekül beteiligt sich an zwei H-Brücken-Ketten. Die hieraus resultierenden Schichten Wasserstoffbrücken-verknüpfter Moleküle liegen in der Ebene, welche von der b-Achse und der Diagonalen der a- und c-Achse aufgespannt wird (Abb. 3.2). Die Sulfonamid-Sauerstoffe, welche nicht an den Sulfonamid-Wasserstoffbrücken beteiligt sind, bilden weitere schwache Wasserstoffbrücken $C-H\cdots O=S$ zu je einem Wasserstoff des zentralen Phenylendiamin-Ringes zweier Nachbarmoleküle mit Abständen $C\cdots O$ von 326 pm aus (Abb. 3.2: ---).

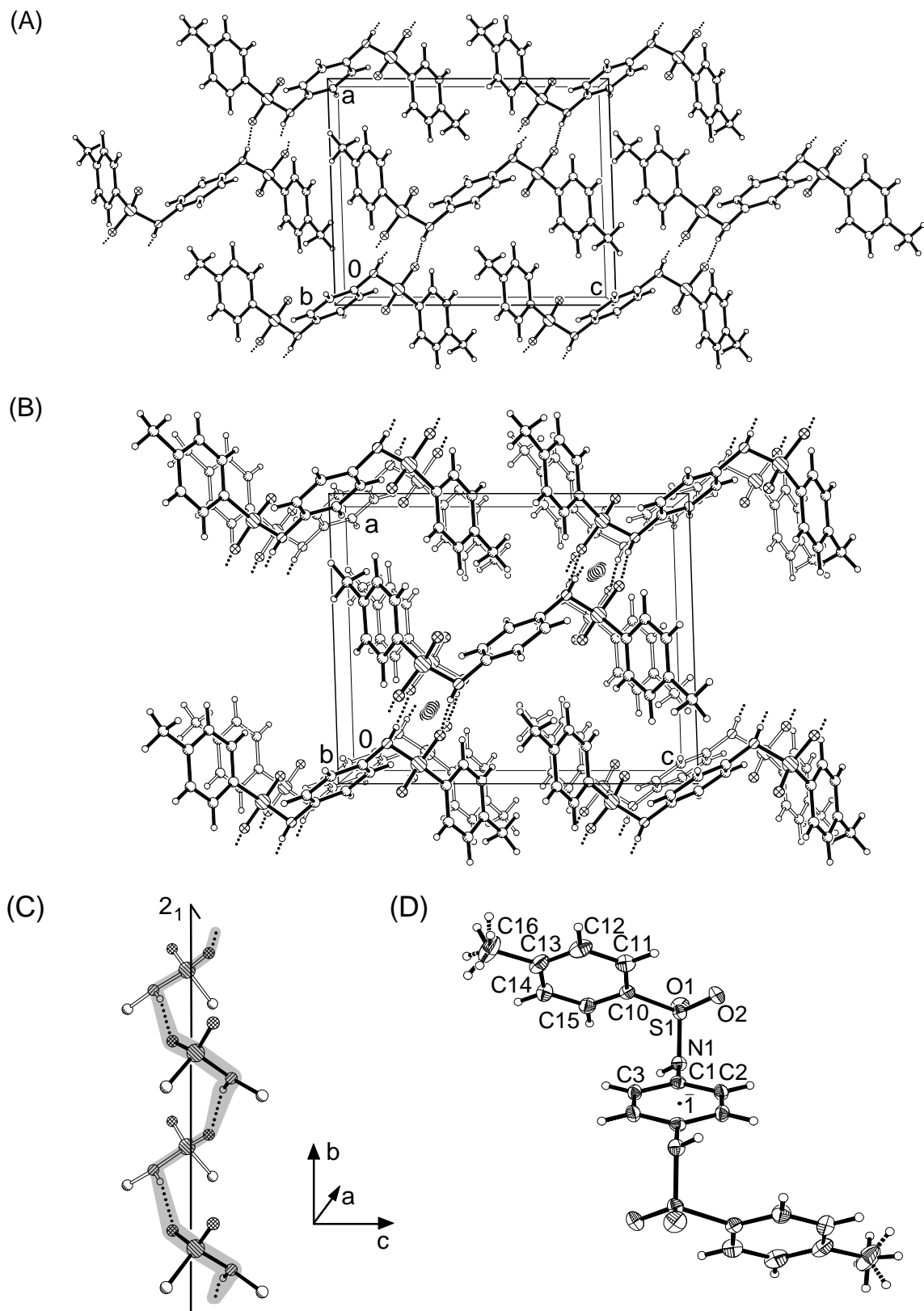


Abb. 3.1. Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) entlang der b-Achse, (B) vergrößerter Ausschnitt mit zwei Moleküllagen, (C) Wasserstoffbrücken-Ketten der Sulfonamid-Einheiten entlang der 2_1 -Schraubenachse sowie (D) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und Numerierung der Zentren (\textcircled{S} : S, \textcircled{O} : O, \textcircled{N} : N, \textcircled{C} : C, \circ : H).

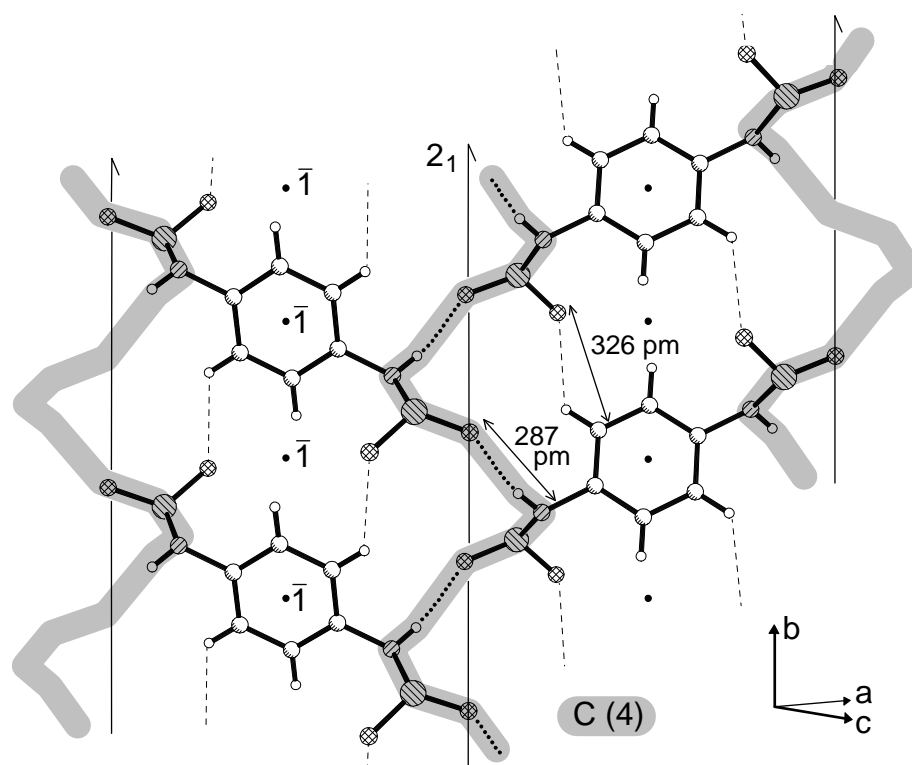
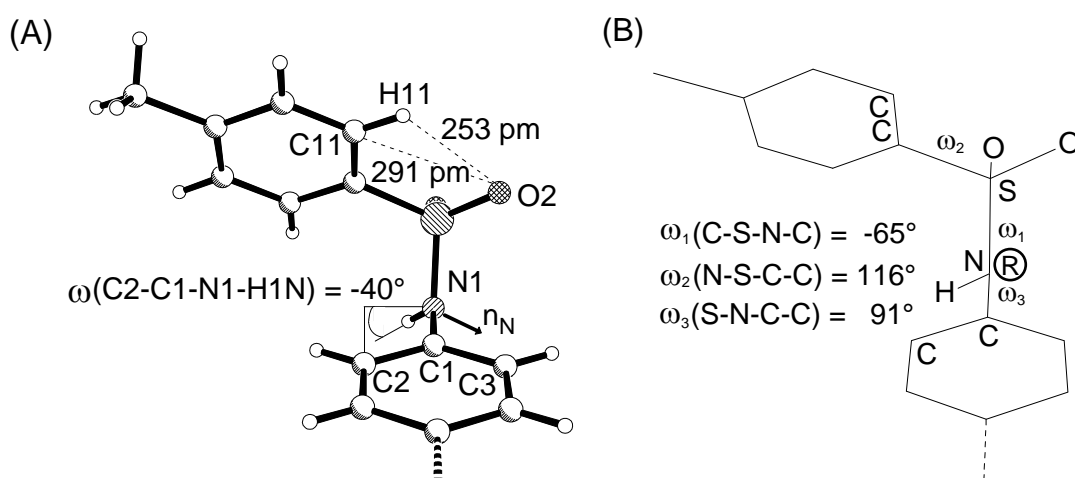


Abb. 3.2. Wasserstoffbrücken-Motive in der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Moleküle ohne Tolyly-Reste, \cdots : Sulfonamid-Wasserstoffbrücken, --- : C-H \cdots O=S-Kontakte, $\text{\textcircled{S}}$: S, $\text{\textcircled{O}}$: O, $\text{\textcircled{N}}$: N, $\text{\textcircled{C}}$: C, $\text{\textcircled{H}}$: H)

Die Kristallstruktur läßt unerwartet nur wenige intermolekulare Kontakte C-H \cdots π erkennen, obwohl jedes Molekül drei Phenylringe enthält: Offenbar schirmen die Methylgruppen der Tolyly-Reste diese gegenüber den Phenyl-Ringen benachbarter Moleküle ab und es bilden sich nur zwischen den Tolyly-Ringen benachbarter Moleküle je zwei kurze (Centroid \cdots Centroid)-Abstände von 425 und 593 pm mit Diederwinkeln von 0 und 65° aus. Der Packungskoeffizient [144,145] der Kristalle ist mit $C_K = 0.690$ gering, liegt aber noch im Erwartungsbereich [145]. Die Strukturparameter des Moleküls (Tab. 3.1 sowie Abb. 3.1: C und D) liegen in Standardbereichen [122]. In den anisotropen Auslenkungsparametern der Tolyly-Gruppe deutet sich entweder eine geringe Libration oder eine statische Fehlordnung an, welche bei höherer Temperatur stärker ausgeprägt ist [45]. Eine Librationskorrektur ändert die Bindungslängen des Tolyly-Ringes nur um wenige pm [45]. Die folgenden quantenchemischen Berechnungen zeigen, daß die Konformation entlang der Sulfonamid-Gruppe mit dem Stickstoff-Zentrum in R-Konfiguration mit einem Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -65^\circ$ der gestaffelten Vorzugsorientierung entspricht (Abb. 3.3: B, vgl. Abb. 3.4: A).

Tab. 3.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in seiner Kristallstruktur bei 150 K

S(1) - O(2)	142.9	(1)	S(1) - O(1)	144.1	(1)
S(1) - N(1)	163.3	(1)	S(1) - C(10)	176.1	(2)
N(1) - C(1)	144.2	(2)	C(1) - C(2)	138.9	(2)
C(1) - C(3)	139.1	(2)	C(10) - C(11)	138.4	(2)
C(10) - C(15)	138.9	(2)	C(11) - C(12)	138.7	(2)
C(12) - C(13)	138.9	(3)	C(13) - C(14)	139.2	(3)
C(13) - C(16)	150.6	(2)	C(14) - C(15)	137.9	(2)
O(2) - S(1) - O(1)	119.8	(1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.1	(1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.6	(1)	O(2) - S(1) - C(10)	108.5	(1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.9	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.3	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	118.4	(1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.5	(1)
C(2) - C(1) - N(1)	118.9	(1)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6	(1)
C(11) - C(10) - C(15)	120.9	(2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0	(1)
C(15) - C(10) - S(1)	119.0	(1)	C(10) - C(11) - C(12)	118.8	(2)

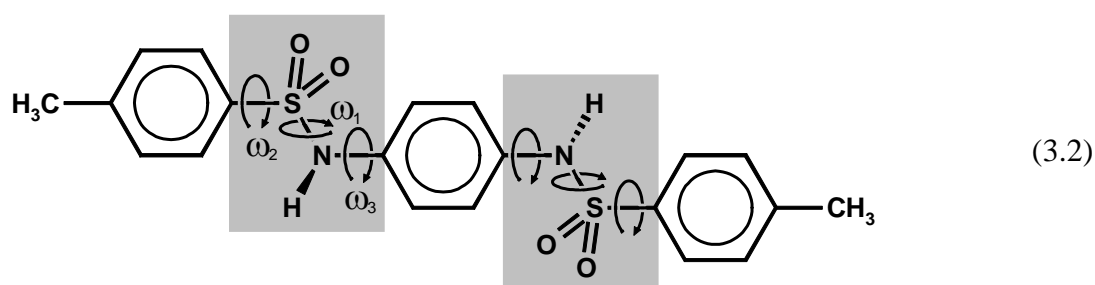
**Abb. 3.3.** Strukturdetails von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in seiner "Gast-freien" Kristallstruktur: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen und (B) Konformation.

Die Orientierung des Toly-Rings zur Sulfonamid-Gruppe entspricht mit einem Torsionswinkel $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 116^\circ$ (Abb. 3.3: B) ebenfalls der abgeschätzten Vorzugskonformation (vgl. Abb. 3.4: A). Die Tosyl-Substituenten sind aus der Phenylendiamin-Ebene nur um $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 91^\circ$ ausgelenkt und die Konformation entlang der N-C-Bindung entspricht demnach nicht der energetisch vorteilhaftesten Anordnung (Abb. 3.3: B, vgl. Abb. 3.4:

A): Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) = -40^\circ$ aus der Ebene des Phenylen-Ringes weit ausgelenkt und vermeidet damit eine abstoßende Wechselwirkung mit den ortho-Phenylen-Wasserstoffen. Die Orientierung des Stickstoff-Elektronenpaares, welches aus der Phenylen-Ebene um nur $\omega(\text{C3-C1-N1-n}_N) \approx 25^\circ$ herausgedreht ist, verringert die vorteilhafte n_N/π -Delokalisation zwischen Stickstoff-Elektronenpaar und π -Elektronen (Abb. 3.3: A) [146]. Zwischen dem Toly-Wasserstoff (C11)H11 und dem zum Toly-Sechsring synperiplanar angeordneten Sulfonamid-Sauerstoff O2 besteht ein kurzer intramolekularer Kontakt mit einem Abstand C11...O3 von 291 pm und einem Abstand H11...O3 von 253 pm bei unkorrigierter Bindungslänge C-H von 96 pm (Abb. 3.3: A).

3.2. Sulfonamid-Gruppen C-N(H)-S(O₂)-C: Konformation und Wasserstoffbrücken-Motive

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin enthält drei starre Phenyl- oder Toly-Einheiten, welche zwei Sulfonamid-Gruppen (3.2: grau unterlegt) konformativ flexibel miteinander verbinden. Die rigiden Sechsringe sind pro Sulfonamid-Gruppe um drei Einfachbindungen gegeneinander verdrehbar (3.2: ω_1 , ω_2 und ω_3), so daß für das Wirt-Molekül insgesamt sechs dominante konformationelle Freiheitsgrade resultieren.

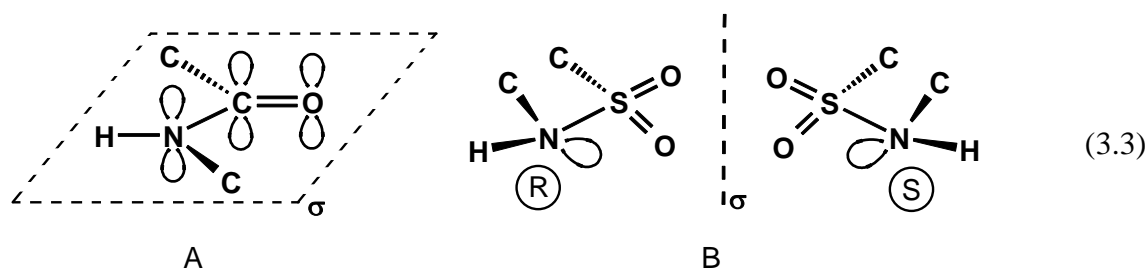


Enthalpie- oder Energieänderungen des Moleküls bei schrittweiser Permutation der sechs Torsionswinkel lassen sich wegen der beträchtlichen Anzahl möglicher Winkel-Kombinationen nicht ohne weiteres berechnen. Das Wirt-Molekül besitzt jedoch in all

seinen Kristallstrukturen Inversionssymmetrie, wodurch die unabhängig zu variierenden Torsionswinkel auf drei verringert werden. Für eine vollständige Permutation der drei Torsionswinkel ω_1 , ω_2 und ω_3 des 48-Zentren-Moleküls in 10° -Schritten verbleiben trotzdem insgesamt $36 \times 18 \times 18 = 11664$ Winkelkombinationen und selbst eine auf 20° vergrößerte Schrittweite erfordert noch $18 \times 9 \times 9 = 1458$ Permutationen. Die Vorzugskonformationen müssen daher an Modell-Verbindungen geringerer Größe und unter Variation jeweils nur eines Torsionswinkels ω_1 , ω_2 oder ω_3 ermittelt werden. PM3- und Dichtefunktional-Berechnungen mit 6-31G* und 6-311G** Basissätzen reproduzieren bei Geometrieoptimierung der Sulfonamid-Einheit die experimentell bestimmte Molekülstruktur und die aus *ab initio*-Berechnungen ohne Geometrieoptimierung [147] resultierende Vorzugskonformation entlang der Bindung N-S.

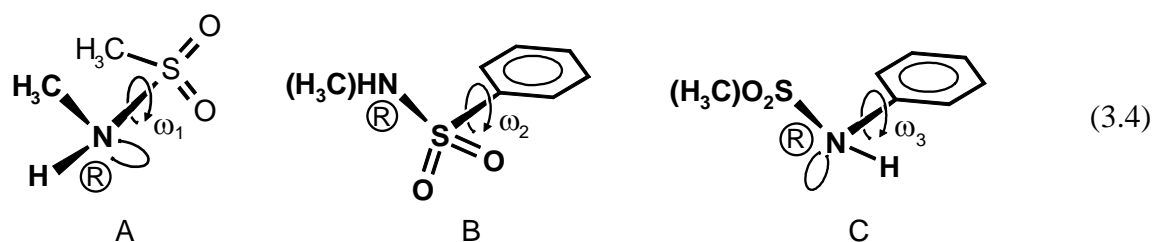
3.2.1. Konformationen von Sulfonamid-Gruppen C-N(H)-S(O₂)-C

Das Stickstoff-Zentrum in Sulfonamid-Gruppen ist trigonal-pyramidal substituiert, im Gegensatz zum trigonal-planaren in Amiden mit π -Konjugation zwischen dem N-Elektronenpaar und der Carbonyl-Gruppe (3.3: A). Die trigonal-pyramidale Anordnung um den Sulfonamid-Stickstoff, welche im Orbital-Bild mit einer π (d/p)-Wechselwirkung des N-Elektronenpaares mit Schwefel-3d-Orbitalen erklärt wird [147], bedingt bei unsymmetrisch substituierten Stickstoff-Zentren zwei Sulfonamid-Enantiomere (3.3: B). Diese lassen sich durch Stickstoff-Inversion ineinander überführen, jedoch beträgt die Barriere im N-Methyl-methansulfonamid etwa 30 kJ mol^{-1} [147].



Die Rotationsbarrieren werden stets für das Sulfonamid-Enantiomer mit R-Konfiguration am Stickstoff berechnet und als Modell-Verbindungen für die Torsionswinkel ω_1 (C-N-S-C)

N-Methyl-methansulfonamid (3.4: A), für ω_2 (N-S-C-C) N-Methyl-benzolsulfonamid (3.4: B) und für ω_3 (S-N-C-C) N-Phenyl-methansulfonamid (3.4: C) gewählt.



Die für die Rotation um ω_1 berechneten PM3-Enthalpie- und DFT-Energieprofile stimmen bezüglich der Lage der Minima und Maxima mit dem aus *ab initio*-Rechnungen auf 6-31G* Niveau erhaltenen [147] überein (Abb. 3.4: A). Die aus den *ab initio*-Rechnungen ohne Geometrieoptimierung der einzelnen Konformationen resultierenden Rotationsbarrieren von $\leq 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind daher vermutlich zu hoch. PM3- und DFT-Berechnungen mit Geometrieoptimierung der Molekülstruktur ergeben relativ niedrigere Rotationsbarrieren von etwa 17 und 34 kJ mol^{-1} . Die Einheit C-N(H)-S(O₂)-C bevorzugt eine angenähert ekliptische Anordnung mit den beiden Methyl-Gruppen anticlinal zueinander und dem N-Elektronenpaar synperiplanar zur Methyl-Gruppe am Schwefel-Zentrum (Abb. 3.4/A: $\omega_1 = 100 \pm 20^\circ$). Ein weiteres lokales Minimum findet sich bei $\omega_1 = -60 \pm 20^\circ$ und entspricht einer angenähert gestaffelten Anordnung, mit beiden Methyl-Gruppen synclinal zueinander. Das N-Elektronenpaar ist antiperiplanar zur Methyl-Gruppe am Schwefel-Zentrum und somit synclinal zwischen beiden Sulfon-Sauerstoffen angeordnet. Synperiplanare ($\omega_1 = 0^\circ$) und anticlinale ($\omega_1 = -120^\circ$) Stellungen der Methyl-Gruppen zueinander oder mit dem N-Elektronenpaar synperiplanar zu einem Sulfonamid-Sauerstoff sind energetisch weniger vorteilhaft.

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) enthält 336 nicht-ionische Kristallstrukturen mit Sulfonamid-Fragmenten C-N(H)-S(O₂)-C. Für die Diskussion ihrer Konformationen sind zunächst alle Strukturen auszuschließen, die eine Fehlordnung oder die Fixierung der Sulfonamid-Einheit in einem Fünf-Ring wie in Saccharin und seinen Derivaten aufweisen. Für 245 der verbleibenden Sulfonamid-Fragmente sind Atomkoordinaten verfügbar, welche ω_1 zu berechnen erlauben. Die absolute Konfiguration der Stickstoff-Zentren wird bei der Datenbank-Recherche vernachlässigt, da sie von der Position des Sulfonamid-Wasserstoffes abhängt, welche durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse häufig nicht oder nur ungenau bestimmt wird.

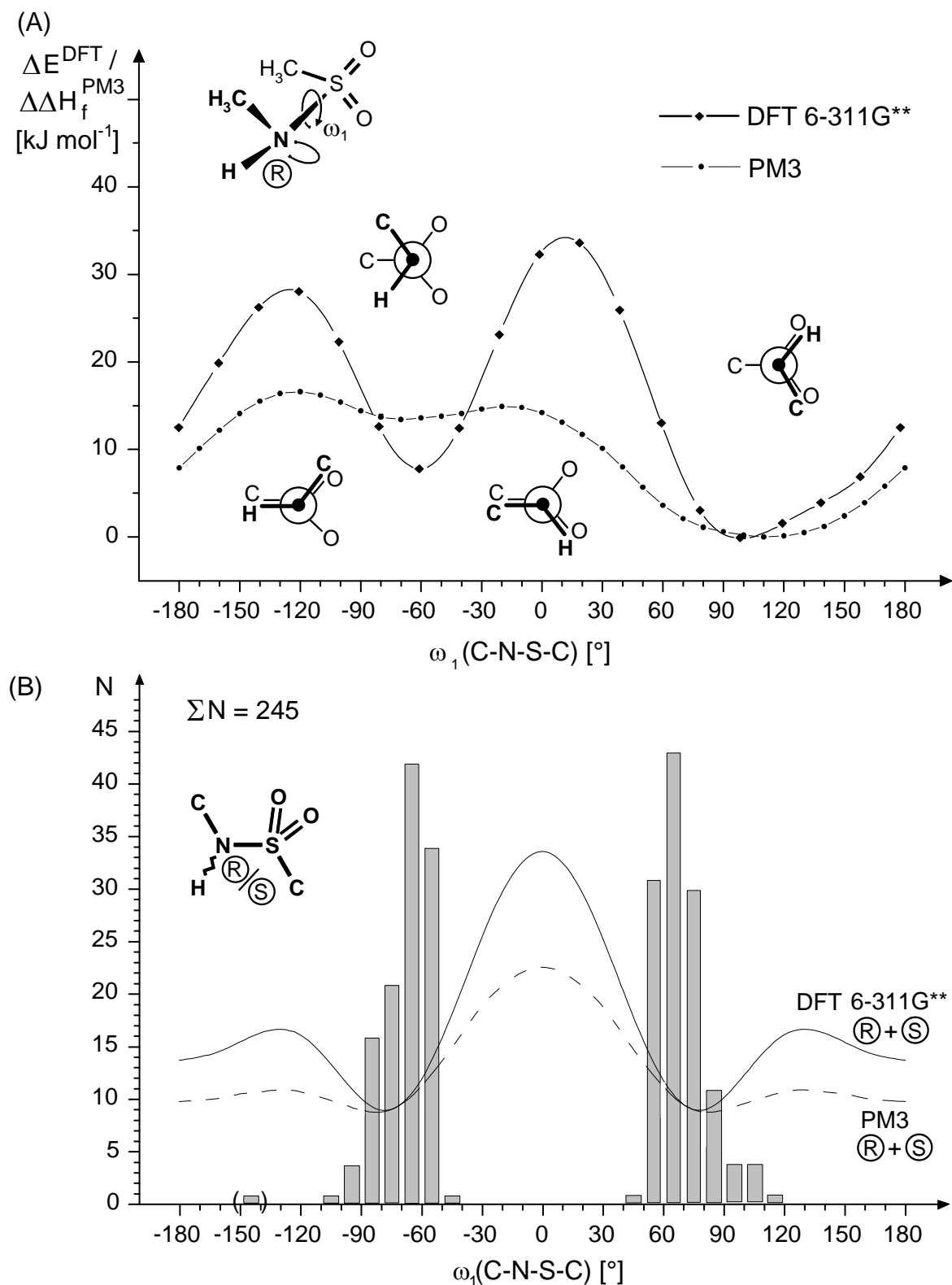
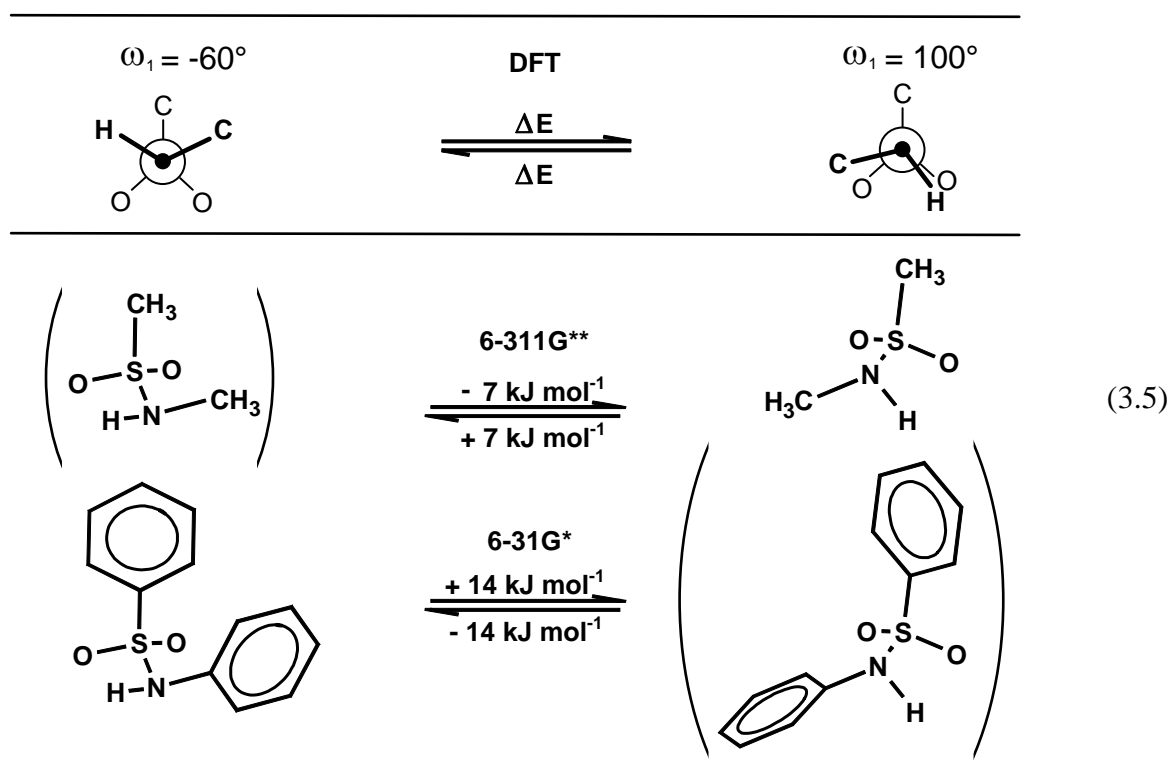


Abb. 3.4. Berechnete Vorzugskonformationen entlang Sulfonamid-Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C: (A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung N-S im R-Enantiomer von N-Methyl-methansulfonamid und (B) Verteilung von Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-N(H)-S(O}_2\text{)-C})$ beider Enantiomere in Strukturen der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit der Überlagerung der Energieprofile für die Rotation in beiden Enantiomeren.

In den ausgewählten Sulfonamiden sollten beide Konfigurationen in etwa gleich häufig auftreten, weil die meist zentrosymmetrischen Kristallstrukturen beide Enantiomere enthalten und die Auswahl eines bestimmten zufällig erfolgt. Die Verteilung der Winkel ω_1 (Abb. 3.4: B) entspricht somit einer überlagerten Winkelverteilung beider Enantiomere und läßt sich daher mit dem Enthalpie- oder Energieprofil für die Rotation in einem Enantiomer nicht unmittelbar vergleichen. Bei Addition der PM3-Enthalpie- oder DFT-Energiekurven für die Rotation im R-Enantiomer mit den spiegelsymmetrischen Kurven für das S-Enantiomer sollten jedoch die Minima der resultierenden Kurven mit den Maxima in der Verteilung der Torsionswinkel übereinstimmen. Wie ersichtlich (Abb. 3.4: B) sind die Maxima in der Häufigkeitsverteilung der Torsionswinkel ω_1 nur um etwa 10° gegen die Minima der resultierenden Energiekurve verschoben. Das Histogramm enthält zwei ausgeprägte Maxima bei $\omega_1 \approx \pm(80 \pm 40^\circ)$, welche in einer bereits veröffentlichten CSD-Recherche mit allgemeineren Auswahlkriterien [148] erkennbar sind. Die Datenbank enthält keine Sulfonamid-Einheiten mit Torsionswinkeln $\omega_1 = 0 \pm 40^\circ$ und für den Bereich $\omega_1 > 120^\circ$ und $\omega_1 < -120^\circ$ findet sich ein einziger Eintrag, dessen Struktur mit photographisch gesammelten Daten bestimmt wurde und weitere ungewöhnliche Strukturparameter aufweist [149]. Fehlende Einträge in diesen Winkelbereichen stützten die Annahme, daß die Höhe der Rotationsbarriere durch die Dichtefunktional-Berechnungen genauer vorhergesagt wird als durch PM3-Rechnungen.

Der Datenbank entnommene Stichproben von Sulfonamid-Strukturen mit R-Konfiguration am Stickstoff liegen ausnahmslos in der gestaffelten Konformation mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ vor, welche für N-Methyl-methansulfonamid nur dem lokalen DFT-Minimum etwa 7 kJ mol^{-1} oberhalb des absoluten Minimums bei $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ entspricht (Abb. 3.4: A). Zusätzliche DFT-Rechnungen für N-Phenyl-benzolsulfonamid sagen voraus, daß nach Geometrieoptimierung der Phenylring-Konformationen (ω_2 und ω_3) die Konformation der Sulfonamid-Gruppe mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ gegenüber der stärker ekliptischen Anordnung mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ um etwa 14 kJ mol^{-1} günstiger sein sollte (3.5). Die bei größeren Substituenten an der Sulfonamid-Gruppe bevorzugte gestaffelte Anordnung mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ wird vermutlich durch die verstärkte Abstoßung zwischen dem Stickstoff-Substituenten und dem angenähert synperiplanaren Sulfonamid-Sauerstoff in der stärker ekliptischen Konformation mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ bedingt, wobei lokales und absolutes Energieminimum ihre Positionen wechseln.



Die DFT-Energien sowie die PM3-Standard-Bildungsenthalpien von N-Methyl-benzol-sulfonamid (3.4: B) und N-Phenyl-methansulfonamid (3.4: C) zeigen infolge der Symmetrie der Phenyl-Substituenten als Funktionen von ω_2 oder ω_3 eine Periode von nur 180° . Die Anordnung um die Bindung N-S entspricht bei diesen Berechnungen jeweils der Vorzugskonformation $\omega_1 \approx 100^\circ$ und der Einfluß dieses Torsionwinkels auf die Rotationsprofile entlang ω_2 und ω_3 scheint vernachlässigbar. Für das R-Enantiomer des N-Methyl-benzolsulfonamids liegen die Vorzugskonformationen um die Bindung S-C im Bereich $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 100 \pm 30^\circ$ (Abb. 3.5: A), in welchem die Methylamino-Gruppe als größter Schwefel-Substituent deutlich aus der Phenylring-Ebene ausgelenkt ist. Anordnungen mit einem der Sulfon-Sauerstoffe in der Phenylring-Ebene finden sich im gleichen Enthalpie/Energie-Minimum, während die Konformation mit dem Stickstoff in dieser Ebene energetisch ungünstig sein sollte. Die Rotationsbarriere von $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist wesentlich niedriger als die für die entlang der Bindung N-S berechnete. Die Kurven (Abb. 3.5/A: $0 - 180^\circ$) verlaufen nahezu symmetrisch und sind für die R- und S-Enantiomere beinahe identisch, da sich der asymmetrisch substituierte Stickstoff entfernt in der Peripherie der Bindung S-C befindet. In der Überlagerung der Kurven beider Enantiomere liegt das relativ breite Minimum um $\omega_2 = 90 \pm 30^\circ$ (Abb. 3.2: B).

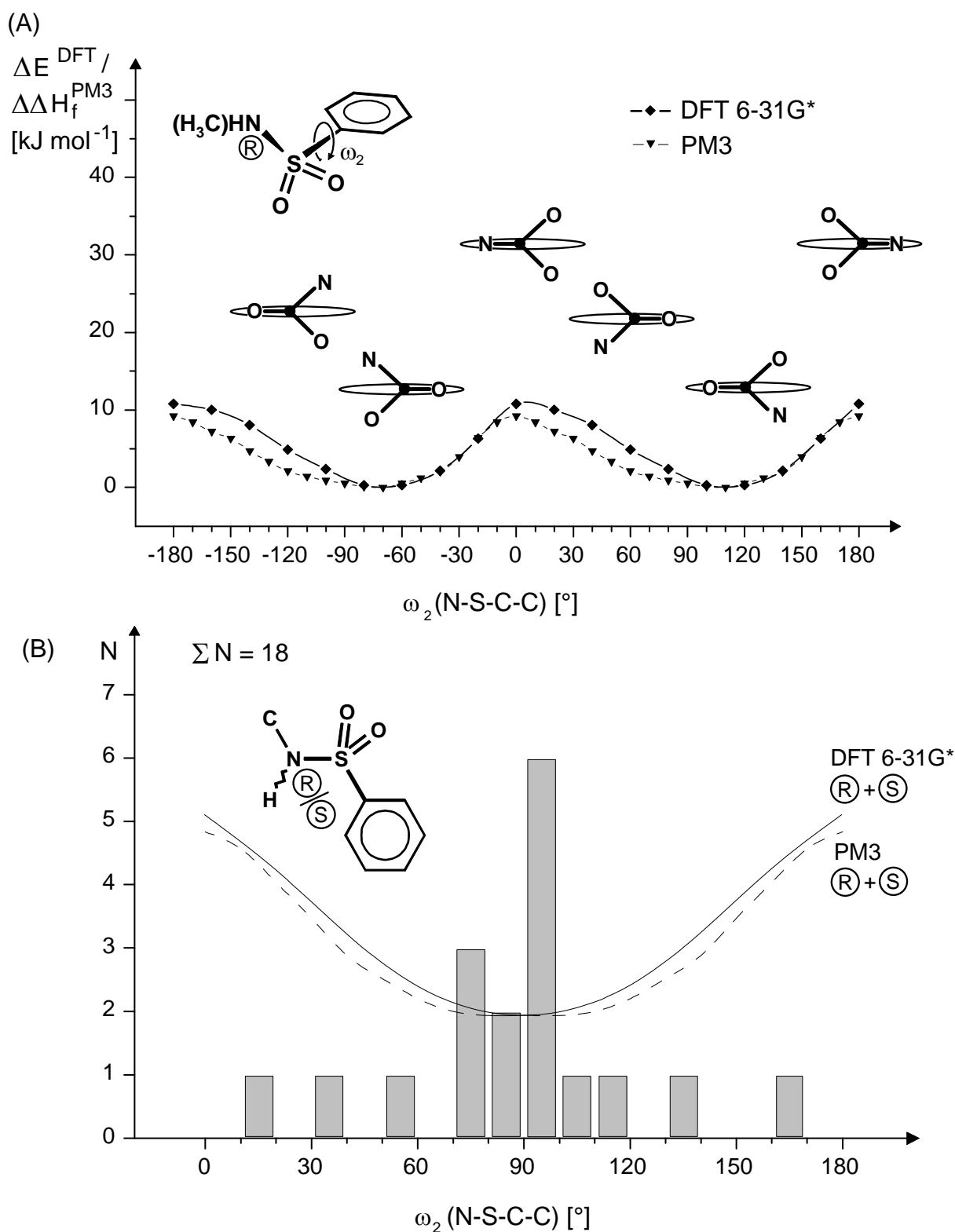


Abb. 3.5. Berechnete Vorzugskonformationen in Sulfonamid-Einheiten N(H)-S(O₂)-Phenyl:

(A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung S-C in N-Methyl-benzolsulfonamid (R-Enantiomer) und (B) Verteilung der Torsionswinkel N(H)-S(O₂)-C-C beider Enantiomere in Strukturen der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit den Überlagerungen der Energie/Enthalpieprofile für die Rotation um ω_2 in beiden Enantiomeren.

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.0) liefert mit den spezifizierten Auswahlkriterien für Sulfonamid-Fragmente insgesamt 18 Kristallstrukturen mit einer Benzolsulfonamid-Gruppe (Abb. 3.2: B). Diese liegt erwartungsgemäß meist in einer Konformation mit $\omega_2 \approx 90^\circ$ vor, jedoch finden sich weitere Datenbank-Einträge nahezu über den gesamten Winkelbereich verteilt. Diese Streuung der Torsionswinkel um ein Maximum bei $\omega_2 \approx 90^\circ$ ist auch in bereits veröffentlichten CSD-Recherchen zur Konformation in Arylsulfonamiden erkennbar [150,151] und wird sowohl durch das breite Enthalpie/Energie-Minimum als auch durch die niedrige Rotationsbarriere von $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ bedingt. Allgemein können intermolekulare Wechselwirkungen in Molekulkristallen Konformationen erzwingen, welche bis zu $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ oberhalb der energetisch vorteilhaftesten liegen [152].

Die Rotationsbarriere um die Bindung N-C in N-Phenyl-methansulfonamid beträgt nach den PM3-Berechnungen etwa 10 kJ mol^{-1} und nach den DFT-Berechnungen mit 6-31G* Basissatz etwa 15 kJ mol^{-1} (Abb. 3.6: A). In der bevorzugten Konformation um die Bindung N-C ist der Schwefel als größter Stickstoff-Substituent aus der Phenylring-Ebene mit $\omega_3(\text{S-N-C-C}) \approx 130^\circ$ am stärksten herausgedreht. Der Wasserstoff findet sich nur geringfügig ausgelenkt und bezogen auf die Sechsring-Ebene im gleichen Halbraum mit dem Schwefel-Zentrum. Das Stickstoff-Elektronenpaar ist annähernd koaxial zu dem π -System des Phenylringes angeordnet, vermutlich da hierdurch eine vorteilhafte n_{N}/π -Delokalisation ermöglicht wird [146]. Die unsymmetrische Substitution am Stickstoff-Zentrum führt zu unterschiedlichen Energie-Profilen für die Rotationen in den R- und S-Enantiomeren. Die überlagerten Enthalpie- sowie Energie-Kurven beider Enantiomere zeigen im Winkelbereich zwischen 0 und 180° zwei Minima bei $\omega_3 \approx 60^\circ$ und $\omega_3 \approx 120^\circ$ (Abb. 3.6: B). Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) liefert bei Anwendung der spezifizierten Auswahlkriterien nur drei Kristallstrukturen mit N-Phenyl-sulfonamid-Einheiten und daher werden in die Statistik auch Derivate mit meta- und para-Substituenten einbezogen. In der Verteilung der dann insgesamt 16 Torsionswinkel $\omega_3(\text{S-N-C-C})$ deuten sich Häufungen um $\omega_3 \approx 70^\circ$ und $\omega_3 \approx 110^\circ$ an, welche angenähert mit den beiden Energie-/Enthalpie-Minima zusammenfallen. Auch in diesem Histogramm sind die Datenbank-Einträge nahezu über den gesamten Winkelbereich von 0 bis 180° verteilt und stützen die Annahme, daß die verschiedenen Konformationen von N-Phenyl-methansulfonamid energetisch nur geringe Unterschiede aufweisen.

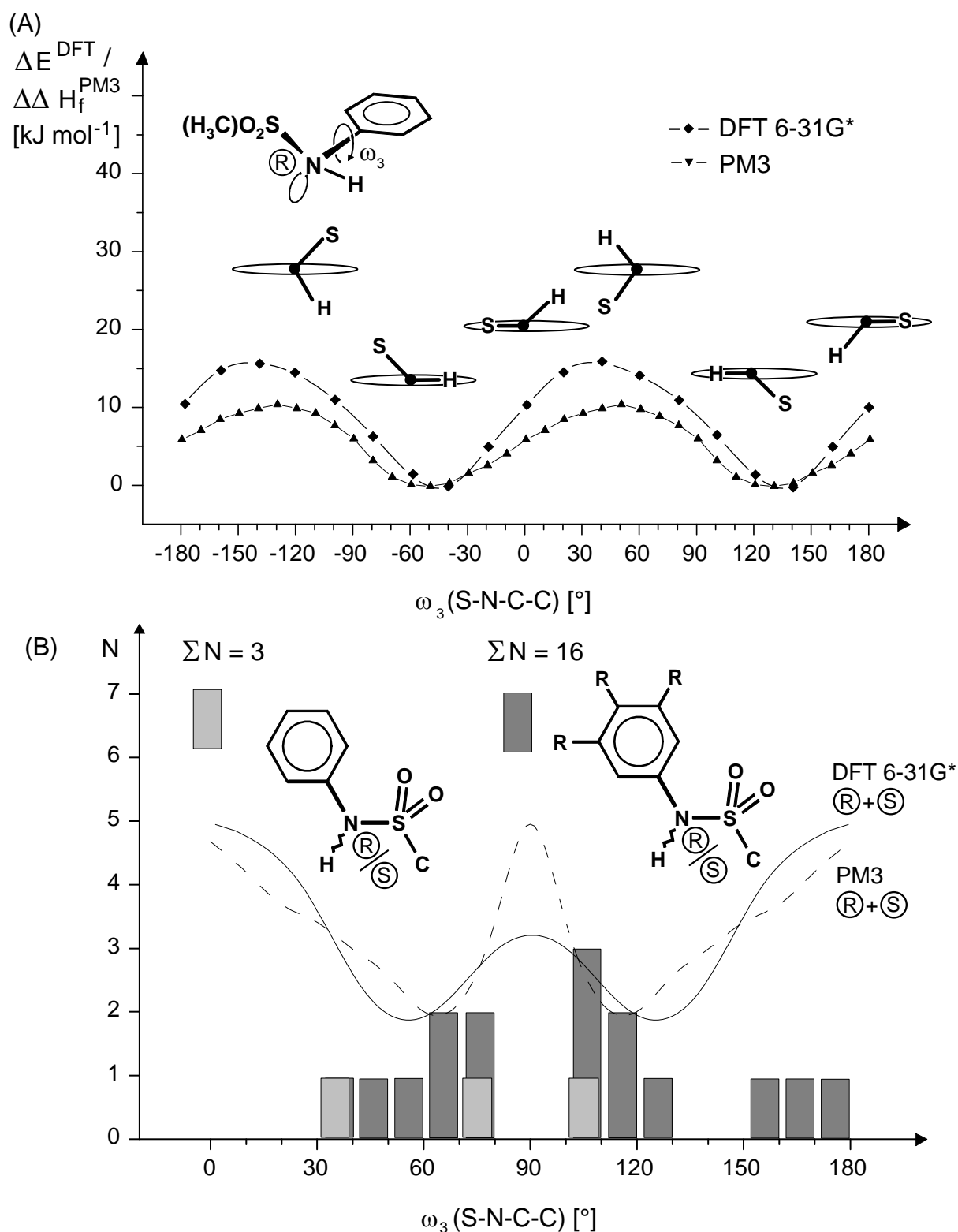


Abb. 3.6. Berechnete Vorzugskonformationen von Einheiten $\text{S}(\text{O}_2)\text{-N}(\text{H})\text{-Phenyl}$:

(A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung N-C in N-Phenyl-methansulfonamid (R-Enantiomer) und (B) Verteilung der Torsionswinkel $\text{S}(\text{O}_2)\text{-N}(\text{H})\text{-C-C}$ beider Enantiomere in Strukturen der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit den Überlagerungen der Energie/Enthalpieprofile für die Rotation um ω_3 in beiden Enantiomeren.

Die vorgestellten Berechnungen und CSD-Recherchen legen für die Vorzugskonformationen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin folgende Annahmen nahe:

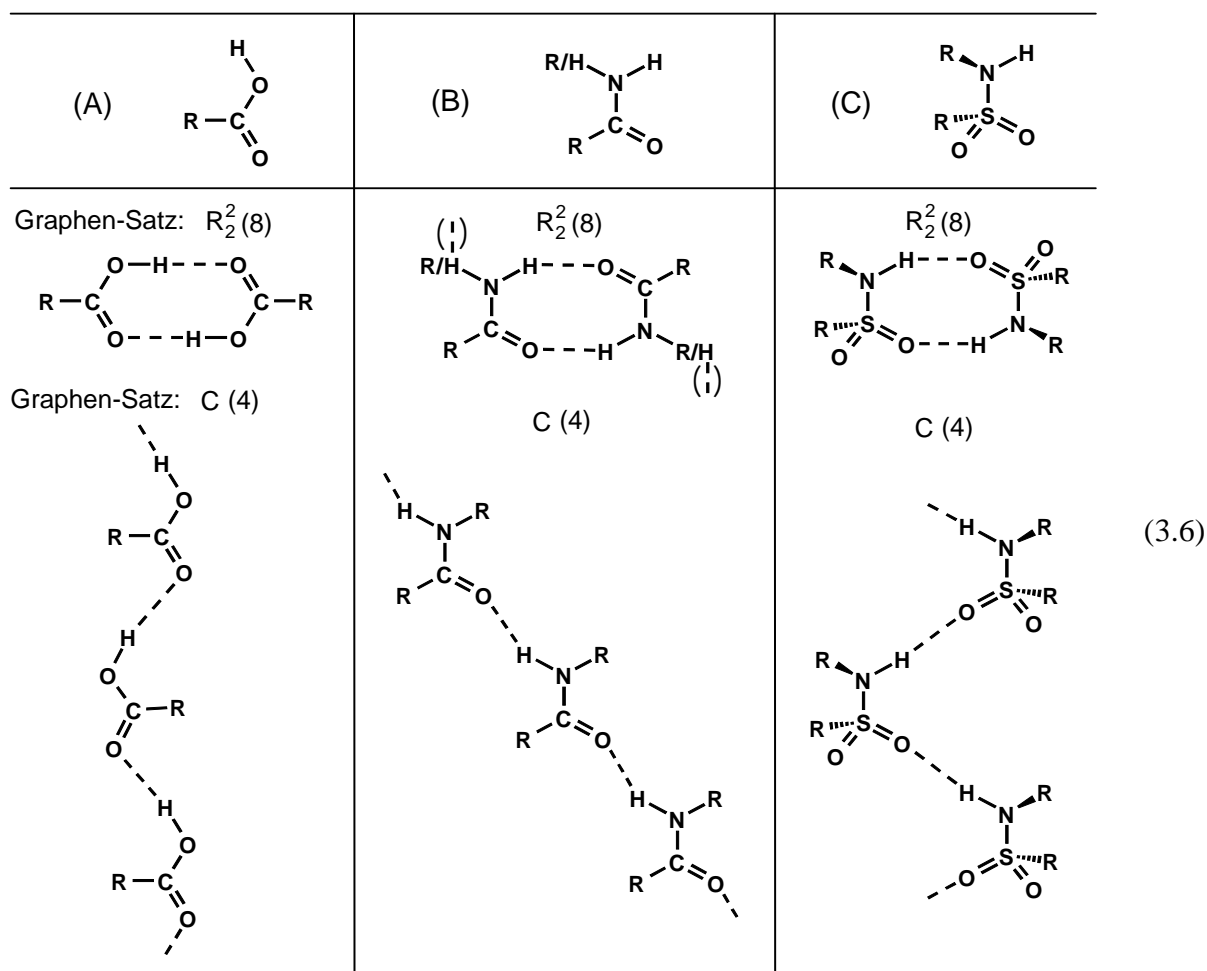
- ⇒ Für die Anordnung um die Bindung N-S sind zwei verschiedene Konformationen möglich: Die bevorzugte sollte bei R-Konfiguration am Stickstoff um $\omega_1(\text{C-N-S-C}) \approx -60 \pm 20^\circ$ und ein weiteres lokales Minimum bei $\omega_1(\text{C-N-S-C}) \approx 100 \pm 20^\circ$ auftreten. Bei S-Konfiguration am Stickstoff sind die Winkel-Vorzeichen zu vertauschen.
- ⇒ Der Toly-Ring sollte um die S-C-Bindung weitgehend frei beweglich sein und die bevorzugte Konformation unabhängig von der Konfiguration am Stickstoff einen Torsionswinkel $\omega_2(\text{N-S-C-C}) \approx 90 \pm 30^\circ$ aufweisen. Konformationen mit 0° oder $\pm 180^\circ$ sind besonders ungünstig.
- ⇒ Die Molekülhälften sollten um die Bindung N-C gegeneinander relativ frei drehbar sein. Bei R-Konfiguration am Stickstoff ist eine Konformation um $\omega_3(\text{S-N-C-C}) \approx 130 \pm 20^\circ$ bevorzugt und legt für N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin eine Anordnung mit erheblich aus der Ebene des zentralen Phenylendiamin-Ringes ausgelenkten endständigen Toly-Ringen nahe, welche eine π -Konjugation zwischen Stickstoff-Elektronenpaar und dem zentralen Phenylen-Ring ermöglicht.

3.2.2. Wasserstoffbrücken zwischen Sulfonamiden

Sulfonamid-Gruppen enthalten mit ihren Sulfon-Sauerstoffen potentielle Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und der schwach acide Amino-Wasserstoff kann als Wasserstoffbrücken-Donator wirken. Die Acidität des Sulfonamid-Wasserstoffes spiegelt sich beispielsweise in einem pK_a -Wert von 9.65 für N-Phenyl-benzolsulfonamid wider [153,154], welcher in etwa dem von Phenol entspricht [155]. Enthalten die beiden Phenyl-Substituenten zusätzliche Nitro-Gruppen in para-Stellung, so verringert sich der pK_a -Wert auf 5.51 [153,154] und es wird nahezu die Acidität von Essigsäure erreicht [155]. In Analogie zu den intensiv untersuchten Wasserstoff-Brücken-Motiven in den Kristallstrukturen von Carbonsäuren (3.14: A) [156,157] und Carboxamiden (3.14: B) [157-161] lassen sich die H-Brücken-Anordnungen zwischen Sulfonamiden des Typs C-N(H)-S(O₂)-C (3.6: C) in zwei grundsätzlich

verschiedene Motive unterteilen: Carbonsäuren bevorzugen in ihren Kristallstrukturen eine Anordnung in cyclischen Wasserstoff-Brücken-Dimeren, während die Verknüpfung der Moleküle zu Ketten (Catemer-Motiv) weniger häufig angetroffen wird. Primäre Carboxamide lagern sich im Kristall häufig ebenfalls zu cyclischen Dimeren zusammen, welche über weitere Wasserstoff-Brücken mit dem zweiten Amino-Wasserstoff als Donator miteinander verknüpft sind. Sekundäre Carboxamide bevorzugen demgegenüber die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Ketten.

In Kristallstrukturen von sekundären Sulfonamiden C-N(H)-S(O₂)-C finden sich nach durchgeführten CSD-Recherchen ebenfalls beide H-Brücken-Motive. Ihre graphentheoretische Beschreibung [162-164] zeigt, daß sie trotz erheblicher intra- und intermolekularer Geometrieunterschiede topologisch vergleichbar sind: Unabhängig von der funktionellen Gruppe werden entweder cyclische H-Brücken-Dimere mit acht Zentren im Ring ausgebildet, welche durch den Graphen-Satz $R_2^2(8)$ beschrieben werden, oder aber H-Brücken-Ketten, deren Kettenglieder vier Zentren enthalten und mit dem Graphen-Satz C(4) zu kennzeichnen sind (3.6).



Von den 245 bereits aus der *Cambridge Structural Database* ausgewählten, nicht-ionischen Sulfonamid-Kristallstrukturen ohne Fehlorderungen enthalten nur 62 Einträge Wasserstoff-Brücken $N-H\cdots O=S$ zwischen Sulfonamid-Gruppen. Vermutlich ist der geringe Anteil nachgewiesener (Sulfonamid \cdots Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken auf zusätzliche funktionelle Gruppen in zahlreichen Molekülen der untersuchten Kristallstrukturen zurückzuführen.

Kristallstrukturen ohne (Sulfonamid \cdots Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken enthalten überwiegend inter- oder intramolekulare H-Brücken zwischen Sulfonamid-Einheiten und anderen, in dem Molekülen vorhandenen funktionellen Gruppen: Häufig bestehen H-Brücken zwischen dem Sulfonamid-Wasserstoff und Carbonyl-Sauerstoffen in Carboxyl-, Carboxamid- oder Estergruppen, sowie zu Phosphonsäureester-Sauerstoffen oder Pyridyl-Stickstoffen. Gelegentlich wirken auch Hydroxy-, Amino- oder Acetylen-Gruppen gegenüber den Sulfonamid-Sauerstoffen als H-Brückendonatoren. Die Wasserstoffbrücken-Motive in den 62 ausgewählten CSD-Kristallstrukturen mit (Sulfonamid \cdots Sulfonamid)-H-Brücken verteilen sich wie folgt: Cyclische Wasserstoffbrücken-Dimere, in welchen die Sulfonamid-Gruppen um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet sind, finden sich in 34 Kristallstrukturen mit 36 kristallographisch unabhängigen H-Brücken (Abb. 3.7: A). Die einzige Ausnahme ist die Kristallstruktur einer Tieftemperatur-Modifikation, welche cyclische H-Brückendimere aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen enthält, während sich in der zugehörigen Hochtemperatur-Modifikation ein kristallographisches Inversionszentrum zwischen den Molekülen befindet. (Phasentransformation bei Erwärmung der Kristalle von Pc mit $Z = 4$ zu $P2_1/c$ mit $Z = 4$) [166,167]. Das Ketten-Motiv (3.6: C (4)) findet sich in 24 Kristallstrukturen, welche 28 kristallographisch unabhängige Abstände $N\cdots O$ enthalten (Abb. 3.7: B). Die Sulfonamid-Einheiten der H-Brücken-Ketten sind "zick-zack"-förmig planar oder helical angeordnet und benachbarte Sulfonamid-Einheiten einer Kette werden häufig durch eine 2_1 -Schraubenachse sowie gelegentlich durch eine Gleitspiegel-Ebene oder eine Gittertranslation ineinander überführt. In vier der CSD-Kristallstrukturen finden sich infolge räumlicher Überfüllung der Moleküle offenkettige H-Brücken-Dimere. Der mittlere Abstand $N\cdots O$ beträgt in den cyclischen Dimeren 301 pm und in den Kristallstrukturen mit Kettenmotiv 306 pm. Die Abstände $N\cdots O$ der cyclischen Dimere liegen innerhalb eines schmalen Bereiches zwischen 290 und 310 pm (Abb. 3.7: A), während die in den Ketten sich nahezu gleichmäßig zwischen 280 und 330 pm verteilen (Abb. 3.7: B). Die stärkere Streuung dieser $N\cdots O$ -Abstände läßt sich auf die höhere Flexibilität der Geometrie der H-Brücken-Ketten im Vergleich zu der in den cyclischen Dimeren zurückführen.

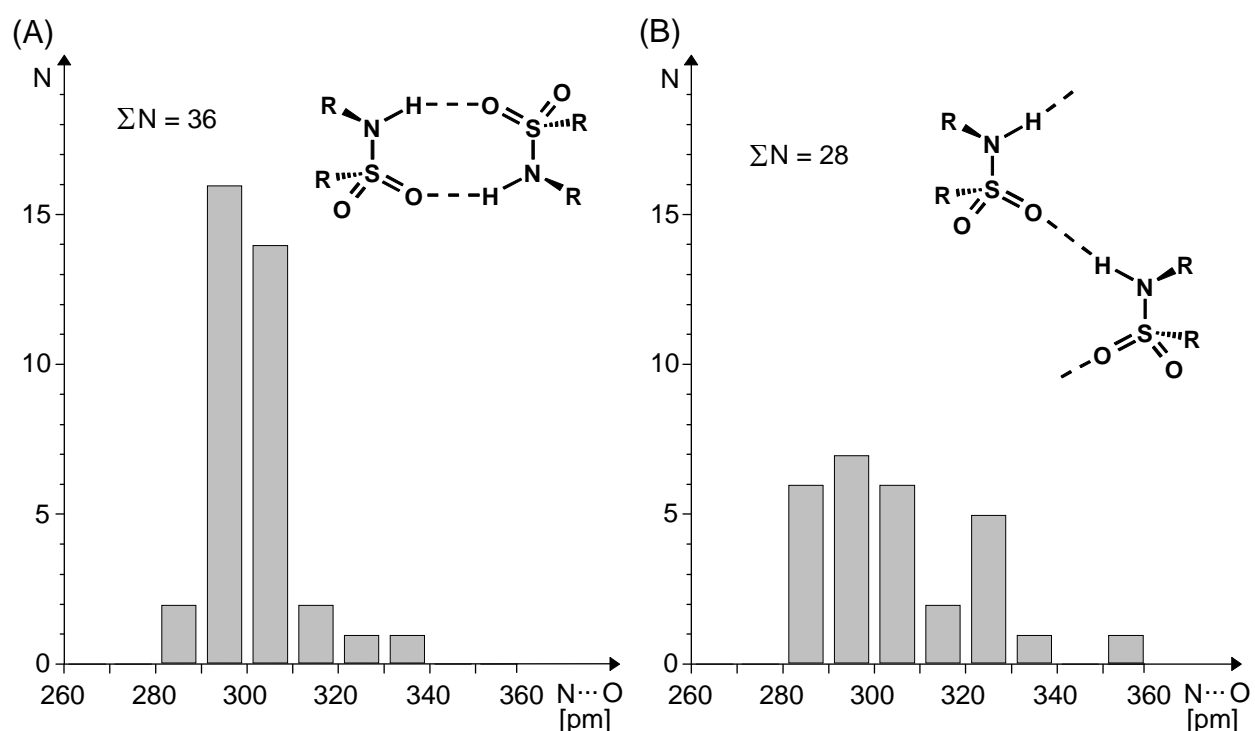


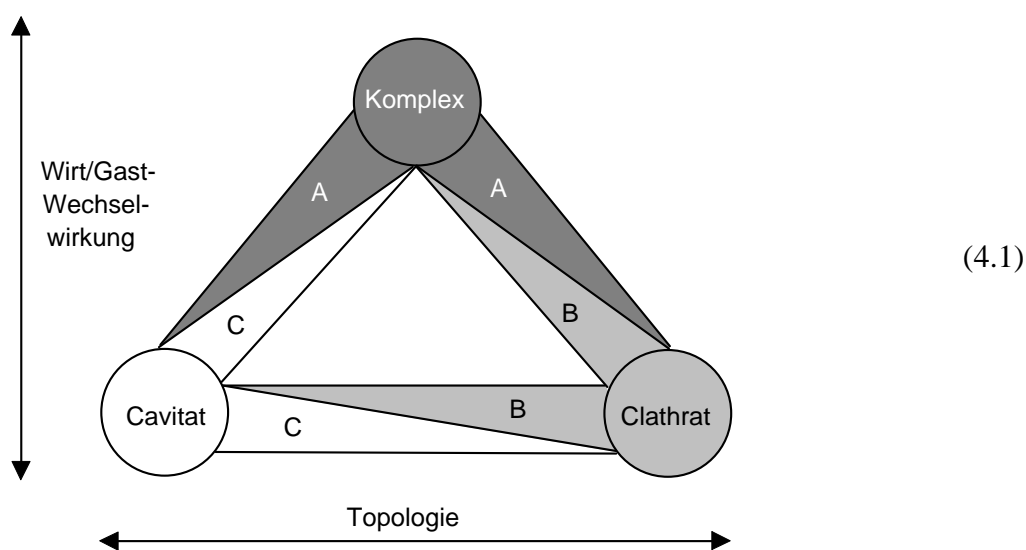
Abb. 3.7. Histogramme der Abstände $N \cdots O$ in Wasserstoff-Brücken $N-H \cdots O$ zwischen sekundären Sulfonamid-Einheiten in nicht-ionischen Kristallstrukturen aus der *Cambridge Structural Database*: (A): Verteilung der Abstände in den cyclischen Dimeren und (B) in den Ketten-Motiven.

Die Stärke der Wasserstoffbrücken ist aus der experimentell bestimmten Dissoziationsenthalpie des cyclischen H-Brücken-Dimers von N-Methyl-methansulfonamid zu etwa 20 kJ mol^{-1} abgeschätzt worden [147,167]. Dichtefunktional-Berechnungen zu beiden H-Brücken-Motiven mit 6-31G* und 6-311G** Basissätzen sowie das geringfügig häufigere Vorkommen der cyclischen Dimere und ihr im Mittel etwas kürzerer Abstand $N \cdots O$ deuten an, daß das cyclische Dimer-Motiv möglicherweise wegen eines ausgeprägteren kooperativen Effektes energetisch etwas vorteilhafter ist als das Ketten-Motiv.

4. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

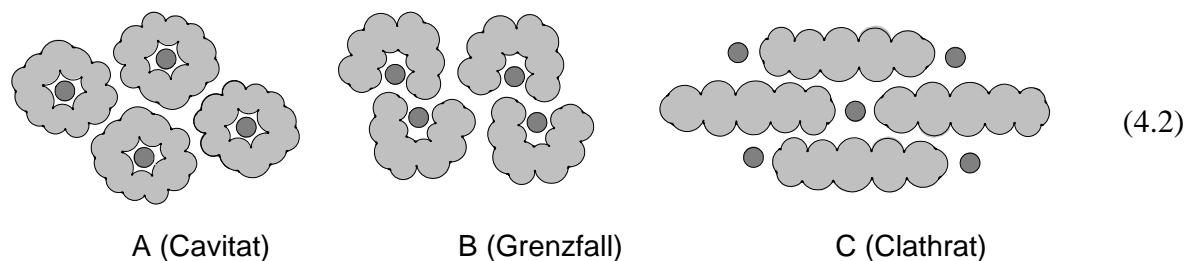
4.1. Allgemeine Übersicht zu Wirt/Gast-Molekülkristallen

Die Bezeichnung "Wirt/Gast-Verbindungen" umfaßt eine Vielzahl verschiedenartiger Molekülaggregate, welche aus mindestens zwei unterschiedlichen chemischen Komponenten aufgebaut sind [168-173]. Eine weitergehende Klassifikation kann unter vielfältigen Gesichtspunkten erfolgen. Meist wird nach der Wirt/Gast-Wechselwirkung und nach der Topologie der resultierenden Aggregate unterteilt (4.1) [173,174]: Komplexe zeichnen sich durch starke, gerichtete Wechselwirkungen (4.1: A) zwischen den Einzelkomponenten aus. Typische Gäste sind Metall-Kationen und bekannte organische Wirte Polypyridine, Kronenether, Kryptanden, Podanden und Sphäranden [2,174-181].

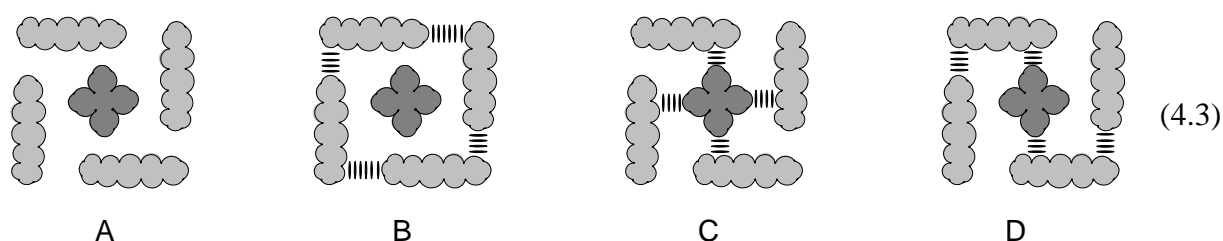


Clathrate und Cavitate bestehen in der Regel aus Neutral-Molekülen, zwischen denen schwächere und überwiegend nicht-ionische Wechselwirkungen auftreten: Cavitate sind molekulare Einschlußverbindungen, in denen der Gast von nur einem Wirt-Molekül umhüllt ist (4.2: A) und nur mit diesem Wechselwirkungen eingeht (4.1: C). Clathrate werden auch als "Gitter"-Einschlußverbindungen bezeichnet, in denen die Gast-Moleküle von mehreren Wirt-Molekülen umgeben sind (4.2: B und C), welche sowohl untereinander als auch mit dem eingeschlossenen Gast-Molekülen wechselwirken (4.1: B). Sie existieren ausschließlich im

festen Zustand, während Komplexe und Cavitate meist auch in Lösung nachgewiesen werden können. Die Grenzen zwischen diesen verschiedenartigen Klassen von Wirt/Gast-Verbindungen sind fließend (4.1 und 4.2).



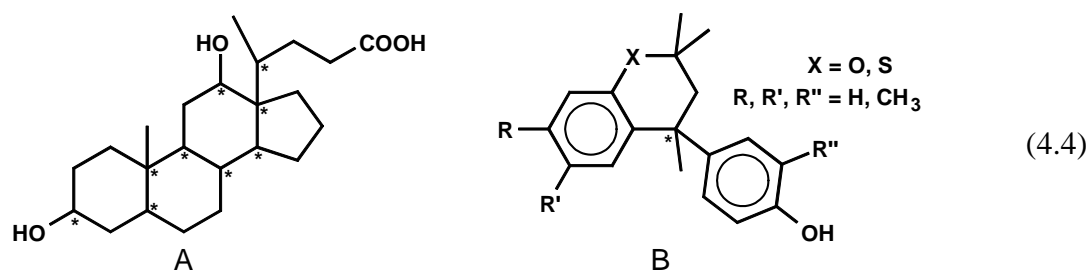
Clathrate, zu denen die nachfolgend vorgestellten Wirt/Gast-Verbindungen gehören, lassen sich nach der Art des Hohlraums klassifizieren, in den die Gäste eingelagert werden. Zusätzlich zu Hohlräumen, in denen ein Gast vollständig von Wirt-Molekülen umschlossen ist (*Aediculat*), können die Gast-Moleküle auch benachbart in Kanälen (*Tubulat*) oder Schichten (*Intercalat*) angeordnet sein [173,182]. Diese Hohlräume können bereits in den Kristallen der Gast-freien Wirt-Verbindung ausgebildet sein oder erst bei der Cokristallisation mit den Gästen entstehen [174]. Als weitere Unterscheidungsmerkmale sind die Anzahlen verschiedener Molekül-Komponenten sowie die der jeweils nächsten Nachbarn von Wirten sowie Gästen vorgeschlagen worden [182]. Weiterhin lassen sich Einschlußverbindungen nach den Wechselwirkungen zwischen den gleich- und verschiedenartigen Komponenten der Molekülkristalle klassifizieren (4.3) [173].



Clathrate enthalten zwischen Wirten und Gästen gemäß ihrer Definition keine "starken" Wechselwirkungen (4.3: A und B) [183], jedoch können die Wirt-Moleküle häufig durch "starke" gerichtete Wechselwirkungen wie insbesondere Wasserstoff-Brücken zusammengehalten werden (4.3: B). Für die Selektion der Gäste sind die komplementären Formen von Gast-Molekül und Hohlraum in der Wirtmatrix das wichtigste Kriterium. Einschluß-Verbindungen mit "mittelstarken" gerichteten Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gast-Molekülen werden teilweise als *Koordinatoclathrat* oder *Clathratokomplex* bezeichnet (4.3: C sowie D) [173,184] und die Gast-Moleküle werden dann zusätzlich zu ihrer Form auch durch gerichtete

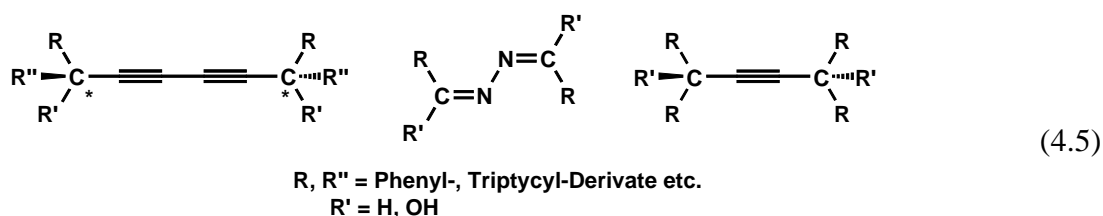
Wirt/Gast-Wechselwirkungen ausgewählt. Bei vergleichbarer Größe beider Molekül-Komponenten lassen sich die Bezeichnungen Wirt und Gast nicht mehr eindeutig zuordnen und ihre Aggregate werden je nach Typ als Cokristalle, feste Lösungen oder Donor/Akzeptor-Komplexe bezeichnet [185].

Die selektive Auswahl der Gast-Moleküle sowie die durch Kristallisation und Wiederauflösung ermöglichte Zusammenführung und Trennung der verschiedenartigen Komponenten eröffnen vielfältige Anwendungsgebiete, welche sich von der Isomeren- und Enantiomeren-Trennung [174,186-191] über regio- und stereoselektive Reaktionen hoher Ausbeute zwischen den Gast-Molekülen bis zur Einschluß-Polymerisation in Kanälen der Wirt-matrix erstrecken [174,188-196]. Der Schutz empfindlicher Substanzen wie Arzneimittel-wirkstoffen vor Umwelteinflüssen oder die Detoxifikation von Giften werden als weitere Anwendungsbereiche diskutiert [174,190]. Trotz dieser vielfältigen Einsatzmöglichkeiten werden die Mehrzahl aller organischen Wirt-Moleküle durch Zufall entdeckt [173,197], denn die Vorhersage der Einschluß-Eigenschaften und das gezielte "Design" eines Wirt-Moleküls erweisen sich für "Gitter"-Einschlußverbindungen als ausgesprochen schwierig, weil Kristallstrukturen ausgehend von der Molekülstruktur bisher nicht zuverlässig vorhersagbar sind [198,199]. Aus der Vielzahl bekannter Clathrate lassen sich jedoch einige Erfahrungsregeln für die Form möglicher Wirt-Moleküle ableiten: Nach dem *Prinzip der dichtesten Packung* [200,201] streben die Moleküle im Kristall eine möglichst raumfüllende Anordnung mit minimalem freiem Volumen zwischen ihnen an. Unregelmäßige Moleküle mit sperrigen Gruppen können sich in ihren Kristallen oft nicht raumfüllend anordnen und kristallisieren daher häufiger mit Lösungsmittel-Gästen als symmetrische Moleküle mit vergleichsweise "glatten" van der Waals-Oberflächen [173,184,202]. Prototypen unregelmäßiger Wirt-Moleküle sind Choleinsäuren (4.4: A) [174,203] oder Dianin (4.4/B: R, R', R'' = H; X = O) sowie einige seiner Derivate [174,204-208].

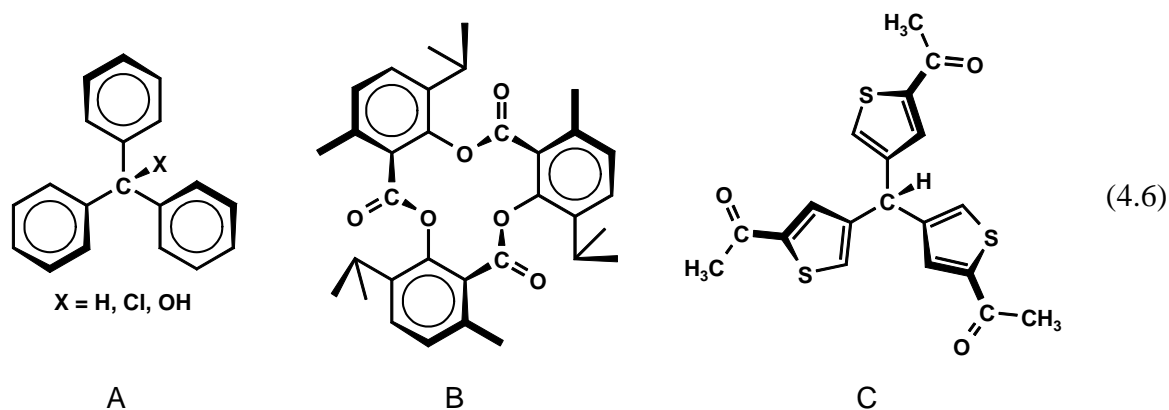


Potentielle Wirt-Moleküle sollten in der Regel möglichst starr sein, da konformativ flexible Moleküle durch Wahl einer geeigneten Konformation in einer dichten Molekülpackung

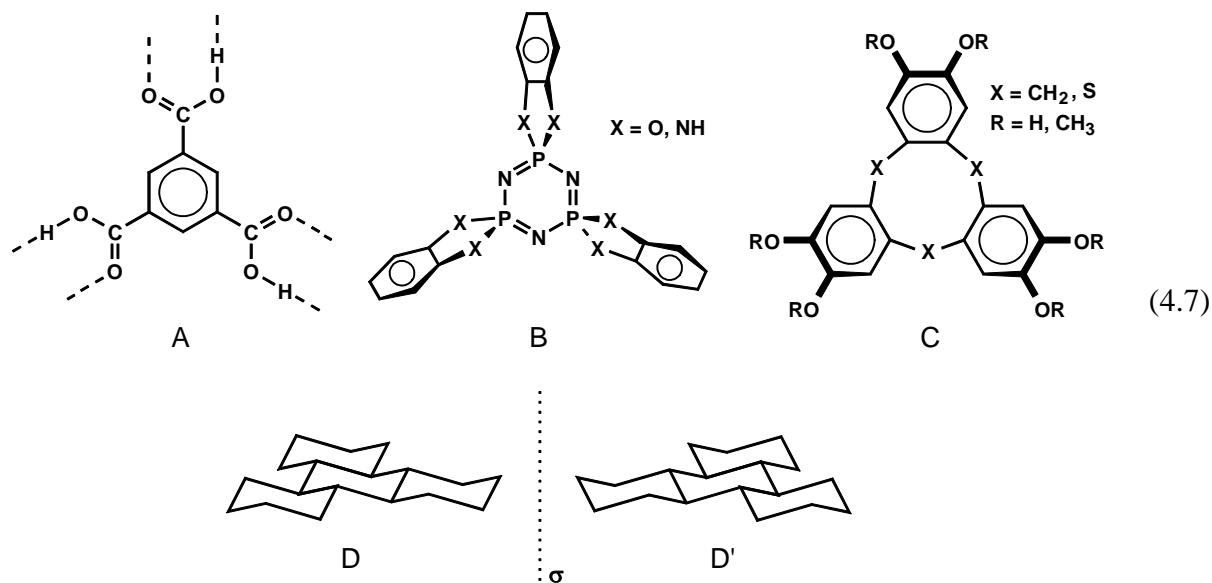
kristallisieren können [11]. Einige Strukturmerkmale finden sich in den Wirten oder der Wirtmatrix organischer Clathrate besonders häufig und begünstigen offensichtlich den Einschluß von Gästen: Moleküle mit einem starren, langgestreckten Gerüst und voluminösen Gruppen an beiden Enden, deren Form an eine Achse mit zwei Rädern erinnert (*Rad und Achse-Typ*), können häufig eine Vielzahl unterschiedlicher Gäste einbauen (4.5) [174,198,209-218].



Zahlreiche "trigonale" Moleküle aus drei gleichen, sperrigen Untereinheiten schließen ebenfalls häufig Gast-Moleküle ein (4.6 und 4.7). In einigen von ihnen - so in Triphenylmethan-Derivaten (4.6: A) [174,219-224], im Tri-*o*-Thymotid (4.6: B) [174,186,190,225-230] und im Tris(5-acetyl-3-thienyl)methan (4.6: C) [231-236] finden sich die drei Untereinheiten in einer chiralen Propeller-Konformation angeordnet.

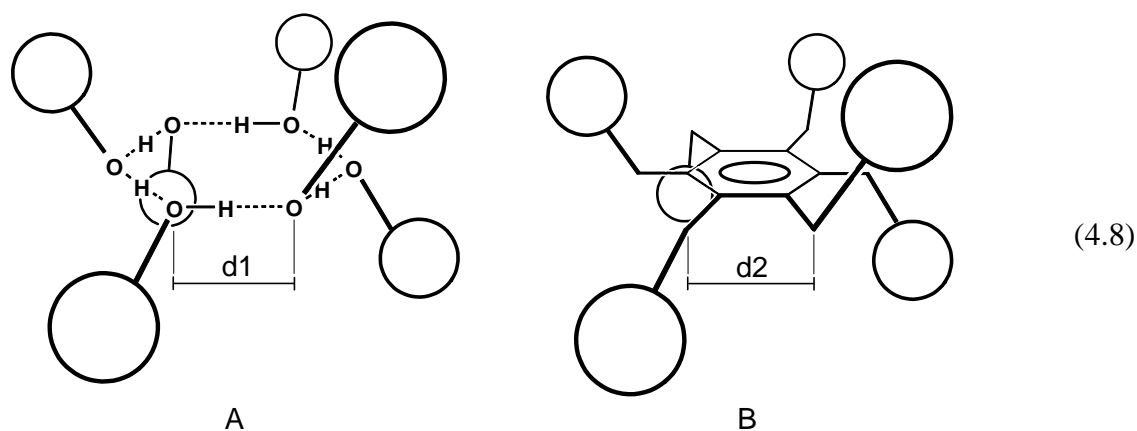


Die Unvereinbarkeit von "starken" gerichteten Wechselwirkungen mit dem Prinzip der dichtesten Packung wird im Wirt-Gitter der Trimesin-Säure besonders deutlich (4.7: A): Wasserstoff-Brücken zwischen den Carboxyl-Gruppen der Trimesinsäure-Moleküle erzwingen eine Wirt-Matrix mit großen, hexagonalen Kanälen und eine anderes Wirt-Gitter entsteht durch die Anlagerung von Wasser-Molekülen über zusätzliche H-Brücken [174,237-243].



Spiro-Cyclophosphazene (4.7: B) können organische Gast-Moleküle direkt aus der Gasphase unter Bildung von Tubulaten absorbieren [174,244], in deren Kanälen Butadien und Vinylchlorid polymerisieren können [245]. Aus der Vielzahl bekannter Clathrat-Wirte seien Cryptophane wie das Cyclotriveratrylen (4.7/C: X = CH₂, R = CH₃) oder seine Derivate [174,246] und Perhydrotriphenylen (4.7: D und D' die beiden enantiomeren all-trans Isomere) [174,247-251] ausgewählt, dessen Clathrate höhere Schmelzpunkte aufweisen als die Einzel-Komponenten.

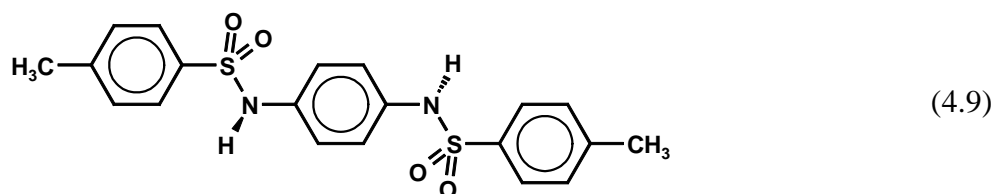
Die Wirt-Matrices von Dianin (4.4: B), Phenol oder Hydrochinon weisen cyclische hexamere Wasserstoffbrücken-Systeme mit O-H...O-Brücken (4.8: A) als wesentliches Strukturmerkmal auf [252-258].



Vergleichbare Geometrie und Größe weisen hexasubstituierte Benzol-Derivate mit alternierend nach oben und unten abgewinkelten Aren-Substituenten auf (4.8: d₁ ≈ d₂), eine Beobachtung,

welche zur Synthese zahlreicher sogenannter *Hexahosts* (4.8: B) mit C_3 -Symmetrie und der Kristallisation ihrer zahlreichen Gast-Clathrate führte [174,198,259-262]. Die vereinzelt erfolgreichen "gezielten" Synthesen von Clathrat-Wirten sollten jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß ihre Mehrzahl durch Zufall entdeckt wird [173,198]. Abschließend ist auszuführen, daß bekannte Moleküle ohne die beschriebenen charakteristischen Strukturmerkmale wie H_2O [174,263,264] oder Harnstoff und seine Derivate [174,193,265-270] ebenfalls Clathrate bilden.

Die Wirt-Eigenschaften von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (4.9), einem Zwischenprodukt bei der Synthese N,N'-dialkylierter p-Phenylendiamine, sind bei seiner Kristallisation ebenfalls zufällig entdeckt worden [45-49].


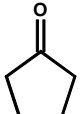
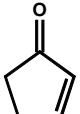





Die Kristallstruktur des "Gast-freien" Wirtes N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (3.9) ist bereits beschrieben (Kap. 3.1) und die Vorzugskonformationen von Sulfonamid-Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C (Kap. 3.2.1) und mögliche Wasserstoffbrücken-Motive zwischen ihnen (Kap. 3.2.2) sind ebenfalls diskutiert worden. Hiervon ausgehend sollen nun die Strukturen und Eigenschaften seiner verschiedenartigen Clathrat-Typen und Wasserstoffbrücken-Addukte (Kap. 4.2 bis 4.5) sowie weiterer Wirt-Derivate (Kap. 5) vorgestellt werden.

4.2. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus gesättigten Lösungen der sechs im Titel genannten Lösungsmittel bei Eindiffusion von *n*-Hexan oder Petrolether in klaren Prismen oder Blöcken, welche für Kristallstruktur-Bestimmungen geeignet sind. Die sechs Einschluß-Verbindungen enthalten neben dem Wirt je ein Äquivalent des Lösungsmittels und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit *Z* = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4.1). Die Gitterkonstanten, die Dichten und die Packungskoeffizienten der sechs isostrukturellen Verbindungen (Tab. 4.1) sind vergleichbar und weichen um weniger als drei Prozent von den Mittelwerten ab (Tab. 4.2).

Tab. 4.1. Zell- und Packungsparameter der isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran bei 200 K.

Gast-Molekül						
a [pm]	2446.2 (4)	2496.7 (3)	2505.7 (2)	2418.2 (3)	2409.7 (3)	2428.9 (2)
b [pm]	1077.9 (1)	1117.2 (1)	1113.3 (1)	1086.6 (1)	1100.7 (2)	1094.7 (1)
c [pm]	938.6 (1)	942.0 (1)	936.9 (1)	937.5 (1)	943.5 (1)	935.6 (1)
β [°]	104.87 (1)	108.34 (1)	108.28 (1)	107.15 (1)	107.64 (1)	107.55 (1)
$V_{EZ} \cdot 10^6$ [pm ³]	2391.9 (6)	2494.0 (5)	2481.7 (5)	2353.7 (4)	2384.8 (6)	2371.9 (5)
ρ [g cm ⁻³]	1.318	1.333	1.334	1.384	1.361	1.363
C_K	0.676	0.686	0.678	0.693	0.699	0.694
C_K ohne Gast	0.573	0.551	0.553	0.582	0.577	0.578

In anderen Ethern oder Ketonen ist die Wirt-Verbindung entweder wie in Diethylether nahezu unlöslich oder kristallisiert wie aus Dimethoxyethan oder Cyclohexanon ohne Einschluß des Lösungsmittels.

Die Wirt-Moleküle aller sechs kristallisierten Einschluß-Verbindungen sind durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des cyclischen Dimer-Typs verknüpft, welche durch den Graphensatz $R_2^2(8)$ [162-164] charakterisiert werden und wie nahezu alle cyclischen (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Dimere um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position d) liegen (Abb. 4.1, vgl. Kap. 3.2). Die acht beteiligten H-Brücken-Zentren dieser Dimere sind nahezu in einer Ebene angeordnet und weichen nur geringfügig Sessel-artig von der Planarität ab (Abb. 4.1: B). In den Wasserstoffbrücken sind die Abstände N...O mit 291 bis 293 pm vergleichsweise kurz (Abb. 4.1: B, vgl. Abb. 3.7) und die Sulfonamid-Wasserstoffbrücken mit Winkeln $\sphericalangle(\text{N-H}\cdots\text{O})$ um 177° nahezu linear. Die Winkel $\sphericalangle(\text{H}\cdots\text{O}=\text{S})$ von 133° ermöglichen vermutlich die Ausrichtung eines Sauerstoff-Elektronenpaares auf den Donator-Wasserstoff. Jedes Wirt-Molekül beteiligt sich an zwei cyclischen H-Brücken-Dimeren zu unterschiedlichen Nachbarmolekülen, so daß die Wirt-Matrix aus Wasserstoff-verbrückten Molekülketten parallel zur kristallographischen c-Achse besteht.

Tab. 4.2. Mittelwerte und Abweichungen der Zell- sowie Packungs-Parameter in den sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen (vgl. Tab. 4.1).

Kristall-Parameter	Mittelwert (N = 6)	Standard-abweichung	Größe Abweichung	in Verbindung mit {Gast}
a [pm]	2450.9	40.9 (2 %)	+ 55 (2 %)	{Cyclopent-2-en-1-on}
b [pm]	1098.4	15.2 (1 %)	- 21 (2 %)	{Aceton}
c [pm]	939.0	3.1 (< 1 %)	+ 5 (1 %)	{Tetrahydrofuran}
β [°]	107.31	1.28 (1 %)	- 2.4 (2 %)	{Aceton}
$V_{\text{EZ}} \cdot 10^6$ [pm]	2413.0	59.5 (2 %)	+ 81 (3 %)	{Cyclopentanon}
ρ [g cm ⁻¹]	1.349	0.025 (2 %)	+ 0.035 (3 %)	{1,3-Dioxolan}
C_K	0.688	0.009 (1 %)	- 0.012 (2 %)	{Aceton}
C_K ohne Gast	0.569	0.013 (2 %)	- 0.018 (3 %)	{Cyclopentanon}

Die sechs Gast-Moleküle sind jeweils zwischen den Wirt-Molekülen in Kanälen parallel zur c-Achse angeordnet (Abb. 4.1: A). Benachbarte Gäste eines Kanals werden durch kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position b) ineinander überführt und ihre Sauerstoff-Zentren zeigen alternierend in entgegengesetzte Richtungen (Abb. 4.1: A und Abb. 4.2: A).

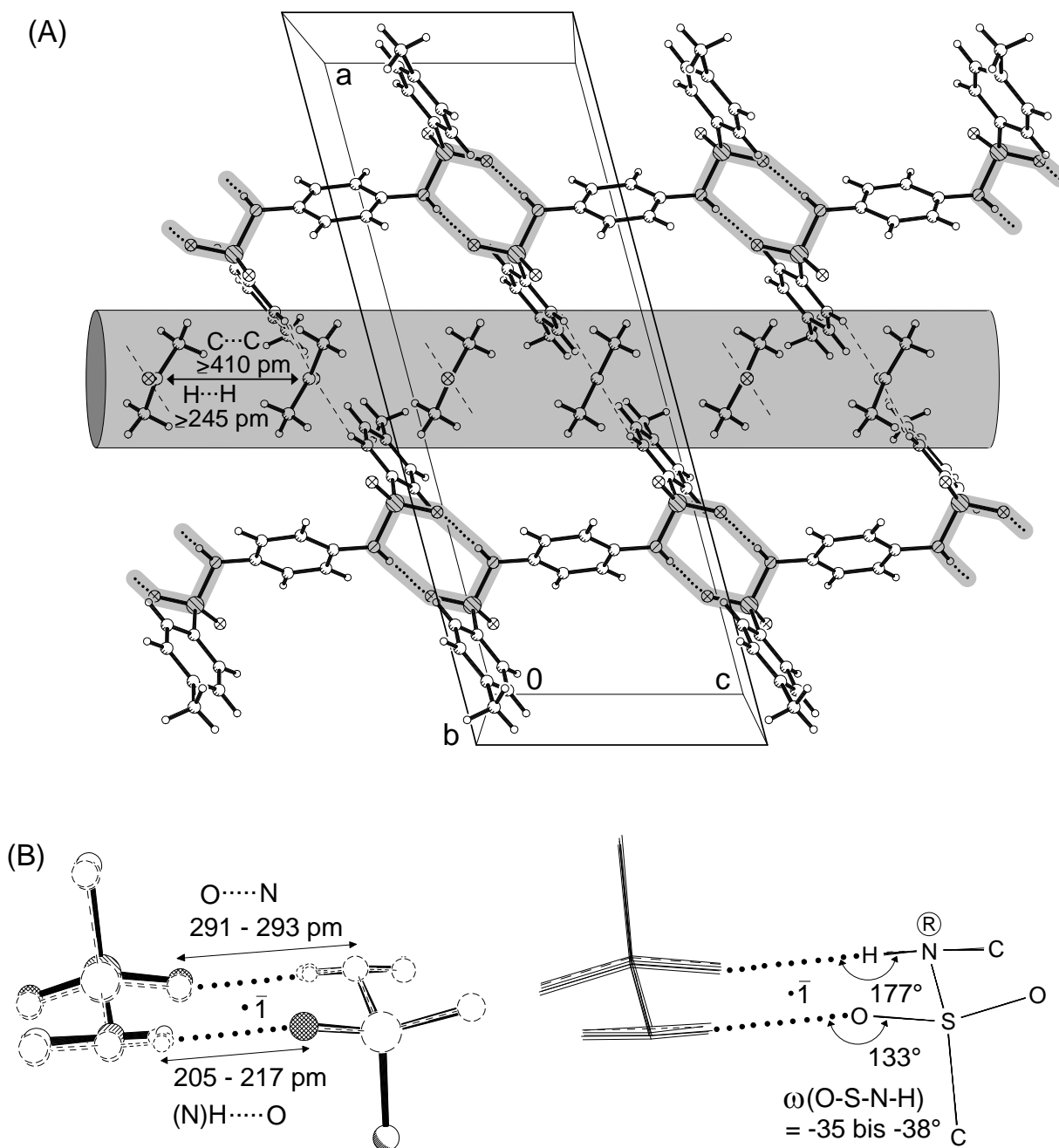


Abb. 4.1. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung mit Aceton als Beispiel für die analogen mit Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) bei 200 K: (A) Mit Aceton-Molekülen gefüllter Lösungsmittel-Kanal und cyclische (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken, welche die Moleküle parallel zu den Lösungsmittel-Kanälen in Richtung der c -Achse zu Ketten verknüpfen (\cdots : Sulfonamid-Wasserstoffbrücken, $---$: Kontakte $C-H\cdots O$ zwischen Wirt und Gast, \circ : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \otimes : S) und (B) Übereinander-Projektion der Wasserstoff-Brücken in den sechs Verbindungen (Sulfonamid-Wasserstoff frei verfeinert).

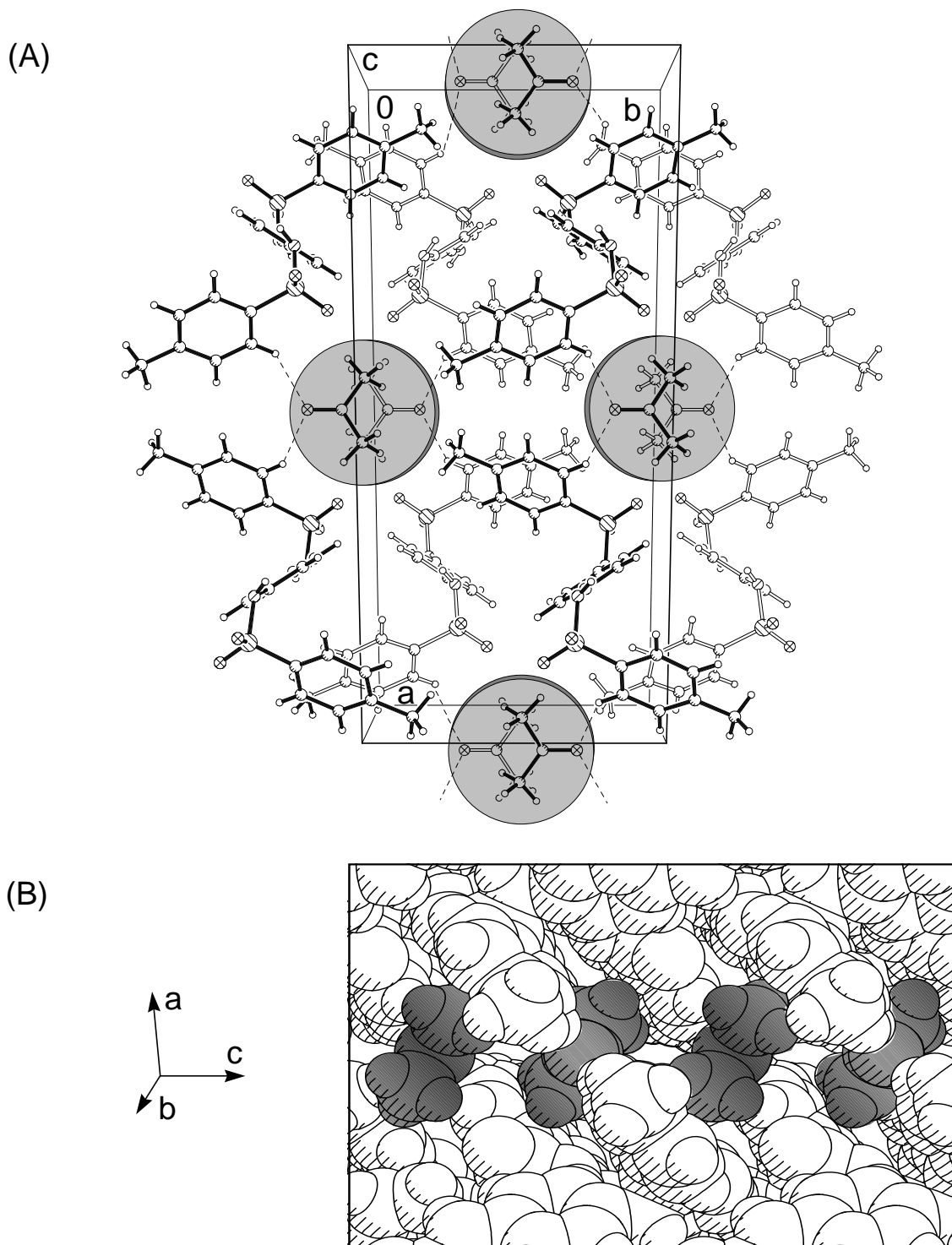
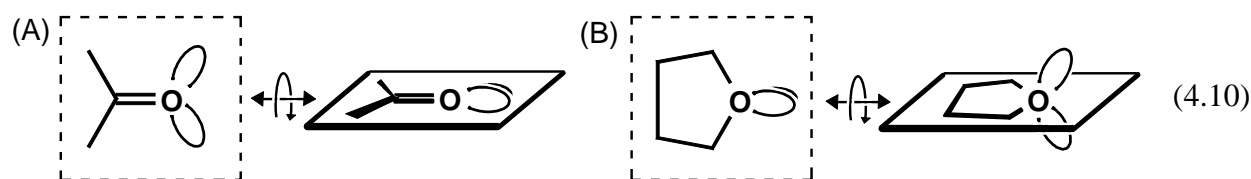


Abb. 4.2. Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) bei 200 K: (A) Elementarzelle entlang der Aceton-Kanäle parallel zur c -Achse (---: Kontakte C-H...O zwischen Wirt- und Gast-Molekülen, \odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \ominus : S) und (B) raumfüllende Darstellung der Aceton-Moleküle eines Kanals.

Die Abstände der Zentren C...C oder H...H benachbarter Gast-Moleküle von mehr als 420 oder mehr als 300 pm übersteigen jeweils die Summe der van der Waals-Radien $2 \times r_C^{\text{vdW}} = 2 \times 170 = 340 \text{ pm}$ und $2 \times r_H^{\text{vdW}} = 2 \times 120 = 240 \text{ pm}$ [123], jedoch ist der Raum zwischen den Gästen zu klein, um von Teilen der Wirt-Moleküle ausgefüllt zu werden. Die Kanäle verjüngen sich zwischen den Gast-Molekülen geringfügig, da die Tolyll-Ringe der Wirt-Moleküle in sie hineinragen (Abb. 4.2: B). Zwischen den Wirt- und den sechs Gast-Molekülen ist eine gerichtete Wechselwirkung angedeutet (Abb. 4.1/A: --- und Abb. 4.2/A: ---). Die auf zweizähligen kristallographischen Drehachsen liegenden Sauerstoffe der Gäste bilden je zwei Wasserstoffbrücken C-H...O zu Phenylwasserstoffen der Tolyll-Reste unterschiedlicher Wirt-Moleküle aus. Die gleichartigen Kontakte sowohl mit Ketonen als auch mit Ethern überraschen, weil die "least squares"-Ebenen der Gast-Moleküle in allen sechs Kristallstrukturen analog orientiert sind und die Elektronenpaare der Keton-Sauerstoffe in diesen liegen (4.10: A), während die der Ether-Sauerstoffe aus diesen um 90° herausgedreht sind (4.10: B).



Ausschnitte dieser Kontakte C-H...O aus den Kristallstrukturen in Aufsicht, Frontansicht und Seitenansicht der Ketone (Abb. 4.3) und Ether (Abb. 4.4) belegen jedoch, daß weder die Elektronenpaare der Ketone (Abb.4.3: \uparrow) noch die der Ether direkt auf die Phenyl-Wasserstoffe zeigen: Der Vektor O...H ist in allen sechs Kristallstrukturen um 49 bis 61° aus der "least squares"-Ebene des Gast-Moleküls ausgelenkt (Abb. 4.3 und 4.4). Bei den Ketonen verdeutlichen die Front- sowie Seitenansichten der Gäste, daß die Elektronenpaare der Keto-Sauerstoffe in dieser Ebene nicht genau auf die Phenyl-Wasserstoffe ausgerichtet sind (Abb. 4.3, vgl. (4.10: A)). Bei den Ethern ist dies insbesondere in den Strukturaufsichten zu erkennen (Abb. 4.4, vgl. (4.10: B)). Umfangreiche Untersuchungen zur Elektronenpaar-Direktionalität von Wasserstoffbrücken C-H...O in Kristallstrukturen [29-35,275-280] belegen, daß diese bestenfalls schwach ausgeprägt ist: Der Energiegewinn ihrer Bildung beträgt nur 4 bis 8 kJ mol^{-1} [31,32], und bei dieser Wechselwirkungen dominieren Coulomb-Anteile [34].

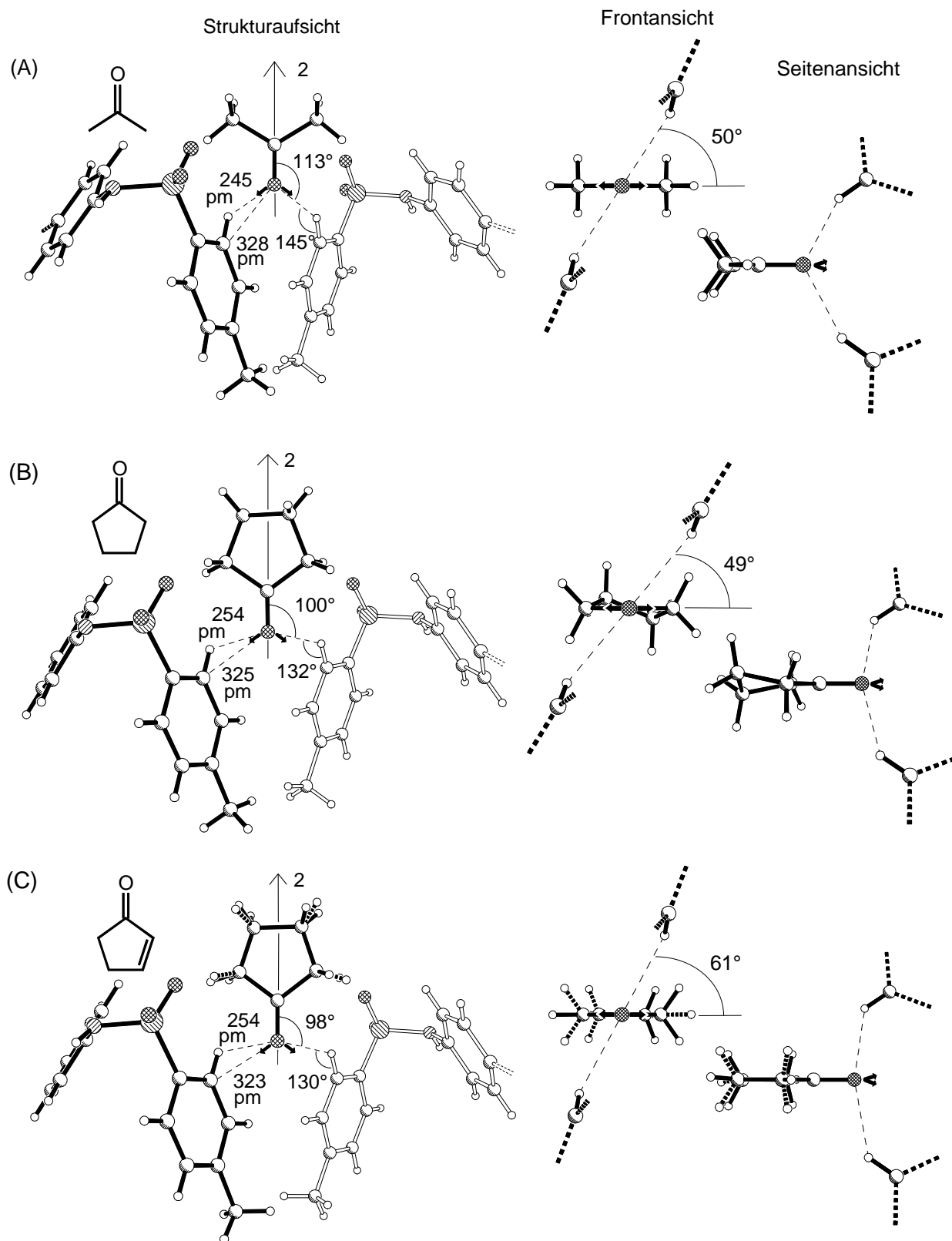


Abb.4.3. Geometrie der Kontakte C-H...O zwischen den Gast-Molekülen mit Keto-Gruppen und benachbarten Wirt-Molekülen: (A) Aceton, (B) Cyclopentanon und (C) Cyclopent-2-en-1-on (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S, ↑ zweizählige kristallographische Drehachse, ↑ Orientierung der O-Elektronenpaare, Bindungslängen C-H unkorrigiert 96 pm)

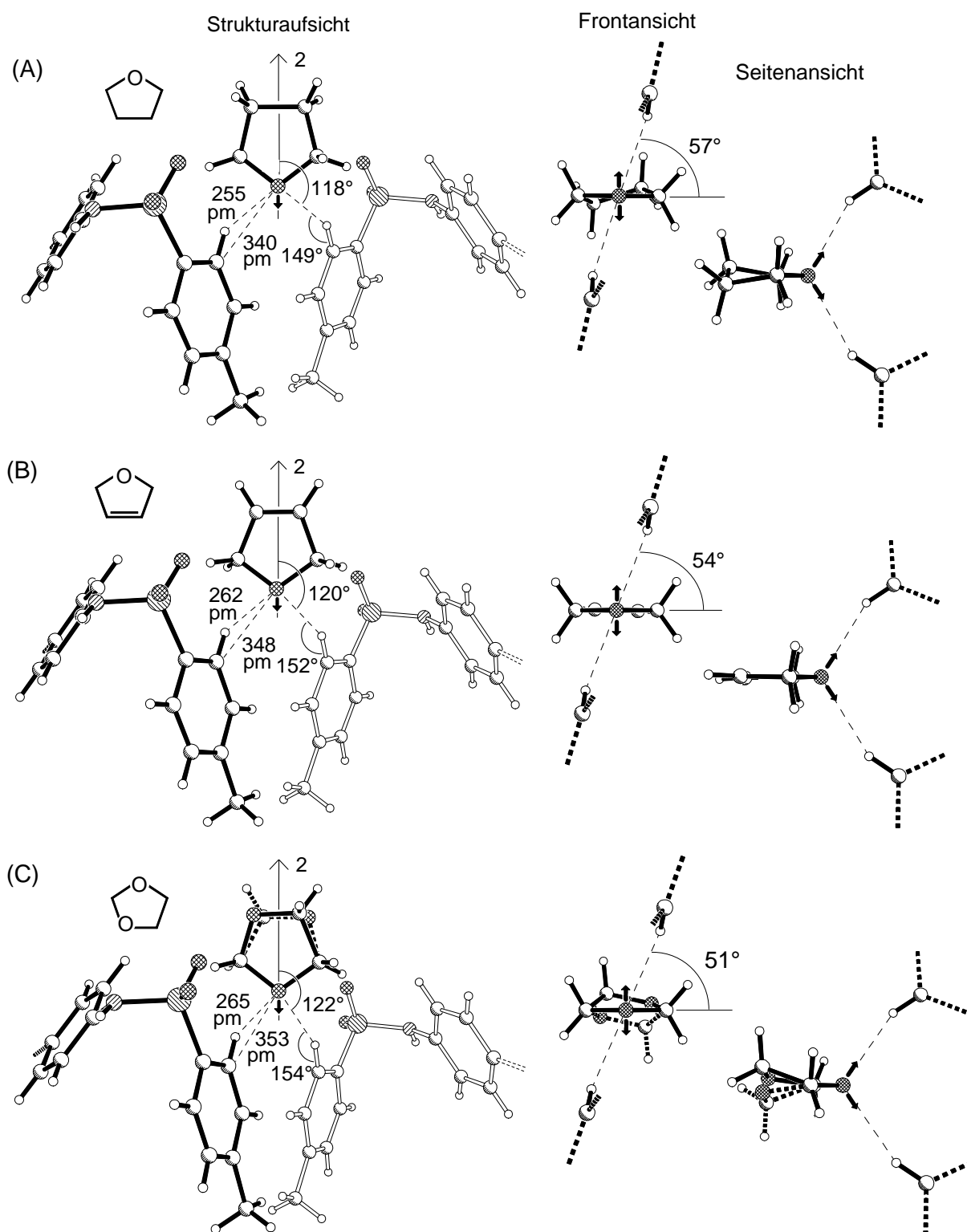


Abb.4.4. Geometrie der Kontakte C-H...O zwischen den Gast-Molekülen mit Ether-Gruppen und benachbarten Wirt-Molekülen: (A) Tetrahydrofuran, (B) 2,5-Dihydrofuran und (C) 1,3-Dioxolan (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S, ↑ zweizählige kristallographische Drehachse, ↑ Orientierung der O-Elektronenpaare, Bindungslängen C-H unkorrigiert 96 pm)

Eine aus statistischen Untersuchungen [34,274] gefolgerte verstärkte Direktionalität bei Ketonen relativ zu Ethern wurde bei den sechs untersuchten Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin nicht beobachtet. Weitere Geometrieparameter der Brücken C-H...O liegen in Erwartungsbereichen, welche für Abstände C...O 300 bis 400 pm sowie für Winkel $\angle(\text{C-H}\cdots\text{O})$ 90 bis 180° (Häufung zwischen 150 bis 160°) betragen [32,272]. Weitere schwache Wechselwirkungen C-H...O mit etwas größeren Kontaktabständen bestehen zwischen den Wasserstoffen der Gast-Moleküle und Sulfonamid-Sauerstoffen, welche nicht an den (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Abb. 4.3 und 4.4: Aufsichten).

Die Wirt-Moleküle sind in den sechs Kristallstrukturen nicht nur über (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken verknüpft, sondern zusätzlich durch 8(!) intermolekulare (C-H... π)-Kontakte zwischen den Phenyl- sowie Toly-Ringen: Der zentrale Phenylendiamin-Ring bildet zwei symmetrieäquivalente Kontakte C-H... π mit (Centroid...Centroid)-Abständen zwischen 490 bis 507 pm und Diederwinkeln zwischen 48 bis 52°. Drei weitere Kontakte gehen von jedem Toly-Ring aus: Einer mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 545 bis 590 pm und Diederwinkeln von 0°, in welchem die Toly-Ringe Sandwich-artig angeordnet sind sowie zwei symmetrieäquivalente mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 486 bis 497 pm und Winkeln von 14 bis 19°. Die Packungskoeffizienten C_K [144,145] der sechs Kristallstrukturen zwischen 0.676 und 0.699 entsprechen etwa dem der Gast-freien Kristalle des Wirtes (Tab. 4.1).

Die Geometrieparameter der Wirt- und Gast-Moleküle (Tab. 4.3, vgl. Abb. 4.5 sowie Exp. Teil) liegen in Standardbereichen [122]. In den anisotropen Auslenkungsparametern der Toly-Reste deutet sich eine geringe Libration oder statische Unordnung an; Librationsanalysen korrigieren die Bindungslängen an C13 um wenige pm [45]. Die Wirt-Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position c) und die Gast-Moleküle auf zweizähligen kristallographischen Drehachsen. Hieraus resultiert für die beiden Gäste Cyclopent-2-en-1-on und 1,3-Dioxolan eine symmetriebedingte Unordnung (Abb. 4.5: C und D, vgl. Abb. 4.3: C und 4.4: C). Die anisotropen Auslenkungsparameter der Gast-Moleküle sind gegenüber denen des Wirtes etwas vergrößert und weisen auf Bewegung, statische Unordnung oder geringfügige Unterbesetzung der Gast-Positionen hin.

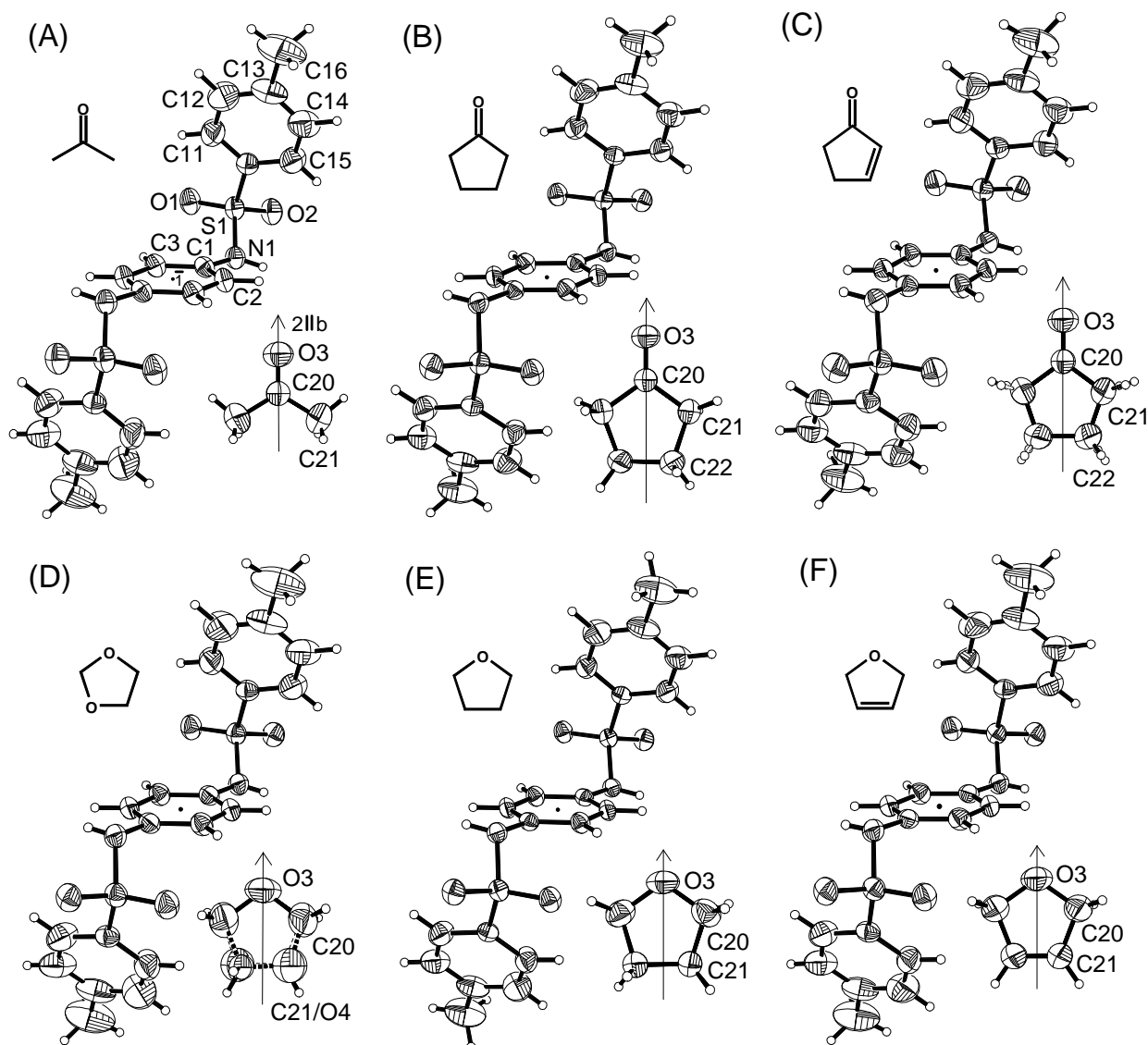


Abb. 4.5. Formeleinheiten der Kristallstrukturen der sechs isostrukturellen N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Einschlußverbindungen (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) bei 200 K: (A) Aceton, (B) Cyclopentanon, (C) Cyclopent-2-en-1-on, (D) 1,3-Dioxolan, (E) Tetrahydrofuran sowie (F) 2,5-Dihydrofuran mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden und Numerierung der Zentren (\cdot : kristallographisches Inversionszentrum, \uparrow : zweizählige kristallographische Drehachse).

Die Sulfonamid-Gruppen (in R-Konfiguration) nehmen mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-N-S-C})$ zwischen -54 und -58° die erwartete Vorzugskonformation an (Abb. 4.6: B, vgl. Abb. 3.4: A). Die Tolyll-Ringe liegen mit Torsionswinkeln $\omega_2(\text{N-S-C-C})$ zwischen 106 und 109° im berechneten breiten Energieminimum (Abb. 3.5: A) und ihre Anordnung unterscheidet sich nur um 5 bis 10° von der in der Gast-freien Kristallstruktur. Die Tosyl-Einheiten sind mit Winkeln $\omega_3(\text{S-N-C-C})$ zwischen 119 und 121° um etwa 30° stärker aus der Phenylendiamin-Ebene

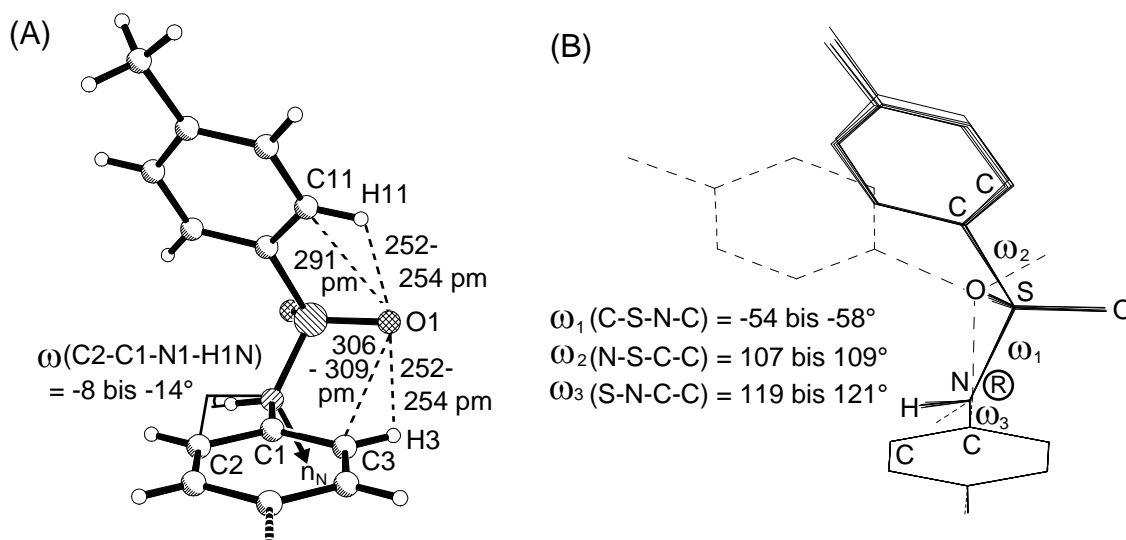


Abb. 4.6. Sulfonamid-Einheiten in den sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen: (A) Intramolekulare nichtbindende Wechselwirkungen und (B) übereinander projizierte Konformationen der sechs Wirt-Moleküle (—) relativ zu dem Molekül in den Gast-freien Kristallen (---).

Tab. 4.3. Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur der Einschlußverbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton (200 K).

S(1) - O(1)	142.44 (13)	S(1) - O(2)	144.37 (12)
S(1) - N(1)	163.4 (2)	S(1) - C(10)	175.8 (2)
N(1) - C(1)	143.4 (2)	C(1) - C(2)	138.8 (2)
C(1) - C(3)	139.2 (2)	C(2) - C(3)#1	138.3 (2)
C(3) - C(2)#1	138.3 (2)	C(10) - C(11)	136.6 (3)
C(10) - C(15)	137.9 (3)	C(11) - C(12)	138.9 (4)
C(12) - C(13)	137.3 (4)	C(13) - C(14)	136.5 (4)
C(13) - C(16)	151.9 (3)	C(14) - C(15)	137.9 (3)
O(3) - C(20)	120.3 (4)	C(20) - C(21)	147.9 (3)
O(1) - S(1) - O(2)	118.90 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.40 (8)
O(2) - S(1) - N(1)	104.53 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.69 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	108.72 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	106.98 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	121.11(12)	C(2) - C(1) - C(3)	120.2 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.1 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.3 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.4 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.3 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.6 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.4 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	122.5 (3)	C(14) - C(13) - C(12)	117.5 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	120.7 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	121.8 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.7 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.5 (2)
O(3) - C(20) - C(21)	121.2 (2)	O(3) - C(20) - C(21)#2	121.2 (2)
C(21) - C(20) - C(21)#2	117.6 (4)		

Symmetrietransformationen: #1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$; #2 : $-x, y, -z+1/2$

ausgelenkt, als in der Gast-freien Kristallstruktur, und der Torsionswinkel ω_3 entspricht einer energetisch vorteilhaften Konformation (Abb. 4.6: B, vgl. Abb. 3.6: A). Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist mit $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) \approx 11^\circ$ gerade so weit aus der Phenylen-Ebene ausgelenkt, daß eine abstoßende Wechselwirkung mit dem ortho-Phenyl-Wasserstoff vermieden wird, und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N kann mit $\omega(\text{C3-C2-N1-n}_N) \approx 55^\circ$ mit den π -Elektronen des Phenylen-Ringes effektiver wechselwirken als in der Gast-freien Kristallstruktur. Die Molekül-Konformation ermöglicht neben der bereits in der Gast-freien Kristallstruktur bestehenden intramolekularen Wasserstoffbrücke C11-H11...O1 die Ausbildung einer zweiten intramolekularen H-Brücke C3-H3...O1 mit vergleichbarem Abstand (C)H...O (Abb. 4.6: A). Die sechs Gast-Moleküle unterscheiden sich in ihrer Größe und ihrer funktionellen Gruppe. Der Einfluß dieser Unterschiede auf das Kanalvolumen der Wirtmatrix wird mit dem Programm OPEC [132,280] wie folgt untersucht: Nach Entfernen der Gast-Molekül-Koordinaten wird das Kanalvolumen in den sechs Elementarzellen durch numerische Integration des freien Raumes in den Kanalregionen berechnet (Exp. Teil). Überraschend sind alle Kanalvolumina der Ether-Solvate mit 269 bis 281 \AA^3 kleiner als die der Keton-Solvate mit 283 bis 347 \AA^3 (einschließlich der Aceton-Einschlußverbindung). Die Korrelation des abgeschätzten Kanalvolumens in der Elementarzelle V_{Kanal} gegen das Volumen der Elementarzelle V_{EZ} ergibt für die fünf kleineren Gast-Moleküle eine lineare Beziehung (Abb. 4.7).

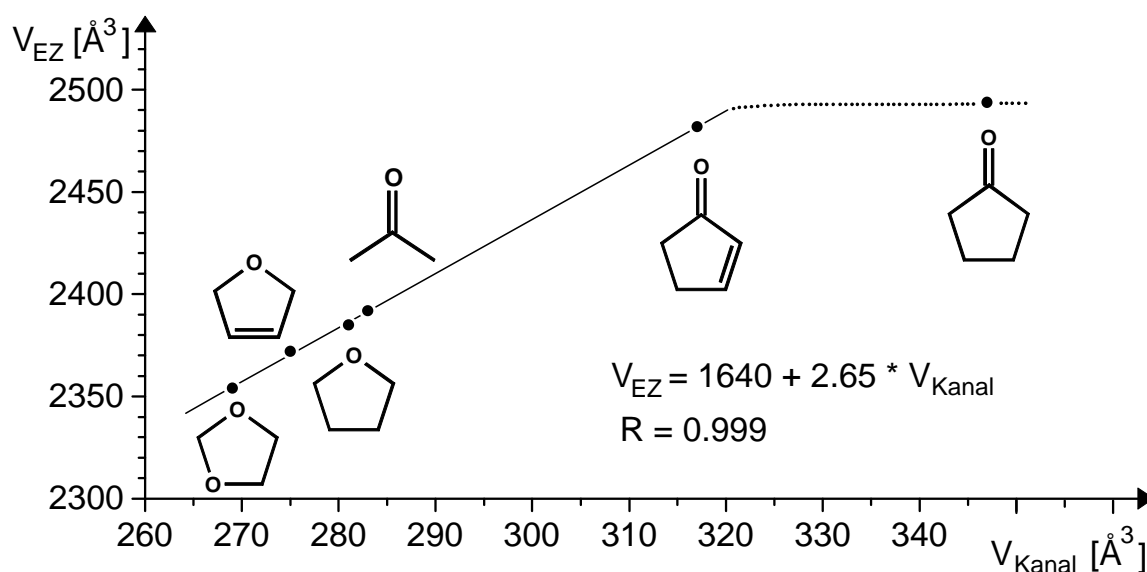
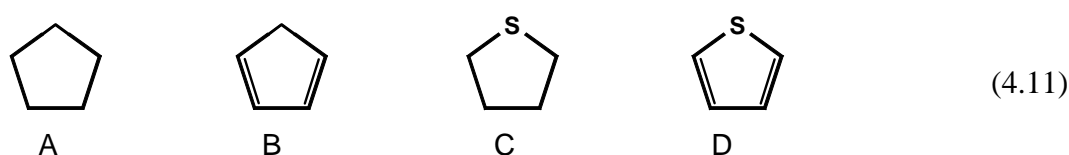


Abb. 4.7. Korrelation des Elementarzell-Volumens V_{EZ} mit dem Volumen der Gast-Kanäle V_{Kanal} in der Elementarzelle und Regressionsgerade für die Wertepaare der Strukturen mit 1,3-Dioxolan, 2,5-Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Aceton sowie Cyclopent-2-en-1-on.

Wie ersichtlich (Abb. 4.7) nimmt in diesen fünf Wirt/Gast-Verbindungen das Elementarzell-Volumen linear mit dem Kanalvolumen in der Elementarzelle zu und dessen Anteil am Gesamtvolumen liegt stets bei angenähert 12%. Der Anstieg des Elementarzell-Volumens ist größer als die Zunahme des Kanalvolumens (Steigung der Regressionsgeraden > 1): Bei zunehmendem Kanalvolumen dehnt sich die Elementarzelle zusätzlich in Bereichen außerhalb der Kanäle aus. Von der Cyclopent-2-en-1-on-Verbindung zur Cyclopentanon-Verbindung bleibt hingegen das Elementarzell-Volumen trotz Zunahme des Kanal-Volumens nahezu konstant (Abb. 4.7: ---). Die Elementarzell-Regionen außerhalb der Kanäle kompensieren in letzterer Wirt/Gast-Verbindung die Zunahme des Kanalvolumens und der Anteil am Elementarzell-Volumen steigt auf 14%. Eine weitere Zunahme des Kanalvolumens und damit der Einbau größerer Gäste in das Wirt-Gitter sollte nicht möglich sein, da die Wirt-Matrix nicht länger "mitwachsen" kann.

Hiermit übereinstimmend gelingt es auch bei mehrfachen Kristallisationversuchen nicht, größere Ether oder Ketone wie Dioxan, 2-Methyl-Tetrahydrofuran oder Cyclohexanon in die Wirt-Matrix einzubauen. Inwieweit die Ether- oder Keto-Gruppen für die molekulare Erkennung der Gäste ausschlaggebend sind, läßt sich experimentell nicht eindeutig klären: Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Größe, wie Cyclopentan (4.11: A) oder Cyclopentadien (4.11: B) sind gasförmig, dimerisieren leicht oder lösen die Wirt-Verbindung nicht, während Amine und Amide starke Wasserstoffbrücken zu den Sulfonamid-Wasserstoffen ausbilden (vgl. Kap. 3.1 sowie Exp. Teil).



Die Thioether Tetrahydrothiophen (4.11: C) und Thiophen (4.11: D) lösen zwar die Wirt-Verbindung, werden jedoch ebenfalls nicht in die Wirt-Matrix eingebaut.

Aus äquimolaren Lösungsmittel-Gemischen Aceton/Tetrahydrofuran, Cyclopentanon/Tetrahydrofuran sowie Aceton/Cyclopentanon wurden Kristallproben isoliert, welche jeweils beide Gast-Moleküle in etwa gleichen Anteilen enthalten [45].

Die Anordnung der Gast-Moleküle in Kanälen sollte unter geeigneten Bedingungen eine Wanderung der Gäste durch die Kanäle, den Austausch verschiedener Gastmoleküle oder zumindest das Austreten aus der Wirtmatrix begünstigen. Einkristalle, welche aus ihrer

Mutterlauge entfernt werden, beginnen sich daher erwartungsgemäß rasch zu trüben und haben ihre Gast-Moleküle bereits nach einem Tag vollständig verloren. Einkristall-Blöcke mit einer Kantenlänge von ~ 0.8 mm behalten hierbei ihre äußere Form bei, werden jedoch weiß und undurchsichtig. Beim Aufkleben solcher Kristalle auf einen Glasfaden sieht man den Klebstoff rasch von einer Seite des Glasfadens durch den gesamten Kristall-Block wandern und auf einem Vierkreis-Diffraktometer lassen sich keine Reflexe mehr beobachten. Pulverdiffraktogramme des Materials nach Entfernung der Aceton-, Cyclopentanon- und Tetrahydrofuran-Gäste belegen, daß das entstandene grobporige Material nicht amorph ist, sondern aus Kristalliten der Gast-freien Kristallstruktur besteht (Abb. 4.8, vgl. Exp. Teil).

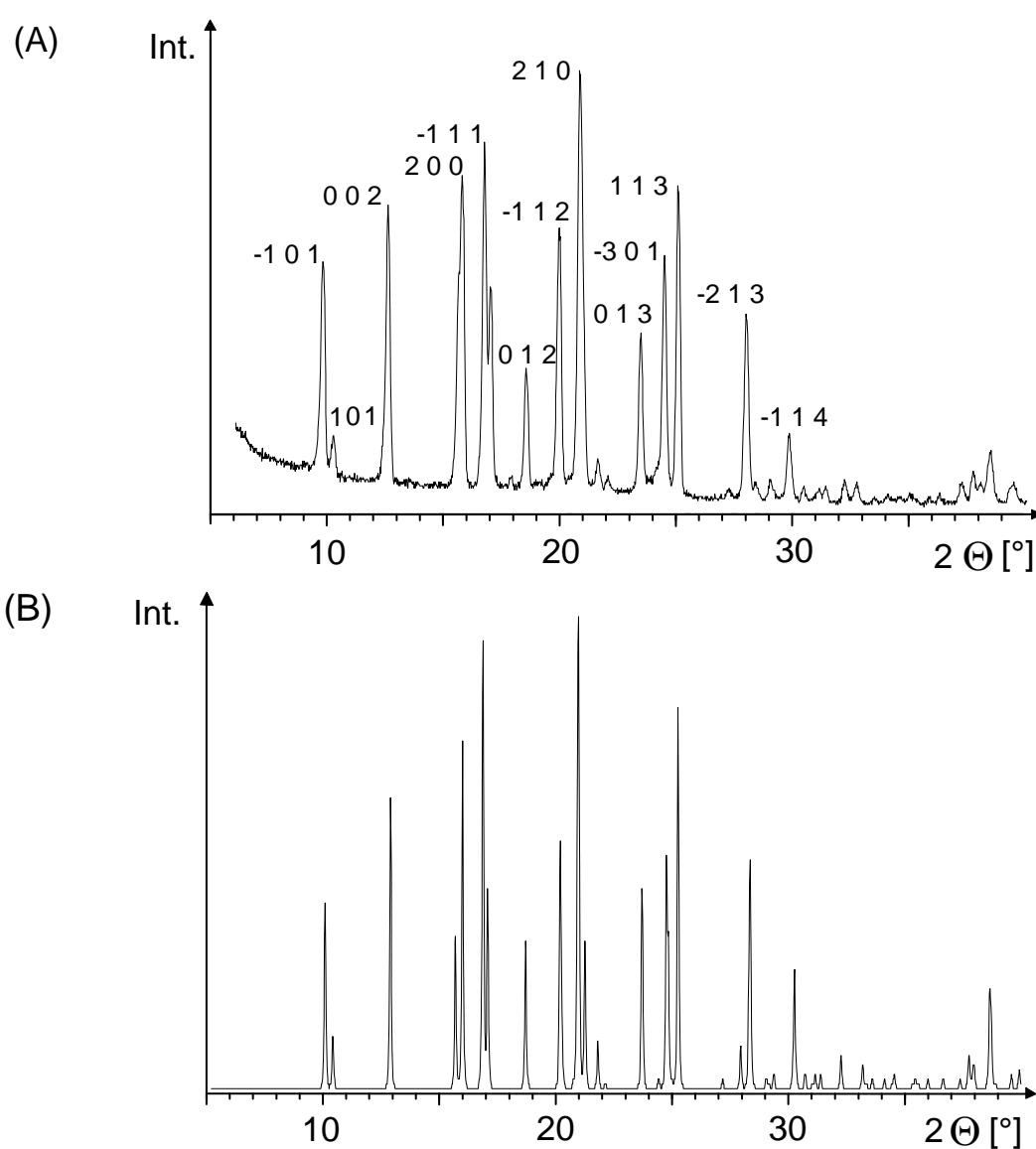


Abb. 4.8. Pulverdiffraktogramm (A) der Wirt/Gast-Verbindung mit Cyclopentanon nach Entfernung des Gastes im Vakuum bei Raumtemperatur und (B) berechnet für die Gast-freie Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin.

Austausch-Versuche von Gast-Molekülen in einer Wirt-Matrix durch Einbringen der Kristalle in eine andere Mutterlauge können keine eindeutigen Ergebnisse liefern, da das Ausmaß der Auflösung und der Rekristallisation der Wirt-Matrix nicht abgeschätzt werden kann, welche den Austauschprozeß unterstützen. Kristalle einer bestimmten Einschlußverbindung lassen sich in einer abgeschlossenen Glasaapparatur jedoch dem Dampfdruck einer anderen Gast-Verbindung aussetzen: Hierzu werden Kristalle von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton in Schlenckfallen gelagert, welche über eine Brücke an einen Kolben mit Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan oder Cyclopentanon verbunden ist (Abb. 4.9: Skizze).

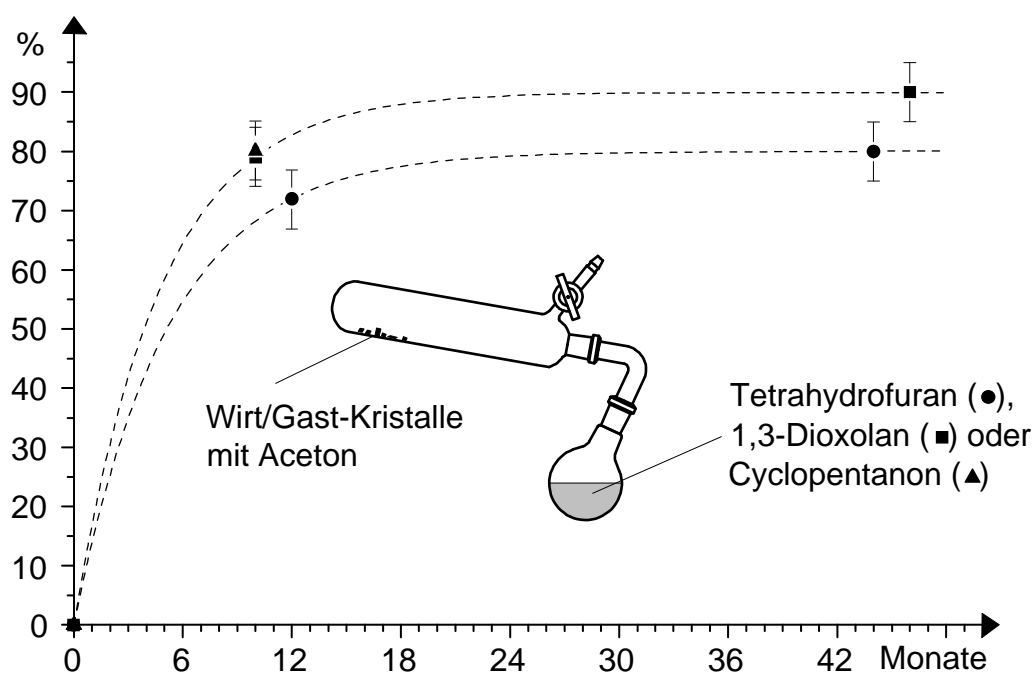


Abb. 4.9. Anteil eindiffundierter Gast-Moleküle am Gesamt-Lösungsmittel-Gehalt in der Wirt-Matrix (~80 %) in Abhängigkeit der Zeit und abgeschätzter Kurvenverlauf (---).



Nach Schließen der Schlenckfallen beginnen die Kristalle sofort sich schwach einzutrüben; diese Trübung nimmt auch bei mehrjähriger Lagerungszeit nicht zu. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgelöster Kristall-Proben zeigen, daß insgesamt etwa $80 \pm 10\%$ der Gastpositionen besetzt sind. Der Anteil der neuen Gast-Spezies in den Kristallen läßt sich NMR-spektroskopisch nach einer Woche noch nicht nachweisen, beträgt aber nach 11 bis 12 Monaten bereits über 70% des Gesamt-Lösungsmittel-Gehaltes. Die Gast-Moleküle sind auch nach über drei Jahren nicht vollständig ausgetauscht und ihr Gehalt beträgt etwa 80 bis 90% der Gesamtmenge der Gäste in den Kristallen. Zeitgleiche Messungen an unterschiedlichen Kristallproben führen zu

geringfügig voneinander abweichenden Ergebnissen der Gesamtmenge der Gäste sowie des Mengenverhältnis beider Gast-Moleküle und lassen vermuten, daß beide Größen auch von der Qualität, Größe und Form der Kristalle abhängen. Ein Versuch, hinreichend große, in Tetrahydrofuran-Atmosphäre gelagerte Kristalle auf einem Vierkreis-Diffraktometer zu vermessen scheitert an einem zu geringen Streuvermögen und aus den wenigen, nahezu 2° breiten Reflexen konnte keine Elementarzelle bestimmt werden.

4.3. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan und Benzol

Die Wirt-Verbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ist in vielen cyclischen π -Kohlenwasserstoffen wie Benzol und seinen methylierten Derivaten sowie in Furan weitestgehend unlöslich. Ihre Gitter-Einschlußverbindungen mit Furan und Benzol kristallisieren jedoch bei Eindiffusion dieser Moleküle in eine konzentrierte Lösung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in N,N-Dimethylformamid. Die beiden Wirt/Gast-Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle weisen annähernd identische Zellkonstanten sowie Packungsparameter auf (Tab. 4.4 sowie Abb. 4.10).

Tab. 4.4. Zell- und Packungsparameter der isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol bei 200 K (*: Werte wegen Furan-Fehlordnung nicht genau bestimmbar).

Gast-Molekül			Mittelwert	Standardabweichung
a [pm]	987.9 (1)	979.3 (1)	983.6	6.1 (< 1%)
b [pm]	1745.4 (1)	1744.3 (1)	1744.9	0.8 (< 1%)
c [pm]	750.7 (1)	755.0 (1)	752.9	3.0 (< 1%)
β [°]	109.49 (1)	103.95 (1)	106.7	3.9 (4%)
$V_{EZ} \cdot 10^6$ [pm ³]	1220.2 (2)	1251.6 (2)	1235.9	22.2 (2%)
ρ [g cm ⁻³]	1.319	1.312	1.316	0.005 (< 1%)
C_K	*	0.682	*	*
C_K ohne Gast	0.563	0.548	0.556	0.011 (2%)

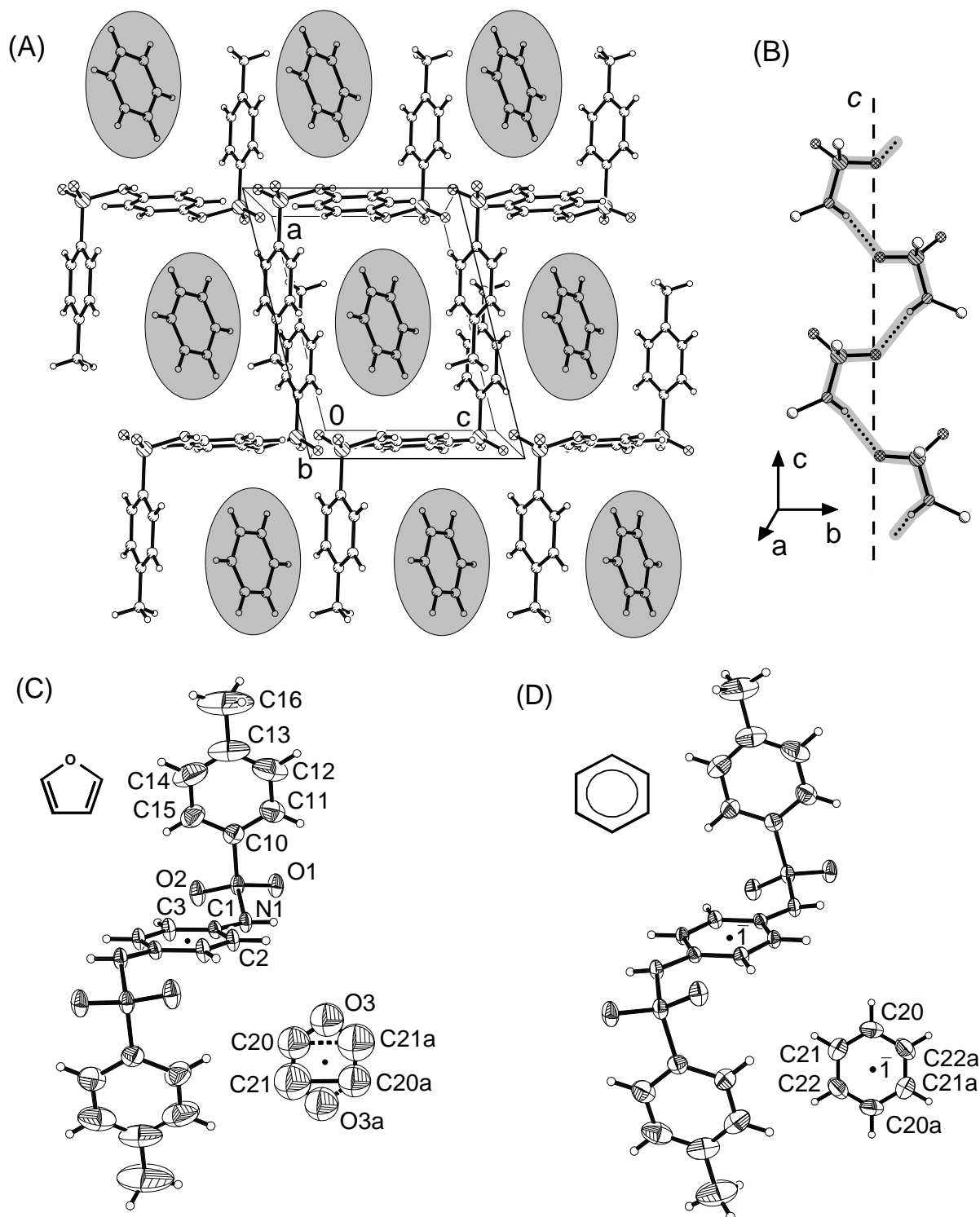


Abb. 4.10. Kristallstruktur der Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol (monoklin, $P2_1/c$, $Z=2$) bei 200 K: (A) Wirtmatrix mit Benzol-Molekülen (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S), (B) planare zick-zack-Ketten aus verbrückten Sulfonamid-Einheiten mit *c*-Gleitspiegel-Ebene (⋯: (Sulfonamid⋯Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken) und (C) sowie (D) Formeleinheiten beider Wirt/Gast-Verbindungen mit Numerierung der Zentren (50%-Wahrscheinlichkeits-ellipsoide).

Tab. 4.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins mit Benzol bei 200 K.

S(1) - O(2)	142.65 (13)	S(1) - O(1)	143.58 (13)
S(1) - N(1)	162.5 (2)	S(1) - C(10)	176.0 (2)
N(1) - C(1)	142.4 (2)	C(1) - C(3)	138.7 (2)
C(1) - C(2)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.6 (2)
C(3) - C(2)#1	138.6 (2)	C(10) - C(15)	138.4 (3)
C(10) - C(11)	138.9 (3)	C(11) - C(12)	138.0 (3)
C(12) - C(13)	138.6 (4)	C(13) - C(14)	138.2 (4)
C(13) - C(16)	150.8 (4)	C(14) - C(15)	138.7 (3)
C(20) - C(22)#2	136.5 (4)	C(20) - C(21)	137.0 (3)
C(21) - C(22)	137.0 (4)	C(22) - C(20)#2	136.5 (4)
<hr/>			
O(1) - S(1) - O(2)	118.90 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.40 (8)
O(2) - S(1) - O(1)	119.34 (8)	O(2) - S(1) - N(1)	108.68 (8)
O(1) - S(1) - N(1)	104.02 (8)	O(2) - S(1) - C(10)	108.14 (9)
O(1) - S(1) - C(10)	108.11 (9)	N(1) - S(1) - C(10)	108.06 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	125.70(12)	C(3) - C(1) - C(2)	119.3 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	123.3 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	117.3 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.6 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.1 (2)
C(15) - C(10) - C(11)	120.6 (2)	C(15) - C(10) - S(1)	120.2 (2)
C(22)#2 - C(20) - C(21)	119.7 (2)	C(22) - C(21) - C(20)	120.2 (2)

Symmetrietransformationen: #1: -x, -y+1, -z+1 #2: -x-1, -y+1, -z-1

Die Gast-Moleküle sind in abgeschlossenen Hohlräumen eingelagert und liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position b) (Abb. 4.10: A). Das Furan-Molekül ist somit symmetrie-bedingt fehlgeordnet und die Splitlagen weichen signifikant von der idealisierten Geometrie des Furans ab (Abb. 4.10: C). Die Furan-Moleküle lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen (vgl. Exp. Teil). Die zentralen Phenylendiamin-Einheiten der Wirt-Moleküle liegen angenähert in der b-c-Ebene um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a); ihre endständigen Toly-Substituenten sind nahezu senkrecht abgelenkt (Abb. 4.10: A). Parallel zur c-Achse werden die Sulfonamid-Einheiten benachbarter Wirt-Moleküle über Wasserstoffbrücken zu planaren zick-zack-Ketten beidseits der c-Gleit-spiegel-Ebene verknüpft (Abb. 4.10: B). Die anisotropen Auslenkungsparameter der endständigen Toly-Substituenten sind relativ zu denen des zentralen Phenyl-Rings in der Kristallstruktur mit Furan deutlich und in der mit Benzol geringfügig vergrößert (Abb. 4.10: C und D). Librationsanalysen liefern um wenige pm korrigierte Bindungslängen am Ring-Kohlenstoff C13 [45]. Die größeren Auslenkungsparameter in der Kristallstruktur mit Furan deuten an, daß die Moleküle lockerer gepackt sind: Das Furan-Molekül ist stark fehlgeordnet und zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Zentren kann nicht sicher unterschieden

werden (Abb. 4.10: C). Demgegenüber liefern die Auslenkungsparameter des Benzol-Gastmoleküls keine Hinweise auf eine Unordnung oder Unterbesetzung der Gastlagen (Abb. 4.10: D). Die Struktur-Parameter der Wirt- und der Benzol-Moleküle entsprechen Erwartungswerten (Tab. 4.5 und Exp. Teil) [122].

Die beiden Kristallstrukturen enthalten zusätzlich zu den (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Ketten, welche mit dem Graphensatz C(4) [162-164] beschrieben werden, in der b-c-Ebene noch zwei C-H...O-Wasserstoffbrücken (Abb. 4.11: ---). Die (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken in der Furan- oder der Benzol-Einschlußverbindung weisen Abstände N...O von 294 oder 292 pm sowie (N)H...O von 208 oder 211 pm bei frei verfeinertem Sulfonamid-Wasserstoff H1N auf. Auch bezüglich der Winkel \sphericalangle (N-H...O) von 167 oder 166° und \sphericalangle (H...O=S) von 131 oder 135° ist die Wasserstoffbrücken-Geometrie der in den bereits vorgestellten Kristallstrukturen vergleichbar.

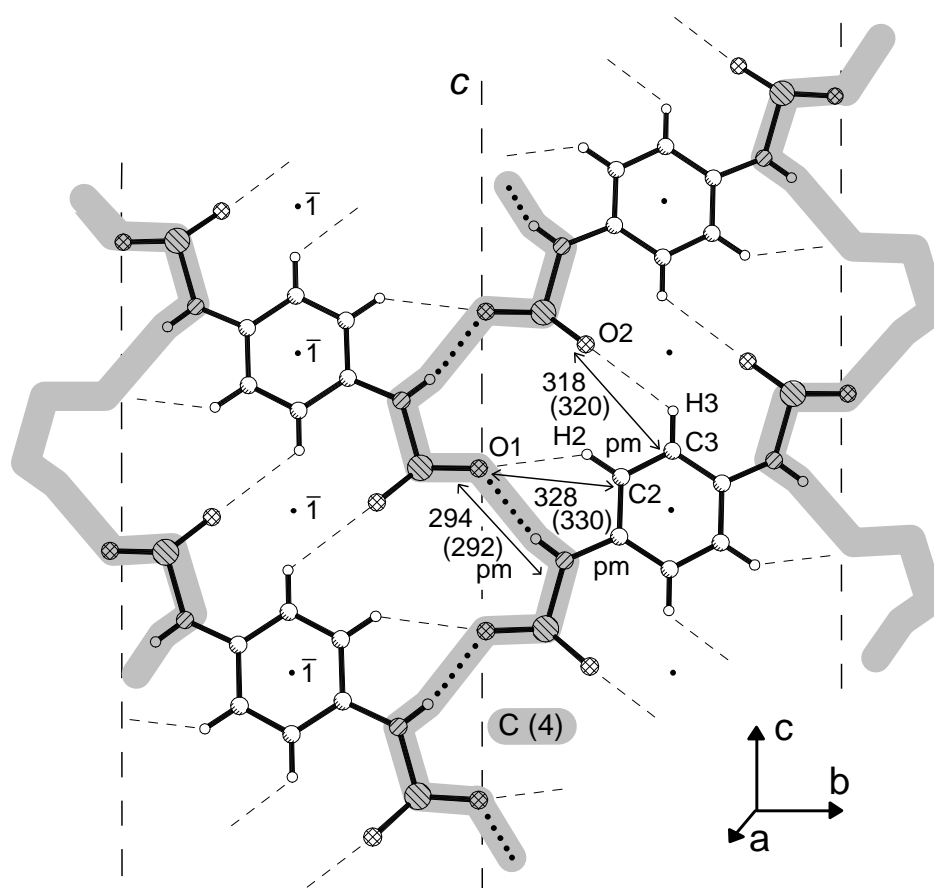


Abb. 4.11. Wasserstoffbrücken-Motive in den Kristallstrukturen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol. (Wirt-Moleküle ohne TolyI-Reste, in Klammern die Werte für die Kristallstruktur mit Benzol, ...: (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken, ---: (C-H...O=S)-Kontakte, ○: C, ○: H, ⊗: O, ⊙: N, ⊚: S)

Zwischen dem Phenylen-Wasserstoff H2 und dem Sauerstoff O1, welcher zugleich als Wasserstoffbrücken-Akzeptor für die Sulfonamid-Wasserstoffbrücken wirkt, bestehen in beiden Kristallstrukturen Kontakte C-H...O mit Abständen C...O von 328 oder (330) pm, Abständen (C)H...O von 248 oder (252) pm bei unkorrigierter Bindungslänge C-H von 96 pm und Winkeln $\angle(\text{C-H}\cdots\text{O})$ von 141 oder (139)° (Werte in Klammern: Benzol-Struktur). Der Phenylen-Wasserstoff H3 bildet einen Kontakt zum Sauerstoff-Zentrum O2, welches keine weitere intermolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet. Die Abstände C...O sowie (C)H...O betragen 318 oder (320) pm sowie 255 oder (256) pm und die Winkel $\angle(\text{C-H}\cdots\text{O})$ 123 oder (125)°.

Die Benzol-Gastmoleküle sind von zwei Phenylen- und sechs Toly-Ringen der acht nächst-benachbarten Wirt-Moleküle umgeben (Abb. 4.12 und 4.13: A). Die beiden (Centroid...Centroid)-Abstände zwischen dem Gast und den Phenylen-Ringen betragen 409 pm und die Diederwinkel zwischen den Ring-Ebenen 86° (Abb. 4.13: A). Zusätzlich bestehen vier kurze Kontakte zu Toly-Ringen mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 523 sowie 482 pm und Diederwinkeln von 61° sowie zwei schwächere mit Abständen von 602 pm und Diederwinkeln von nur 15° (Abb. 2.20: A). Der kürzeste (Centroid...Centroid)-Abstand zwischen Phenyl-Einheiten von 475 pm findet sich zwischen zwei Toly-Ringen benachbarter Wirt-Moleküle mit einem Winkel zwischen den Ringebenen von 54°.

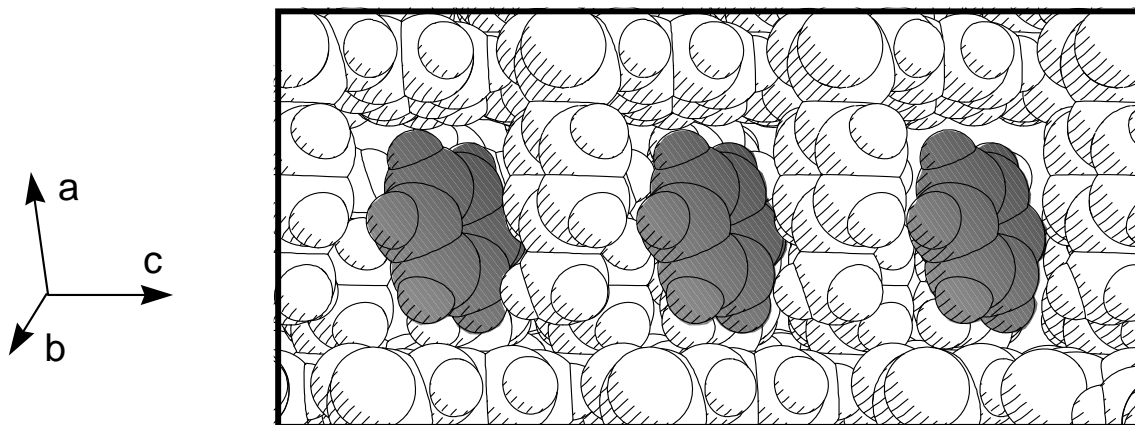


Abb. 4.12. Raumfüllende Darstellung der Benzol-Moleküle in den Käfigen der Wirt-Matrix aus N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwischen den Benzol-Molekülen liegenden Toly-Ringen sowie oberhalb und unterhalb angeordneten Phenylen-Ringen.

Die Geometrie der Wirt/Gast-Kontakte lässt sich für die fehlgeordnete Furan-Struktur nicht im Detail diskutieren. Im Gegensatz hierzu ermöglicht die vollständige Phenyl-Umhüllung des Gast-Moleküls in der Benzol-Struktur einen direkten Vergleich mit den beiden bekannten

Normaldruck- und Hochdruck-Modifikationen des Benzol-Moleküls (Abb. 4.13) [281,282], von denen letztere in der gleichen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert.

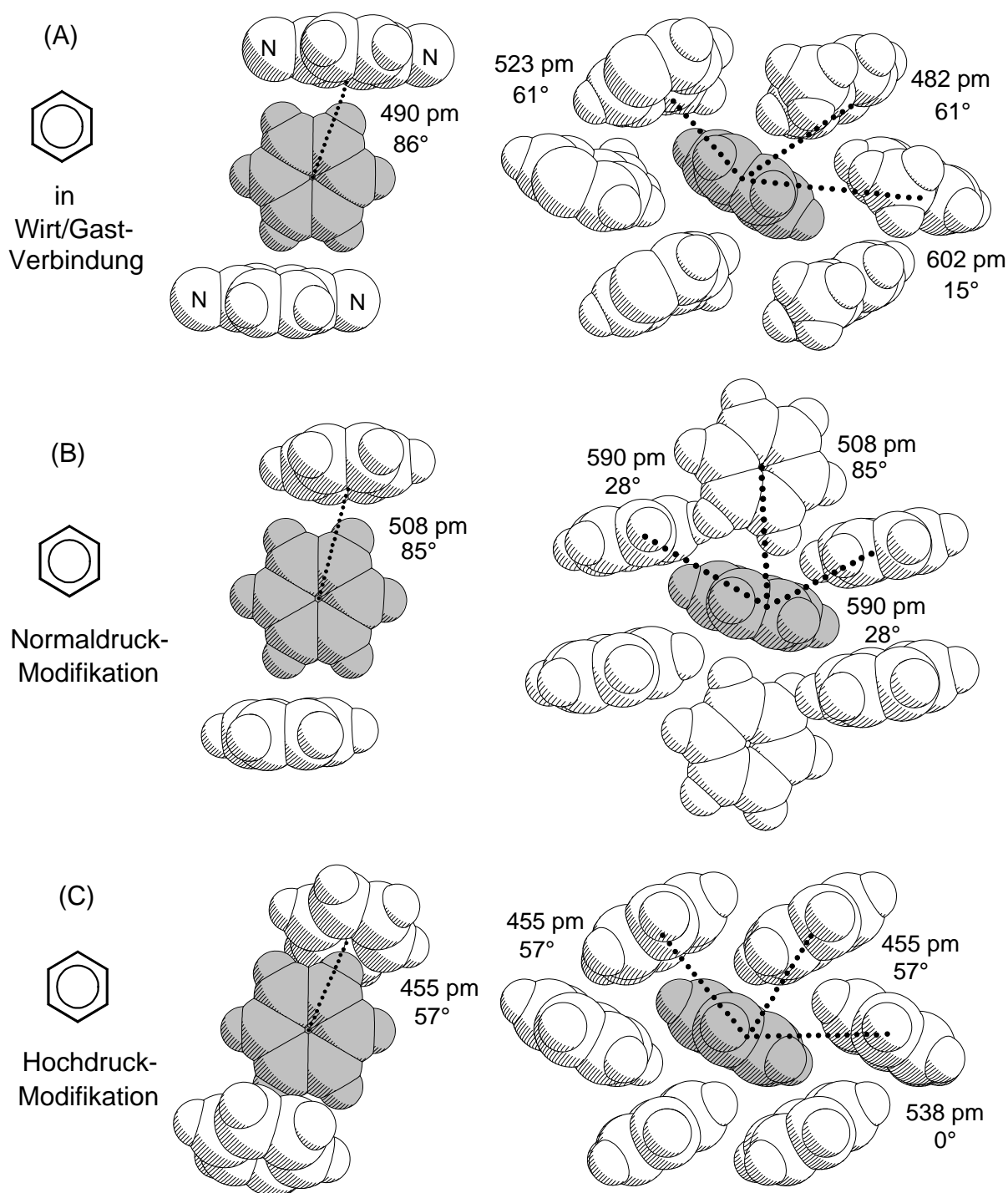


Abb. 4.13. Anordnung der acht nächst-benachbarten Phenylringe um das Benzol-Molekül mit Centroid...Centroid-Abständen und Diederwinkeln zwischen den Ringebenen:

(A) Wirt/Gast-Verbindung mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ($P2_1/c$, $Z = 2$) bei 200 K, (B) Kristallstruktur des Benzols bei Normaldruck ($Pbca$, $Z = 4$) bei 218 K [281] sowie (C) Hochdruck-Modifikation des Benzols ($P2_1/c$, $Z = 2$) bei 295 K

[282]. (Alle Benzol-Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren.)

Wie ersichtlich ist die Anordnung der Phenylringe in der Wirt/Gast-Verbindung mit Benzol (Abb. 4.13: A) der Kristallpackung in der Hockdruck-Modifikation von Benzol (Abb. 4.13: C), welche in der gleichen Raumgruppe ($P2_1/c$) kristallisiert, sehr ähnlich. In der Hochdruck-Modifikation sind die (Centroid...Centroid)-Abstände zwischen 455 und 538 pm kürzer als in der Einschlußverbindung. Die Benzol-Modifikation bei Normaldruck (Abb. 4.13: B) zeigt größere Unterschiede: Die Anordnung der Nachbarmoleküle weicht von der in den beiden anderen Kristallstrukturen deutlich ab. Der Packungskoeffizient $C_K = 0.682$ der Wirt/Gast-Verbindung mit Benzol ist erneut dem der übrigen Wirt/Gast-Verbindungen und der Gast-freien Kristallstruktur des Wirtes vergleichbar.

Die Konformation der Sulfonamid-Wirte unterscheidet sich in beiden Einschlußverbindungen ausgeprägter als in den bereits vorgestellten sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen, insbesondere in der Torsion um die Bindung N-C (Abb. 4.14: B).

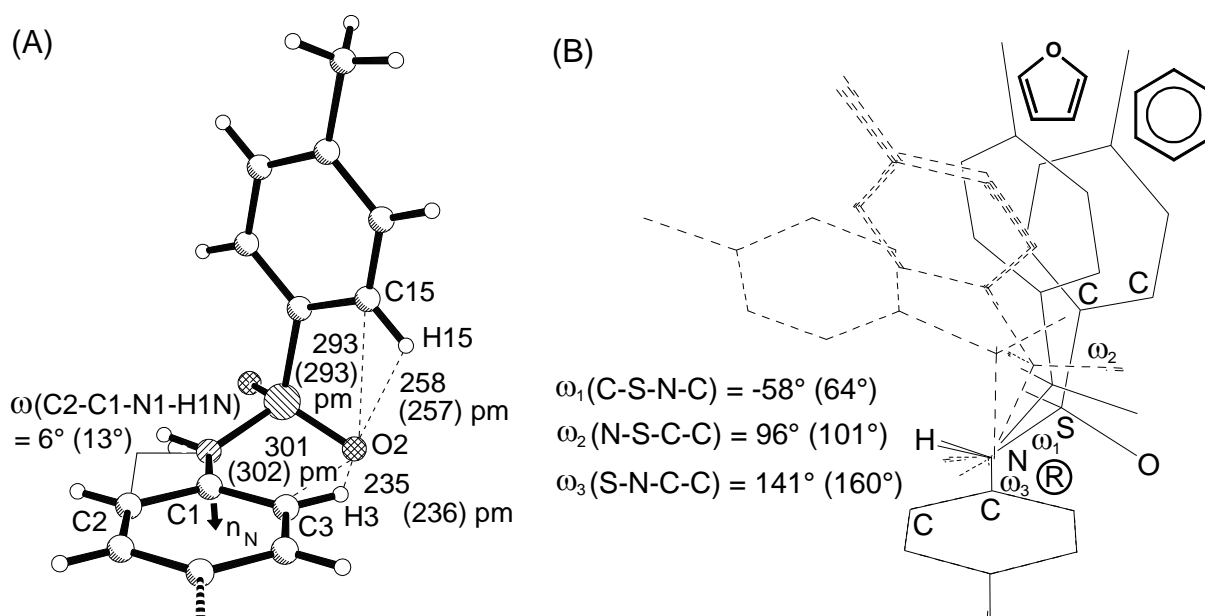


Abb. 4.14. Strukturdetails in den Wirt/Gast-Verbindungen mit Furan und Benzol: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (Werte in Klammern: Kristallstruktur mit Benzol, \odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \ominus : S) und (B) Konformationen der Sulfonamid-Einheiten (—) im Vergleich zu denen in den bisher vorgestellten Kristallstrukturen (---).

Die Konformation der Sulfonamid-Einheiten entspricht mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C})$ von -58° oder (-64°) der erwarteten Vorzugskonformation und auch die Orientierung der Toly-Reste unterscheidet sich mit $\omega_2(\text{N-S-C-C})$ von 96° oder (101°) ebenfalls nur geringfügig von denen in den bislang diskutierten Kristallstrukturen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, lediglich der Torsionswinkel $\omega_3(\text{S-N-C-C})$ von 141° oder (160°) ist deutlich größer (Wert in Klammern: Benzol-Struktur). Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff H1N ist mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N})$ von etwa 6° oder (13°) signifikant aus der Phenylen-Ringebene ausgelenkt und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N steht mit $\omega(\text{C3-C1-N1-}n_N) \approx 73^\circ$ oder (86°) beinahe senkrecht auf der Phenylen-Ringebene (Abb. 4.14: A). Die Anordnung ermöglicht eine nahezu optimale n_N/π -Delokalisation mit dem Phenylen-Ring und ihre Energie liegt näher am berechneten Minimum (Abb.3.6: A) als die der entsprechenden Konformationen in den übrigen Kristallstrukturen. Die vergleichsweise großen Torsionswinkel $\omega_3(\text{S-N-C-C})$ belegen, daß der an den Sulfonamid-Wasserstoffbrücken unbeteiligte Sulfonamid-Sauerstoff O2 nahezu in der Ebene des Phenylen-Rings angeordnet ist - wie die relativ kurze C-H...O-Wasserstoffbrücke zu dem ortho-Phenylen-Wasserstoff H3 mit Abständen C...O von 301 oder (302) pm und Abständen (C)H...O von 235 oder (236) pm für unkorrigierte Bindungslängen C-H von 96 pm erwarten läßt (Abb. 4.14: A). Zwischen dem Sauerstoff O2 und dem Wasserstoff H15 des Toly-Ringes besteht wie in den bereits vorgestellten Kristallstrukturen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Wirten ein weiterer intramolekularer Kontakt C-H...O mit Abständen C...O von 293 oder (293) pm und Abständen (C)H...O von 258 oder (257) pm.

Kristalle der Wirt/Gast-Verbindung mit Furan oder Benzol schließen die Gast-Moleküle in den Käfigen der Wirt-Matrix deutlich fester ein, als bei den Einschluß-Verbindungen mit Kanälen in der Wirt-Matrix: Werden Kristalle mit Furan oder Benzol aus der Mutterlauge herausgenommen, so beginnen sie sich erst nach etwa einer Stunde zu trüben. Im Vakuum von 10^{-2} mbar zersetzen sich die Kristalle der Wirt/Gast-Verbindung mit Benzol bei Erwärmen auf 383 K (80°C) schnell zu einem weißen Pulver. Das Pulverdiffraktogramm einer solchen Probe belegt, daß sich Kristallite der Gast-freien Kristallstruktur gebildet haben (Abb. 4.15).

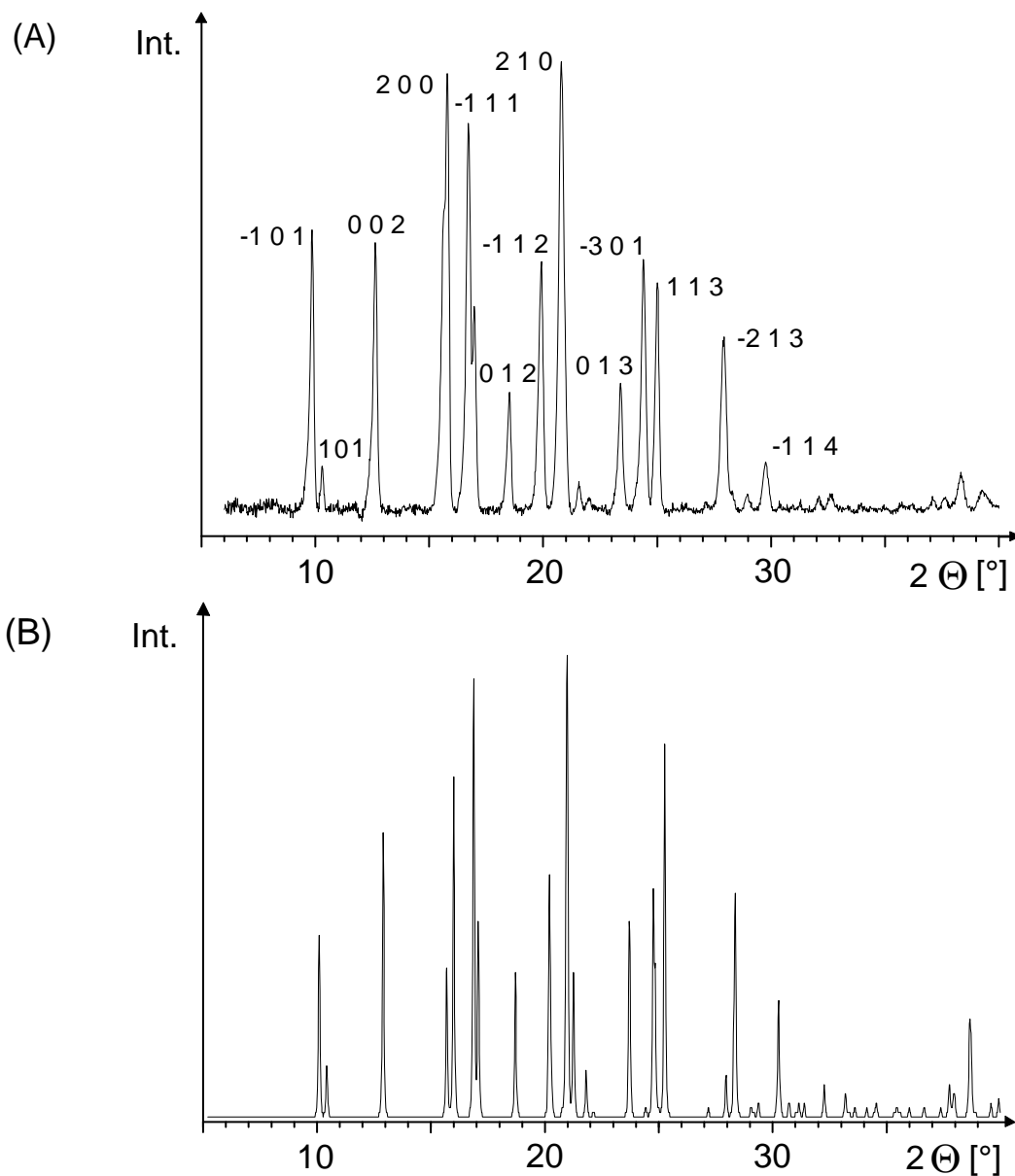


Abb. 4.15. Pulverdiffraktogramme (A) einer Probe der Wirt/Gast-Verbindung mit Benzol nach 18 Stunden im Vakuum (10^{-2} mbar) bei Raumtemperatur und (B) berechnet für die Gast-freie Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin.

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, Kristalle dieser Wirt-Matrix mit anderen Gästen zu erhalten. Aus Lösungsgemischen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in N,N-Dimethylformamid/Aceton, N,N-Dimethylformamid/Tetrahydrofuran und N,N-Dimethylformamid/Cyclopentanon kristallisieren bei Eindiffusion von Methanol Gast-freie Kristalle oder die beschriebenen Wirt/Gast-Verbindungen (Kap. 4.1).

4.4. Die Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan sowie die Wasserstoffbrücken-Addukte mit Morpholin, N,N-Dimethylformamid, Pyridin und Dimethylsulfoxid

4.4.1. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin/Dioxan:

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus einer konzentrierten Dioxan-Lösung nach Eindiffusion von *n*-Hexan mit einem Äquivalent des Ether-Moleküls, dagegen nach Eindiffusion von Essigsäureethylester in der bekannten Gast-freien Kristallstruktur des Wirtes (Abb. 3.1). Die Wirt/Gast-Verbindung mit Dioxan ist weder isostrukturell zu denen mit den Ethern Tetrahydrofuran, 2,5-Dihydrofuran sowie 1,3-Dioxolan (Kap. 4.2) noch zu denen mit Furan oder Benzol (Kap. 4.3). Die Einschlußverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle und die Dioxan-Moleküle sind einzeln in Käfigen eingeschlossen, welche denen der Wirt/Gast-Verbindungen mit Furan und Benzol sehr ähnlich sind (Abb. 4.16: A, vgl. Abb. 4.10: A): Die Käfig-Wände bestehen ebenfalls aus zwei Phenylen-Ringen parallel zur b-c-Ebene und sechs TolyI-Resten annähernd senkrecht dazu. Die Wirt-Moleküle sind jedoch nicht wie in den Einschlußverbindungen mit Furan und Benzol über H-Brücken des Catemer-Typs, sondern über cyclische Wasserstoffbrücken-Dimere (Abb. 4.16: A und D) miteinander verknüpft. Die Geometrie der inversionssymmetrischen (Wyckoff-Position c) cyclischen H-Brücken gleicht mit Abständen $H1N \cdots O2$ sowie $N1(H1N) \cdots O2$ von 206 sowie 291 pm bei frei verfeinertem Sulfonamid-Wasserstoff ($N1-H1N$ 85 pm) sowie Winkeln $\sphericalangle(N-H \cdots O)$ und $\sphericalangle(H \cdots O=S)$ von 174 und 137° weitgehend der in den sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, Tetrahydrofuran, 2,5-Dihydrofuran und 1,3-Dioxolan (Kap. 4.2). Zwischen den Wirt-Molekülen finden sich zusätzliche Brücken $C2-H2 \cdots O1$ vom Phenylen-Wasserstoff H2 zu dem an (Sulfonamid \cdots Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken unbeteiligten Sulfon-Sauerstoff O1 eines Nachbarmoleküls mit Abständen $H2 \cdots O1$ sowie $C2(H2) \cdots O1$ von 256 sowie 332 pm ($C2-H2$ 96 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(C-H \cdots O)$ von 137°. Diese Kontakte verbrücken die Wirt-Moleküle zusätzlich zu den (Sulfonamid \cdots Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken in der b-c-Ebene parallel zur b-Achse. Des weiteren finden sich zwischen den TolyI-Ringen benachbarter Wirt-Moleküle relativ kurze (Centroid \cdots Centroid)-Abstände von 512 pm mit Diederwinkeln von 86°.

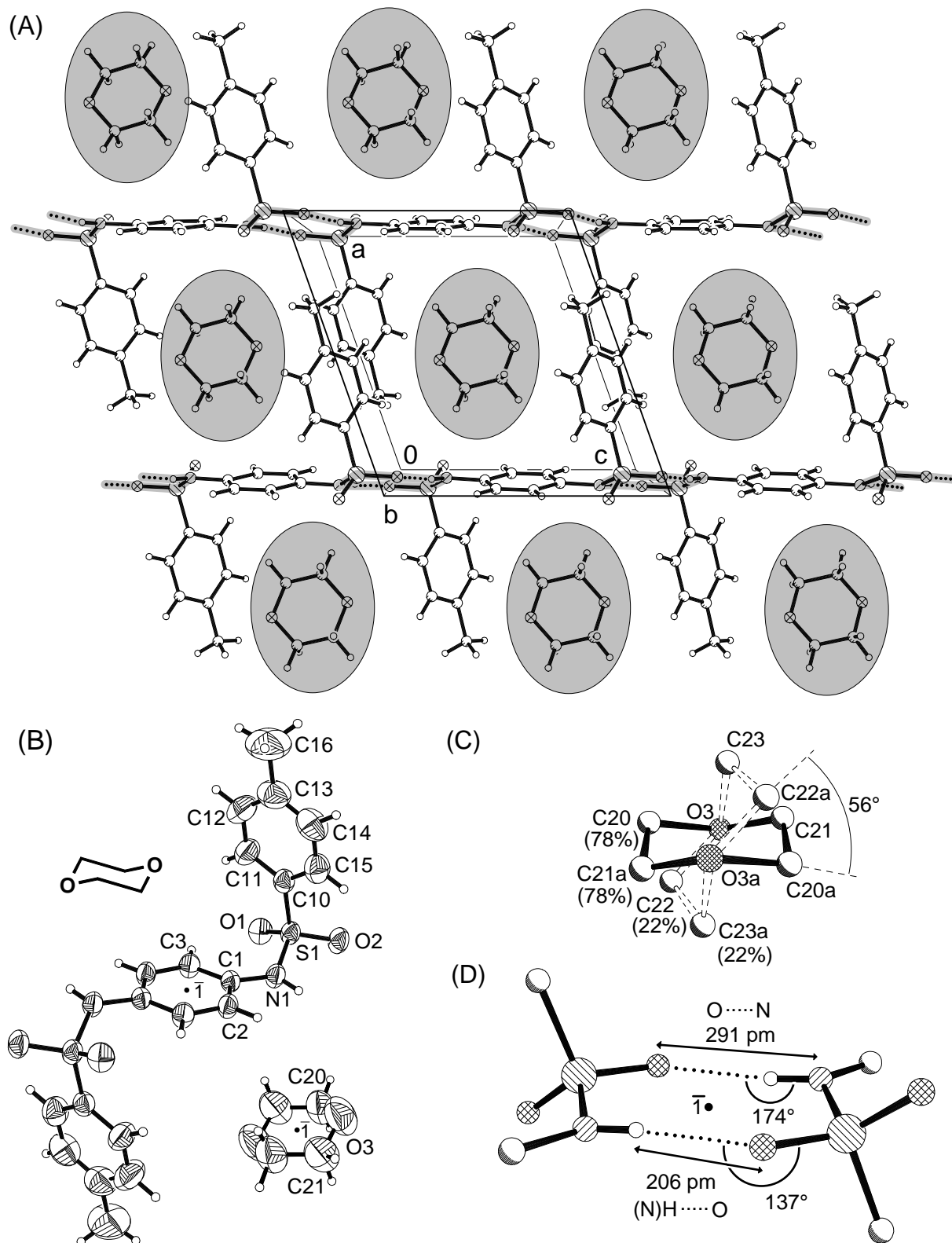


Abb. 4.16. Kristallstruktur der Einschlußverbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) bei 200 K: (A) Elementarzelle mit Dioxan gefüllten Käfigen und durch cyclische Wasserstoffbrücken verknüpfte Wirt-Moleküle, (B) Formeleinheit mit Numerierung (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide), (C) Fehlordnung des Dioxan-Moleküls sowie (D) Wasserstoffbrücken-Geometrie (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 4.6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan bei 200 K.

S(1) - O(1)	142.62 (14)	S(1) - O(2)	144.19 (13)
S(1) - N(1)	162.3 (2)	S(1) - C(10)	175.6 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (2)	C(1) - C(2)	138.9 (2)
C(1) - C(3)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.0 (2)
C(3) - C(2)#1	138.0 (2)	C(10) - C(11)	137.8 (3)
C(10) - C(15)	138.2 (3)	C(11) - C(12)	138.6 (3)
C(12) - C(13)	137.2 (4)	C(13) - C(14)	136.8 (4)
C(13) - C(16)	152.2 (4)	C(14) - C(15)	138.1 (4)
O(3) - C(21)	135.9 (5)	O(3) - C(22)	137 (2)
O(3) - C(20)	142.6 (5)	O(3) - C(23)	158 (2)
O(1) - S(1) - O(2)	119.09 (9)	O(1) - S(1) - N(1)	109.28 (9)
O(2) - S(1) - N(1)	104.04 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.02 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	108.75 (9)	N(1) - S(1) - C(10)	107.07 (9)
C(1) - N(1) - S(1)	125.45(13)	C(2) - C(1) - C(3)	119.4 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	117.5 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	123.0 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.8 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.8 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.2 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.3 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.5 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	119.0 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	121.6 (3)	C(14) - C(13) - C(12)	118.3 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	120.9 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	120.7 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.8 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.1 (2)
C(21) - O(3) - C(20)	112.3 (3)	C(22) - O(3) - C(23)	104.7(12)
C(21)#2- C(20) - O(3)	112.2 (4)	O(3) - C(21) - C(20)#2	115.7 (4)
O(3) - C(22) - C(23)#2	111 (2)	C(22)#2- C(23) - O(3)	105 (2)

Symmetrietransformationen: #1: -x+2, -y, -z+2 #2: -x+1, -y, -z+2

Der Packungskoeffizient C_K der Kristalle wird mit dem Programm OPEC [132] zu 0.675 abgeschätzt. Im Gegensatz hierzu ergibt sich für den Packungskoeffizienten der Wirt-Matrix ohne Gast-Moleküle nur $C_K(\text{ohne Gast}) = 0.546$. Die große Differenz legt nahe, daß die Kristallstruktur ohne Gast-Moleküle nicht stabil sein sollte und übereinstimmend wird beobachtet, daß die Kristalle bei ihrer Lagerung außerhalb der Mutterlauge stark verwittern. Das Wirt-Molekül liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position a) (Abb. 4.16: B) und weist die zu erwartenden Strukturparameter auf (Tab. 4.6) [122]. Das Dioxan-Molekül liegt um ein weiteres kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position b) und jeder Dioxan-Sauerstoff bildet zwei schwache Kontakte zu Toly-Wasserstoffen der Wirt-Moleküle mit Abständen O3...H14/H15 und O3...C14/C15 von 287/267 pm sowie 339/328 pm. Die Kohlenstoffe des Dioxan-Moleküls sind auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von etwa 0.78 und 0.22 ungeordnet und das verwendete Fehl-

ordnungs-Modell entspricht einer Rotation des Dioxan-Moleküls um seine Achse O3...O3a von etwa 56° (Abb.4.16: C). Die Energiebarriere für eine mögliche Rotation des Dioxan-Moleküls um seine Achse O3...O3a in der Wirt-Matrix ist mit der Atom/Atom-Potential-Methode [43] (Programm OPEC [132]) abgeschätzt worden (Abb. 4.17).

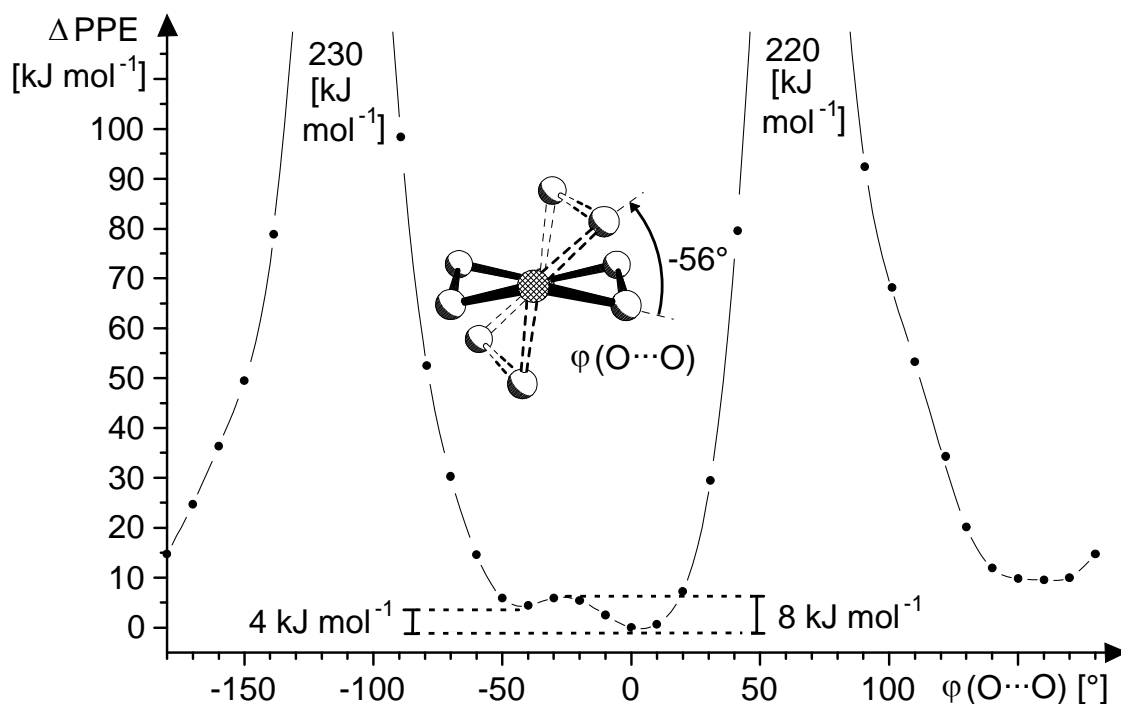


Abb. 4.17. Mit Atom/Atom-Potential-Berechnungen abgeschätzte Rotationsbarriere des Dioxan-Moleküls um seine O...O-Achse in der Wirt/Gast-Verbindung mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (○ : C, ⊗ : O).

Für die Rotation von den Kohlenstoff-Hauptlagen (Abb. 4.17: ○—○) um -56° zu den Nebenlagen (Abb. 4.17: ○= =○) wird eine Barriere von nur etwa 8 kJ mol^{-1} vorausgesagt und das zweite, lokale Energieminimum sollte nur etwa 4 kJ mol^{-1} oberhalb des Gesamtenergie-Minimums liegen, welches der Molekülorientierung in den Haupt-Splitlagen entspricht (Abb. 4.17). Nach den Berechnungen müßte das Molekül im Kristall weitgehend ungehindert etwa 60° um seine O...O-Achse oszillieren können. Für eine vollständige Rotation des Dioxans um seine Achse O...O wären nach den Berechnungen sehr hohe Rotationsbarrieren zu überwinden. In der Einschlußverbindung mit Dioxan weist das N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin eine Konformation auf, welche mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -57^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 105^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 149^\circ$ weitgehend denen in den Wirt/Gast-Verbindungen mit Furan und Benzol gleicht, so daß auch die intramolekularen Wechselwirkungen vergleichbar sind (Abb. 4.18, vgl. Abb. 4.14).

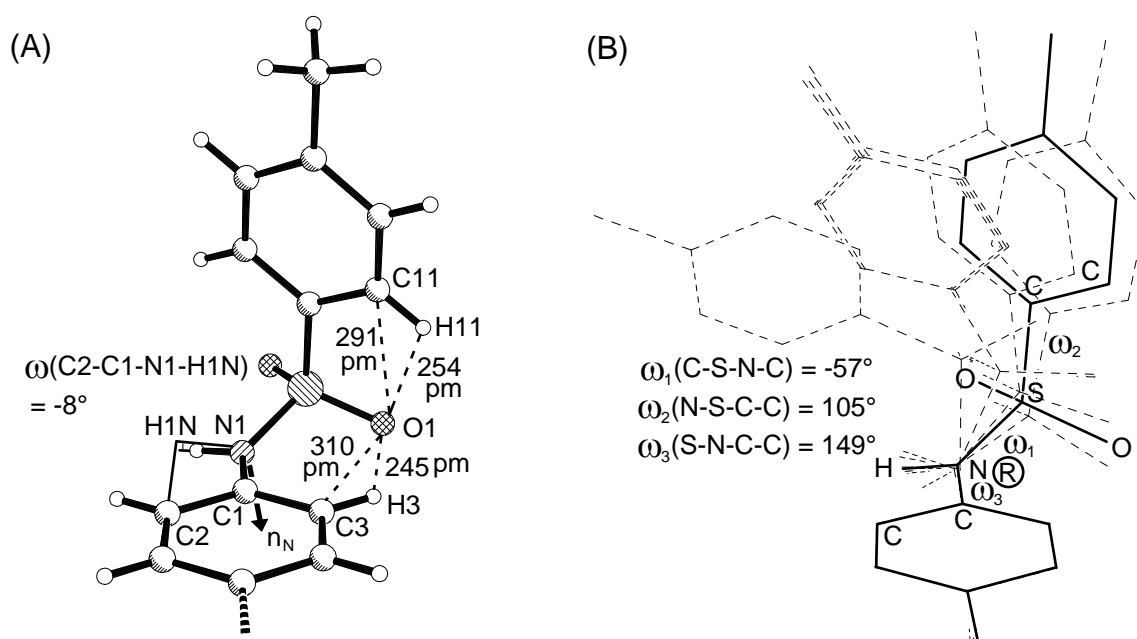


Abb. 4.18. Strukturdetails der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (⊙ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊘ : N, ⊚ : S) und (B) Konformation des Wirt-Moleküls (—) im Vergleich zu den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

Der an den intermolekularen C-H...O-Brücken beteiligte Sulfon-Sauerstoff O1 bildet einen zusätzlichen Kontakt zum Toly-Wasserstoff H11 aus, dessen Abstände H11...O1 sowie C11(H11)...O1 254 sowie 291 pm und dessen Winkel $\sphericalangle(\text{C11-H11} \cdots \text{O1})$ 103° betragen. Ein weiterer Kontakt besteht zum Phenylen-Wasserstoff H3 mit Abständen H3...O1 sowie C3(H3)...O1 von 245 sowie 310 pm und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C3-H3} \cdots \text{O1})$ von 103° . Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist mit $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) \approx -8^\circ$ nur geringfügig aus der Phenylen-Ebene gedreht und das N-Elektronenpaar n_N kann demzufolge bei einem Torsionswinkel $\omega(\text{C3-C1-N1-}n_N) \approx 71^\circ$ mit dem Phenylen- π -System wechselwirken.

4.4.2. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin/Morpholin:

Die Wirt-Verbindung kristallisiert aus einer konzentrierten Morpholin-Lösung nach Eindiffusion von *n*-Hexan oder Petrolether in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle, welche zusätzlich zu einem Wirt-Molekül zwei Morpholin-Moleküle enthält (Abb. 4.19: A und B).

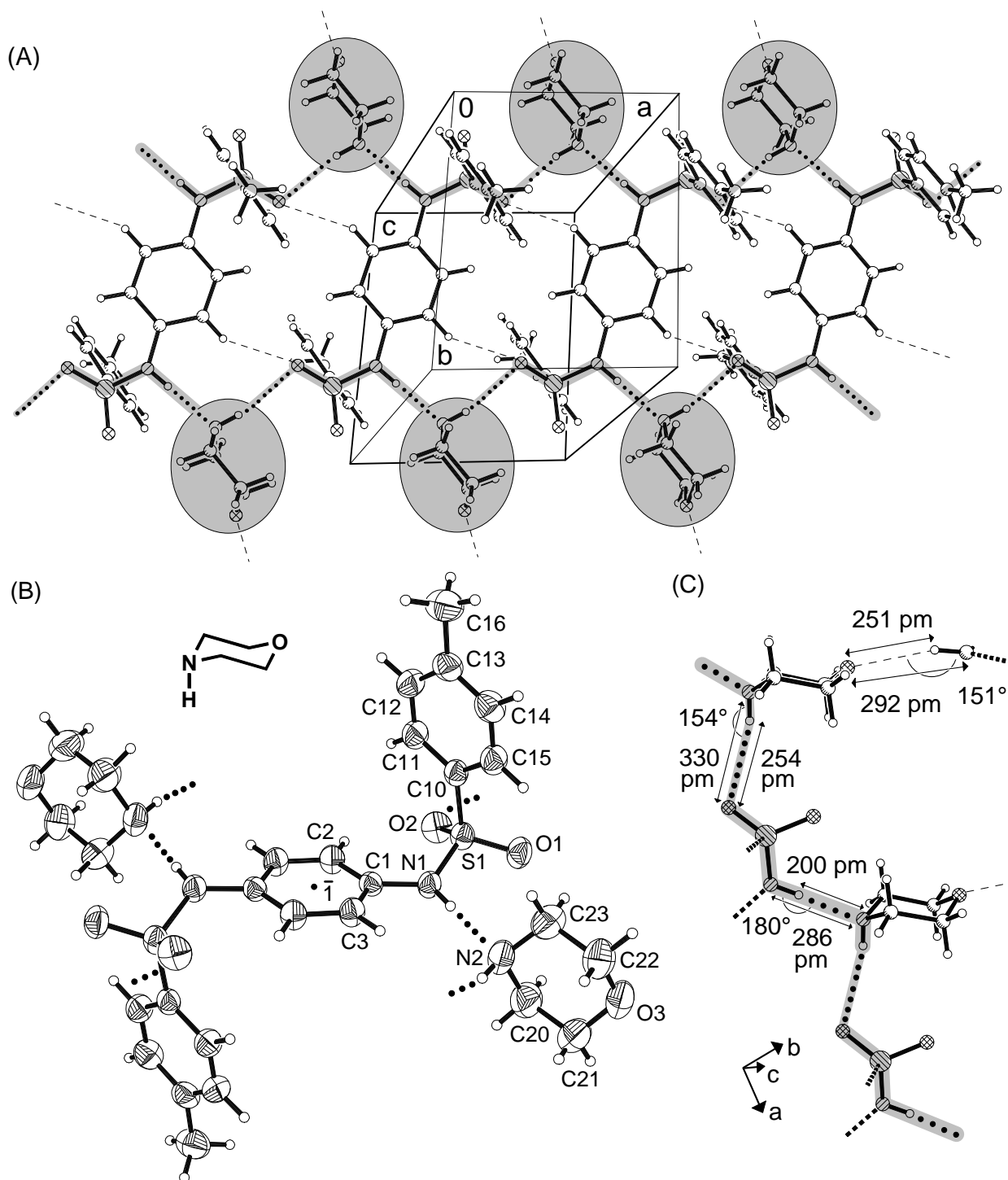


Abb. 4.19. Kristallstruktur des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Morpholin (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$) bei 200 K: (A) Elementarzelle mit Wasserstoffbrücken-Ketten entlang der a-Achse, (B) Formel-einheit mit Numerierung (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Wasserstoffbrücken-Geometrie (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S).

Tab. 4.7. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Morpholin bei 200 K.

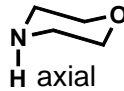
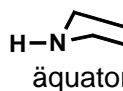
S(1) - O(1)	143.5 (1)	S(1) - O(2)	143.6 (1)
S(1) - N(1)	161.8 (2)	S(1) - C(10)	175.9 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(2) - C(1)	138.4 (2)
C(2) - C(3)#1	138.3 (2)	C(1) - C(3)	138.7 (2)
C(3) - C(2)#1	138.3 (2)	C(10)- C(11)	139.0 (2)
N(2) - C(20)	145.5 (3)	N(2) - C(23)	145.8 (3)
O(3) - C(21)	140.7 (3)	O(3) - C(22)	140.4 (3)
C(20)- C(21)	149.9 (3)	C(22)- C(23)	150.7 (3)
<hr/>			
O(1) - S(1) - O(2)	118.4 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	104.9 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	109.5 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.8 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	106.8 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	108.2 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	125.5 (1)	C(1) - C(2) - C(3A)	120.2 (1)
N(1) - C(1) - C(2)	123.6 (1)	N(1) - C(1) - C(3)	117.8 (1)
C(2) - C(1) - C(3)	118.6 (1)	C(1) - C(3) - C(2A)	121.2 (1)
S(1) - C(10) - C(11)	120.4 (1)	S(1) - C(10) - C(15)	119.6 (1)
C(20) -N(2) - C(23)	109.6 (1)	C(21) - O(3) - C(22)	111.5 (2)
N(2) - C(20) - C(21)	112.6 (2)	O(3) - C(21) - C(20)	111.3 (2)
O(3) - C(22) - C(23)	111.2 (2)	N(2) - C(23) - C(22)	113.5 (2)

Symmetrietransformation: #1: -x, -y-1, -z+1

Die Basizität von Morpholin ($pK_a = 8.33$ in wässriger Lösung [155]) ist zu gering um die Sulfonamid-Gruppen zu deprotonieren, jedoch kann der Morpholin-Stickstoff gegenüber dem Sulfonamid-Wasserstoff als starker H-Brücken-Akzeptor wirken. Die gebildete Wasserstoffbrücke weist Abstände $H1N \cdots N2$ sowie $N1 \cdots N2$ von 200 sowie 286 pm ($N1-H1N$ zu 86 pm verfeinert) auf und ist mit einem Winkel $\sphericalangle(N1-H1N \cdots N2)$ von 180° linear (Abb. 4.19: C). Der axial stehende Amino-Wasserstoff des Morpholins bildet seinerseits eine H-Brücke zu dem Sulfon-Sauerstoff O2 eines weiteren Wirt-Moleküls aus, deren Kontaktabstände $H2N \cdots O2$ und $N2(H2N) \cdots O2$ mit 254 und 330 pm deutlich größer sind ($N2-H2N$ zu 82 pm verfeinert) und deren Winkel $\sphericalangle(N2-H2N \cdots O2)$ mit 154° stärker von einer linearen Anordnung abweicht (Abb. 4.19: C). Diese beiden alternierenden Wasserstoffbrücken verknüpfen die Morpholin- und Wirt-Moleküle zu Ketten parallel zur a-Achse (Abb. 4.19: A). Eine schwache C-H \cdots O-Brücke besteht zusätzlich zwischen dem Morpholin-Sauerstoff O3 und dem Toly-Wasserstoff H12 eines dritten Wirt-Moleküls mit Abständen $H12 \cdots O3$ sowie $C12(H12) \cdots O3$ von 251 sowie 292 pm ($C12-H12$ 96 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(C12-H12 \cdots O3)$ von 151° (Abb. 4.19: C). Benachbarte Wirt-Moleküle in den H-Brücken-Ketten bilden zusätzliche Brücken C-H \cdots O zwischen dem Sulfon-Sauerstoff O2, welcher auch an den N-H \cdots O-Brücken beteiligt ist und dem

Phenylen-Wasserstoff H3 aus, deren Abstände H3...O2 sowie C3(H3)...O2 von 253 sowie 340 pm (C-H 96 pm) und deren Winkel $\angle(\text{C3-H3}\cdots\text{O2})$ 151° betragen (Abb. 4.19/A: gestrichelte Linien zwischen Wirt-Molekülen). Der kürzeste intermolekulare (Centroid...Centroid)-Abstand zwischen Phenyl-Einheiten von 473 pm besteht zwischen zwei koplanaren Toly-Resten. Der Packungskoeffizient C_K [144,145] liegt mit 0.682 im Bereich der bislang diskutierten Wirt/Gast-Verbindungen, während der Packungskoeffizient ohne die beiden Äquivalente Morpholin $C_K(\text{ohne Gast}) = 0.454$ kleiner als der in den Gast-freien Wirt-Matrices der restlichen Wirt/Gast-Verbindungen ist.

Das Morpholin-Molekül in Sessel-Konformation weist übliche Struktur-Parameter (Tab. 4.7) und Auslenkungsparameter auf, die gegenüber denen des Wirt-Moleküls kaum vergrößert sind (Abb. 4.19: B). Der Amino-Wasserstoff steht axial, jedoch sollte sich ein Morpholin-Konformer mit dem Amino-Wasserstoff in äquatorialer Position energetisch nur wenig hiervon unterscheiden. In der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) finden sich nur vier weitere Kristallstrukturen mit Morpholin-Molekülen [283-285] und nur in einem Eintrag sind die Koordinaten des Amino-Wasserstoffs enthalten. In dieser Wirt/Gast-Verbindung mit 2,7-Dibrom-9-phenylfluoren-9-ol als Wirt-Molekül findet sich ausschließlich das andere Morpholin-Konformer mit äquatorialem Amino-Wasserstoff [285] (Refcode: ZORVUX). Dichtefunktional-Berechnungen mit Basissätzen steigender Qualität für Morpholin in Sessel-Konformation mit idealisierten Wasserstoff-Positionen belegen, daß die Energieunterschiede zwischen beiden Konformeren gering sind (4.12) (vgl. [286]).

Basissatz	E^{DFT} [a.u.]		ΔE^{DFT} [kJ mol ⁻¹]
	 H axial	 äquatorial	
6-31G*	-287.787566	-287.786013	4.1
6-311G*	-287.855648	-287.854927	1.9
6-311G**	-287.868771	-287.867655	2.9

(4.12)

In Lösung sollten demzufolge bei hinreichend kleiner Inversionsbarriere des Sechsrings beide Konformere etwa gleich häufig vorhanden sein. In die Kristallstruktur (Abb. 4.19) werden selektiv zwei Äquivalente des Konformers mit axialem Amino-Wasserstoff eingebaut, in die Kristalle des 2,7-Dibrom-9-phenylfluoren-9-ols [285] dagegen selektiv zwei Äquivalente des Morpholin-Konformers mit äquatorialem Amino-Wasserstoff.

Das N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Molekül liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position g) und besitzt ebenfalls übliche Struktur-Parameter (Tab. 4.7, vgl. Abb. 4.19: B) [122]. Die Konformation der Sulfonamid-Einheiten ist derjenigen in der Kristallstruktur mit Dioxan (Abb. 4.18) vergleichbar und die Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -58^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 97^\circ$, $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 148^\circ$ entsprechen den Vorzugskonformationen entlang der drei Bindungen S-N, S-C und N-C (Abb. 4.20: B, vgl. Kap. 3.2). Zwischen dem Sulfon-Sauerstoff O2, welcher auch an den N-H...O-Brücken beteiligt ist, und dem Phenylen-Wasserstoff H2 sowie dem Toly-Wasserstoff H11 bestehen wiederum kurze intramolekulare Kontakte (Abb. 4.20: A): Der zu H2 ist mit Abständen H2...O2 sowie C2(H2)...O2 von 243 sowie 309 pm und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C2-H2...O2})$ von 126° geringfügig kürzer als der zu H11 mit Abständen H11...O2 sowie C11(H11)...O2 von 256 sowie 292 pm (C-H jeweils 96 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C11-H11...O2})$ von 102° . Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist um $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -8^\circ$ aus der Phenylen-Ebene gedreht und vermeidet so eine abstoßende Überlappung mit dem Phenylen-ortho-Wasserstoff (Abb. 4.20: A).

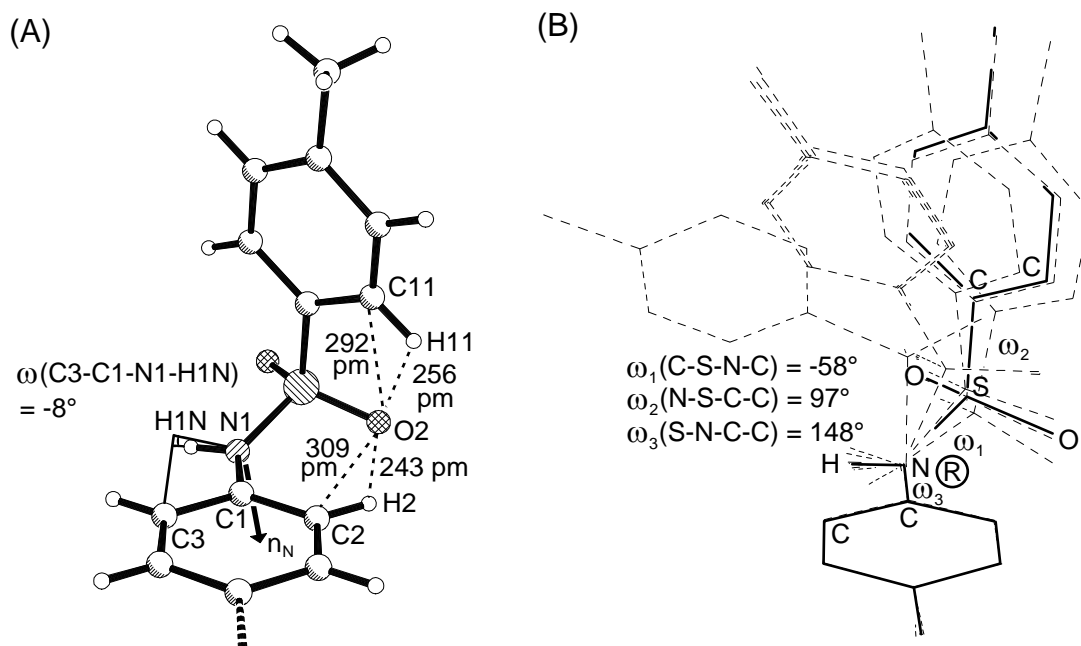


Abb. 4.20. Strukturdetails im Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Morpholin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (●: C, ○: H, ⊙: O, ⊗: N, ⊕: S) und (B) Konformation des Wirt-Moleküls (—) verglichen mit den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

Das Stickstoff-Elektronenpaar n_N ist auch in dieser Kristallstruktur um $\omega(C2-C1-N1-n_N) \approx 70^\circ$ aus der Phenylen-Ebene gedreht (Abb. 4.20: A) und kann mit dem Ring- π -System wechselwirken.

4.4.3 N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin/2 N,N-Dimethylformamid

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in N,N-Dimethylformamid nach Überschichten mit Methanol ohne Gast-Moleküle (vgl. Kap. 3.1) und nach Eindiffusion von Furan oder Benzol mit diesen als Einschluß-Verbindungen (vgl. Kap. 4.3). Bei geeigneter Wahl der Bedingungen kristallisiert auch N,N-Dimethylformamid überraschend mit der Wirt-Verbindung: Nach Eindiffusion von Diethylether, in welchem die Wirt-Verbindung unlöslich ist, wird ein Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und zwei Molekülen N,N-Dimethylformamid erhalten, welches in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert (Abb. 4.21: A). Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Wirt-Moleküle um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Positionen a und d) sowie zwei N,N-Dimethylformamid-Moleküle, von denen die Kohlenstoff-Zentren des einen mit Besetzungsfaktoren von 0.9 und 0.1 auf zwei Positionen ungeordnet sind (Abb. 4.21: B). Die Wirt-Matrix ohne lineare Kanäle ist einem Schwamm vergleichbar, in dessen Hohlräumen die Gast-Moleküle mit Kontakten zu verschiedenen benachbarten Gästen eingebaut sind. Die Sulfonamid-Wasserstoffe der Wirt-Moleküle bilden mit den Amid-Sauerstoffen der Gast-Moleküle angenähert lineare Wasserstoffbrücken $N-H \cdots O$ mit Abständen $H1N/H2N \cdots O5/O8$ sowie $N1/N2 \cdots O5/O8$ von 203/195 sowie 284/280 pm (Sulfonamid-Wasserstoffe frei verfeinert $N1/N2-H1N/H2N$ 81/86 pm) und Winkeln $\sphericalangle(N1/N2-H1N/H2N \cdots O5/O6)$ von 173/171° aus. Ein weiterer kurzer Kontakt $C-H \cdots O$ besteht zwischen dem Phenylen-Wasserstoff H22 eines Wirt-Moleküls und dem Sulfon-Sauerstoff O1 eines weiteren Wirt-Moleküls mit Abständen $H22 \cdots O1$ sowie $C22(H22) \cdots O1$ von 253 sowie 315 pm (C-H 96 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(C22-H22 \cdots O1)$ von 129°. Zwischen den Tolyll-Ringen der beiden Wirt-Moleküle bestehen zusätzliche kurze π -Kontakte mit (Centroid \cdots Centroid)-Abständen von 522 sowie 474 pm und Diederwinkeln zwischen den Ringebenen von 37 sowie 38°. Der ausschließlich mit der Haupt-Splitlage des zweiten N,N-Dimethylformamid-Moleküls berechnete Packungskoeffizient beträgt $C_K = 0.694$ und der hypothetische Packungskoeffizient ohne Gäste nur $C_K(\text{ohne Gast}) = 0.483$.

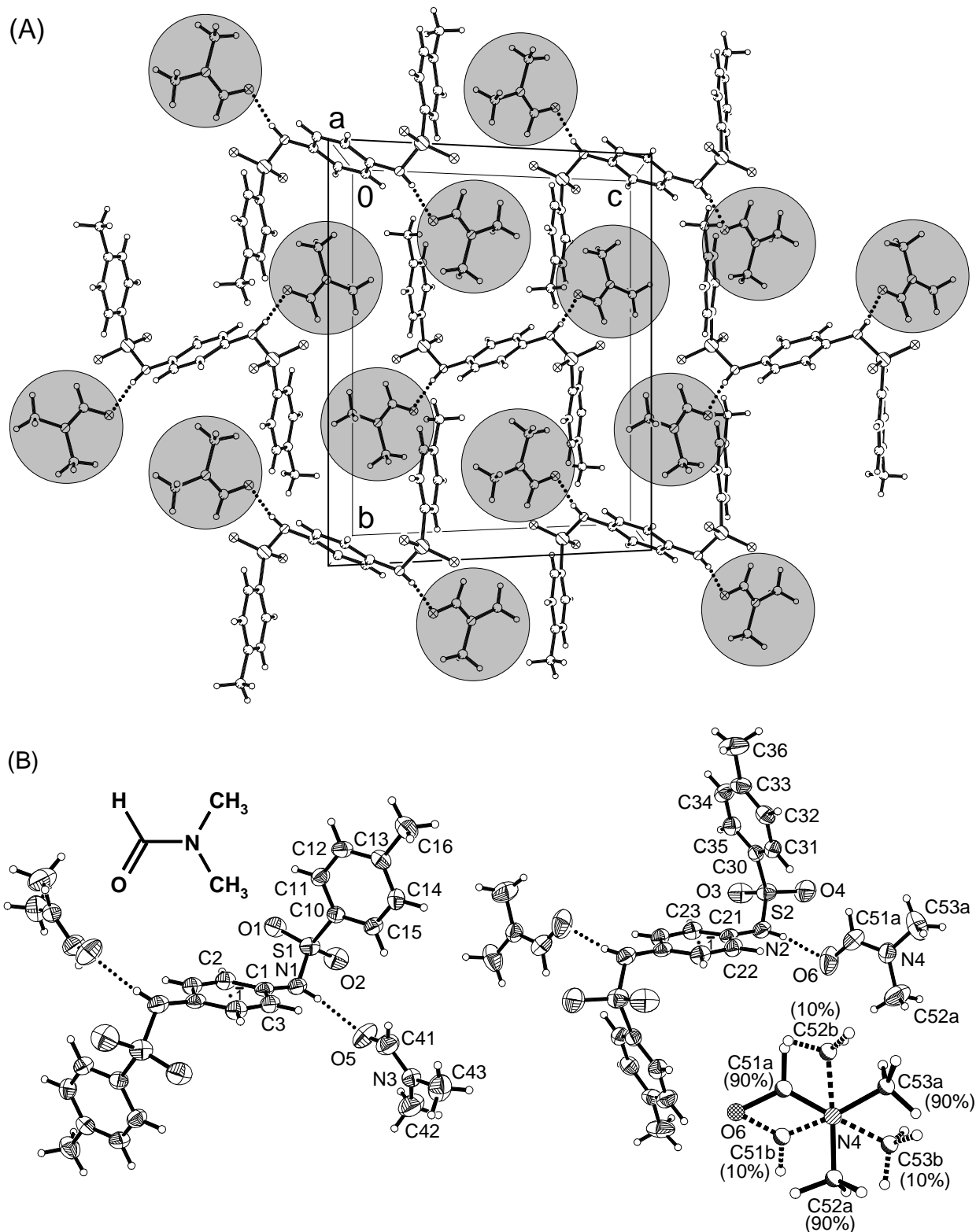


Abb. 4.21. Kristallstruktur des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$) bei 200 K: (A) Elementarzelle mit Gast-Molekülen und (B) kristallographisch unabhängige Moleküle mit Numerierung (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) sowie Fehlordnung eines N,N-Dimethylformamid-Moleküls (\odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \ominus : S).

Tab. 4.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit N,N-Dimethylformamid bei 200 K.

S(1) - N(1)	163.0 (2)	S(1) - O(1)	142.9 (2)
S(1) - O(2)	142.7 (1)	S(1) - C(10)	176.6 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(1) - C(2)	139.1 (3)
C(1) - C(3)	138.7 (3)	C(2) - C(3)#1	137.7 (2)
S(2) - O(3)	143.0 (2)	S(2) - O(4)	143.1 (2)
S(2) - N(2)	162.5 (2)	S(2) - C(30)	176.1 (2)
N(2) - C(21)	142.3 (2)	C(21)- C(22)	138.2 (3)
C(21)- C(23)	138.5 (3)	C(22)- C(23)#2	137.7 (2)
O(5) - C(41)	123.0 (4)	N(3) - C(41)	131.1 (3)
N(3) - C(42)	144.2 (3)	N(3) - C(43)	145.0 (4)
O(6) - C(51A)	123.5 (4)	O(6) - C(51B)	123.6 (25)
N(1) - S(1) - O(1)	108.0 (1)	N(1) - S(1) - O(2)	105.4 (1)
O(1) - S(1) - O(2)	119.9 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.9 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.5 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	107.6 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	124.2 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	121.4 (2)
N(1) - C(1) - C(3)	119.7 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	118.7 (2)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.4 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	120.9 (2)
S(1) - C(10) - C(11)	119.8 (2)	S(1) - C(10) - C(15)	120.0 (1)
C(13) - C(14) - C(15)	121.4 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	119.5 (2)
O(3) - S(2) - O(4)	118.4 (1)	O(3) - S(2) - N(2)	109.8 (1)
O(4) - S(2) - N(2)	105.3 (1)	O(3) - S(2) - C(30)	107.5 (1)
O(4) - S(2) - C(30)	109.3 (1)	N(2) - S(2) - C(30)	105.9 (1)
S(2) - N(2) - C(21)	121.8 (1)	N(2) - C(21) - C(22)	118.8 (2)
N(2) - C(21) - C(23)	122.0 (2)	C(22) - C(21) - C(23)	119.2 (2)
C(21) - C(22) - C(23)#2	120.9 (2)	C(21) - C(23) - C(22)#2	119.9 (2)
S(2) - C(30) - C(31)	119.7 (1)	S(2) - C(30) - C(35)	119.9 (2)
C(41) - N(3) - C(42)	120.1 (2)	C(41) - N(3) - C(43)	122.0 (2)
C(42) - N(3) - C(43)	117.9 (2)	O(5) - C(41) - N(3)	125.3 (2)

Symmetrietransformationen: #1: -x+1, -y+1, -z+1 #2: -x+1, -y+2, -z

Die beiden kristallographisch unabhängigen N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Moleküle besitzen Standard-Geometrieparameter (Tab. 4.8) [122], unterscheiden sich jedoch in ihrer Konformation signifikant (Abb. 4.22: B): Von der bevorzugten Konformation mit einem Torsionswinkel $\omega_1 = -60^\circ$ weichen die beiden Konformationen um die Bindungen S-N mit Torsionswinkeln $\omega_1 = -76/-47^\circ$ gegenläufig ab (Abb. 4.22: B). Diese bislang größte aufgefundene Abweichung von der bevorzugten Konformation um die Bindung S-N in N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin wird vermutlich durch die energetisch günstigen Wasserstoffbrücken $R_2N-HC=O \cdots H-NR-SO_2R'$ kompensiert.

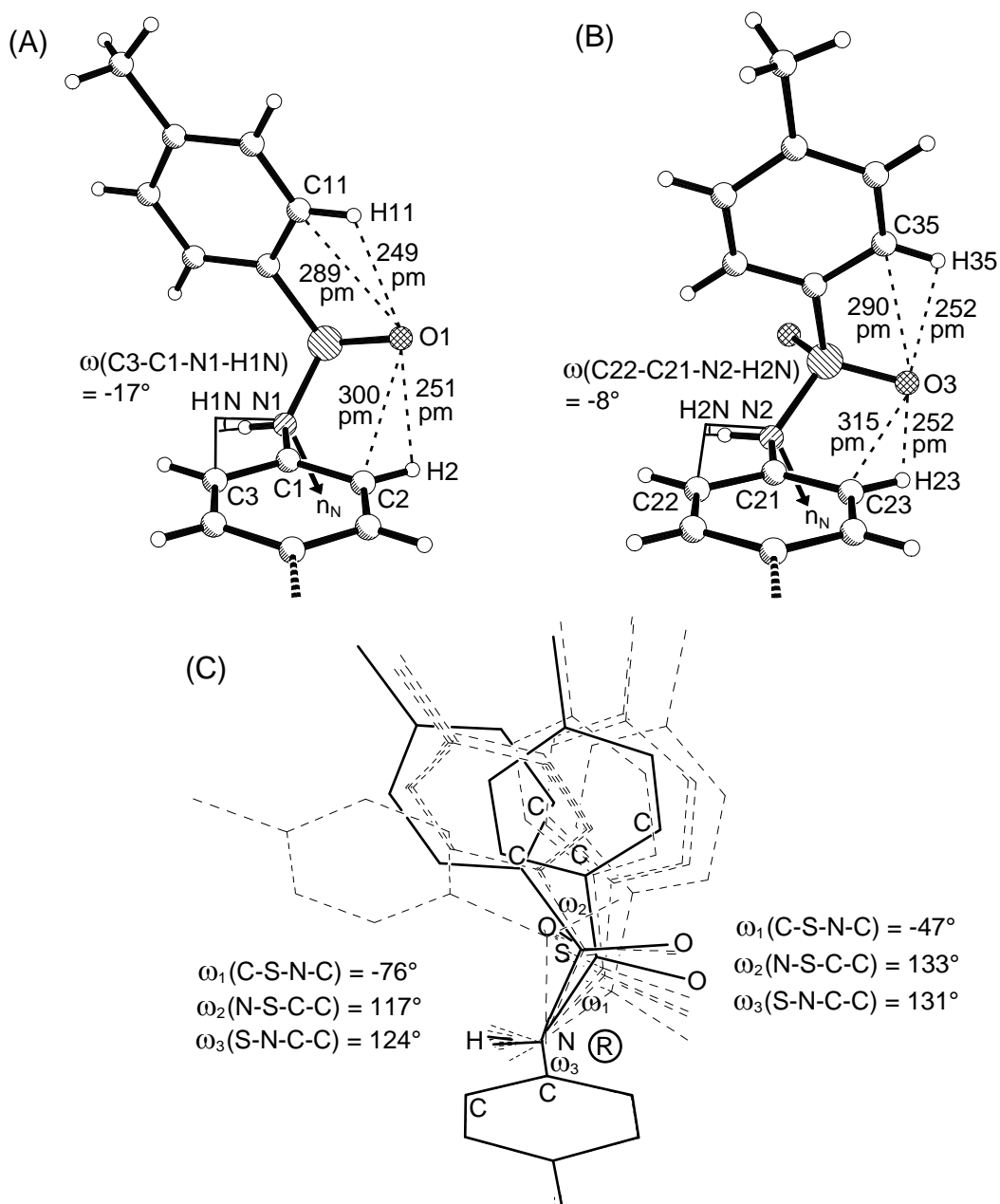


Abb. 4.22. Strukturdetails im Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid: (A) und (B) Intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊙ : O, ⊗ : N, ⊕ : S) und (C) Konformationen des Wirt-Moleküle (—) im Vergleich zu den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

Die beiden anderen Torsionswinkel zur Konformationsbeschreibung der Wirt-Moleküle, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 117/133^\circ$ und $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 124/131^\circ$, entsprechen in etwa den Vorzugskonformationen um die Bindungen N-C und S-C. Die Sulfonamid-Wasserstoffe sind um $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -17^\circ$ sowie $\omega(\text{C22-C21-N2-H2N}) \approx -8^\circ$ aus den Phenylen-Ring-Ebenen

ausgelenkt und die Stickstoff-Elektronenpaare n_N sind mit $\omega(\text{C2-C1-N1-}n_N) \approx 54^\circ$ sowie $\omega(\text{C23-C21-N2-}n_N) \approx 62^\circ$ vergleichbar weit aus dieser Ebene herausgedreht wie in den sechs bereits beschriebenen (Kap. 4.2) isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen (Abb. 4.22: A und B). In beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen können die Stickstoff-Elektronenpaare mit dem Phenyl- π -System wechselwirken und einer der Sulfon-Sauerstoffe bildet zwei kurze intramolekulare Kontakte zu Phenyl-Wasserstoffen der Toly- und Phenyl-Ringe aus (Abb. 4.22: A und B). Die Abstände zum Toly-Wasserstoff H11...O1 sowie C11(H11)...O1 im ersten Molekül betragen 249 sowie 289 pm und der Winkel $\sphericalangle(\text{C11-H11}\cdots\text{O1}) 105^\circ$; die Abstände H2...O1 sowie C2(H2)...O1 251 sowie 300 pm und der Winkel $\sphericalangle(\text{C2-H2}\cdots\text{O1}) 112^\circ$ (Abb. 4.22: A). Das zweite Molekül weist vergleichbare Kontakte C-H...O auf mit Abständen H35...O3 sowie C35(H35) ...O3 von 252 sowie 315 pm und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C35-H35}\cdots\text{O3})$ von 104° einerseits und Abständen H23...O3 sowie C23(H23)...O3 von 252 sowie 315 pm und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C23-H23}\cdots\text{O3})$ von 123° andererseits (Abb. 4.22: B).

4.4.4. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin/2 Pyridin

N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus einer Lösung in Pyridin nach Eindiffusion von *n*-Hexan oder Petrolether als Wasserstoffbrücken-Addukt mit zwei Molekülen Pyridin in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4.23). Die Basizität von Pyridin ($\text{pK}_a = 5.25$ [155]) reicht nicht aus, um die Sulfonamid-Gruppen des Wirtes zu deprotonieren, wohl aber um mit den Sulfonamid-Wasserstoffen H1N Wasserstoffbrücken zu dem Pyridin-Stickstoff N2 auszubilden, deren Abstände H1N...N2 sowie N1(H1N)...N2 208 sowie 289 pm betragen (Sulfonamid-Wasserstoff frei verfeinert N1-H1N 83 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(\text{N1-H1N}\cdots\text{N2})$ von 166° aufweisen. Die Pyridin-Moleküle sind jeweils vollständig von Phenylringen der Wirte umgeben, so daß zahlreiche zusätzliche Wirt/Gast-Wechselwirkungen C-H... π resultieren. Von diesen weisen die zwischen dem Pyridin-Sechsring und vier Toly-Ringen kurze, teils symmetrieäquivalente Kontakte mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 439 sowie 374 pm und Winkeln zwischen den Ringebenen von nur 10 sowie 8° auf. Die Phenyl-Ringe zweier Wirt-Moleküle sind nahezu senkrecht zu den Pyridin-Ebenen angeordnet mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 528 pm und Diederwinkeln von 85° . Der Packungskoeffizient [144] der Wirt/Gast-Verbindung wird zu $C_K = 0.701$ berechnet, während er für die Wirt-Matrix ohne Gäste nur $C_K(\text{ohne Gast}) = 0.480$ beträgt. Die Strukturparameter von Wirt wie Gast liegen in Standardbereichen (Tab. 3.10) [122] und das Wirt-Molekül befindet sich wiederum um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position d) angeordnet.

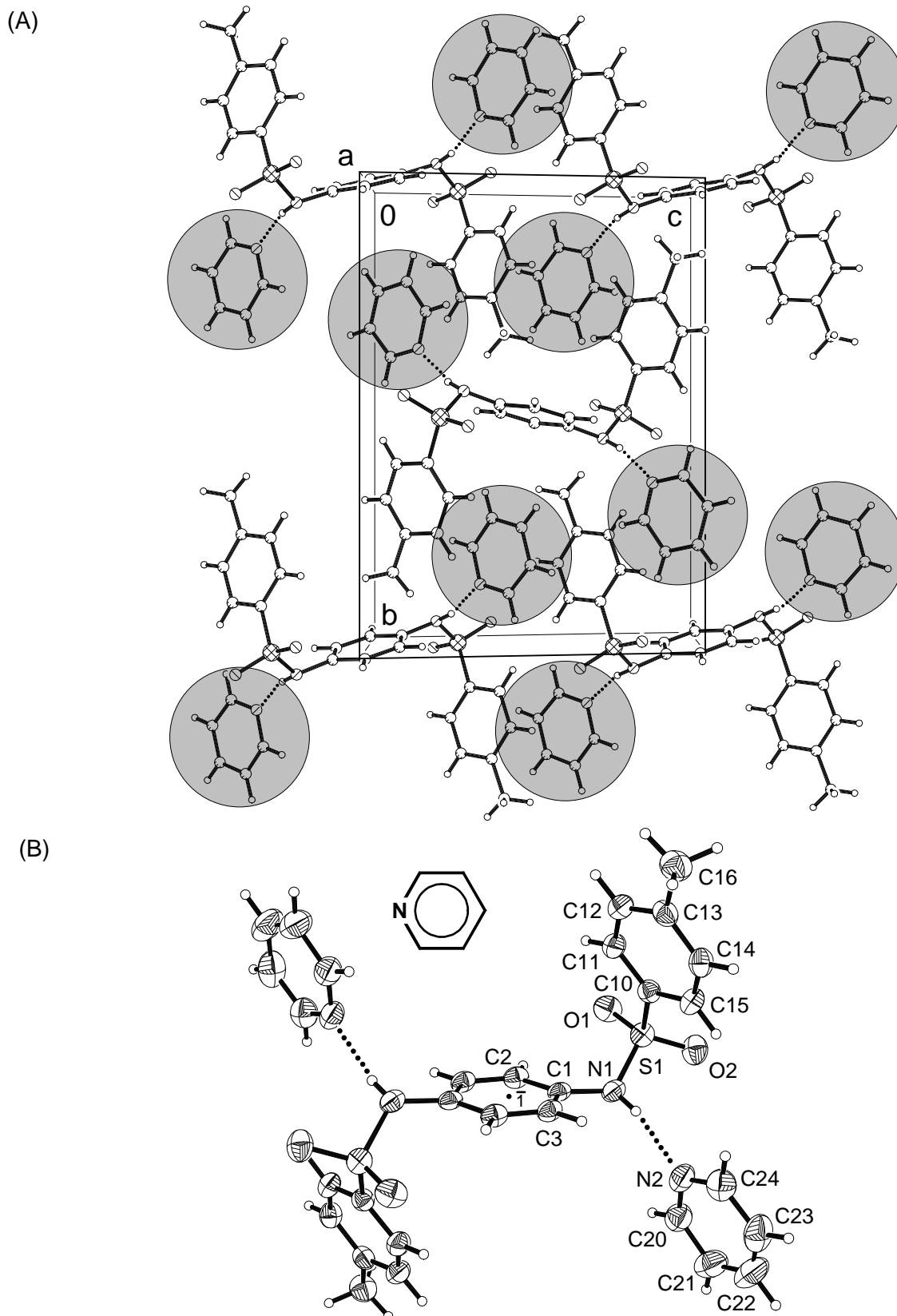


Abb. 4.23. Kristallstruktur des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Pyridin (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) bei 200 K: (A) Elementarzelle mit Gast-Molekülen (○: C, ○: H, ⊗: O, ⊙: N, ⊚: S) und (B) Formeleinheit mit Numerierung (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Tab. 4.9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Pyridin bei 200 K.

S(1) - O(1)	143.0	(2)	S(1) - O(2)	143.4	(2)
S(1) - N(1)	162.8	(2)	S(1) - C(10)	176.2	(2)
N(1) - C(2)	142.8	(3)	C(1) - C(3)#1	138.3	(3)
C(1) - C(2)	138.9	(3)	C(2) - C(3)	139.0	(3)
C(3) - C(1)#1	138.3	(3)	C(10) - C(11)	138.3	(3)
N(2) - C(20)	133.0	(4)	N(2) - C(24)	133.1	(3)
C(20) - C(21)	137.4	(4)	C(21) - C(22)	136.2	(5)
C(22) - C(23)	136.2	(5)	C(23) - C(24)	139.6	(4)
O(1) - S(1) - O(2)	119.7	(1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.6	(1)
O(2) - S(1) - N(1)	105.1	(1)	O(1) - S(1) - C(10)	107.2	(1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.5	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.3	(1)
C(2) - N(1) - S(1)	121.3	(2)	C(3)#1 - C(1) - C(2)	119.9	(2)
C(1) - C(2) - C(3)	119.5	(2)	C(1) - C(2) - N(1)	121.0	(2)
C(3) - C(2) - N(1)	119.5	(2)	C(1)#1 - C(3) - C(2)	120.6	(2)
C(20) - N(2) - C(24)	117.0	(2)	N(2) - C(20) - C(21)	124.5	(3)
C(22) - C(21) - C(20)	117.9	(3)	C(21) - C(22) - C(23)	119.6	(3)
C(22) - C(23) - C(24)	118.9	(3)	N(2) - C(24) - C(23)	122.1	(3)

Symmetrietransformation: #1: -x+1, -y, -z

Die Tosyl-Substituenten des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins sind vergleichbar zu denen des einen Wirt-Moleküls in der Kristallstruktur mit N,N-Dimethylformamid orientiert, jedoch entsprechen alle drei Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -61^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 105^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 116^\circ$ den energetisch bevorzugten Wirt-Konformationen (Abb. 4.24: B, vgl. Kap. 3.2). Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C3-C2-N1-H1N}) \approx -20^\circ$ deutlich aus der Phenylen-Ebene ausgelenkt und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N kann wegen $\omega(\text{C1-C2-N1-}n_N) \approx 48^\circ$ mit dem Phenylen- π -System nur begrenzt wechselwirken. Der Sulfon-Sauerstoff O1 bildet zwei intramolekulare C-H...O-Wasserstoffbrücken zu Phenyl-Wasserstoffen aus (Abb. 4.24: A): eine zum Tollyl-Wasserstoff H11 mit Abständen H11...O1 sowie C11(H11)...O1 von 253 sowie 290 pm und einem Winkel $\angle(\text{C11-H11...O1})$ von 103° und eine zweite zum Phenylen-Wasserstoff H1 mit längeren Abständen H1...O1 sowie C1(H1)...O1 von 260 und 308 pm und einem Winkel $\angle(\text{C1-H1...O1})$ von 112° .

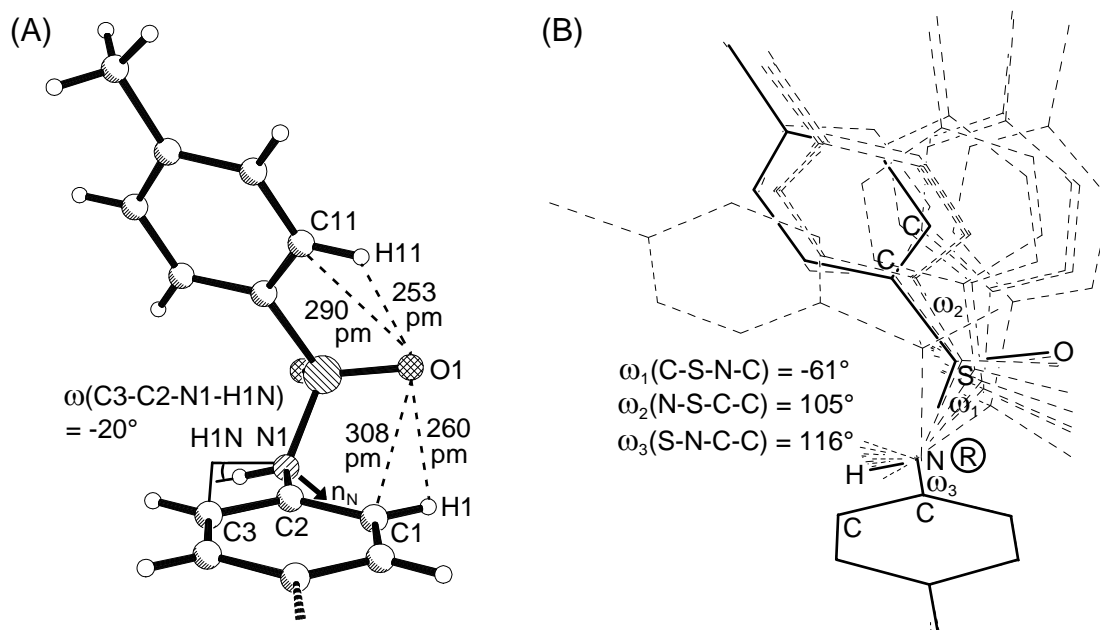


Abb. 4.24. Strukturdetails im Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Pyridin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊙ : O, ⊗ : N, ⊕ : S) und (B) Konformation des Wirt-Moleküls (—) im Vergleich zu den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

4.4.5. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin/2 Dimethylsulfoxid

Die Löslichkeit des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins in Dimethylsulfoxid entspricht nahezu der in N,N-Dimethylformamid und übertrifft die der übrigen verwendeten Lösungsmittel. Nach Überschichten einer halbkonzentrierten Lösung in Dimethylsulfoxid mit Wasser kristallisiert ein Wasserstoffbrücken-Addukt der Wirt-Verbindung mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle (Abb. 4.25). Die als starke H-Brücken-Akzeptoren bekannten Dimethylsulfoxid-Moleküle [287] bilden kurze Wasserstoffbrücken $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ zu den Sulfonamid-Wasserstoffen der Wirt-Moleküle mit Abständen $\text{H1N}\cdots\text{O3}$ sowie $\text{N1}(\text{H1N})\cdots\text{O3}$ von 201 sowie 279 pm (N1-H1N zu 79 pm verfeinert) und Winkeln $\sphericalangle(\text{N1-H1N}\cdots\text{O3})$ sowie $\sphericalangle(\text{H1N}\cdots\text{O3}=\text{S2})$ von 174 sowie 118° (Abb. 4.25). Die Gast-Moleküle sind in Kanälen entlang der a-Achse angeordnet, von denen jeder zwei Stapel von Dimethylsulfoxid-Molekülen enthält (Abb. 4.25/A: grau unterlegt). Innerhalb eines Stapels entlang der a-Achse lassen sich die Gast-Moleküle durch die Gittertranslation ineinander überführen während diejenigen benachbarter Stapel an kristallographischen Inversionszentren (Wyckoff-Position a) gespiegelt werden. Die pyramidal substituierten Schwefel-Zentren der Dimethylsulfoxid-Moleküle sind mit einem Besetzungsfaktor vom 0.94 für die Haupt-Lage und einem Besetzungsfaktor von nur 0.06 für die Neben-Lage geringfügig fehlgeordnet (Abb. 4.25: C).

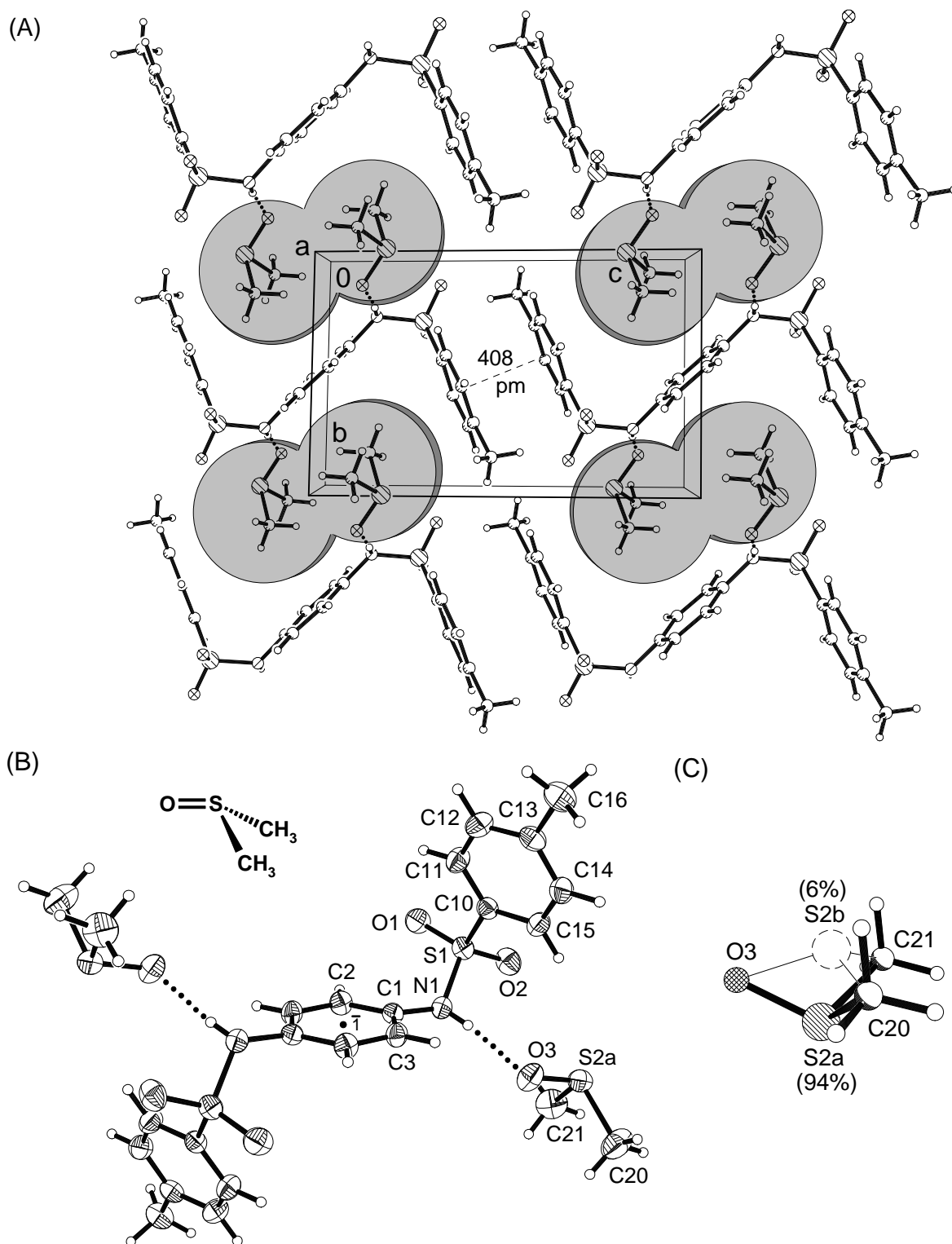


Abb. 4.25. Kristallstruktur des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$) bei 200 K: (A) Elementarzelle mit Gast-Molekülen in Kanälen entlang der a-Achse, (B) Formel-einheit mit Numerierung (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Fehlordnung des Schwefel-Zentrums im Dimethylsulfoxid-Molekül (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 4.10. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid bei 200 K.

S(1) - O(1)	143.4 (1)	S(1) - O(2)	143.4 (1)
S(1) - N(1)	163.5 (1)	S(1) - C(10)	176.3 (2)
N(1) - C(1)	143.0 (2)	C(1) - C(2)	139.6 (2)
C(1) - C(3)	139.1 (2)	C(2) - C(3)#1	138.4 (2)
C(3) - C(2)#1	138.4 (2)	C(10) - C(11)	138.5 (2)
S(2A)- S(2B)	121.8 (8)	S(2A)- O(3)	150.9 (1)
S(2A)- C(20)	178.0 (2)	S(2A)- C(21)	179.7 (2)
S(2B)- O(3)	164.4 (8)	S(2B)- C(20)	147.6 (8)
S(2B)- C(21)	167.9 (9)		
O(1) - S(1) - O(2)	120.0 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.1 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	104.3 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.2 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.4 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.1 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	121.7 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	120.1 (2)
N(1) - C(1) - C(3)	119.6 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	120.0 (2)
C(1) - C(2) - C(3)#1	119.2 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	120.8 (2)
S(1) - C(10) - C(11)	120.8 (1)	S(1) - C(10) - C(15)	119.0 (1)
C(13) - C(14) - C(15)	121.8 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	119.2 (2)

Symmetrietransformation: #1: -x+1, -y+1, -z

Die Wände der im Querschnitt ovalen Gast-Kanäle bestehen aus den Toly- und Phenyl-Sechsringen der Wirte, jedoch findet sich nur ein einziger kurzer intermolekularer (Centroid...Centroid)-Abstand von 408 pm zwischen koplanaren Toly-Ringen (Abb. 4.25: A). Der Packungskoeffizient C_K [144] der Verbindung wird zu 0.695 abgeschätzt, während der Packungskoeffizient ohne Gast-Moleküle $C_K(\text{ohne Gast}) = 0.496$ für eine stabile Wirt-Matrix ohne Gast-Moleküle zu gering ist. Für die Stärke der Wasserstoffbrücken $(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{NR}-\text{SO}_2\text{R}'$ spricht die Beobachtung, daß Kristalle dieses Wasserstoffbrücken-Adduktes an Luft ohne Verwitterung unbegrenzt lagerfähig sind, obwohl die Kanal-Struktur der Wirt-Matrix ein Entweichen der Gast-Moleküle begünstigen sollte [48]. Die Wirt-Moleküle sind um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position e) angeordnet und ihre Struktur-Parameter liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 4.10) [122]. Die Konformation der Wirt-Moleküle entspricht etwa der im Wasserstoffbrücken-Addukt mit Pyridin und liegt somit zwischen der in der Gast-freien Kristallstruktur und den isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen mit nur schwachen Wirt/Gast-Wechselwirkungen (Abb. 4.26: B). Der Sulfonamid-Wasserstoff ist um $\omega(\text{C3}-\text{C1}-\text{N1}-\text{H1N}) \approx -19^\circ$ aus der Ebene des Phenyl-Sechsrings ausgelenkt und demzufolge das Stickstoff-Elektronenpaar n_N um $\omega(\text{C2}-\text{C1}-\text{N1}-n_N) \approx 48^\circ$ aus der

Phenylen-Ringebene herausgedreht, eine Orientierung, welche nur geringe Wechselwirkung n_N/π mit dem π -Elektronen-System des Phenylen-Rings ermöglicht. Die Konformation der Wirt-Moleküle führt zur Ausbildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrücken C-H...O zwischen dem Sulfon-Sauerstoff O1 und den Phenyl-Wasserstoffen H2 sowie H11 (Abb. 4.26: A).

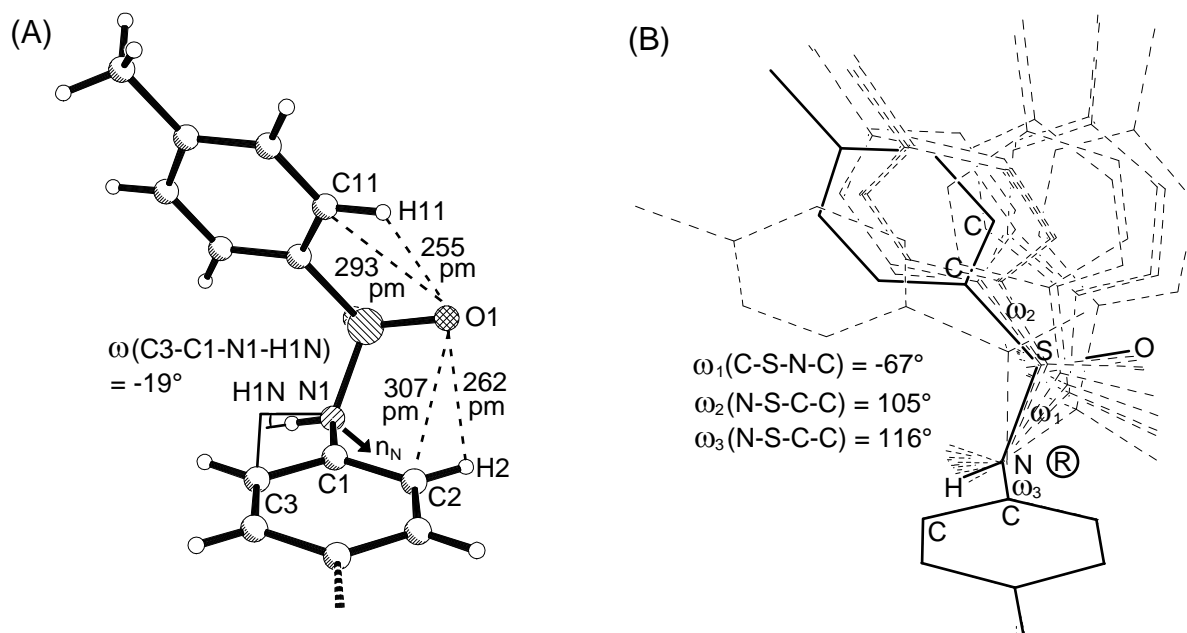


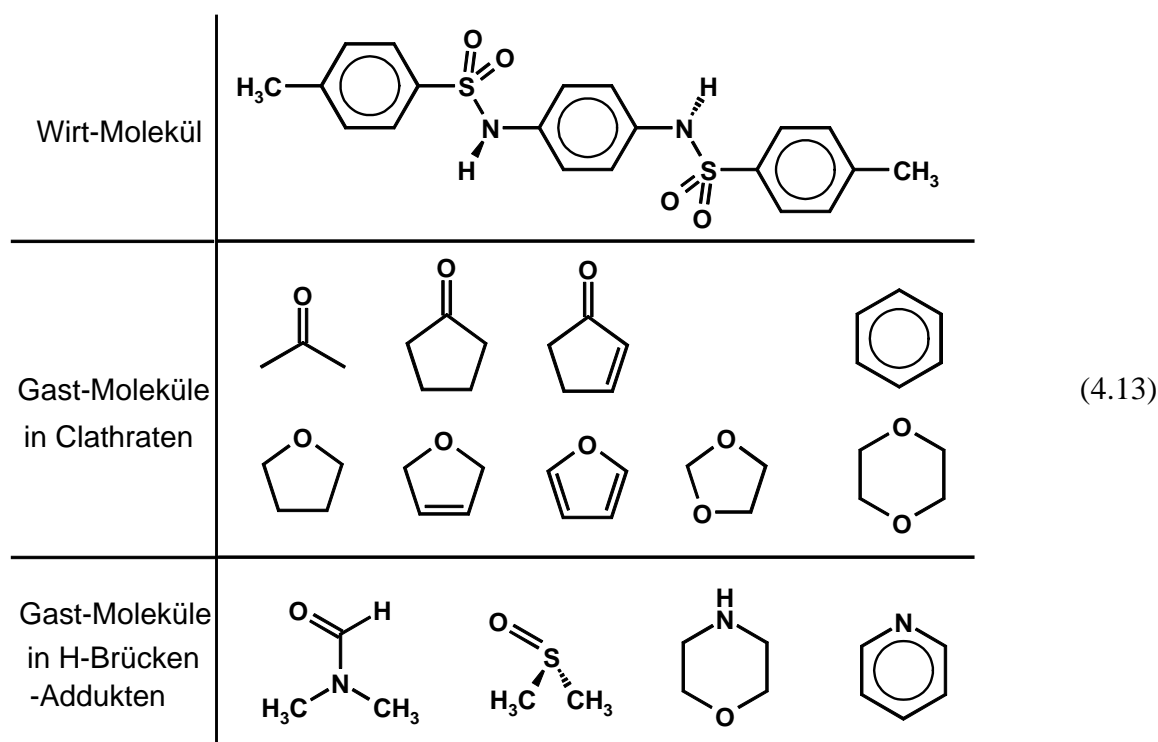
Abb. 4.26. Strukturdetails im Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (○: C, ○: H, ⊗: O, ⊙: N, ⊕: S) und (B) Konformation des Wirt-Moleküls (—) verglichen mit den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

Die Wasserstoffbrücken-Abstände H11...O1 sowie C11(H11)...O1 betragen 255 sowie 293 pm und der Winkel $\angle(C11-H11...O1)$ 104° , während die Abstände H2...O1 sowie C2(H2)...O1 mit 262 sowie 307 pm (C-H jeweils 96 pm) bei einem Winkel $\angle(C2-H2...O1)$ von 109° jeweils größer sind.

Die Vielfalt der beschriebenen Wirt/Gast-Verbindungen verdeutlicht, daß die Wirt-Verbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin nicht nur hinsichtlich ihrer Konformation sehr variabel ist, sondern mit unterschiedlichen Wirt-Molekülen auch zahlreiche verschiedenartige Wirt-Matrices aufbauen kann. Gast-Moleküle vergleichbarer Größe und H-Brücken-Akzeptor-Stärke wie Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid werden unerwartet in unterschiedliche Wirt-Matrices eingebaut (Kap. 4.4.3 sowie 4.4.5), so daß sich die Kristallpackung zukünftiger Wirt/Gast-Verbindungen ausgehend von bekannten Einschlußverbindungen nicht voraussagen läßt.

4.5. Zusammenfassende Strukturdiskussion der Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

Die zufällig entdeckte Eignung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin als Wirt-Verbindung stimulierte deren systematische Untersuchung mit dem Ziel, Details und Ursache herauszufinden. Durch Variation der Kristallisationsbedingungen, insbesondere des Lösungsmittels sowie der in die Lösungen eindiffundierenden Verbindungen konnten 13 teils isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen (4.13) sowie die Gast-freie Wirt-Verbindung als Einkristalle gezüchtet und ihre Strukturen bestimmt werden.



Die kristallisierten Wirt/Gast-Verbindungen lassen sich in Clathrate mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast und in Gitter-Einschlußverbindungen mit energetisch günstigen (Wirt...Gast)-Wasserstoffbrücken unterteilen (4.13). Im Gegensatz zur Bildung der Wasserstoffbrücken-Addukte, welche auf den Energiegewinn durch die starken Wasserstoffbrücken Wirt...Gast zurückzuführen ist, bleibt die Ursache der Clathrat-Bildung zu klären.

In der Gast-freien Kristallstruktur und in den Clathraten (4.13) finden sich als dominante intermolekulare Wechselwirkungen (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken zwischen den Wirt-Molekülen, welche nach Recherchen in der *Cambridge Structural Database* mit vergleichbarer Häufigkeit in zwei verschiedenartigen H-Bücken-Motiven auftreten (vgl. Kap. 3.2): N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ist in seiner Gast-freien Kristallstruktur durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs gekennzeichnet (Abb. 4.27: A), während in den Strukturen der Clathrate teils (Sulfonamid...Sulfonamid)-Brücken dieses Typs, häufiger jedoch cyclische H-Brücken-Dimere (Abb. 4.27: B) angetroffen werden.

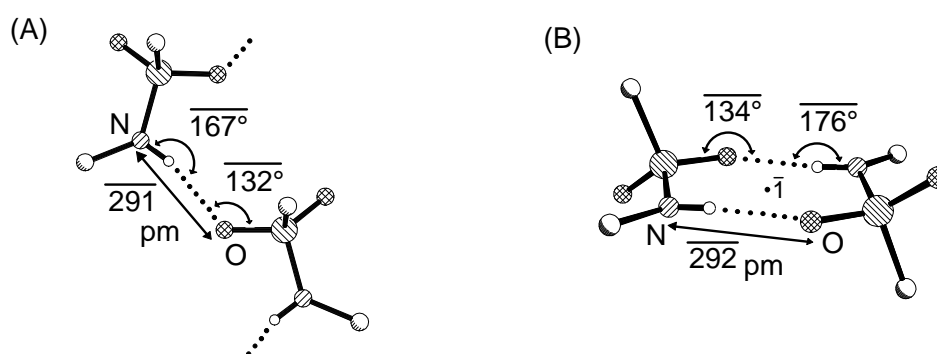
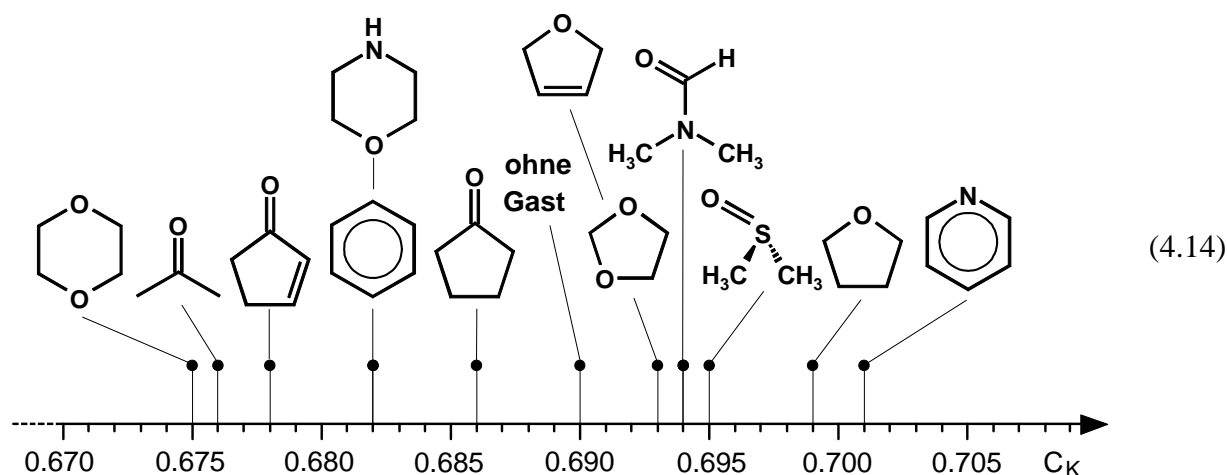


Abb. 4.27. Gemittelte Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in seinen verschiedenen Kristallstrukturen: (A) Catemer-Motiv (in drei Kristallstrukturen) und (B) cyclischen H-Brücken-Dimeren (in sieben Wirt/Gast-Verbindungen); (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Die weitgehend übereinstimmenden Abstände und Winkel in beiden H-Brücken-Motiven (Abb. 4.27) sowie ergänzende Datenbank-Recherchen über ihre relative Häufigkeit und quantenchemische Berechnungen ihrer Potentialminima (vgl. Kap. 3.2) legen nahe, daß der Energiegewinn bei der Ausbildung beider Motive vergleichbar sein müßte. Die Kristallisation von Clathraten sollte daher nicht durch die Bildung cyclischer H-Brücken-Dimere bedingt werden, zumal in einigen Clathrat-Kristallstrukturen auch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs angetroffen werden (vgl. Kap. 4.3). Weitere intermolekulare Wechselwirkungen sind zusätzliche C-H...O-Wasserstoffbrücken [25-35,275-280], C-H... π -Wechselwirkungen [116-121] zwischen benachbarten Phenylringen sowie schwache van der Waals-Wechselwirkungen. Erstere sind von der Kontaktgeometrie abhängig und liefern Energiebeiträge von wenigen kJ mol^{-1} , welche sich nur angenähert berechnen lassen. In der Gast-freien Kristallstruktur des Wirtes finden sich vier Wasserstoffbrücken C-H...O und vier

(Phenyl...Phenyl)-Kontakte pro Wirt-Molekül, in den Clathrat-Strukturen demgegenüber vier bis acht kurze C-H...O-Kontakte und bis zu acht (Phenyl...Phenyl)-Kontakte pro Wirt. Diese Zunahme schwacher gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen sollte die Clathrat-Bildung begünstigen. Der Energiebeitrag der van der Waals-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur steigt nahezu linear mit der Zentrenzahl der Moleküle [145] und übertrifft daher in den Wirt/Gast-Verbindungen den in der Gast-freien Kristallstruktur.

Häufig bilden sich Clathrate, weil die Wirt-Verbindung ohne Gast-Moleküle keine hinreichend dichte Kristallpackung aufbauen kann, worauf auch der Befund deutet, daß Einkristalle zahlreicher Wirt-Verbindungen ohne geeignete Gast-Moleküle nicht oder nur schwierig zu züchten sind (vgl. Kap. 4.1). N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert jedoch auch ohne Gast-Moleküle problemlos. Der berechnete Packungskoeffizient $C_K = 0.690$ [144] der Gast-freien Kristallstruktur sowie die Packungskoeffizienten der Wirt/Gast-Derivate von etwa 0.675 bis 0.701 (4.14) weichen nur geringfügig voneinander ab und liegen inmitten des für organische Verbindungen zu erwartenden Bereiches von 0.65 bis 0.75 [145].



Der Packungskoeffizient $C_K = 0.690$ der Gast-freien Kristallstruktur im Verteilungs-Schwerpunkt (4.14) belegt, daß die Clathrat-Bildung nicht durch eine niedrige Packungsdichte der Gast-freien Kristalle verursacht wird.

Für die Clathrat-Bildung lassen sich als weitere mögliche Ursache Energieunterschiede zwischen den Konformationen des Wirt-Moleküls in den Kristallstrukturen diskutieren (Abb. 4.28: A). Die Konformationen entlang der Bindungen S-N und S-C variieren bei Diederwinkel-Differenzen $\Delta\omega_1 = 29^\circ$ und $\Delta\omega_2 = 37^\circ$ nur geringfügig und Dichtefunktional-Berechnungen an Modellverbindungen (vgl. Kap. 3.2) deuten an, daß die sich hieraus ergebenden Energieunterschiede mit 2 bis 3 kJ mol^{-1} äußerst gering sind (Abb. 4.28: B und C).

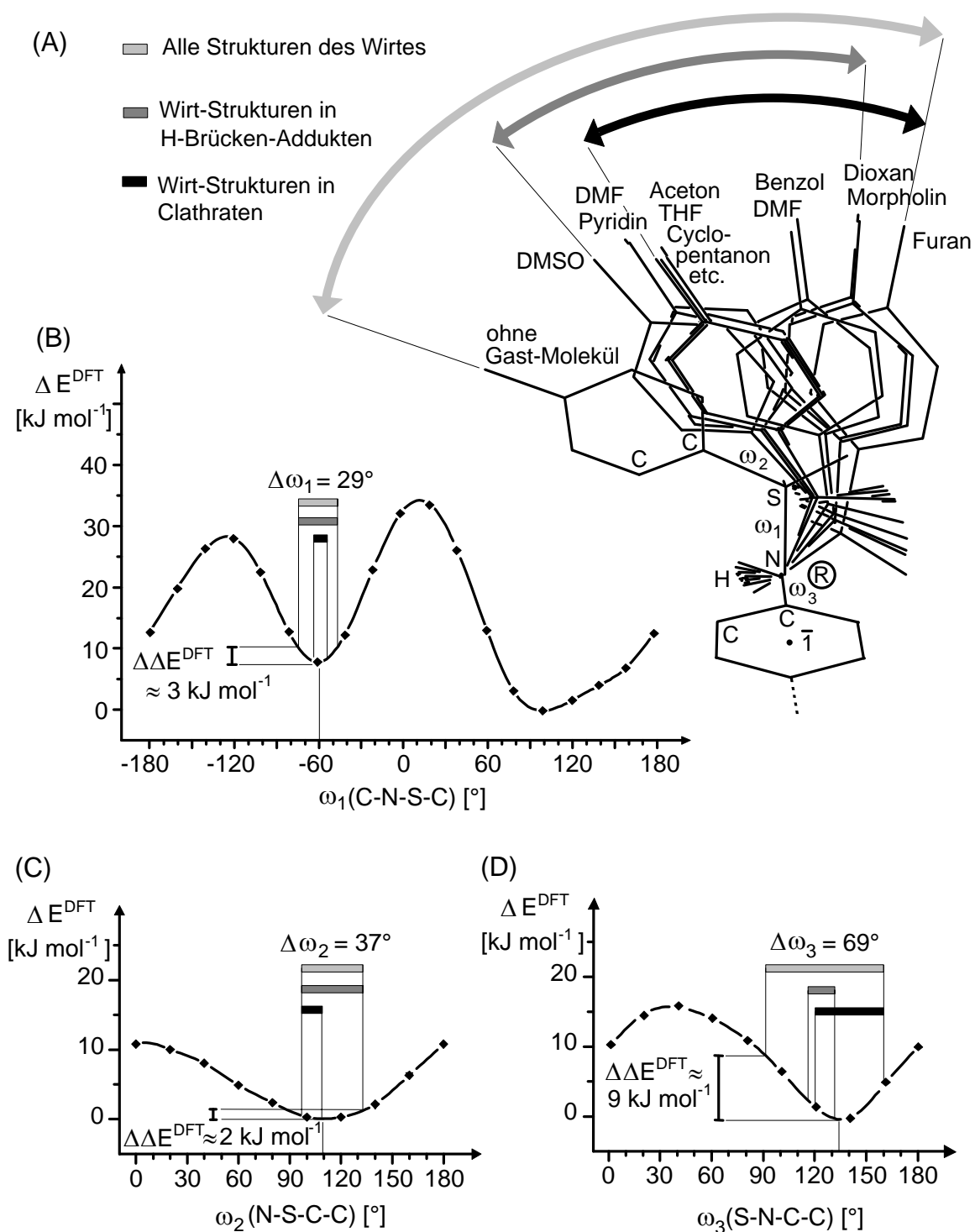





Abb. 4.28. Die verschiedenartigen Konformationen der 15 kristallographisch unabhängigen N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Wirt-Moleküle (A) Übereinanderprojektion und (B, C, D) mit Dichtefunktional-Theorie berechnete Energieprofile für die Rotation von Modellverbindungen entlang der drei Einfachbindungen S-N, S-C sowie N-C (Streuung der drei Torsionswinkel : in allen Strukturen, : in den H-Brücken-Addukten, : in den Clathraten).

Die Konformation des Wirt-Moleküls N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in den Gast-freien Kristallen entspricht mit Torsionswinkeln $\omega_1 = -65^\circ$ und $\omega_2 = 116^\circ$ ebenfalls näherungsweise den berechneten Vorzugsorientierungen. In den verschiedenen Kristallstrukturen unterscheidet sich die Konformation des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins insbesondere entlang der Bindung N-C (Abb. 4.28: D). Die Konformation des Wirt-Moleküls liegt in der Gast-freien Kristallstruktur mit Diederwinkeln $\omega_3 = 91^\circ$ energetisch beträchtliche $2 \times 9 = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$ über der berechneten Vorzugskonformation und repräsentiert die ungünstigste Anordnung aller untersuchten Kristallstrukturen (Abb. 4.28: A und D). Die Hauptursache für die Clathrat-Bildung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin sollte demnach die Änderung der ungünstigen Konformation entlang seiner Bindungen N-C in den Gast-freien Kristallen sein. Ein weiterer, für die Clathrat-Bildung günstiger Faktor müßte die gegenüber der Gast-freien Kristallstruktur erhöhte Zahl schwacher Wechselwirkungen C-H \cdots π sowie Wasserstoffbrücken C-H \cdots O darstellen.

Die Wirt-Eigenschaften von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin lassen sich zwar zwanglos durch die Auswertung der Kristallstrukturen unter Einbeziehung quantenchemischer Rechnungen erläutern, jedoch bleiben weitere Fragen bezüglich seines Kristallisationsverhaltens (Abb. 4.29) offen. Hingewiesen sei erneut auch darauf (vgl. Kap.3.1), daß die Löslichkeit des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins bereits innerhalb einer Lösungsmittelklasse erheblich variiert und nicht mit der Lösungsmittel-Polarität [141-143] korreliert werden kann: So kontrastiert die gute Löslichkeit in den Ethern Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan mit der Unlöslichkeit in Diethylether. Auch die bei der Kristallzüchtung langsam in die Wirt-Lösungen eindiffundierenden Verbindungen können die Bildung der Wirt/Gast-Verbindungen beeinflussen: Aus Dioxan-Lösungen kristallisiert nach Eindiffusion von *n*-Hexan ein Clathrat mit Dioxan, dagegen wachsen nach Eindiffusion von Essigsäureethylester Gast-freie Kristalle der Wirt-Verbindung. Besonders überrascht das Kristallisationsverhalten der Wirt-Verbindung aus hochkonzentrierten, braunen Lösungen in N,N-Dimethylformamid (Abb. 4.29): Nach Überschichten mit Methanol wachsen Gast-freie Kristalle des Wirtes, nach Eindiffusion von Furan oder Benzol bilden sich Clathrate mit diesen beiden Verbindungen, und bei Zugabe von Diethylether kristallisiert überraschend ein Wasserstoffbrücken-Addukt des Wirtes mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid.

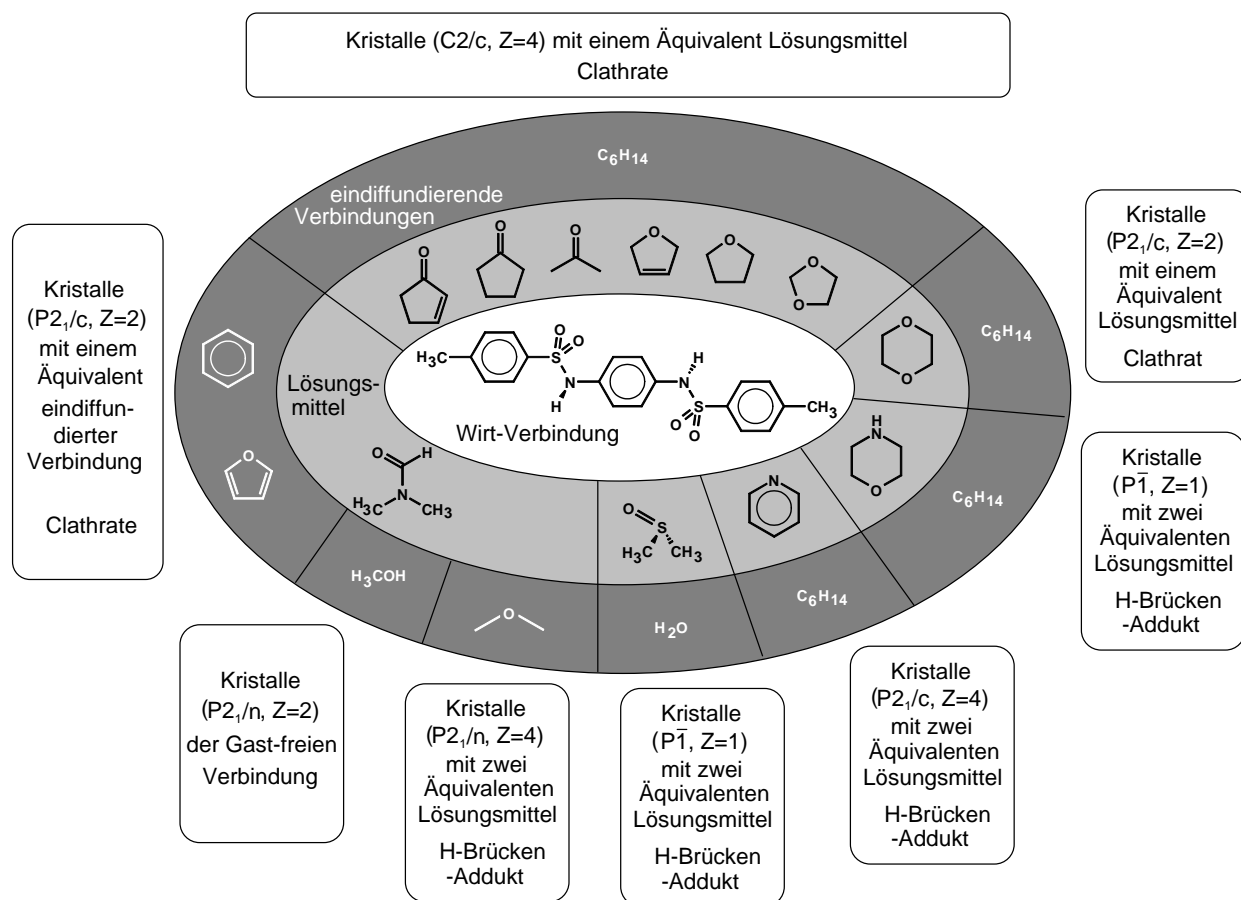


Abb. 4.29. Überblick der Kristallzüchtungs-Bedingungen der 14 strukturell charakterisierten Aggregate mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (○: Wirt-Verbindung, ○: Lösungsmittel und ○: in die Lösungen eindiffundierende Verbindungen, C_6H_{14} : *n*-Hexan).

Zum Verständnis des Kristallisationsverhaltens von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin wären genauere Kenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Wirt-Verbindung und den Molekülen in Lösung ebenso wünschenswert wie Informationen über die Kristallkeim-Bildung. Zwei Literaturbeispiele sollen die gegenwärtige Bemühungen veranschaulichen, Keimbildungs-Prozesse zu verstehen (Abb. 4.30). Die homogene Keimbildung von Natriumchlorid aus Na^+ und Cl^- -Ionen in der Gasphase läßt sich durch quantenmechanische Rechnungen simulieren und die Ergebnisse deuten an, daß als Vorstufen gebildete kleinere Aggregate und Cluster deutliche Strukturunterschiede zum späteren Kristallkeim und der Kristallstruktur von Natriumchlorid aufweisen (Abb. 4.30: A) [288-290].

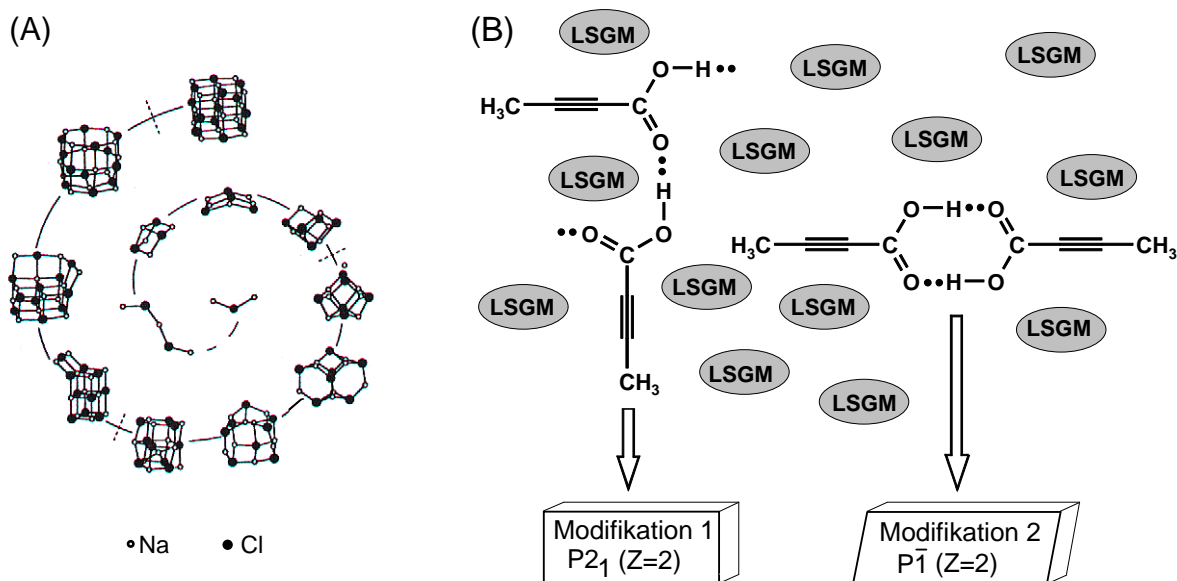


Abb. 4.30. Zwei Literaturbeispiele von Untersuchungen zur Kristallkeim-Bildung: (A) Quantenchemisch berechneter Bildungsweg von NaCl-Kristallkeimen aus Na⁺- und Cl⁻-Ionen in der Gasphase und (B) *Molecular Dynamics*-Berechnungen zu Kristallkeim-Vorstufen der Tetrol-Säure in Lösung, mit Wasserstoffbrücken-Motiven, welche denen in beiden Modifikationen dieser Carbonsäure ähnlich sind (LSGM : Lösungsmittel-Moleküle).

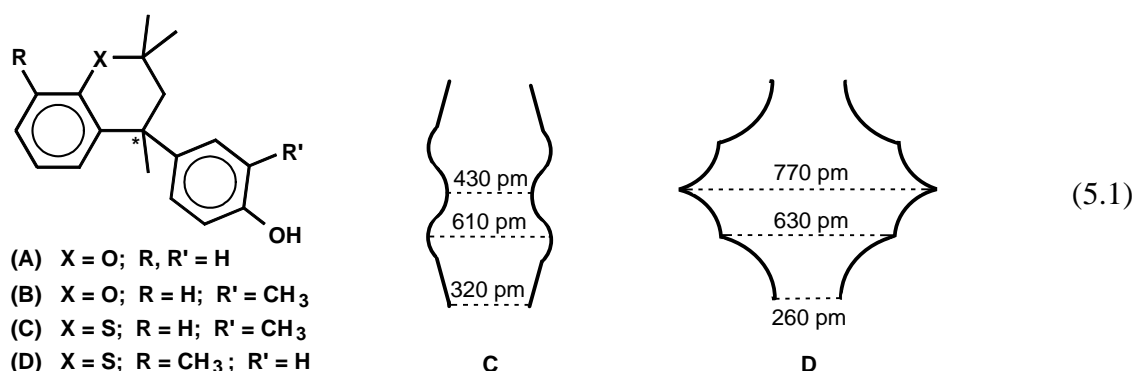
Tetrolsäure $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ kristallisiert aus *n*-Pentan in zwei Modifikationen, in welchen die Moleküle durch O-H...O-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs (Modifikation 1) oder durch cyclische Wasserstoffbrücken-Dimere (Modifikation 2) verknüpft sind [291]. Molekulardynamische Kraftfeld-Rechnungen zu Assoziaten von Tetrolsäure-Molekülen in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben, daß bereits in Lösung Assoziate vorliegen sollten, deren H-Brücken-Geometrie derjenigen der Wasserstoff-verbrückten Moleküle in ihren beiden bekannten Modifikationen ähnlich ist (Abb. 4.30: B) [292]. Für die hier untersuchte Modellverbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin läßt sich vorstellen, daß in Lösung ebenfalls verschiedene Wirt-Assoziate mit Sulfonamid...Sulfonamid-Wasserstoff-Brücken des Catemer-Typs oder cyclischer H-Brücken-Dimere vorliegen. Die relative Wachstumsgeschwindigkeit derartiger Assoziate wird möglicherweise durch Wechselwirkungen mit den Lösungsmittel-Molekülen gesteuert. Das Wachstum von Wirt-Assoziaten mit Hohlräumen sollten solche Gast-Moleküle begünstigen, welche die Hohlräume gut ausfüllen. Vorstellbar ist auch, daß einzelne Lösungsmittel das Wachstum eines bestimmten Assoziates oder Kristallkeims durch Ausbildung von H-Brücken oder durch andere Wechselwirkungen hemmen.

Die Lösungs-Systeme, aus welchen N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin kristallisiert, sind komplexer als in den angeführten Beispielen (Abb. 4.30), jedoch könnten Fortschritte bei der Erforschung der Keimbildungs-Mechanismen organischer Moleküle in Lösung einschließlich weiterentwickelter Simulations-Methoden in absehbarer Zeit ein vertieftes Verständnis auch des Kristallisationsverhaltens der Wirt-Verbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ermöglichen.

5. Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin sowie N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

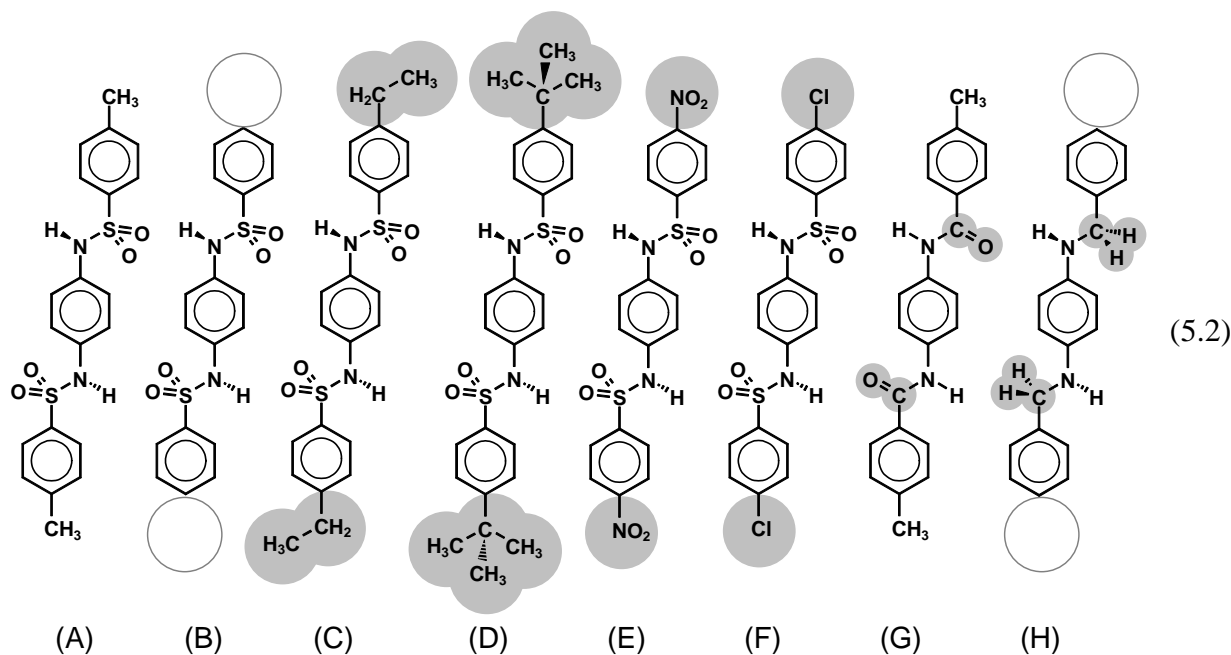
5.1. Variationen des Wirt-Moleküls N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

Die Kristallisation von Derivaten eines bekannten Clathrat-Wirtes ist ein erfolgversprechender Weg, neue Wirt-Verbindungen zu erhalten [173]. Kleine strukturelle Änderungen des Wirtes beeinflussen die Wirt-Eigenschaften in der Regel nur wenig, können jedoch wichtige Detailinformationen liefern. Beispielsweise sind von Derivaten der Wirt-Verbindung Dianin (5.1: (A)) Clathrate bekannt, deren verschiedenartige Hohlräume (5.1: C und D) eine Folge geringfügiger Änderungen der Stamm-Verbindung sind [293].



Im Schwefel-Derivat des Dianins verändert die Position einer Methylgruppe (5.1: R → R') den Hohlraum-Querschnitt von einer "Sanduhr"-Form drastisch zu der einer "chinesischen Laterne" (5.1: C → D).

Das hier untersuchte N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (5.2: A) bildet mit zahlreichen kleineren Molekülen teils isostrukturelle sowie teils verschiedenartige Gitter-Einschlußverbindungen (vgl. Kap. 4). Daraufhin sind zahlreiche Derivate (5.2: B bis H) kristallisiert und zuvor meist gezielt hierfür dargestellt worden (vgl. Exp. Teil).



Von diesen bildet N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (5.2: B) verschiedenartige Wirt/Gast-Verbindungen, welche jedoch zu den bekannten Wirt/Gast-Kristallen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins nicht isostrukturell sind (Kap. 6). N,N'-Bis(4-*tert.*butyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (5.2: D) schließt zwar einige Lösungsmittel bei der Kristallisation ein, jedoch mißlang es bisher, für die Kristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten (Exp. Teil). N,N'-Bis(4-chlor-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (5.2: F) ist in zahlreichen Lösungsmitteln vorzüglich löslich, dennoch ließen sich auch von dieser Verbindung weder aus Lösung noch durch Sublimation für eine Kristall-Strukturanalyse geeignete Einkristalle züchten (Exp. Teil). Der Ersatz von Sulfonamid-Gruppen C-N(H)-S(O₂)-C durch Carbonamid-Gruppen C-N(H)-C(O)-C verringert die Löslichkeit der Verbindung in vielen Lösungsmitteln erheblich: Von N,N'-Bis(4-methyl-benzoyl)-p-phenylendiamin (5.2: G) konnten nur Gast-freie Kristalle erhalten werden, in denen sich die Molekül-Konformation mit nahezu linear angeordneten Phenylringen deutlich von denen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins unterscheidet [294]. Bei der Kristallisation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (5.2: H) ist ein Einschluß von Gast-Molekülen bisher ebenfalls nicht beobachtet worden, jedoch ließen sich Polymorphe kristallisieren (Kap. 7).

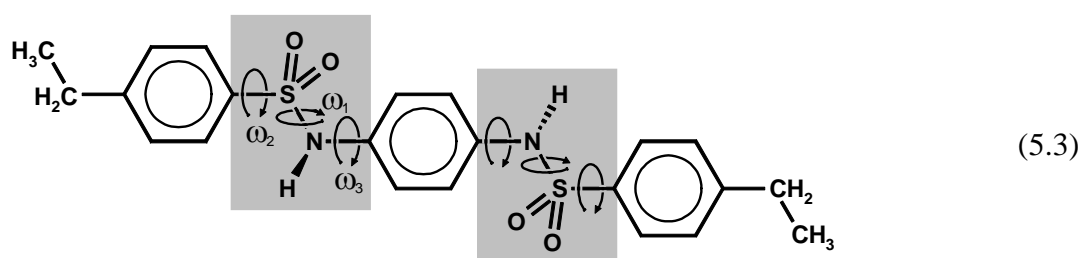
Im Folgenden wird über die Kristallzüchtung und Strukturbestimmung von Clathraten des N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamins (5.2: C) mit einigen Lösungsmitteln berichtet, welche bereits in einer Wirt-Matrix von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin eingeschlossen werden konnten und über die Kristallstruktur der Gast-freien Wirt-Verbindung, welche isostrukturell zu der von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ist.

Von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (5.2: E) lassen sich, bedingt durch die höhere Acidität der Sulfonamid-Wasserstoffe, mit zahlreichen Verbindungen überwiegend isostrukturelle Wasserstoffbrücken-Addukte kristallisieren, jedoch gelingt auch die Kristallisation der Gast-freien Wirt-Verbindung.

5.2. Die Kristallstrukturen von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin und seiner Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton sowie Cyclopentanon

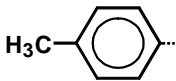
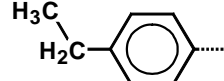
5.2.1. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Das beidseits um eine Methylengruppe vergrößerte N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, welches ebenfalls sechs Rotationsfreiheitsgrade in der Molekülmitte aufweist (5.3: grau unterlegt), kristallisiert aus verschiedenen Lösungsmitteln ohne Einschluß von Gast-Molekülen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden analog zu gast-freien Kristallen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins (Kap. 3.1) vorteilhaft durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in N,N-Dimethylformamid mit Methanol gezüchtet.



Die Verbindung (5.3) kristallisiert isostrukturell zu N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Tab. 5.1, vgl. Kap. 3.1) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle, welche um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a) liegen (Abb. 5.1).

Tab. 5.1. Zellparameter der isostrukturellen Kristalle von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin bei 150 K.

Wirt-Molekül			Änderung
a [pm]	1107.7 (1)	1109.9 (1)	+ 2.2 (< 1 %)
b [pm]	655.9 (1)	674.4 (1)	+ 18.5 (3 %)
c [pm]	1371.9 (1)	1457.6 (1)	+ 85.7 (6 %)
β [°]	91.90 (1)	95.17 (1)	+ 3.27 (4 %)
$V_{EZ} \cdot 10^6$ [pm ³]	996.2 (2)	1086.6 (2)	+ 90.4 (9 %)
ρ [g cm ⁻³]	1.388	1.359	- 0.029 (2 %)

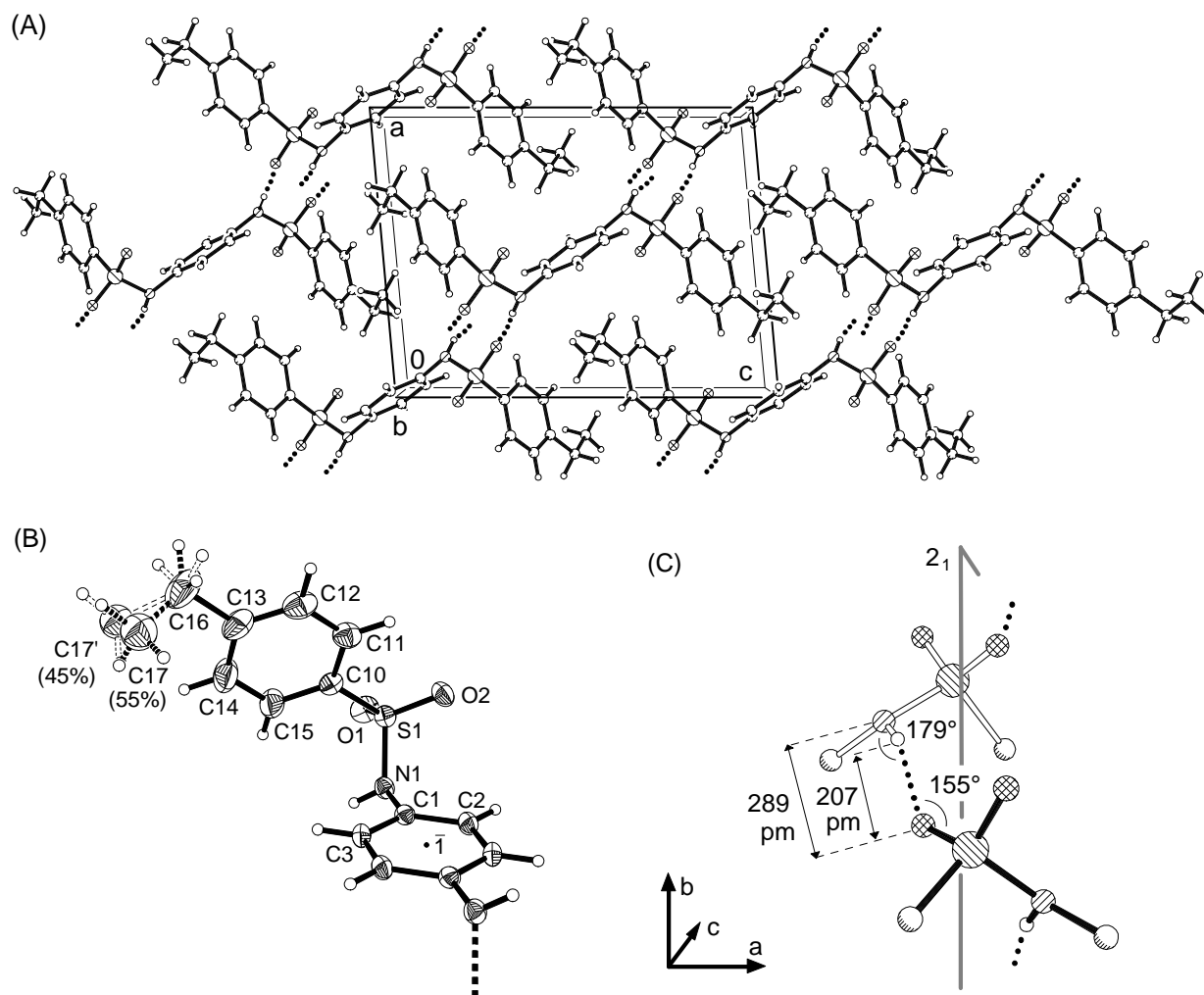


Abb. 5.1. Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) entlang der b-Achse, (B) Wirt-Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken (○ : C, ○ : H, ⊙ : O, ⊚ : N, ⊛ : S).

Tab. 5.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin bei 150 K.

S(1) - O(2)	142.9	(1)	S(1) - O(1)	144.0	(1)
S(1) - N(1)	163.3	(2)	S(1) - C(10)	176.0	(2)
N(1) - C(1)	144.0	(2)	C(1) - C(2)	138.8	(2)
C(1) - C(3)	139.2	(2)	C(2) - C(3)#1	138.5	(2)
O(2) - S(1) - O(1)	119.7	(1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.3	(1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.5	(1)	O(2) - S(1) - C(10)	108.4	(1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.4	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.9	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	119.3	(1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.5	(2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.1	(2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.4	(2)
C(3)#1-C(2) - C(1)	119.8	(2)	C(2)#1-C(3) - C(1)	119.7	(2)

Symmetrietransformation: #1: -x, -y, -z

Die Verlängerung der Wirt-Verbindung um zwei Einheiten $-\text{CH}_2-$ weitet in der Elementarzelle vor allem die c-Achse und in geringerem Maße auch die b-Achse auf, während die a-Achse nahezu unverändert bleibt (Tab. 5.1). Die Moleküle werden durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs (Kap. 3.2) miteinander verknüpft und die resultierenden Ketten winden sich spiralförmig um die kristallographischen 2_1 -Schraubenachsen (Abb. 5.1: A und C). Die Geometrie dieser Wasserstoffbrücken entspricht mit Abständen $\text{H1N}\cdots\text{O1}$ und $\text{N1}\cdots\text{O1}$ von 207 und 289 pm (N1-H1N 83 pm) sowie Winkeln $\sphericalangle(\text{N-H}\cdots\text{O})$ von 179° und $\sphericalangle(\text{H}\cdots\text{O}=\text{S})$ von 155° in guter Näherung der Wasserstoffbrücken-Geometrie in N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Kap. 3.1). Ein gleiches gilt für zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen, die sowohl in ihrer Zahl als auch ihrer Geometrie denen in Kristallen der Stammverbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin entsprechen: Kontakte $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{S}$ mit Abständen $\text{H3}\cdots\text{O2}$ sowie $\text{C3}\cdots\text{O2}$ von 261 sowie 327 pm (C-H 95 pm) und Winkeln $\sphericalangle(\text{C-H}\cdots\text{O})$ von 127° verbrücken die Moleküle ebenfalls parallel zur b-Achse. Die endständigen Phenyl-Ringe benachbarter Moleküle lassen Kontakte $\text{C-H}\cdots\pi$ mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 573 sowie 482 pm und Winkeln zwischen den Sechsring-Ebenen von 71 sowie 0° erkennen.

Die Strukturdaten des Ethyl-Derivates (Tab. 5.2, vgl. Abb. 5.1: B) liegen im Bereich von Erwartungswerten [122] und die Fehlordnung der Methyl-Gruppe des Ethyl-Substituenten führte zu ihrer Verfeinerung auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.55 und 0.45 (Abb. 5.1: B). Die Konformation des Ethyl-Derivates unterscheidet sich nur wenig, jedoch erkennbar von der in den isostrukturellen Kristallen der Stammverbindung (Abb. 5.2: B): Die Konformation um die Bindung S-N stimmt mit einem Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -66^\circ$ nahezu mit der im Methyl-Derivat überein, dagegen weichen die Konformationen um die Bindungen S-C und N-C mit Torsionswinkeln $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 125^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 100^\circ$ um jeweils 9° hiervon ab. Die energetisch etwas ungünstigere Anordnung um die Bindung S-C sollte durch die vorteilhaftere um die Bindung N-C ausgeglichen werden (vgl. Abb. 3.5 und 3.6 oder 4.28).

Der Sulfonamid-Wasserstoff ist mit $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -36^\circ$ weit aus der Ebene des zentralen Phenylendiamin-Ringes ausgelenkt, während sich das Stickstoff-Elektronenpaar n_{N} mit $\omega(\text{C2-C1-N1-}n_{\text{N}}) \approx 34^\circ$ nur schwach aus dieser herausgedreht findet (Abb. 5.2: A).

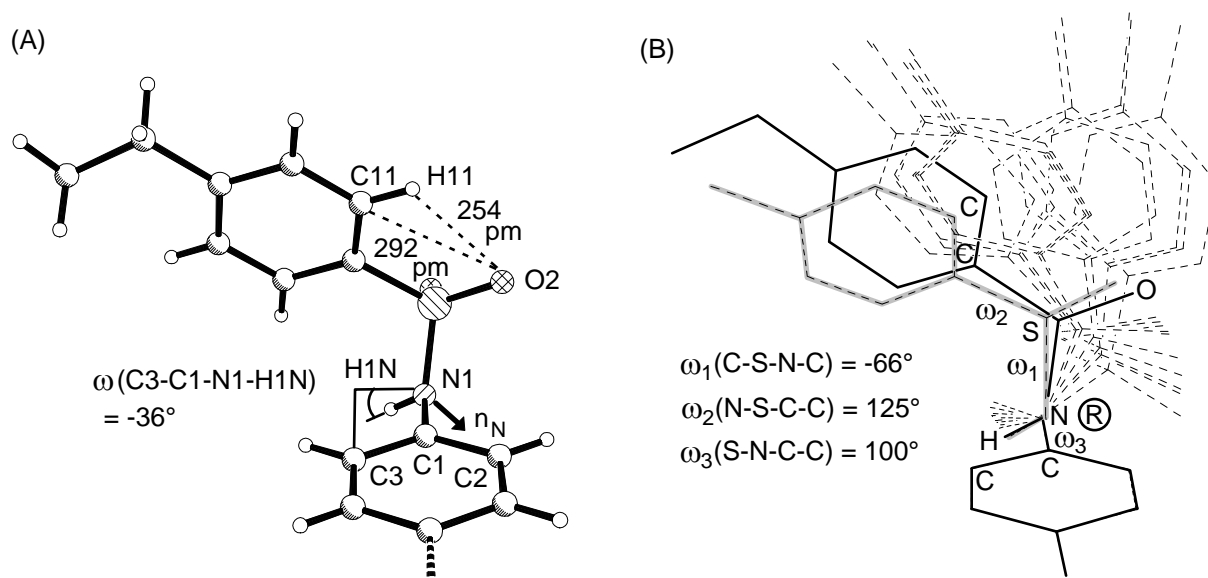


Abb. 5.2. Strukturdetails in der Gast-freien Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten, — : Ethyl-Derivat, - - - : Methyl-Derivat in den isostrukturellen Kristallen und ··· : Methyl-Derivat in den restlichen Kristallen).

Wie in N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin wird auch hier eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen H11 und O2 mit Abständen H11...O2 und C11...O2 von 254 und 292 pm (C-H 95 pm) sowie einem Winkel \sphericalangle (C-H...O) von 104° ausgebildet.

5.2.2. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin/Aceton

N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin kristallisiert aus Aceton nach Eindiffusion von *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 5.3). Die Kristalle sind isostrukturell zu den sechs Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, Tetrahydrofuran, 2,5-Dihydrofuran sowie 1,3-Dioxolan (vgl. Abb. 4.1) und die Zellkonstanten weichen nur gering ($< 4\%$) von deren Mittelwerten ab. Benachbarte Aceton-Moleküle sind in den Kanälen der Wirt-Matrix inversionssymmetrisch zueinander angeordnet und die Wirt-Moleküle werden durch cyclische (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Dimere um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position d) miteinander verknüpft (Abb. 5.1: C). Die Geometrie dieser Wasserstoffbrücken entspricht in guter Näherung der in den erwähnten sechs isostrukturellen Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin: Die Abstände H1N...O2 und N1...O2 betragen 214 sowie 294 pm bei frei verfeinertem Sulfonamid-Wasserstoff (N1-H1N 80 pm) und die Winkel \sphericalangle (N-H...O) und \sphericalangle (H...O=S) 176 sowie 134° (Abb. 5.3: C).

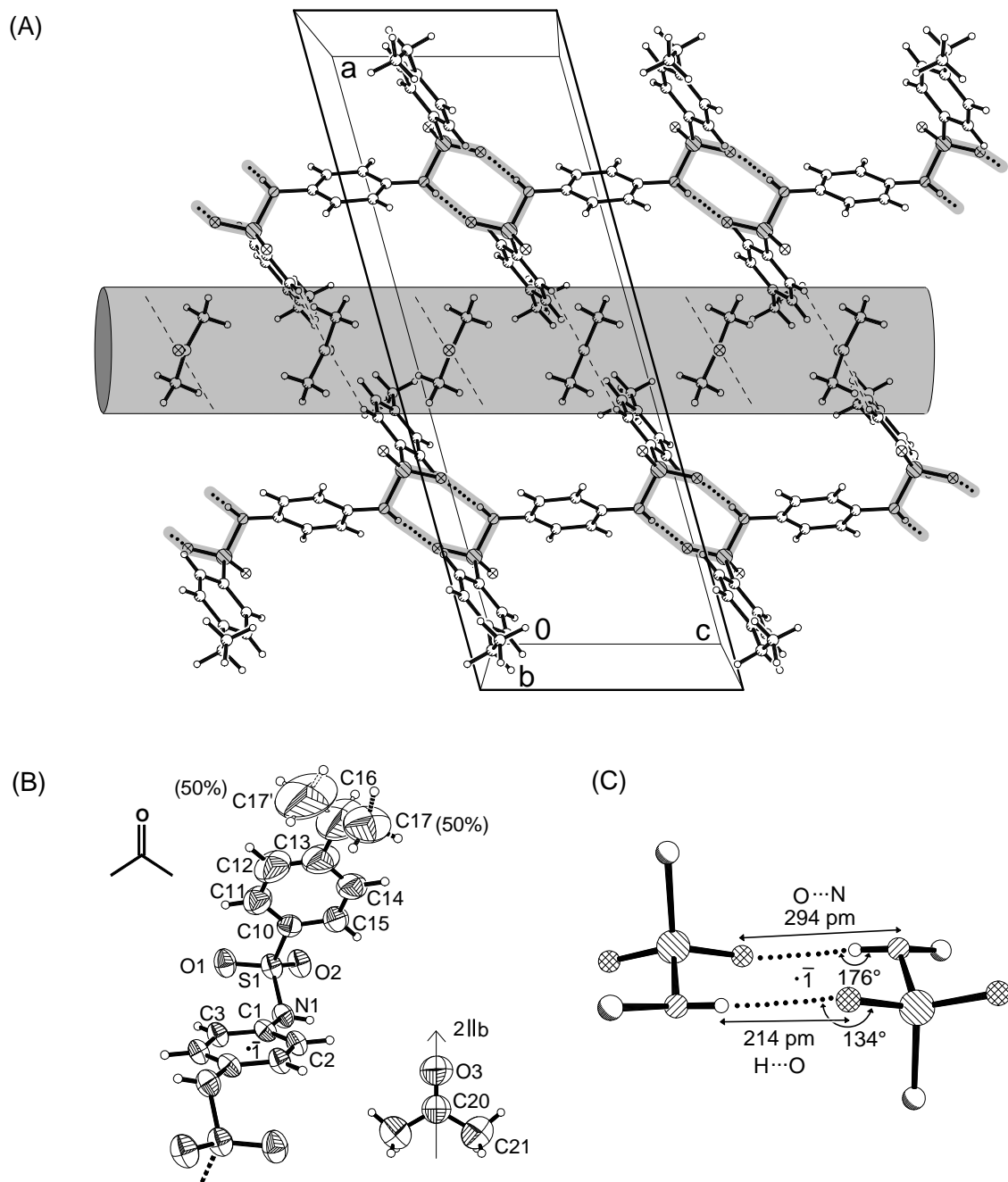


Abb. 5.3. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) entlang der b -Achse sowie Aceton gefüllter Lösungsmittel-Kanal (grau), (B) Formeleinheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Wasserstoffbrücken-Geometrie zwischen den Wirt-Molekülen (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 5.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl-p-phenylendiamin mit Aceton bei 150 K.

S(1) - O(1)	142.2	(2)	S(1) - O(2)	143.8	(2)
S(1) - N(1)	163.0	(3)	S(1) - C(10)	175.4	(3)
N(1) - C(1)	143.3	(3)	C(1) - C(3)	138.3	(4)
C(1) - C(2)	138.6	(4)	C(2) - C(3)#1	138.4	(3)
C(3) - C(2)#1	138.4	(3)	C(10)- C(11)	136.4	(4)
O(3) - C(20)	121.6	(7)	C(20)- C(21)#2	148.3	(6)
C(20)- C(21)	148.3	(6)			
O(1) - S(1) - O(2)	119.0	(1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.5	(1)
O(2) - S(1) - N(1)	104.6	(1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.6	(1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.7	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	106.7	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	120.8	(2)	C(3) - C(1) - C(2)	120.0	(2)
C(3) - C(1) - N(1)	120.6	(2)	C(2) - C(1) - N(1)	119.4	(2)
C(3)#1-C(2) - C(1)	120.3	(2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.8	(2)
O(3)-C(20) - C(21)#2	119.9	(3)	O(3) - C(20)- C(21)	119.9	(3)
C(21)#2-C(20)-C(21)	120.3	(7)			

Symmetrietransformationen: #1: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$, #2: $-x, y, -z+1/2$

Der zentrale Phenylen-Ring des Wirtes zeigt Kontakte zu den endständigen Phenyl-Ringen zweier Nachbarmoleküle mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 507 pm und Diederwinkeln von 50°. Weitere Wechselwirkungen C-H... π finden sich zwischen Toly-Ringen benachbarter Wirt-Moleküle mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 500 pm und Diederwinkeln von 21°.

Die N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl-p-phenylendiamin-Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position c) und die Methyl-Gruppen der Ethyl-Substituenten sind wie bereits in der Gast-freien Kristallstruktur ungeordnet (Abb. 5.1: B). Die beiden verfeinerten Split-Lagen mit Besetzungsfaktoren von 0.5 haben in dieser Kristallstruktur mit Aceton jedoch einen deutlich größeren Abstand. Bindungslängen und Winkel liegen im Bereich von Erwartungswerten (Tab. 5.3) [122].

Die Konformation des Ethyl-Derivates ist identisch mit der in den sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins (Kap. 4.2, Abb. 4.6) und die Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -56^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 120^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 109^\circ$ entsprechen den aus Dichtefunktional-Berechnungen abgeschätzten Vorzugsorientierungen (Abb. 5.4: B, vgl. Kap. 3.2 oder Abb. 4.28). Der Sulfonamid-Wasserstoff ist mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) \approx -12^\circ$ nur wenig aus der Phenylen-Ebene ausgelenkt und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N mit $\omega(\text{C3-C1-N1-}n_N) \approx -54^\circ$ weit genug aus der Phenylen-Ebene herausgedreht, um mit dem Phenylen-Ring n_N/π -wechselwirken zu können.

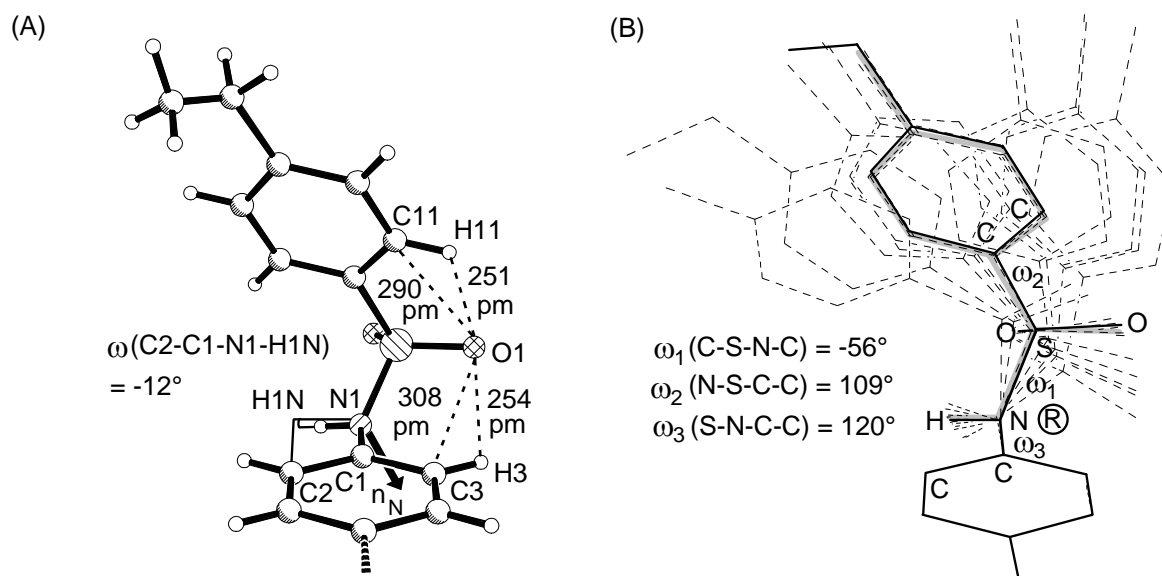


Abb. 5.4. Strukturdetails der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin mit Aceton: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (\odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \otimes : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten (■: Ethyl-Derivat, ▣: Methyl-Derivat in den isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen und - - -: Methyl-Derivat in seinen restlichen Kristallstrukturen).

Der Sulfonamid-Sauerstoff O1, welcher nicht an den (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken beteiligt ist, bildet zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken C-H...O=S zu Phenyl-Wasserstoffen aus (Abb. 5.4: A). Der Kontakt zum Phenyl-Wasserstoff H11 ist mit Abständen $\text{H11}\cdots\text{O1}$ und $\text{C11}\cdots\text{O1}$ von 252 und 290 pm sowie einem Winkel $\sphericalangle(\text{C11-H11}\cdots\text{O1})$ von 104° etwas kürzer als der zum ortho-Phenyl-Wasserstoff H3 mit Abständen $\text{H3}\cdots\text{O1}$ und $\text{C3}\cdots\text{O1}$ von 254 und 308 pm sowie einem Winkel $\sphericalangle(\text{C3-H3}\cdots\text{O1})$ von 116° .

5.2.3. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin/Cyclopentanon

Aus konzentrierten Lösungen von Cyclopentanon kristallisiert nach Eindiffusion von *n*-Hexan eine Wirt/Gast-Verbindung mit einem Äquivalent des Lösungsmittels in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 5.5), welche jedoch nicht isostrukturell zu den bisher vorgestellten Clathraten der Raumgruppe $C2/c$ ist. Die Cyclopentanon-Gäste liegen auf einer zweizähligen kristallographischen Drehachse parallel zur *b*-Achse in Kanälen der Wirt-Matrix, welche sich zwischen ihnen auf einen Durchmesser von nur etwa 300 pm verjüngen (Abb. 5.5: A); benachbarte Gast-Moleküle innerhalb eines Kanals lassen sich durch die Gittertranslation ineinander überführen.

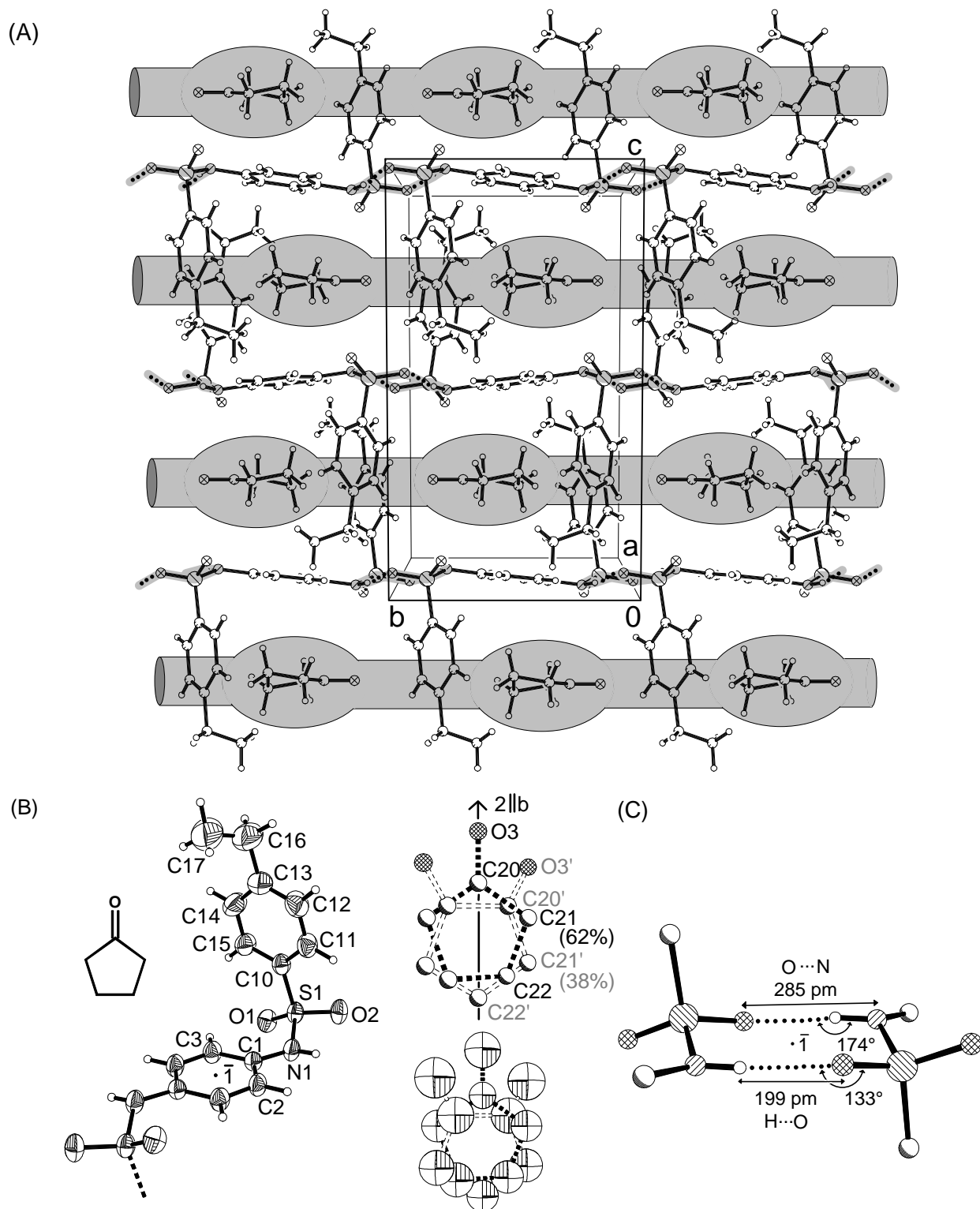


Abb. 5.5. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin mit Cyclopentanon bei 200 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) entlang der a -Achse und mit Cyclopentanon gefüllte Lösungsmittel-Kanäle, (B) Formeleinheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Fehlordnung des Cyclopentanon-Moleküls sowie Numerierung der Zentren und (C) Wasserstoffbrücken-Geometrie zwischen den Wirt-Molekülen (\odot : C, \circ : H, \otimes : O, \otimes : N, \oplus : S).

Tab. 5.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Bis-(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Cyclopentanon bei 200 K.

S(1) - O(1)	142.1	(2)	S(1) - O(2)	144.0	(2)
S(1) - N(1)	162.1	(2)	S(1) - C(10)	175.7	(3)
N(1) - C(1)	142.2	(3)	C(1) - C(2)	137.8	(4)
C(1) - C(3)	138.9	(3)	C(2) - C(3)#1	138.3	(4)
C(3) - C(2)#1	138.3	(4)	C(10)- C(11)	138.1	(4)
C(10)- C(15)	138.4	(4)	C(11)- C(12)	137.9	(4)
O(3') - C(20')	114	(2)	C(20')-C(21')	147	(2)
C(20')-C(20')#2	149	(3)	C(21')-C(22')	148	(1)
C(22') - C(21')#2	148	(1)			
O(1) - S(1) - O(2)	118.6	(1)	O(1) - S(1) - N(1)	109.2	(1)
O(2) - S(1) - N(1)	104.0	(1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.4	(1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.6	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.6	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	125.7	(2)	C(2) - C(1) - C(3)	119.3	(2)
C(2) - C(1) - N(1)	117.2	(2)	C(3) - C(1) - N(1)	123.4	(2)
C(1) - C(2) - C(3)#1	121.1	(2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.5	(2)
C(11) - C(10)- C(15)	120.8	(3)	C(11) - C(10) - S(1)	119.9	(2)

Symmetrietransformationen: #1: -x+1, -y+1, -z+1

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

Die Sulfonamid-Einheiten der Wirt-Moleküle sind über cyclische Wasserstoffbrücken-Dimere miteinander verknüpft, welche um kristallographische Inversionszentren angeordnet sind (Wyckoff-Position b) und deren Geometrie mit derjenigen anderer H-Brücken-Dimere in den übrigen Kristallstrukturen dieses Wirt-Typs vergleichbar ist. Die Abstände H1N...O2 sowie N1...O2 betragen 199 sowie 285 pm (Sulfonamid-Wasserstoff H1N frei verfeinert N1-H1N 87 pm) und die Winkel $\angle(N-H\cdots O)$ sowie $\angle(H\cdots O=S)$ betragen 176 und 134° (Abb. 5.5: C). Intermolekulare Kontakte C-H... π finden sich nur zwischen den endständigen Phenylringen benachbarter Wirt-Moleküle und der kürzeste (Centroid...Centroid)-Abstand beträgt 577 pm bei einem Diederwinkel von 69° zwischen den Ringebenen.

Die Wirt-Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a) und ihre Strukturparameter liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 5.4, vgl. Abb. 5.5: B) [122]. Die Methyl-Gruppe des Ethyl-Substituenten ist im Gegensatz zu den übrigen Kristallstrukturen mit diesem Wirt nicht fehlgeordnet, jedoch das Gast-Molekül: Die Zentren des Cyclopentanon-Moleküls wurden auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.62 und 0.38 isotrop verfeinert (Abb. 5.5: B). Die Konformation des Wirt-Moleküls ähnelt der von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in seiner Wirt/Gast-Verbindung mit Benzol (Kap. 4.3): Die drei Torsionswinkel $\omega_1(C-S-N-C) = -59^\circ$, $\omega_2(N-S-C-C) = 114^\circ$ sowie $\omega_3(S-N-C-C) = 158^\circ$ entsprechen den abgeschätzten Vorzugsorientierungen und ω_3 ermöglicht dem um

$\omega(\text{C3-C1-N1-n}_N) \approx 85^\circ$ aus der Sechsring-Ebene ausgelenkten Stickstoff-Elektronenpaar n_N eine nahezu optimale n_N/π -Wechselwirkung. Gleichzeitig ist der Sulfonamid-Wasserstoff H1N mit $\omega(\text{C2-C1-N1C-H1N}) \approx 11^\circ$ hinreichend weit aus dieser Ebene gedreht, um eine Abstoßung mit dem ortho-Phenylen-Wasserstoff zu vermeiden (Abb. 5.6).

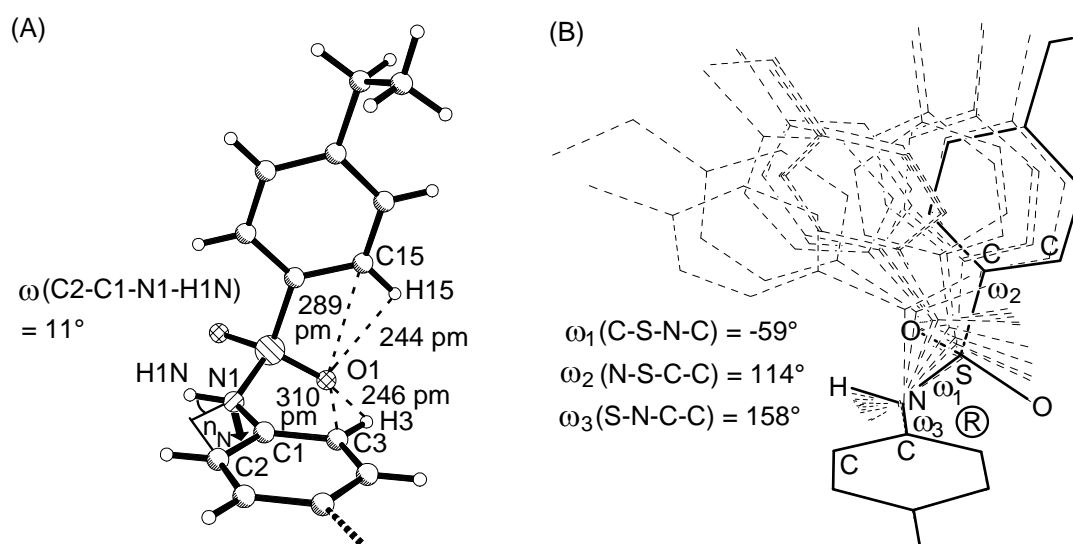


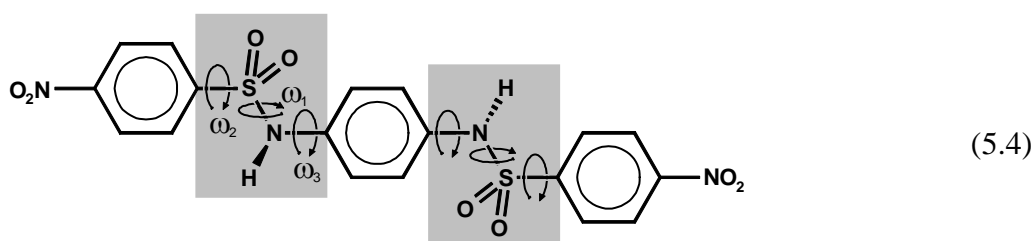
Abb. 5.6. Strukturdetails der Wirt/Gast-Verbindung von N,N-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenyldiamin mit Cyclopentanon: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (○: C, ○: H, ⊗: O, ⊙: N, ⊕: S) und (B) Wirt-Konformation (—) im Vergleich zu den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (---).

Zusammenfassend führt der Ersatz der Methyl-Gruppen in der Stamm-Verbindung N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin durch Ethyl-Gruppen zu isostrukturellen Kristallen sowie zu gleichen Wirt-Matrices in den Wirt/Gast-Verbindungen mit dem kleinsten Gast-Molekül Aceton. Das deutlich größere Gast-Molekül Cyclopentanon, welches mit N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin isostrukturell zur Wirt/Gast-Verbindung mit Aceton kristallisiert (Kap. 4.2), wird im Ethyl-Derivat in ein verändertes Wirt-Gitter eingebaut: Die größere Ethyl-Gruppe vermindert vermutlich das für Gast-Moleküle verfügbare Kanalvolumen und verhindert so die Einlagerung von Cyclopentanon in die bekannte Wirt-Matrix. Überraschend kristallisiert ein neuartiger Typ von Wirt/Gast-Verbindung. Die experimentellen Befunde veranschaulichen somit erneut eindrucksvoll die Flexibilität dieser Wirt-Verbindungs-klasse, beim Einbau von Gast-Molekülen unterschiedliche Wirt-Matrices auszubilden.

5.3. Die Kristallstrukturen von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin und seiner Wasserstoffbrücken-Addukte mit Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, N,N'-Dimethylformamid sowie Pyridin

5.3.1. N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin

N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin (5.4) kristallisiert aus verschiedenen Lösungsmitteln ohne Gast-Moleküle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Eindiffusion von Essigsäureethylester in eine konzentrierte Lösung in Aceton erhalten werden.



Das Nitro-Derivat kristallisiert nicht isostrukturell zu N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin oder N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, sondern mit einer neuartigen Packung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 5.7). Die Moleküle sind durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs (Kap. 3.2) miteinander verbrückt und benachbarte Moleküle innerhalb der Wasserstoffbrücken-Ketten lassen sich im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Strukturen mit H-Brücken-Ketten nicht durch eine 2_1 -Schraubenachse oder eine c -Gleitspiegelebene, sondern durch die Gittertranslation entlang der b -Achse ineinander überführen (Abb. 5.7/A und D: ...). Jedes Molekül bildet zwei Sulfonamid-Wasserstoffbrücken ($N-H \cdots O=S$) zu seinen Nachbarn aus, so daß Bänder entlang der b -Achse resultieren (Abb. 5.7: A). Die Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken liefert mit Abständen $H1N \cdots O2$ sowie $N1 \cdots O2$ von 223 sowie 300 pm ($N-H$ zu 81 pm verfeinert) und Winkeln $\sphericalangle(N1-H1N \cdots O2)$ sowie $\sphericalangle(H1N \cdots O2=S1)$ von 161 sowie 168° keinen Hinweis auf eine durch die beiden Nitro-Gruppen erhöhte Acidität der Sulfonamid-Wasserstoffe.

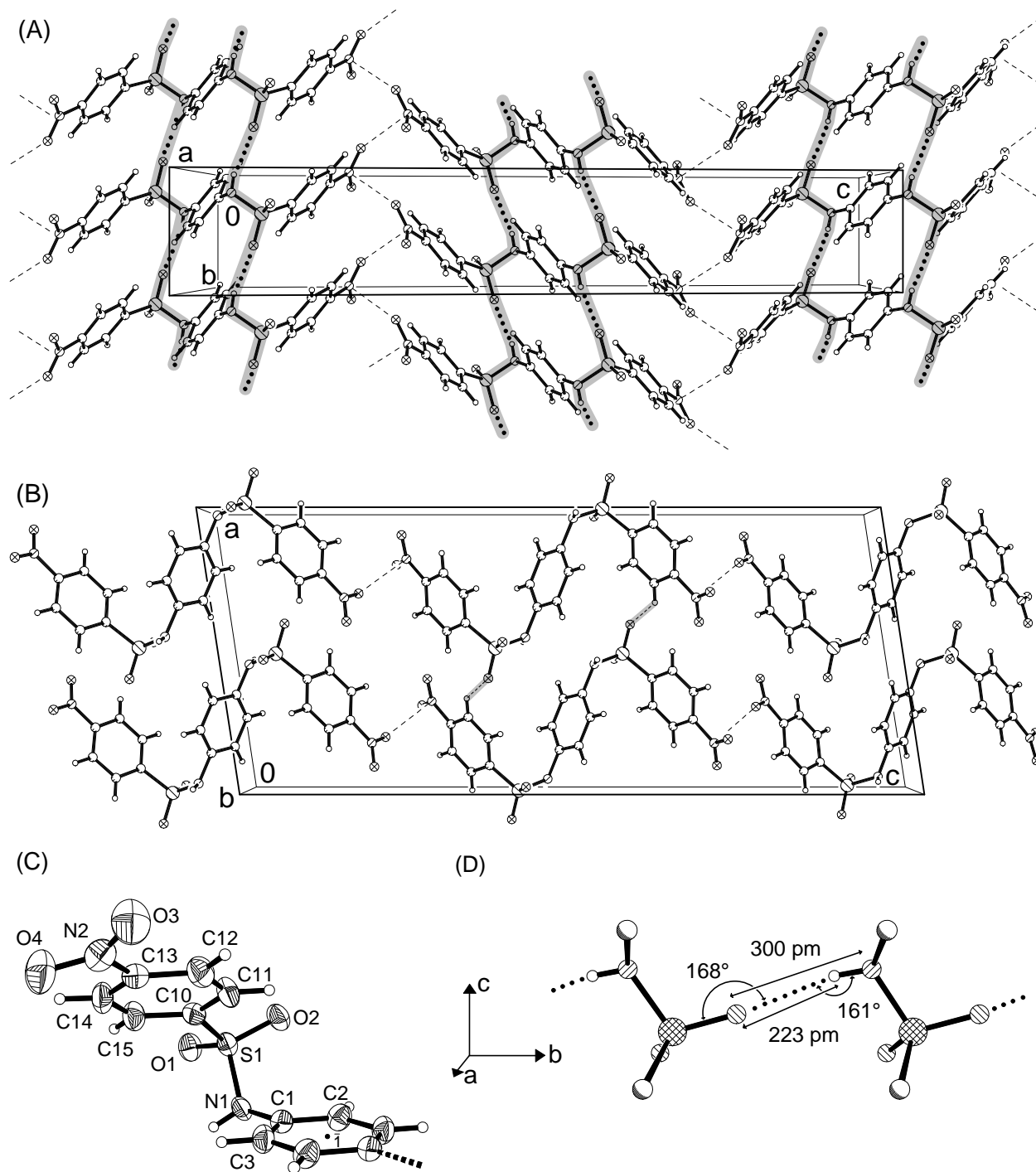


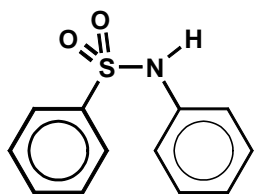
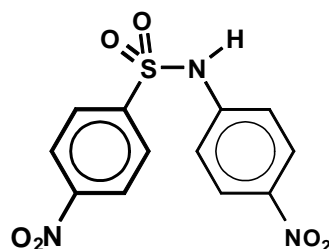
Abb. 5.7. Kristallstruktur der Wirt-Verbindung N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) entlang der a -Achse sowie (B) entlang der b -Achse, (C) Wirt-Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (D) Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken (\odot : C, \circ : H, \otimes : O, \otimes : N, \oplus : S, \dots : (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken, $---$: Kontakte N...O zwischen den Nitro-Gruppen, $----$: Kontakte C-H...O=S).

Tab. 5.5. Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenyldiamin bei 150 K.

S(1) - O(1)	142.1 (3)	S(1) - O(2)	143.7 (3)
S(1) - N(1)	164.2 (4)	S(1) - C(10)	177.2 (4)
O(3) - N(2)	121.9 (5)	O(4) - N(2)	122.4 (5)
N(1) - C(1)	144.2 (5)	N(2) - C(13)	146.4 (6)
C(1) - C(3)	137.9 (6)	C(1) - C(2)	138.4 (6)
C(2) - C(3)#1	138.0 (6)	C(3) - C(2)#1	138.0 (6)
C(10)- C(11)	137.1 (6)	C(10)- C(15)	139.2 (6)
C(11)- C(12)	137.2 (6)	C(12)- C(13)	138.1 (6)
C(13)- C(14)	137.3 (6)	C(14)- C(15)	137.4 (6)
O(1) - S(1) - O(2)	120.4 (2)	O(1) - S(1) - N(1)	105.9 (2)
O(2) - S(1) - N(1)	106.7 (2)	O(1) - S(1) - C(10)	109.6 (2)
O(2) - S(1) - C(10)	107.9 (2)	N(1) - S(1) - C(10)	105.3 (2)
C(1) - N(1) - S(1)	118.6 (3)	O(3) - N(2) - O(4)	123.7 (4)
O(3) - N(2) - C(13)	119.1 (4)	O(4) - N(2) - C(13)	117.2 (4)
C(3) - C(1) - C(2)	120.2 (4)	C(3) - C(1) - N(1)	120.7 (4)
C(2) - C(1) - N(1)	119.0 (4)	C(3)#1-C(2) - C(1)	119.4 (4)
C(1) - C(3) - C(2)#1	120.4 (4)	C(11)- C(10)- C(15)	121.3 (4)
C(11)- C(10)- S(1)	119.3 (3)	C(15)- C(10)- S(1)	119.1 (3)
C(10)- C(11)- C(12)	119.6 (4)	C(11)- C(12)- C(13)	118.6 (4)
C(14)- C(13)- C(12)	122.5 (4)	C(14)- C(13)- N(2)	119.7 (4)
C(12)- C(13)- N(2)	117.8 (4)	C(13)- C(14)- C(15)	118.5 (4)

Symmetrietransformation: #1: $-x+1/2, -y+1/2, -z$

Die Substitution der p-Phenylwasserstoffe durch Nitro-Gruppen führt beispielsweise in N-Phenyl-Benzolsulfonamid zu einer deutlichen Erhöhung der Acidität der Sulfonamid-Wasserstoffe (5.5) [153-155].

 $pK_a = 9.65$  $pK_a = 5.51$

(5.5)

Möglicherweise erhöht der "Elektronenentzug" durch die Nitro-Substituenten nicht nur die Acidität der Sulfonamid-Wasserstoffe, sondern verringert zugleich die H-Brücken-Akzeptor-Eigenschaft der Sulfonamid-Sauerstoffe.

Die Nitro-Gruppen benachbarter Wirt-Moleküle sind zusätzlich durch intermolekulare Kontakte N2...O4 verknüpft, deren Abstand von 293 pm die Summe der van der Waals-Radien $r_N^{\text{vdW}} + r_O^{\text{vdW}} = 155 + 152 = 307$ pm [123] um 14 pm unterschreitet (Abb. 5.7/A und B: ---). Schwächere intermolekulare Wechselwirkungen C-H...O lassen sich zwischen dem 4-Nitro-phenyl-Wasserstoff H12 und dem an den Sulfonamid-Wasserstoffbrücken unbeteiligten Sulfonamid-Sauerstoff O1 erkennen: Die Abstände H12...O1 sowie C12...O1 betragen 249 sowie 318 pm (C-H 93 pm) und der Winkel $\sphericalangle(\text{C12-H12...O1})$ 131° (Abb 5.7/B: ----). Zwischen dem 4-Nitro-phenyl-Wasserstoff H15 und dem an den Kontakten N...O zwischen den Nitro-Gruppen unbeteiligten Nitro-Sauerstoff O3 besteht ein längerer Kontakt mit Abständen H15...O3 sowie C15...O3 von 259 sowie 334 pm (C-H 93 pm) und einem Winkel $\sphericalangle(\text{C15-H15...O3})$ von 138°. Der kürzeste (Centroid...Centroid)-Abstand zwischen Phenyl-Einheiten besteht zwischen zwei koplanaren Phenylendiamin-Sechsringen und beträgt 512 pm.

Das N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin-Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentren angeordnet (Wyckoff-Position c) und seine Strukturparameter liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 5.5, vgl. Abb. 5.7: C) [122]. Seine Konformation stimmt mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -61^\circ$ und $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 99^\circ$ näherungsweise mit der in den Gast-freien Kristallen von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin und N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin überein (Abb. 5.8: B). Die Orientierung um die Bindung S-C weicht mit $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 82^\circ$ erheblich von anderen bisher aufgefundenen Torsionswinkeln ω_2 ab und entspricht der bisher energetisch ungünstigsten Anordnung um diese Bindung (Abb. 5.8: B, vgl. 4.28: C oder 3.5). Die beiden Nitro-Sauerstoffe O3 und O4 sind wie auch in den folgenden Kristallstrukturen mit N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin nur unwesentlich aus der Ebene des 4-Nitro-phenyl-Ringes gedreht. Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist um $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -34^\circ$ aus der Ebene des zentralen Phenyl-Ringes ausgelenkt und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N demzufolge nur um $\omega(\text{C2-C1-N1-n}_N) \approx 33^\circ$ (Abb. 5.8: A), wodurch die n_N/π -Wechselwirkung weitgehend behindert wird [146].

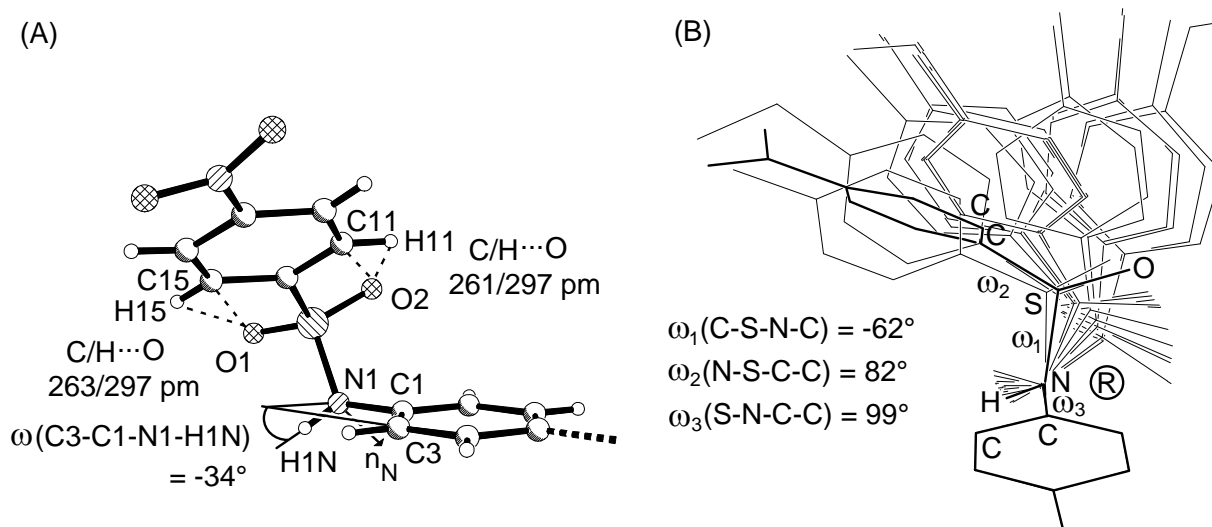


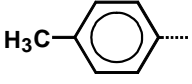
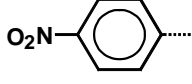
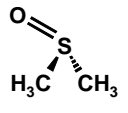
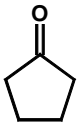
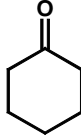

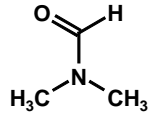
Abb. 5.8. Strukturdetails von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin: (A) Intra-molekulare Wechselwirkungen (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊗ : N, ⊗ : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten (■ : Nitro-Derivat, - : bisher aufgefundenene Wirt-Konformationen).

Wie ersichtlich (Abb. 5.8: A) nähern sich die beiden 4-Nitro-phenyl-Wasserstoffe H15 und H11 den beiden Sulfonamid-Sauerstoffen O1 sowie O2 nur bis auf 263 und 261 pm.

5.3.2. Wasserstoffbrücken-Addukte mit N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin

Die Titelverbindung kristallisiert aus Lösungen in Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran sowie N,N'-Dimethylformamid jeweils als Wasserstoffbrücken-Addukt mit zwei Äquivalenten des verwendeten Lösungsmittels in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und $Z = 1$ Formeleinheit in den Elementarzellen. Die Zellparameter der vier Wirt/Gast-Verbindungen sind untereinander sowie denen der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid ähnlich (Tab. 5.6 und 5.7), streuen aber geringfügig stärker als in seinen sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins (Tab. 5.7, vgl. Tab. 4.2). Auffallend sind insbesondere die großen Winkel und das vergleichsweise kleine Elementarzellen-Volumen des Wasserstoffbrücken-Adduktes mit N,N'-Dimethylformamid (Tab. 5.6).

Tab. 5.6. Zellparameter-Vergleich der Wasserstoffbrücken-Addukte von N,N'-Ditosyl- oder N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran oder N,N-Dimethylformamid (jeweils trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle).

Wirt-Molekül						
Gast-Molekül						
T	[K]	200 (2)	150 (2)	150 (2)	150 (2)	150 (2)
a	[pm]	684.6 (1)	634.7 (1)	638.6 (1)	654.0 (1)	663.7 (1)
b	[pm]	807.6 (1)	982.9 (1)	1018.3 (1)	877.5 (1)	875.7 (1)
c	[pm]	1274.1 (1)	1251.7 (1)	1261.4 (1)	1279.1 (1)	1233.6 (1)
α	[°]	89.99 (1)	70.71 (1)	73.47 (1)	75.22 (1)	98.15 (1)
β	[°]	83.09 (1)	84.54 (1)	86.43 (1)	83.70 (1)	104.27 (1)
γ	[°]	82.77 (1)	88.87 (1)	88.39 (1)	88.81 (1)	91.54 (1)
$V_{EZ} \cdot 10^6$	[pm ³]	693.7 (2)	733.6 (2)	784.8 (2)	705.5 (2)	686.4 (2)
ρ	[g cm ⁻³]	1.371	1.464	1.428	1.466	1.511

Tab. 5.7. Mittelwerte und Schwankung ausgewählter Zellparameter der fünf Wasserstoffbrücken-Addukte von N,N'-Ditosyl- oder N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran oder N,N-Dimethylformamid (vgl. Tab. 5.6).

Kristallparameter	Mittelwert (N = 5)	Standardabweichung	Größe Abweichung
a [pm]	655.1	20.2 (3 %)	+ 30 (5 %) Dimethylsulfoxid
b [pm]	912.4	86.2 (9 %)	+ 106 (12 %) Cyclohexanon
c [pm]	1260.0	18.2 (1 %)	- 26 (2 %) N,N-Dimethylformamid
$V_{EZ} \cdot 10^6$ [pm ³]	720.8	40.0 (6 %)	+ 64 (9 %) Cyclohexanon
ρ [g cm ⁻³]	1.448	0.052 (4 %)	- 0.077 (5 %) Dimethylsulfoxid

In allen fünf Wasserstoffbrücken-Addukten liegen die Gast-Moleküle in Kanälen entlang der a-Achse übereinander gestapelt (Abb. 5.9, vgl. Abb. 4.25). Jeder Kanal enthält zwei zueinander inversionssymmetrische Stapel von Gast-Molekülen, welche gegenüber den Sulfonamid-Wasserstoffen als H-Brücken-Akzeptoren wirken und benachbarte Gäste innerhalb eines Stapels werden durch die Gittertranslation entlang der a-Achse ineinander überführt (Abb. 5.9). Trotz dieser Gemeinsamkeiten unterscheidet sich die Packung in der Kristallstruktur mit N,N-Dimethylformamid insbesondere in der Kanalregion signifikant von der in den anderen vier H-Brücken-Addukten (Abb. 5.10).

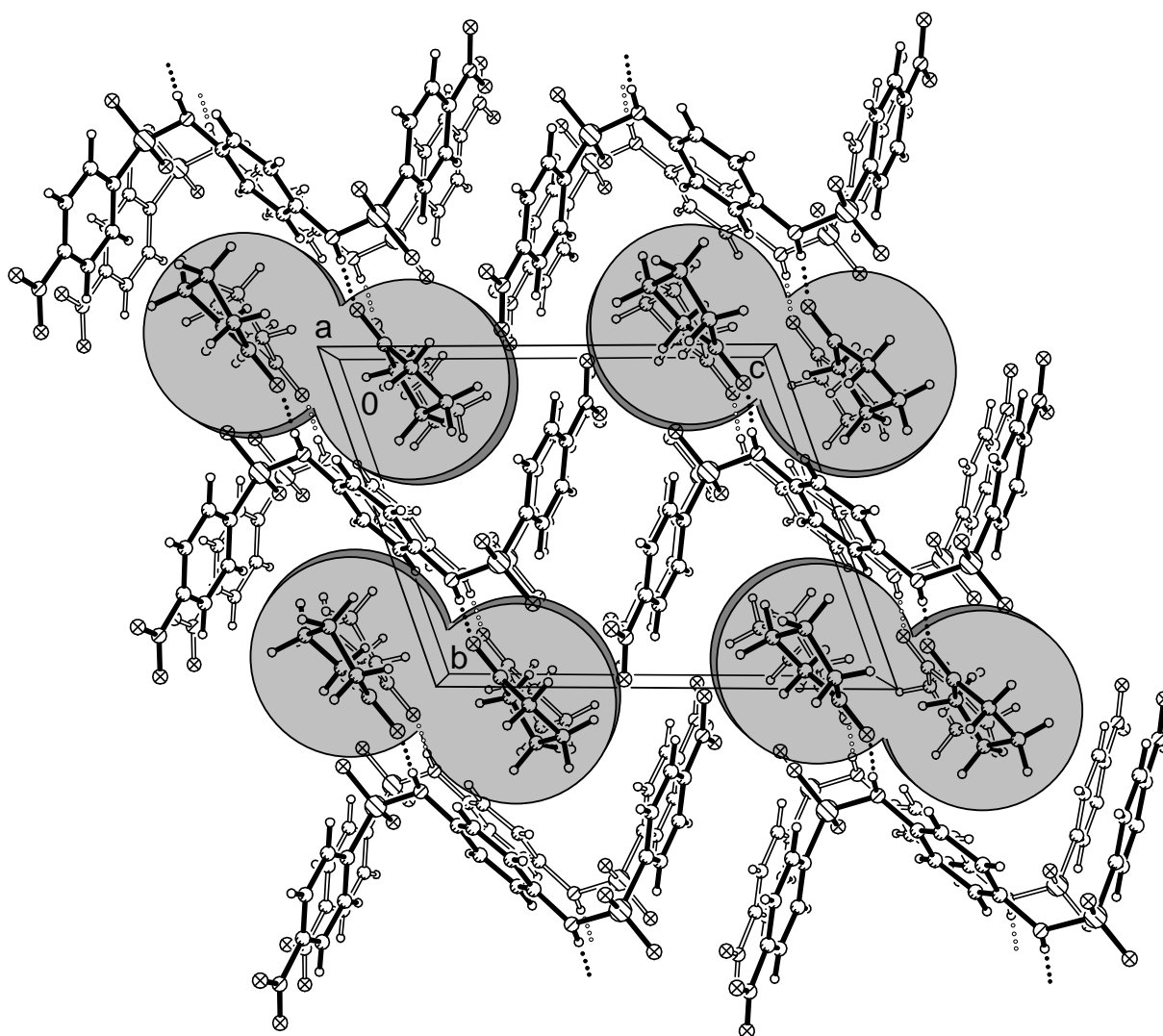


Abb. 5.9. Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Cyclopentanon (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) bei 150 K als Beispiel für die analogen mit Cyclohexanon, Tetrahydrofuran sowie N,N-Dimethylformamid (○ : C, ◦ : H, ⊗ : O, ⊘ : N, ⊙ : S).

In den vier isostrukturellen Einschlußverbindungen mit Ketonen, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid werden die Wasserstoffbrücken zu denjenigen Sulfonamid-Gruppen ausgebildet, welche zu dem in die Kanalregion hineinragenden, konvexen Bereich der Wirte gehören (Abb.5.10/A: grau unterlegt). In der Kristallstruktur mit N,N-Dimethylformamid sind die H-Brücken-Akzeptor-Zentren entgegengesetzt ausgerichtet und die N,N-Dimethylformamid-Gäste bilden H-Brücken zu denjenigen Sulfonamid-Wasserstoffen aus, welche in den konkaven Bucht-Regionen der Wirt-Moleküle liegen (Abb. 5.10/B: grau unterlegt).

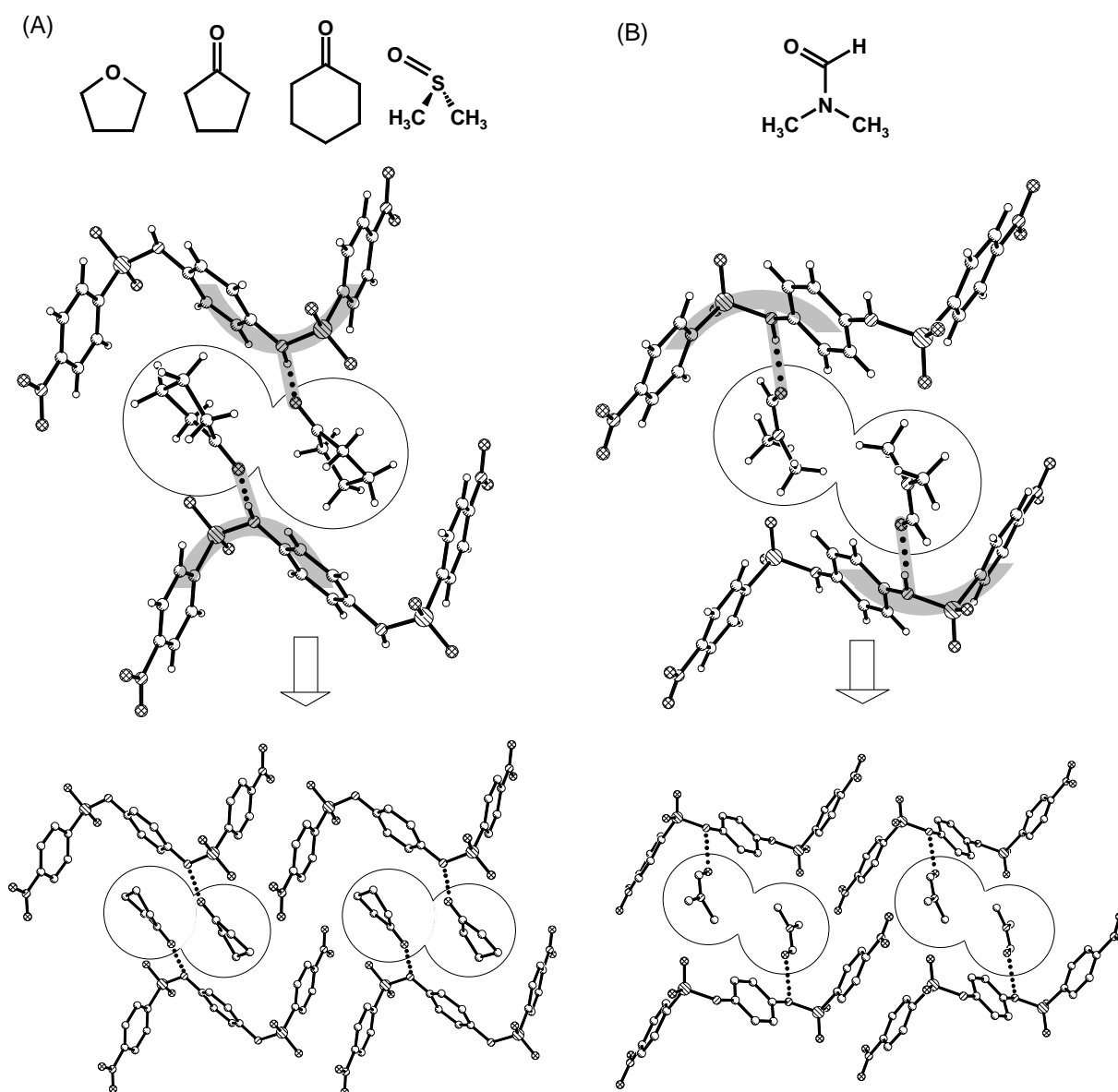


Abb. 5.10. Strukturunterschiede zwischen (A) den H-Brücken-Addukten von N,N'-Bis(4-nitro-benzoyl)-p-phenylendiamin mit THF, Cyclopentanon oder Cyclohexanon sowie von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid und (B) dem Nitro-Derivat mit N,N-Dimethylformamid (○ : C, ◦ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S).

Trotz der nicht völlig identischen Wirtmolekül-Konformationen resultieren in beiden Fällen sehr ähnliche Wirt-Matrices (Abb. 5.10: unten).

Die vier Wirt/Gast-Verbindungen mit Tetrahydrofuran, Cyclopentanon, Cyclohexanon sowie Dimethylsulfoxid zeigen eine sehr ähnliche Wasserstoffbrücken-Geometrie: Die Abstände $\text{H1N}\cdots\text{O}_{\text{Gast}}$ sowie $\text{N1}\cdots\text{O}_{\text{Gast}}$ betragen 201 (± 2) sowie 282 (± 3) pm und die Winkel $\sphericalangle(\text{N1-H1N}\cdots\text{O}_{\text{Gast}})$ 173 (± 4) $^\circ$ (Abb. 5.11: A bis D). Das Wasserstoffbrücken-Addukt mit N,N-Dimethylformamid enthält die bisher kürzesten beobachteten Wasserstoffbrücken N-H \cdots O dieser Klasse von Einschlußverbindungen: Mit Abständen $\text{H1N}\cdots\text{O}_{\text{Gast}}$ sowie $\text{N1}\cdots\text{O}_{\text{Gast}}$ von 190 sowie 275 pm und einem Winkel $\sphericalangle(\text{N1-H1N}\cdots\text{O}_{\text{Gast}})$ von 164 $^\circ$ sind sie um etwa 10 pm kürzer als in anderen untersuchten H-Brücken-Addukten (Abb. 5.11: E, vgl. auch Kap. 4.4).

In allen vier Wasserstoffbrücken-Addukten mit N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin sind kurze Kontakte zwischen koplanaren 4-Nitro-phenyl-Ringen benachbarter Wirt-Moleküle zu erkennen: Die (Centroid \cdots Centroid)-Abstände betragen in den Einschlußverbindungen mit den cyclischen Ketonen oder Tetrahydrofuran 400 bis 412 pm und verkürzen sich in der mit N,N-Dimethylformamid auf 379 pm. Zusätzlich finden sich in den drei Kristallstrukturen mit Cyclopentanon, Cyclohexanon und Tetrahydrofuran längere Kontakte C-H \cdots O zwischen den 4-Nitro-phenyl-Wasserstoffen H14 und den Nitro-Sauerstoffen O3, deren Abstände $\text{H14}\cdots\text{O3}$ sowie $\text{C14}\cdots\text{O3}$ von 256 (± 4) sowie 333 (± 11) pm und deren Winkel $\sphericalangle(\text{C14-H14}\cdots\text{O3})$ 140 (± 9) $^\circ$ betragen. Zwischen weiteren Phenyl-Wasserstoffen und den Sauerstoff-Zentren der Sulfonamid-Gruppen oder der Gast-Moleküle sind weitere Kontakte C-H \cdots O mit vergleichbaren Abständen zu erkennen. Die Bindungslängen und -winkel in den vier Wasserstoffbrücken-Addukten mit Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran und N,N-Dimethylformamid liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 5.8, vgl. Abb. 5.12 und Exp. Teil) [122]. Die Konformation der Wirt-Moleküle ist in den Einschlußverbindungen mit den cyclischen Ketonen oder Tetrahydrofuran sehr ähnlich und weicht im Wasserstoffbrücken-Addukt mit N,N-Dimethylformamid stärker ab (Abb. 5.12 und 5.13). In allen vier Kristallstrukturen entspricht die Orientierung um die Bindung S-N in guter Näherung der berechneten Vorzugskonformation bei $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ (Abb. 5.13: E, vgl. Kap. 3.2). Die Torsionswinkel um die Bindung S-C betragen in den Wirt/Gast-Verbindungen mit den cyclischen Ketonen oder Tetrahydrofuran $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 125 (\pm 4)^\circ$ und in der mit N,N-Dimethylformamid $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 92^\circ$ (Abb. 5.10: E, vgl. Abb. 4.28: C).

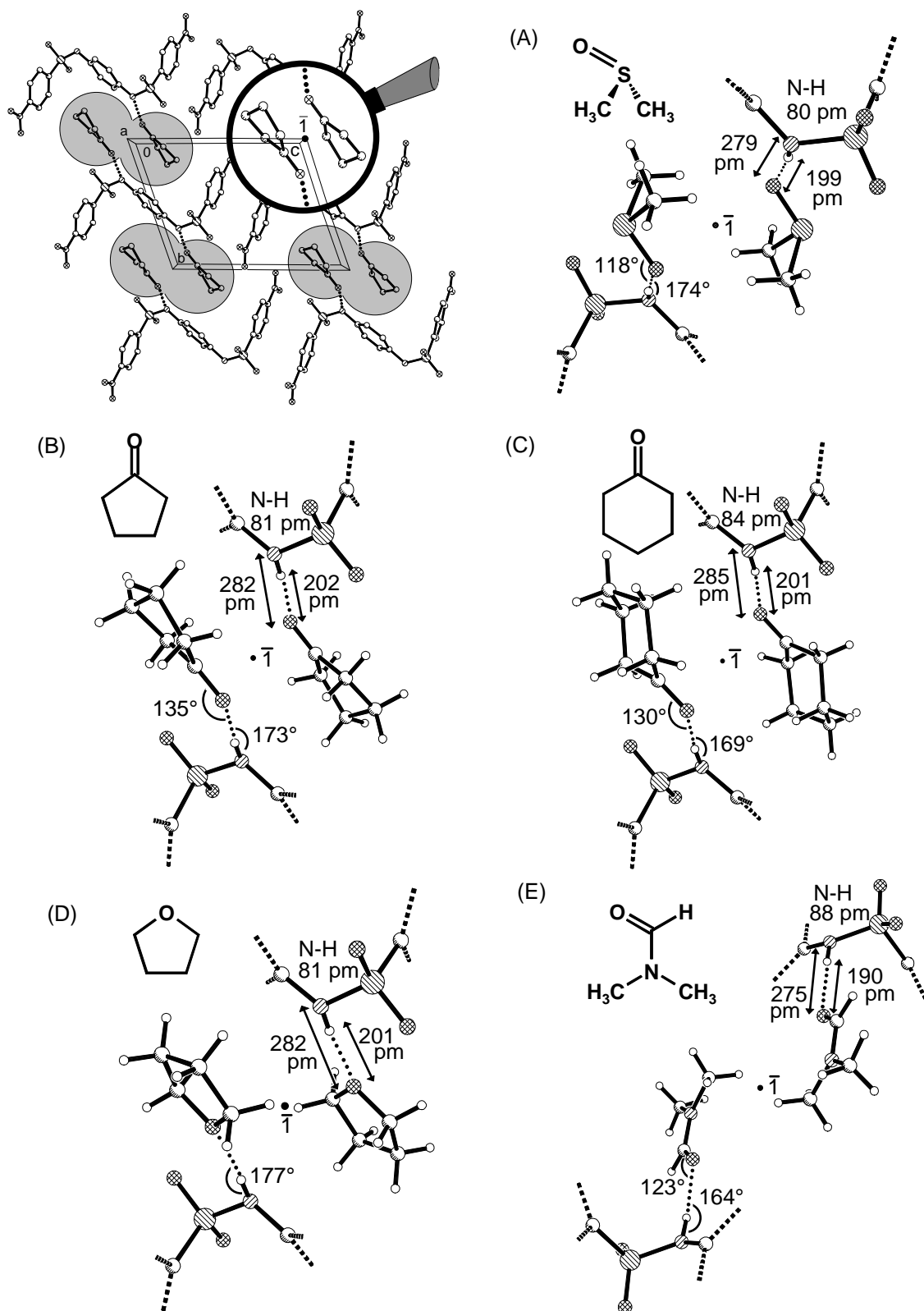


Abb. 5.11. Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen der fünf Wirt/Gast-Verbindungen von (A) N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid sowie (B) N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Cyclopentanon, (C) mit Cyclohexanon, (D) mit Tetrahydrofuran sowie (E) mit N,N-Dimethylformamid (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

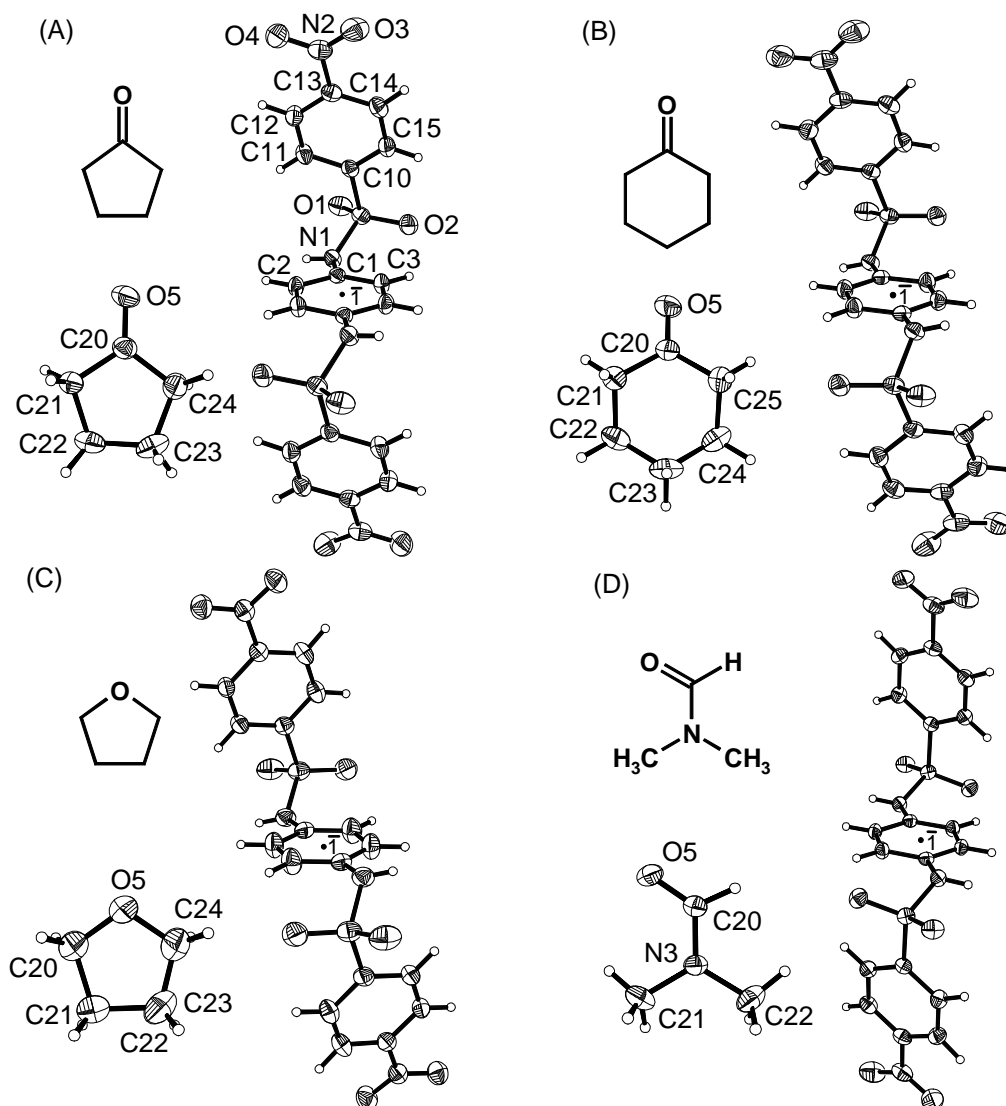


Abb. 5.12. Formeleinheiten (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung der Zentren in den Wirt/Gast-Kristallen von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenyldiamin mit (A) Cyclopentanon, (B) Cyclohexanon, (C) Tetrahydrofuran und (D) N,N-Dimethylformamid.

Tab. 5.8. Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-nitrobenzosulfuryl)-p-phenyldiamin mit Cyclopentanon bei 150 K.

S(1) - O(2)	142.9	(1)	S(1) - O(1)	143.3	(1)
S(1) - N(1)	162.2	(1)	S(1) - C(10)	177.2	(2)
O(3) - N(2)	122.5	(2)	O(4) - N(2)	121.9	(2)
N(1) - C(1)	142.8	(2)	N(2) - C(13)	147.5	(2)
C(1) - C(2)	138.6	(2)	C(1) - C(3)	139.2	(2)
O(2) - S(1) - O(1)	120.18	(9)	O(2) - S(1) - N(1)	109.80	(8)
O(1) - S(1) - N(1)	105.20	(8)	O(2) - S(1) - C(10)	106.73	(8)
O(1) - S(1) - C(10)	108.30	(8)	N(1) - S(1) - C(10)	105.80	(8)

Symmetrietransformation: #1: -x, -y+1, -z

Die Wirt-Konformationen um die Bindung N-C sind mit $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 130 (\pm 4)^\circ$ in den H-Brücken-Addukten der Ketone und des Ethers sowie mit $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 150^\circ$ im Addukt mit N,N-Dimethylformamid energetisch nahezu äquivalent (Abb. 5.13: E, vgl. Abb. 4.28: D). Die frei verfeinerten Sulfonamid-Wasserstoffe finden sich in allen vier Kristallstrukturen geringfügig aus der Ebene des zentralen Phenylenrings ausgelenkt. Das Stickstoff-Elektronenpaar n_N kann in der Wirt/Gast-Verbindung mit N,N-Dimethylformamid bei einem Torsionswinkel $\omega(\text{C3-C1-N1-n}_N) \approx 79^\circ$ am besten mit dem zentralen Phenylenring n_N/π -wechselwirken (Abb. 5.13: E).

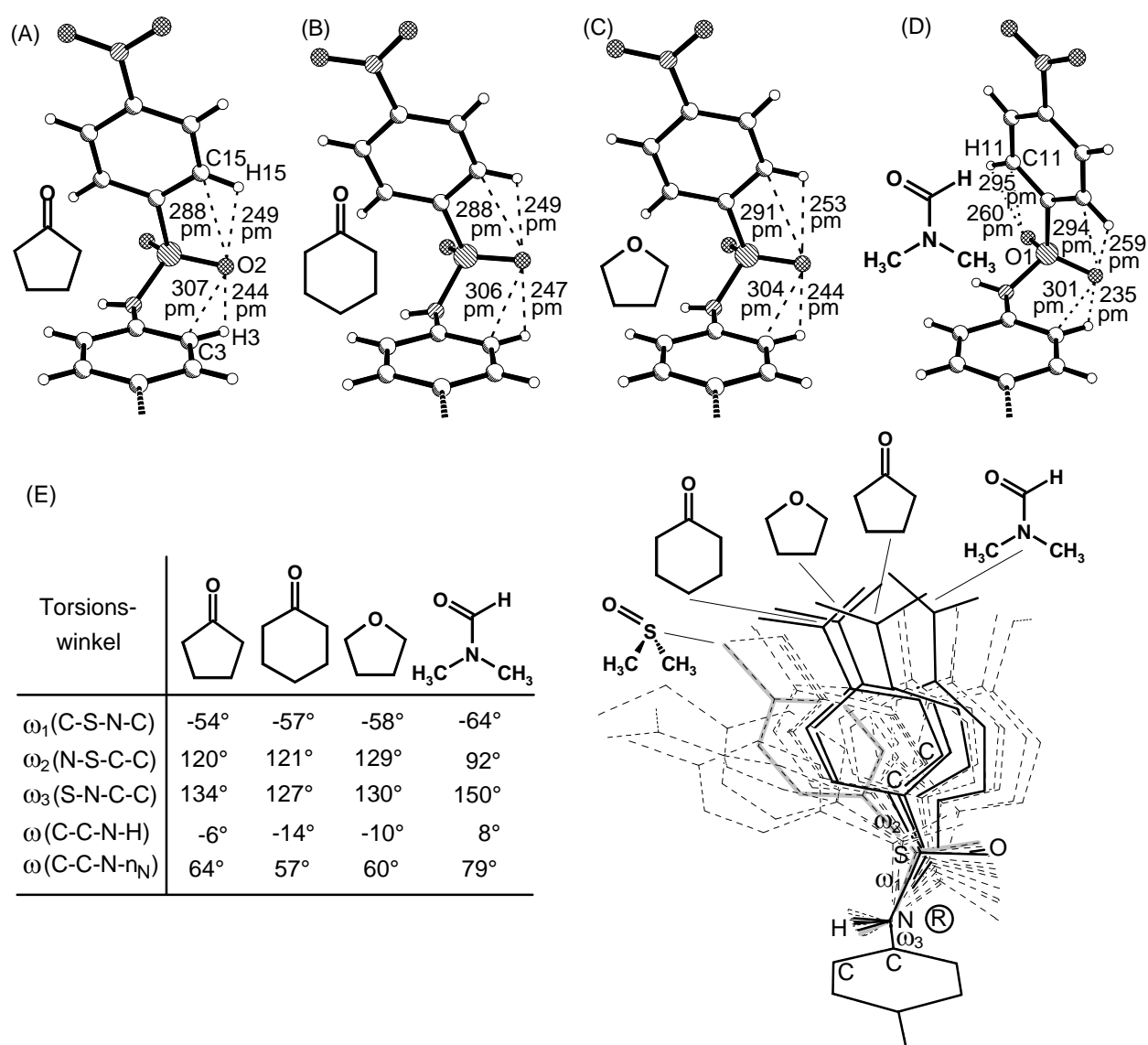


Abb. 5.13. Strukturdetails: (A bis D) Intramolekulare Wechselwirkungen und (E) Konformation der Wirt-Moleküle in den H-Brücken-Addukten von N,N'-Bis(4-nitrobenzoyl)-p-phenyldiamin mit Cyclopentanon, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran sowie N,N-Dimethylformamid (● : C, ○ : H, ⊙ : O, ⊗ : N, ⊕ : S, ■ : Nitro-Derivate, ■ : Methyl-Derivat mit Dimethylsulfoxid).

Die intramolekularen Kontakte C-H...O=S in den drei isostrukturellen H-Brücken-Addukten mit Cyclopentanon, Cyclohexanon und Tetrahydrofuran sind vergleichbar (Abb. 5.13: A bis D): Die Wasserstoffe H3 der zentralen Phenylringe bilden jeweils kürzere Kontakte zu den Sulfon-Sauerstoffen O2 aus, als die Wasserstoffe H15 der peripheren Phenylringe. In der Kristallstruktur mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid unterscheiden sich die Abstände noch ausgeprägter und der Sulfon-Sauerstoff O1 weist einen zusätzlichen Kontakt C-H...O zum Phenyl-Wasserstoff H11 des peripheren Phenylringes auf.

N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin kristallisiert aus Lösungen in Pyridin als neuartige Wirt/Gast-Verbindung mit vier Äquivalenten Pyridin in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle (Abb. 5.14). Zwei der vier eingelagerten Pyridin-Moleküle bilden als Stickstoff-Basen Wasserstoffbrücken zu den Sulfonamid-Wasserstoffen aus, deren Abstände H1N...N3 sowie N1...N3 202 sowie 284 pm und deren Winkel $\angle(N1-H1N...N3)$ 174° betragen (Abb. 5.14: D). Die Gast-Moleküle finden sich entlang der a-Achse koplanar übereinander gestapelt und benachbarte Pyridin-Moleküle innerhalb eines Stapels lassen sich durch Gittertranslation entlang der a-Achse ineinander überführen (Abb. 5.14: A und B). Der (Centroid...Centroid)-Abstand benachbarter Gäste eines Stapels beträgt für die Wasserstoff-verbrückten Pyridine 379 pm und für die unverbrückten 537 pm. Zwischen den Pyridinen bestehen zusätzlich Kontakte parallel zur b-Achse (Abb. 5.14: A und B).

Die Kristalle bestehen aus gewellten Schichten von Wirt- und Gast-Molekülen, welche abwechselnd und parallel zur a-b-Ebene aufeinander folgen (Abb. 5.14: A und B). Wirt-Moleküle benachbarter Schichten bilden keine Kontakte zueinander aus und gleiches gilt für die Pyridin-Gäste: Das vorliegende H-Brücken-Addukt ist das erste Intercalat innerhalb dieser Klasse von Einschlußverbindungen. Die Ebenen der Wasserstoff-verbrückten Pyridine sind gegen die der nicht-verbrückten um 21° geneigt und der kürzeste (Centroid...Centroid)-Abstand zwischen ihnen beträgt 423 pm. Weitere Kontakte lassen sich zwischen den nicht an H-Brücken beteiligten Gast-Molekülen und den zentralen Phenylringen zweier Wirte erkennen; ihre (Centroid...Centroid)-Abstände betragen 549 sowie 496 pm und die Sechsring-Ebenen sind jeweils um 58° gegeneinander geneigt. Noch kürzere Kontakte bestehen zwischen diesen Pyridin-Molekülen und den endständigen 4-Nitro-phenyl-Ringen: Die (Centroid...Centroid)-Abstände betragen nur 390 pm und die Diederwinkel 0°. Auch einige Wasserstoffe der Pyridin-Moleküle bilden zu den Sauerstoffen der Wirt-Moleküle Kontakte

C-H...O mit Abständen H...O sowie C...O zwischen 250 und 257 pm sowie zwischen 336 und 348 pm; die zugehörigen Winkel $\sphericalangle(\text{C-H}\cdots\text{O})$ liegen zwischen 145 und 162°.

Das Wirt-Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position e) angeordnet und seine Struktur-Parameter sowie die des H-verbrückten Pyridins liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 5.9, vgl. Abb. 5.14: B) [122].

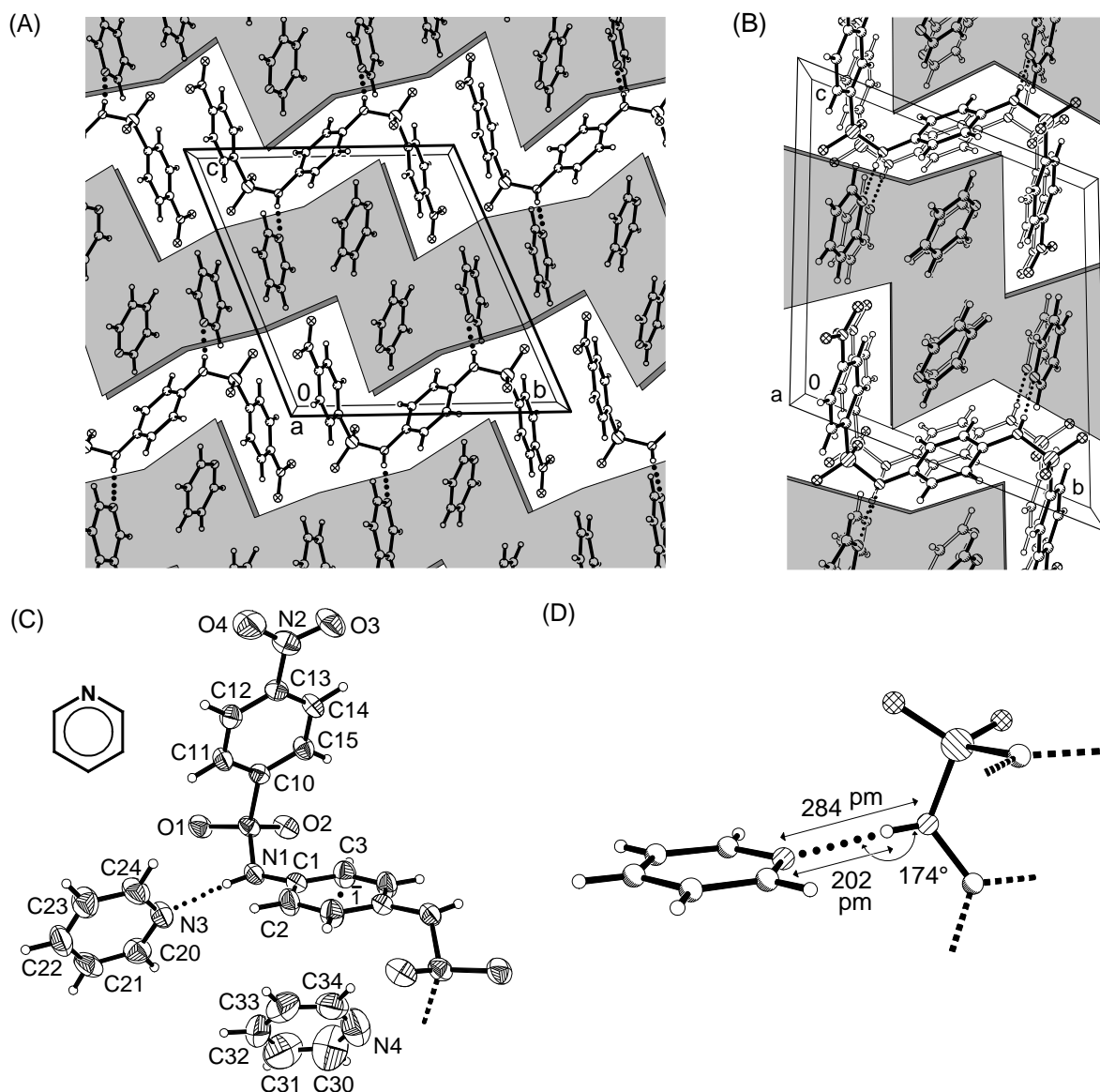
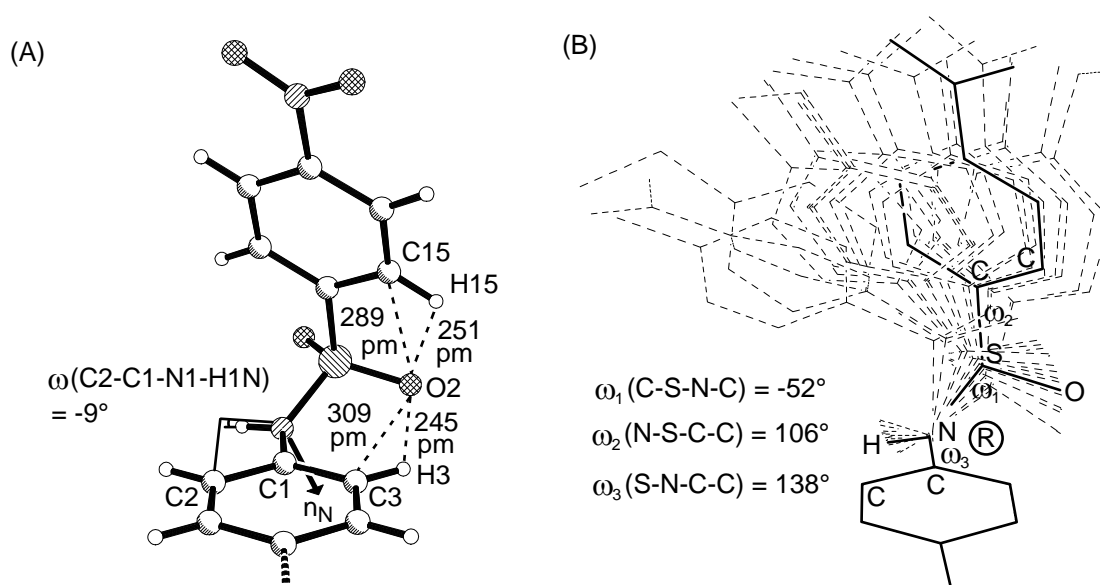


Abb. 5.14. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit vier Äquivalenten Pyridin bei 150 K: (A) Elementarzelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$) entlang der a-Achse mit grau unterlegten Pyridin-Schichten, (B) Elementarzelle mit zwei Molekülagens entlang der a-Achse, (C) asymmetrische Einheit (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (D) Geometrie der Wasserstoffbrücken N-H...N (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S, ••• : N-H...N).

Tab. 5.9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl-p-phenylendiamin mit Pyridin bei 150 K.

S(1) - O(2)	142.6	(2)	S(1) - O(1)	143.2	(2)
S(1) - N(1)	161.5	(2)	S(1) - C(10)	177.7	(2)
N(1) - C(1)	142.3	(3)	N(2) - O(4)	122.1	(3)
N(2) - O(3)	122.2	(2)	N(2) - C(13)	147.4	(3)
C(2) - C(3)#1	138.6	(3)	C(3) - C(2)#1	138.6	(3)
N(3) - C(24)	132.3	(3)	N(3) - C(20)	133.5	(3)
C(20)- C(21)	137.2	(3)	C(21)- C(22)	135.7	(4)
N(4) - C(34)	128.8	(4)	N(4) - C(30)	129.5	(5)
C(30)- C(31)	135.0	(6)	C(31)- C(32)	134.3	(6)
O(2) - S(1) - O(1)	119.4	(1)	O(2) - S(1) - N(1)	109.9	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	123.2	(1)	O(4) - N(2) - O(3)	124.4	(2)
O(4) - N(2) - C(13)	117.9	(2)	O(3) - N(2) - C(13)	117.7	(2)
C(2) - C(1) - C(3)	119.0	(2)	C(2) - C(1) - N(1)	118.7	(2)

Symmetrietransformation: #1: -x+1, -y+1, -z+2

**Abb. 5.15.** Strukturdetails der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Bis(4-nitrobenzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit vier Äquivalenten Pyridin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S) und (B) Konformation des Wirt-Moleküls (—) im Vergleich zu den bisher vorgefundenen Wirt-Konformationen (- - -).

Demgegenüber zeigt das zweite und deutlich schwächer an das Wirt-Gitter gebundene Pyridin-Molekül vergrößerte Auslenkungsparameter (Abb. 5.14: B), und seine Geometrieparameter weichen geringfügig von den Erwartungswerten ab (Tab. 5.9, vgl. Exp. Teil) [122]. Die Konformation des Wirt-Moleküls ähnelt denen in den anderen Wirt/Gast-Verbindungen des Nitro-Derivates (Abb. 5.15: B). Die Konformation um die Bindung S-N weicht mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -52^\circ$ stärker von der berechneten Vorzugskonformation ab als in den restlichen Kristallstrukturen mit N,N'-Bis(4-nitrobenzosulfuryl)-p-phenylendiamin, während die An-

ordnungen um die Bindungen S-C und N-C mit $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 106^\circ$ und $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 138^\circ$ in guter Näherung den aus DFT-Berechnungen abgeschätzten entsprechen (Abb. 5.15: B).

Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ist um $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -9^\circ$ aus der Ebene des zentralen Phenylenringes gedreht und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N um etwa $\omega(\text{C2-C1-N1-n}_N) \approx 65^\circ$, so daß eine n_N/π -Wechselwirkung erfolgen kann. Zusätzlich werden zwei intramolekulare Kontakte C-H...O=S mit Abständen H3/H15...O2 sowie C3/C15...O2 von 245/251 pm sowie 309/289 pm und Winkeln $\sphericalangle(\text{C3-H3...O2})$ sowie $\sphericalangle(\text{C15-H15...O2})$ von 125° sowie 104° ausgebildet (Abb. 5.15: A).

Diese Wirt/Gast-Verbindung des 4-Nitro-Derivates mit Pyridin ist als letzte durch eine Kristall-Strukturanalyse charakterisiert worden, da von weiteren Einschlußverbindungen keine zusätzlichen Informationen über das Kristallisationsverhalten dieses Wirt-Typs oder zur Vorhersage der Kristallpackung für einen bestimmten Gast zu erwarten sind.

Die erhöhte Acidität der Sulfonamid-Wasserstoffe des 4-Nitro-Derivates ermöglicht Wasserstoffbrücken-Addukte sogar bei Gästen mit vergleichsweise schwachen H-Brücken-Akzeptor-Gruppen, welche in die Wirt-Matrix weniger acider Wirt-Derivate Clathrat-artig eingebaut werden. Die überraschende Kristallisation der Wirt/Gast-Verbindung des Nitro-Derivates mit vier Äquivalenten Pyridin belegt, daß sich weder die Kristallpackung noch der Typ der Wirt-Matrix vorhersagen läßt. Die Bildung der Wirt/Gast-Kristalle wird allgemein sowohl durch den Energiegewinn bei der Ausbildung von (Wirt...Gast)-Wasserstoffbrücken als auch durch Optimierung unvorteilhafter Wirt-Konformationen in den Gast-freien Kristallen begünstigt (Abb. 5.16).

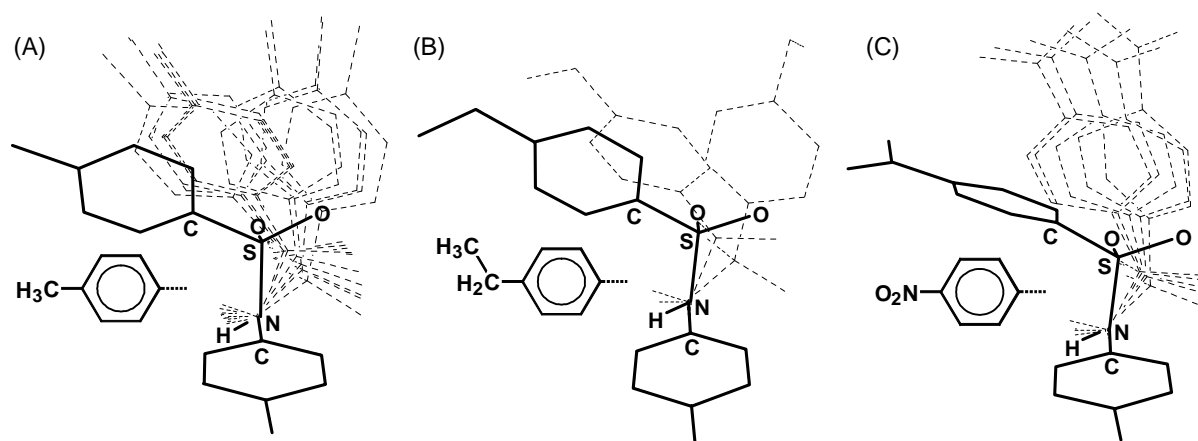


Abb. 5.16. Vergleich der Konformationen von (A) N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, (B) seines Ethyl-Derivates und (C) seines Nitro-Derivates in den Gast-freien Kristallen (—) und den Wirt/Gast-Verbindungen (---).

In allen vorgestellten Wirt/Gast-Verbindungen sind die endständigen Phenylringe deutlich schwächer aus der Ebene des zentralen Phenylendiamin-Ringes gedreht als in den Gast-freien Kristallen und die Konformation der Wirte weicht insbesondere um die Bindung N-C deutlich von der abgeschätzten Vorzugsorientierung ab (Abb. 5.16, vgl. Abb. 4.28).

6. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: Dimorphie und Wirt/Gast-Verbindungen

6.1. Polymorphie: Grundsätzliches, Literaturübersicht, Beispiele

Der Begriff Polymorphie (poly_(griech.) = viel, morph_(griech.) = die Gestalt betreffend) beschreibt die Verschieden- oder Vielgestaltigkeit innerhalb einer Gruppe weitgehend identischer Objekte [295,296]. Beispielsweise wird in der Biologie die Vielgestaltigkeit der Zeichnungsmuster einer Schmetterling-Art oder die genetisch bedingte Variation eines Proteins innerhalb einer Organismen-Population als Polymorphie oder Polymorphismus bezeichnet [295]. Im Bereich der Chemie und Mineralogie wird mit Polymorphie üblicherweise die Fähigkeit einer Verbindung gekennzeichnet, in verschiedenen Modifikationen zu kristallisieren [297]. Eine erweiterte, auch Cokristalle mit verschiedenen Komponenten einschließende Definition charakterisiert Polymorphe als Verbindungsaggregate mit unterschiedlichen Kristallstrukturen, deren Zusammensetzungen in flüssiger Phase und in der Gasphase identisch sind [298,299]. Konformationelle Polymorphie liegt vor, wenn eine konformativ flexible Verbindung in verschiedenartigen Modifikationen mit unterschiedlichen Molekül-Konformationen kristallisiert [152,300,301]. Kristalle einer Verbindung mit unterschiedlichen Anteilen von Lösungsmittel-Molekülen werden häufig als pseudopolymorph bezeichnet [301,302] und für Schichtstrukturen, welche sich nur in der Stapelfolge der Schichten unterscheiden, wurde der Begriff Polytypie geprägt [303].

Zu den ersten Chemikern, welche Polymorphie bei chemischen Verbindungen beobachteten, gehörten Klaproth mit seiner Entdeckung im Jahr 1798, daß die Mineralien Calcit und Aragonit gleiche chemische Zusammensetzung (CaCO_3) aufweisen sowie Mitscherlich, der in den Jahren 1822/23 die Polymorphie von Arsenaten, Phosphaten und Schwefel untersuchte [304]. Der vermutlich erste Übersichtsartikel zu Polymorphie-Phänomenen in Chemie und Mineralogie aus dem Jahr 1939 berichtet über die geschichtliche Entwicklung und faßt den damaligen Kenntnisstand detailliert zusammen [304]. Die wirtschaftliche Bedeutung polymorpher Phänomene, insbesondere in der Pharmazie [305-308], bei Farb- [305,309-313] und Explosivstoffen [305,314] sowie allgemein bei der industriellen Herstellung kristalliner Produkte wurde bald erkannt und führte zu mehreren Monographien [303,315,316]. Zahlreiche aktuelle

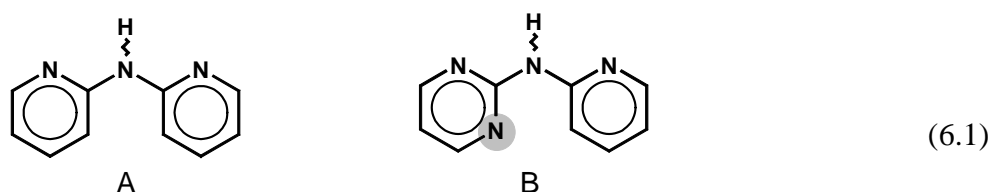
Übersichtsartikel [298,299,305,317-320] fassen den derzeitigen Kenntnisstand des Phänomens Polymorphie zusammen: Die Techniken zur Untersuchung von Polymorphen sowie hierdurch zugängliche Informationen wurden zusammengestellt [305], Zusammenhänge zwischen strukturellen und thermodynamischen Aspekten durch Auswertung von Datenmaterial der *Cambridge Structural Database* erkannt [319] und verschiedenartige kinetische Aspekte [298,299] einschließlich Lösungsmittel-Effekten bei der Kristallisation [318] diskutiert. Trotz all dieser dokumentierten Fortschritte bleiben noch viele Fragen zur Polymorphie organischer Verbindungen zu klären:

- Die Existenz von Polymorphen und ihre Kristallstrukturen lassen sich ausgehend von der Molekülstruktur nicht zuverlässig vorhersagen [199].
- Der Mechanismus von Phasentransformationen in organischen Festkörpern ist mit Ausnahme einfacher Order/Disorder-Phasenübergänge auf der Ebene von Molekülbewegungen nicht im Detail verstanden [299].
- Gelegentlich gelingt es nicht, eine bestimmte Modifikation erneut zu kristallisieren, nachdem eine zweite Modifikation entstanden ist, auch wenn diese an einem weit entfernten Ort kristallisierte. Dieses Phänomen wird unterdessen als das der "lost" oder "disappearing polymorphs" bezeichnet [298].
- Die kinetisch kontrollierten Kristallisationen metastabiler Modifikationen zugrundeliegenden Mechanismen sind weitgehend unbekannt. Wechselwirkungen des Lösungsmittels oder eines Additivs mit bestimmten Kristallflächen oder den Kristallkeimen wurden nur in Einzelfällen diskutiert [321-328].

Zum Verständnis der letztgenannten Phänomene wären detailliertere Kenntnisse der Keimbildung und des Kristallwachstums notwendig. Des weiteren fehlen bisher geeignete Techniken, um diese Prozesse sowie auch die Mechanismen von Phasenumwandlungen genauer untersuchen zu können [299].

Trotz des gestiegenen Interesses an Polymorphie-Phänomenen erkennen viele Chemiker polymorphe Kristalle ihrer Syntheseprodukte meist nicht. Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.11) enthält 175093 Kristallstruktur-Einträge, von denen 5516 Einträge (~3%) die Zusatzbezeichnung "Form" führen, welche in der Regel auf die Existenz verschiedenartiger Modifikationen hinweist. Nur ein Bruchteil der zugehörigen Publikationen berichtet über Teilaspekte der Polymorphie. So sind die Kristallstrukturen zweier Modifikationen von 2,2'-Di-

pyridylamin (6.1: A) ohne weiterführende Untersuchungen veröffentlicht worden [329,330]. Erst eine detaillierte Untersuchung des Kristallisations- und Phasentransformations-Verhaltens dieser Verbindung sowie der thermodynamischen Stabilitätsbereiche der beiden Modifikationen in der Frankfurter Arbeitsgruppe führte zur Entdeckung einer dritten Modifikation [331].



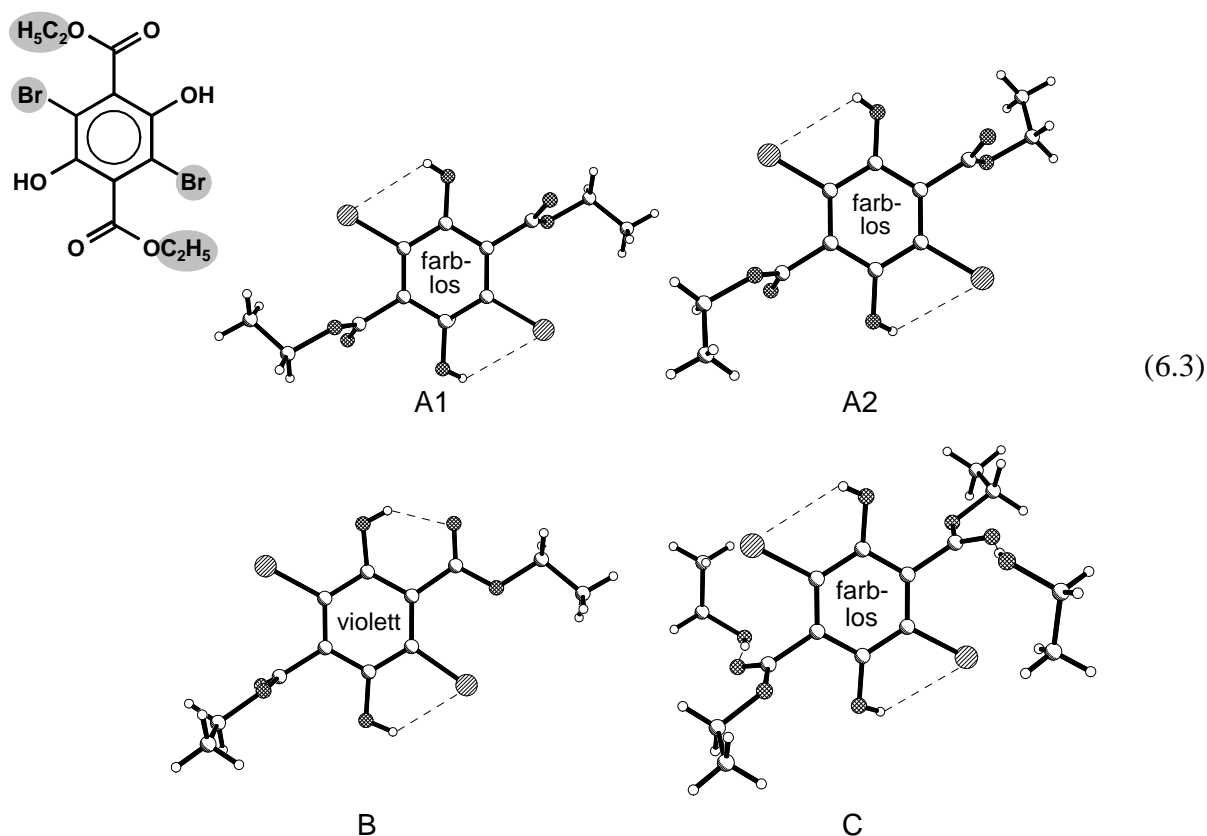
Häufig kristallisieren strukturell ähnliche Verbindungen ebenfalls als Polymorphe, so 2-Pyridyl-2'-Pyrimidylamin (6.1: B), dessen Dimorphie ebenfalls in der Frankfurter Arbeitsgruppe entdeckt und untersucht wurde [332]. Zwischen den beiden Modifikationen des 2-Pyridyl-2'-Pyrimidylamins werden keine Phasentransformationen der Kristalle beobachtet, d.h. diese Dimorphe verhalten sich monotrop, während sich die Trimorphe des 2,2'-Dipyridylamins ineinander umwandeln und somit ein enantiotropes System vorliegt.

Beeindruckende Polymorphie-Beispiele finden sich bei 3,6-dihalogenierten 2,5-Dihydroxy-terephthalsäureestern (6.2 und 6.3): Eine farblose sowie eine gelbe Modifikation des Esters (6.2) wurden bereits 1915 entdeckt [333] und ihre Kristallstrukturen 1972 aufgeklärt [334]; eine dritte, zunächst übersehene hellgelbe Modifikation fand man 1985 [335,336].



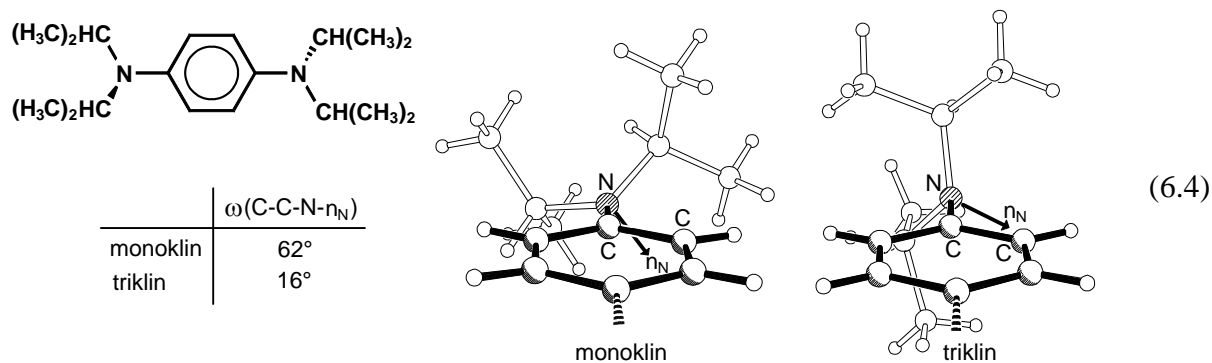
Die Dimorphie eines Terephthalsäureesters mit größeren Brom-Substituenten am Phenylring und Ethylester-Gruppen (6.3: Formel) wurde in der Frankfurter Arbeitsgruppe untersucht [337,338]: Aus Ethanol kristallisieren zunächst farblose Kristalle einer metastabilen Modifikation (6.3: Zwei halbe Moleküle A1 und A2 in der asymmetrischen Einheit), die sich in gesättigten ethanolischen Lösungen innerhalb einer Woche zu klaren, pleochroitischen Prismen umwandeln, welche entlang der Fläche (010) farblos und deren Flächen (100) (011) und $(01\bar{1})$ schwach violettfarben sind (6.3: Ein Molekül B in der asymmetrischen Einheit). Weitere Lagerung in

einer gesättigten ethanolischen Lösung führt zu farblosen Kristallen eines außerhalb der Lösung instabilen Solvates mit zwei Äquivalenten Ethanol, welche über Wasserstoffbrücken O-H...O an die Carboxyl-Sauerstoffe angelagert sind (6.3/C: Ein halbes Estermolekül und ein Ethanolmolekül in der asymmetrischen Einheit).



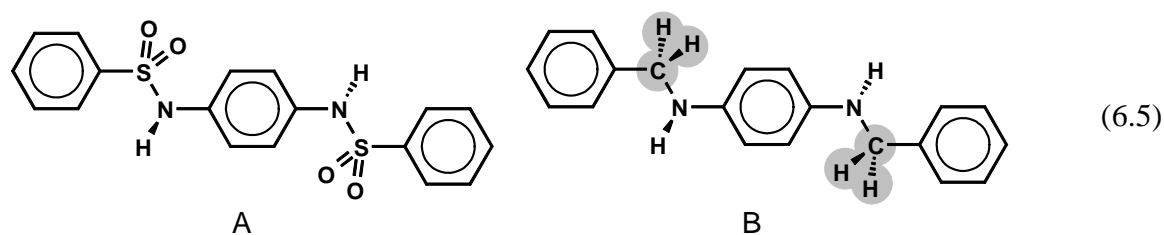
Sowohl die Konformation der Estermoleküle, als auch die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken-Motive unterscheiden sich in allen drei Modifikationen (6.3) erheblich. Thermochemische Untersuchungen zeigen, daß sich die zweite Modifikation (6.3: B) beim Aufheizen der Kristalle in die erste Modifikation (6.3: A1 und A2) umwandelt; eine Rückumwandlung beim Abkühlen wird nicht beobachtet [337].

Die ebenfalls in der Frankfurter Arbeitsgruppe entdeckte konformationelle Dimorphie des N,N,N',N'-Tetra(*isopropyl*)-p-phenylendiamins weist auf die mögliche Polymorphie weiterer p-Phenylendiamin-Derivate hin (6.4) [146]: Beide Modifikationen kristallisieren unter vergleichbaren Bedingungen und besitzen nahezu identische Dichten, unterscheiden sich jedoch erheblich in der Anordnung der Diisopropylamino-Substituenten relativ zum zentralen Phenylring.



In der monoklinen Form ist eine der Isopropyl-Gruppen nahezu in die Phenylen-Ebene gedreht, und es resultiert eine abstoßende Wechselwirkung mit dem ortho-Phenylen-Wasserstoff, welche jedoch durch eine vorteilhafte n_N/π -Delokalisation des Stickstoff-Elektronenpaares n_N kompensiert wird. Nach PM3-Berechnungen sollte die Molekülkonformation in der triklinen Modifikation, welche wegen der Lage des N-Elektronenpaares in der Sechsring-Ebene eine verringerte n_N/π -Wechselwirkung, jedoch keine abstoßende van der Waals-Wechselwirkung mit dem ortho-Phenylen-Wasserstoff aufweist, energetisch vergleichbar sein (6.4) [146].

N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine können in Kristallen allgemein verschiedenartige, jedoch energetisch vergleichbare Konformationen aufweisen (vgl. Kap. 3 bis 5): Auch N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (6.5: A) und N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (6.5: B) kristallisieren jeweils in zwei Modifikationen mit unterschiedlichen Molekülkonformationen.



Die konformationelle Dimorphie des N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamins (6.5: B) wird abschließend (Kap. 7) diskutiert. Hier sollen zunächst die beiden Modifikationen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (6.5: A) zusammen mit zwei verschiedenartigen Wirt/Gast-Verbindungen dieses Wirtes vorgestellt werden. Zusätzlich zu strukturellen, thermodynamischen und kinetischen Aspekten der Dimorphie wird untersucht, welche Phase sich beim Entfernen der Gast-Moleküle aus den unterschiedlichen Wirt/Gast-Kristallen bildet.

6.2. Dimorphe von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.11) enthält eine Kristallstruktur von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin, welche sich von den isostrukturellen, Gast-freien Kristallen der Derivate N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin unterscheidet [339]. Durch Variation der Kristallisationsbedingungen gelingt die Züchtung einer zweiten Kristallmodifikation, welche isostrukturell zu den Gast-freien Kristallen beider Derivate ist. Zur besseren Vergleichbarkeit beider Modifikationen wurde auch die bereits bekannte Kristallstruktur [339] bei 150 K auf demselben Diffraktometer bestimmt.

Einkristalle der bereits bekannten Modifikation werden vorteilhaft durch langsames Abkühlen einer Lösung in Ethanol erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 6.1). Im Kristall benachbarte Moleküle bilden cyclische Sulfonamid-Wasserstoffbrücken aus, welche die Moleküle entlang der kristallographischen c -Achse zu Ketten verknüpfen (Abb. 6.1: A). Die Packung der Moleküle ist der Anordnung der N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Wirtmoleküle in ihren sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen mit Ethern und Ketonen (Kap. 4.2) ähnlich: Beide Sulfonamid-Derivate weisen vergleichbare Konformationen auf, cyclische Sulfonamid-Wasserstoffbrücken-Dimere verknüpfen die Moleküle entlang der c -Achse zu Ketten (Abb. 6.1: A, vgl. Abb. 4.1: A), und die Moleküle sind entlang der c -Achse analog gestapelt (Abb. 6.1: B, vgl. Abb. 4.2: A). Im Gegensatz zum Methyl-Derivat kann N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin diese Kristallpackung ohne zusätzlichen Einbau von Gast-Molekülen realisieren.

Die Geometrie der cyclischen H-Brücken-Dimere, welche um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position c) liegen, entspricht mit Abständen $H1N\cdots O1$ und $N1\cdots O1$ von 210 und 290 pm (N-H zu 80 pm verfeinert) sowie Winkeln $\sphericalangle(N1-H1N\cdots O1)$ und $\sphericalangle(H1N\cdots O1=S1)$ von 175 und 134° Erwartungswerten (Abb. 6.1: D, vgl. Abb. 4.27: B). Der zweite Sulfonamid-Wasserstoff O2 ist durch eine Wasserstoffbrücke $C-H\cdots O$ mit dem Phenyl-Wasserstoff H12 eines Nachbarmoleküls verknüpft, die Abstände $H12\cdots O2$ und $C12\cdots O2$ betragen 250 sowie 336 pm (C-H 95 pm) und der Winkel $\sphericalangle(C12-H12\cdots O2)$ 151°.

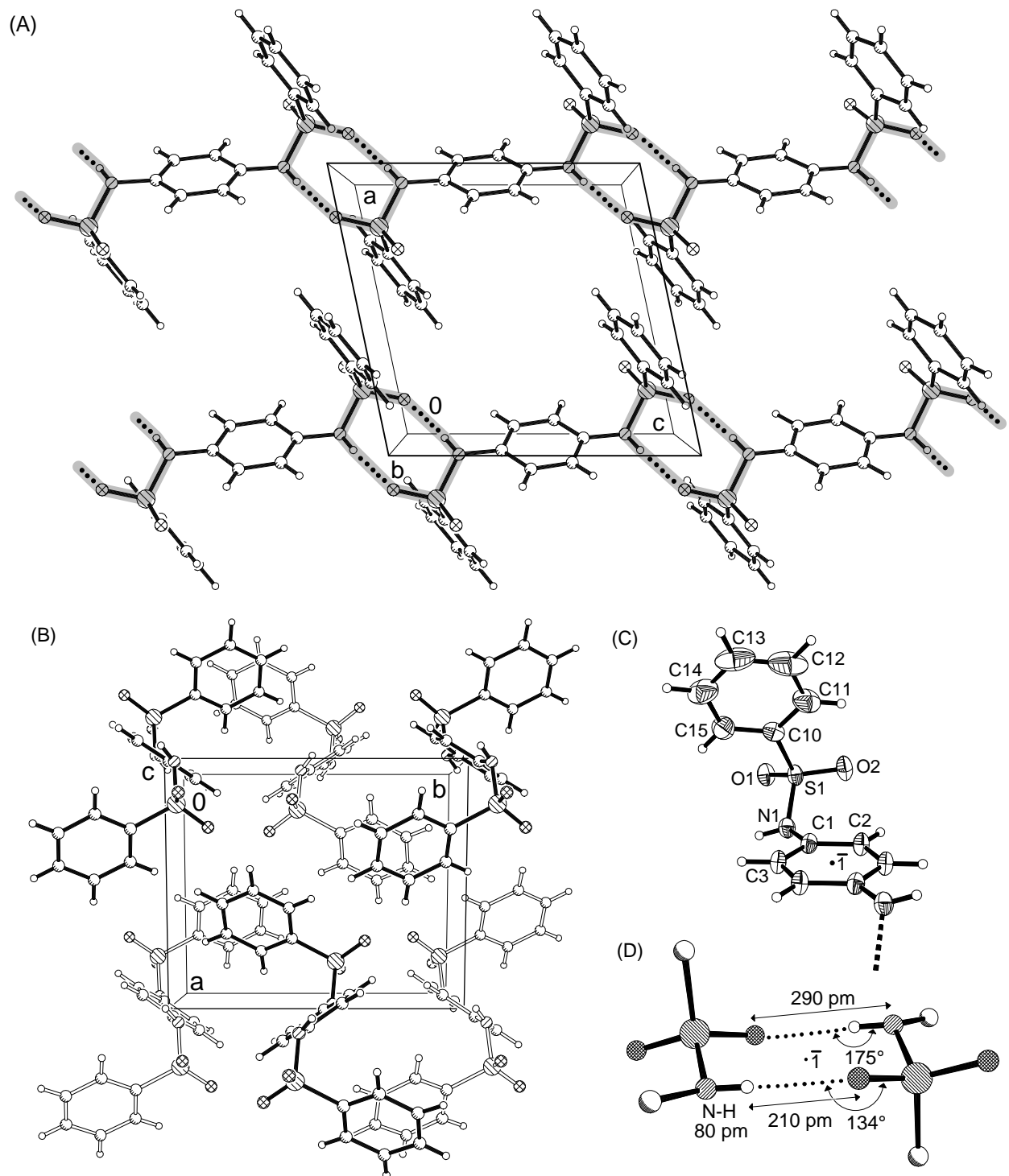


Abb. 6.1. Kristallstruktur der aus Ethanol-Lösung kristallisierenden Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenyldiamin bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) entlang der b-Achse sowie (B) entlang der c-Achse, (C) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (D) Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 6.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der aus Ethanol-Lösung kristallisierten Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin bei 150 K.

S(1) - O(2)	142.18 (11)	S(1) - O(1)	143.67 (10)
S(1) - N(1)	162.59 (13)	S(1) - C(10)	175.5 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(1) - C(3)	138.6 (2)
C(1) - C(2)	139.2 (2)	C(2) - C(3)#1	138.6 (2)
C(3) - C(2)#1	138.6 (2)	C(10) - C(11)	137.8 (2)
C(10) - C(15)	138.4 (2)	C(11) - C(12)	138.8 (3)
O(2) - S(1) - O(1)	119.18 (7)	O(2) - S(1) - N(1)	108.29 (7)
O(1) - S(1) - N(1)	104.38 (7)	O(2) - S(1) - C(10)	108.68 (8)
O(1) - S(1) - C(10)	108.57 (7)	N(1) - S(1) - C(10)	107.11 (7)
C(1) - N(1) - S(1)	121.44(10)	C(3) - C(1) - C(2)	120.08 (13)
C(3) - C(1) - N(1)	118.99(12)	C(2) - C(1) - N(1)	120.83 (13)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	119.43(13)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.49 (12)
C(11) - C(10) - C(15)	121.5 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	119.78 (14)
C(15) - C(10) - S(1)	118.73(12)	C(10) - C(11) - C(12)	118.6 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	120.0 (2)	C(14) - C(13) - C(12)	121.1 (2)

Symmetrietransformation: #1: -x, -y, -z

Jedes Molekül bildet mit seinen Phenylringen zusätzlich acht kurze Kontakte zu Phenylringen verschiedener Nachbarmoleküle aus: Zwischen dem zentralen Phenylring und zwei endständigen Phenylringen finden sich intramolekulare Kontakte mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 482 pm sowie Diederwinkeln zwischen den Ringebenen von 51° und weitere zwischen endständigen Phenylringen mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 487 und 505 pm sowie Diederwinkeln von 24 und 0°. Die Raumerfüllung im Kristall übertrifft mit einem Packungskoeffizienten [144] $C_K = 0.698$ die im Gast-freien Kristall von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit $C_K = 0.690$ (vgl. 4.14).

Die N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin-Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a), und die anisotropen Auslenkungsparameter der Ring-Kohlenstoffe deuten entweder eine Libration oder eine geringe statische Fehlordnung der endständigen Phenylringe an (Abb. 6.1: C). Die Struktur-Parameter entsprechen Erwartungswerten (Tab. 6.1) [122] und die Konformation der Sulfonamid-Einheiten ist der berechneten Vorzugsanordnung sehr ähnlich (Abb. 6.2).

Die Konformation um die Bindung S-N entspricht mit einem Torsionswinkel $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -60^\circ$ der aus DFT-Rechnungen abgeschätzten Vorzugskonformation und auch die Anordnungen um die Einfachbindungen S-C und N-C liegen mit Torsionswinkeln $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 109^\circ$ und $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 123^\circ$ in den berechneten, vergleichsweise breiten Energieminima (Abb. 6.2: B, vgl. Abb. 3.4 bis 3.6).

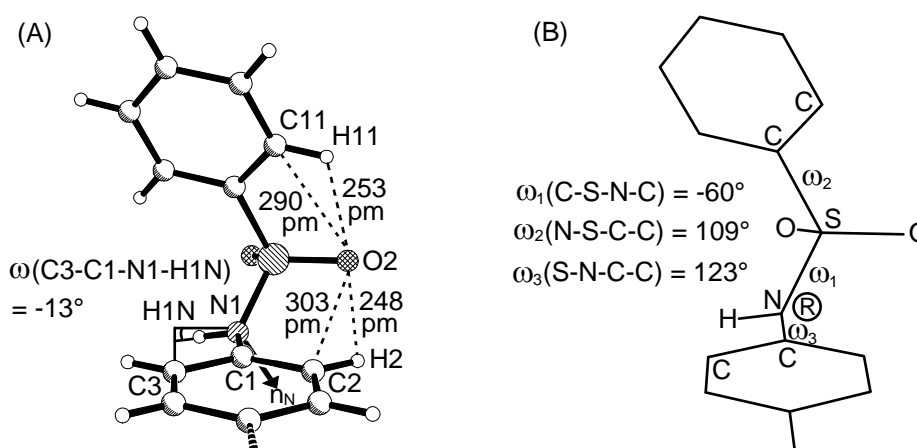
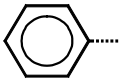
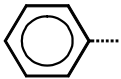
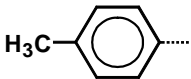
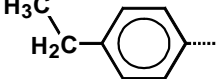


Abb. 6.2. Strukturdetails des aus Ethanol-Lösung kristallisierenden Polymorphs von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (○ : C, ◦ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten.

Wie ersichtlich (Abb. 6.2: A) ist der Sulfonamid-Wasserstoff H1N mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -13^\circ$ bereits so weit aus der Ebene des zentralen Phenylendiamin-Ringes ausgelenkt, daß eine Abstoßung mit dem ortho-Phenyl-Wasserstoff vermieden wird und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N infolge $\omega(\text{C2-C1-N1-}n_N) \approx 55^\circ$ mit dem π -System des zentralen Phenylrings wechselwirken kann. Der an den Sulfonamid-Wasserstoffbrücken unbeteiligte Sulfonamid-Sauerstoff O2 bildet zwei intramolekulare Kontakte C-H \cdots O zu Phenyl-Wasserstoffen mit jeweils vergleichbar langen Abständen H11/H2 \cdots O2 von 253 sowie 248 pm und C11/C2 \cdots O2 von 290 sowie 303 pm (C-H 95 pm) aus; die Winkel $\angle(\text{C11-H11}\cdots\text{O2})$ und $\angle(\text{C2-H2}\cdots\text{O2})$ betragen 104 sowie 117° .

Durch langsame Sublimation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin im Vakuum bei einer Vorlagentemperatur von etwa 150°C werden ebenfalls Einkristalle erhalten. Ihre Kristallstruktur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 6.3) unterscheidet sich von der aus Ethanol-Lösung kristallisierten Modifikation und ist isostrukturell zu den Gast-freien Kristallen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Kap. 3.1) sowie von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Kap. 5.2). Die Kristallstruktur wurde nicht in der Standardaufstellung verfeinert (Winkel $\beta < 90^\circ$), um Zellparameter und Packungsbilder zu erhalten, welche mit denen der isostrukturellen Kristalle des Methyl- und Ethyl-Derivates vergleichbar sind (Tab. 6.2, Abb. 6.3: A, vgl. Abb. 3.5 und Abb. 5.1).

Tab. 6.2. Zellparameter der beiden gast-freien Modifikationen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin sowie der gast-freien Kristalle von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin bei 150 K.

Wirt-Molekül				
Raumgruppe :	aus Lösung P2 ₁ /c	sublimiert P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [pm]	906.0 (1)	1064.5 (1)	1107.7 (1)	1109.9 (1)
b [pm]	1061.1 (1)	645.1 (1)	655.9 (1)	674.4 (1)
c [pm]	946.1 (1)	1310.6 (1)	1371.9 (1)	1457.6 (1)
β [°]	101.89 (1)	83.80 (1)	91.90 (1)	95.17 (1)
V _{EZ} · 10 ⁶ [pm ³]	890.1 (2)	894.8 (2)	996.2 (2)	1086.6 (2)
ρ [g cm ⁻³]	1.4494 (3)	1.4419 (3)	1.3886 (3)	1.3588 (3)

Alle Zellparameter der isostrukturellen Kristalle steigen mit der Größe der para-Substituenten an den endständigen Phenylringen: Bezogen auf die Zellparameter des sublimierten N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamins sind im Ethyl-Derivat die Achsen a und b um 4% und die c-Achse um 10% vergrößert. Die Zunahme des β-Winkels beträgt 14% und die des Elementarzell-Volumens um 18% ist vor allem auf das im Ethyl-Derivat um 16% von 311.7 Å³ auf 361.5 Å³ vergrößerte Molekülvolumen zurückzuführen.

In den sublimierten Kristallen sind die Moleküle durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Ketten parallel zur kristallographischen b-Achse verknüpft, und die Sulfonamid-Stränge winden sich helical um die kristallographischen 2₁-Schraubenachsen (Abb. 6.3: A und C). Die Sulfonamid-Wasserstoffbrücken sind mit Abständen H1N...O1 und N1...O1 von 199 und 289 pm (N-H zu 88 pm verfeinert) nur geringfügig kürzer als die in den cyclischen H-Brücken-Dimeren der aus Ethanol-Lösung kristallisierten Modifikation und die Winkel ∠(N1-H1N...O1) sowie ∠(H1N...O1=S1) betragen erwartungsgemäß 170 und 145° (Abb. 6.3: C). Der nicht an den (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken beteiligte Sulfonamid-Sauerstoff O2 bildet auch in diesem Polymorph eine weitere Wasserstoffbrücke C-H...O zum Phenyl-Wasserstoff H12 eines Nachbarmoleküls aus; die Abstände H12...O2 sowie C12...O2 betragen 256 sowie 341 pm (C-H 95 pm) und der Winkel ∠(C12-H12...O2) 149°. Die drei Phenylringe des Moleküls lassen insgesamt acht kurze und zwei längere Kontakte zu verschiedenen Sechsringen der Nachbarmoleküle erkennen: Die kurzen bestehen zwischen endständigen, koplanaren Phenylringen benachbarter Moleküle mit (Centroid...Centroid)-Ab-

ständen von 407 pm sowie zwischen dem zentralen Phenylenring und endständigen Phenylringen zweier Nachbarmoleküle mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 533 pm und Diederwinkeln von 69° zwischen den Ringebenen. Zusätzliche, schwächere intermolekulare Kontakte mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 597 pm sowie Diederwinkeln von 96° bestehen zwischen dem zentralen Phenylenring und weiteren, endständigen Phenylringen.

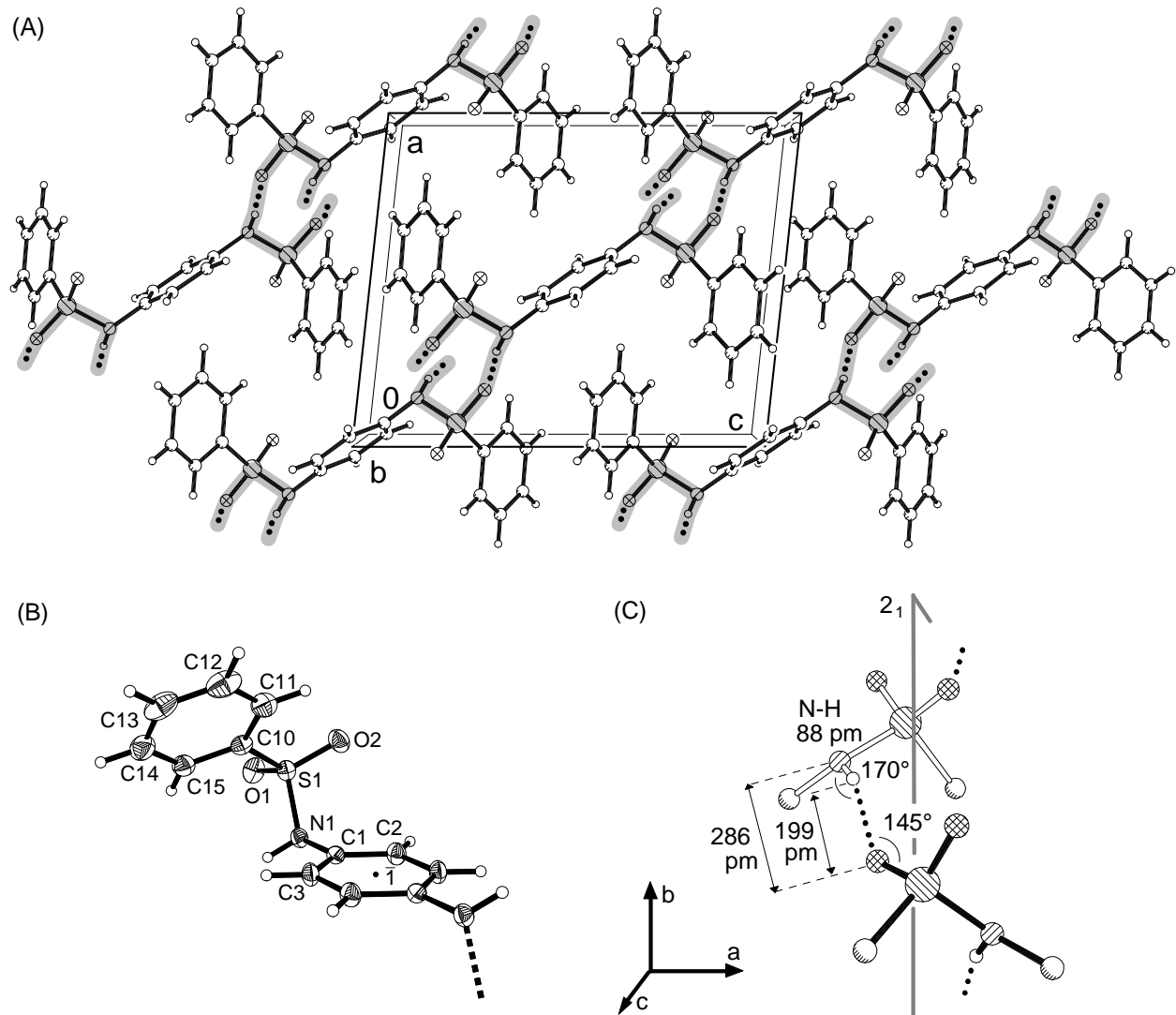


Abb. 6.3. Kristallstruktur der durch Sublimation erhaltenen Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenyldiamin bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) entlang der b-Achse, (B) Wirt-Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 6.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der durch Sublimation erhaltenen Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin bei 150 K.

S(1) - O(2)	143.0	(1)	S(1) - O(1)	143.9	(1)
S(1) - N(1)	163.9	(1)	S(1) - C(10)	176.1	(2)
N(1) - C(1)	144.1	(2)	C(1) - C(2)	138.5	(2)
C(1) - C(3)	139.1	(2)	C(2) - C(3)#1	139.0	(2)
C(3) - C(2)#1	139.0	(2)	C(10) - C(11)	138.8	(2)
C(10) - C(15)	138.9	(2)	C(11) - C(12)	139.4	(3)
C(12) - C(13)	137.8	(3)	C(13) - C(14)	138.9	(3)
O(2) - S(1) - O(1)	119.9	(1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.0	(1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.9	(1)	O(2) - S(1) - C(10)	109.1	(1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.6	(1)	N(1) - S(1) - C(10)	106.6	(1)
C(1) - N(1) - S(1)	117.7	(1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.6	(1)
C(2) - C(1) - N(1)	118.8	(1)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6	(1)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.1	(1)	C(2)#1-C(3) - C(1)	119.3	(1)
C(11) - C(10) - C(15)	121.6	(1)	C(11) - C(10) - S(1)	120.5	(1)
C(15) - C(10) - S(1)	117.8	(1)	C(10) - C(11) - C(12)	118.4	(2)
C(13) - C(12) - C(11)	120.5	(2)	C(12) - C(13) - C(14)	120.5	(2)
C(15) - C(14) - C(13)	120.0	(2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.1	(2)

Symmetrietransformation: #1: -x, -y, -z

Der berechnete Packungskoeffizient [144] $C_K = 0.697$ ist nur geringfügig kleiner als der des aus Lösung kristallisierten Polymorphs und folglich sollten auch die Summen der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in beiden Modifikationen in etwa übereinstimmen. Weiterhin sind in beiden Kristallstrukturen sowohl die Anzahl als auch die Geometrie der gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vergleichbar: Jedes Molekül bildet insgesamt vier Sulfonamid-Wasserstoffbrücken N-H...O=S mit Abständen H...O sowie N...O von etwa 200 sowie 290 pm, vier weitere schwache C-H...O-Wasserstoffbrücken mit Abständen H...O sowie C...O von etwa 250 sowie 340 pm und acht kurze (Phenyl...Phenyl)-Kontakte mit (Centroid...Centroid)-Abständen unter 540 pm. Die nach der Atom/Atom-Potential-Methode [43] mit dem Programm OPEC [132] berechneten Packungsenergien (PE) [145], welche die Summe der intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall erfassen, unterscheiden sich mit $PE(\text{sublimierte Modifikation}) = -209 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $PE(\text{Modifikation aus Lösung}) = -213 \text{ kJ mol}^{-1}$ erwartungsgemäß nur um $\Delta PE \approx 4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Das N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin-Molekül liegt auch im sublimierten Polymorph um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position a), und die anisotropen Auslenkungsparameter der endständigen Phenylringe deuten in dieser Modifikation ebenfalls auf ihre Libration oder geringfügige statische Fehlordnung (Abb. 6.3: B).

Bindungslängen und Winkel entsprechen Erwartungswerten (Tab. 6.3, Abb. 6.3: B) [122], jedoch weicht die Konformation des Moleküls (Abb. 6.4) signifikant von der mit Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen abgeschätzten Vorzugskonformation von Sulfonamid-Einheiten ab: Mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -66^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 107^\circ$ und $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 96^\circ$ sind die Moleküle wie die des Methyl- und Ethyl-Derivates in ihren Gast-freien Kristallen angeordnet (Abb. 6.4: B). Der Sulfonamid-Wasserstoff H1N findet sich mit $\omega(\text{C3-C1-N1-H1N}) \approx -35^\circ$ erheblich aus der Ebene des zentralen Phenylenrings gedreht und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N ist aus der Ebene des zentralen Sechsrings nur um $\omega(\text{C2-C1-N1-}n_N) \approx 31^\circ$ ausgelenkt, so daß eine n_N/π -Wechselwirkung mit den Phenylen- π -System nur gering sein kann (Abb. 6.4: A). In dieser Molekülkonformation wird vom Sulfonamid-Sauerstoff O2 nur ein intramolekularer Kontakt C-H...O zum Phenyl-Wasserstoff H11 mit Abständen H11...O2 sowie C11...O2 von 258 sowie 295 pm (C-H 95 pm) und einem Winkel $\angle(\text{C11-H11...O2})$ von 103° ausgebildet (Abb. 6.4: A).

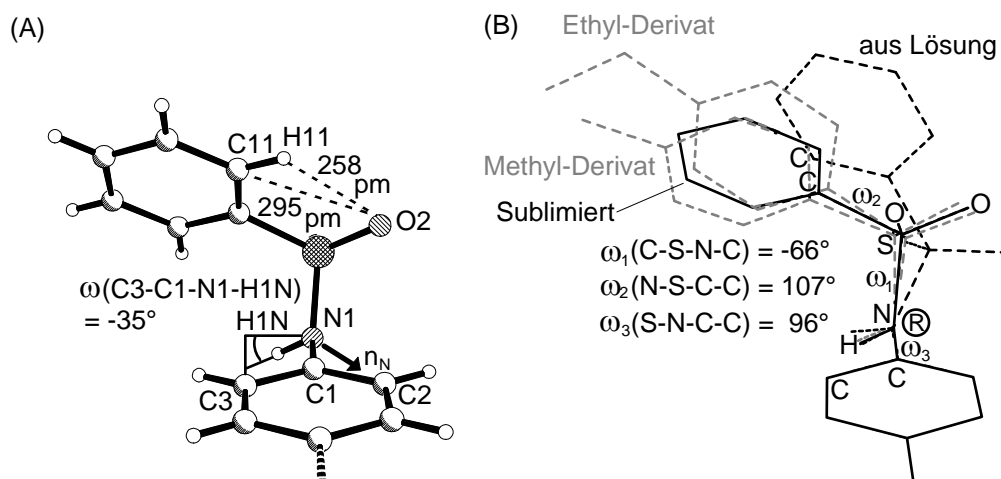


Abb. 6.4. Strukturdetails des sublimierten Polymorphs von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊕ : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten im Vergleich zum aus Lösung kristallisierten Polymorph (— — —) und den Methyl- und Ethyl-Derivaten in ihren isostrukturellen Kristallen (· · ·).

Ein Vergleich der aus DFT-Berechnungen abgeschätzten Vorzugskonformation von Sulfonamid-Gruppen mit der in den beiden Modifikationen zeigt, daß die in der aus Lösung kristallisierten Form der Vorzugskonformation entspricht, während die im sublimierten Polymorph um etwa 14 kJ mol^{-1} oberhalb der energetisch günstigsten Konformation liegt (Tab. 6.4, vgl. Abb. 3.4-6).

Tab. 6.4. Vergleich der berechneten Vorzugskonformation von Sulfonamid-Gruppen (Stickstoff in R-Konfiguration) mit den Konformationen in beiden Polymorphen.

	DFT 6-31G*	Polymorph aus Lösung			Polymorph sublimiert		
	ω [°]	ω [°]	$\Delta\omega$ [°]	ΔE^{DFT} [kJ mol ⁻¹]	ω [°]	$\Delta\omega$ [°]	ΔE^{DFT} [kJ mol ⁻¹]
$\omega_1(\text{C-S-N-C})$	-60	-60	0	0	-66	-5	2×1 = 2
$\omega_2(\text{N-S-C-C})$	110	109	-1	0	107	-3	0
$\omega_3(\text{S-N-C-C})$	130	123	+7	0	96	-34	2×6 = 12
				Σ 0			Σ +14

Die Energiedifferenz zwischen beiden Modifikationen ergibt sich aus den berechneten Unterschieden für die Packungen und die Molekülkonformationen, $\Delta E = \Delta PE + \Delta E^{\text{DFT}} \approx 4 + 14 = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt im Erwartungsbereich für Polymorphe organischer Moleküle [145]. Die sublimierte Modifikation ist demnach vor allem wegen der ungünstigeren Konformation um die N-C-Bindungen weniger stabil als das aus Lösung kristallisierte Polymorph. Entropisch sollte die sublimierte Form aufgrund ihrer etwas geringeren Dichte (Tab. 6.2) sowie ihres kleineren Packungskoeffizienten geringfügig bevorzugt sein.

Die offensichtlich kinetisch kontrollierte Kristallisation und die geringere Dichte des sublimierten Polymorphs lassen vermuten, daß dieses die bei höherer Temperatur stabilere Modifikation sein sollte, während das aus Lösung kristallisierte Polymorph bei Raumtemperatur stabil ist. Zur Bestimmung des thermodynamischen Stabilitätsbereiches der aus Ethanol kristallisierten Modifikation wurden gesättigte Lösungen mit einem Anteil ungelöster Substanz für einige Tage bei konstanten Temperaturen gerührt und anschließend Proben der Bodensätze durch Pulverdiffraktogramme charakterisiert. Es zeigt sich, daß aus Ethanol oder Kohlenwasserstoffen wie Octan, in welchen die Verbindung keine Wirt/Gast-Kristalle bildet, im Temperaturbereich von 293 K (20°C) bis 448 K (175°C) ausschließlich die zuvor bei Raumtemperatur aus Ethanol erhaltene Modifikation kristallisiert (Abb. 6.5). Bei höheren Temperaturen beginnt sich N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in Lösung unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

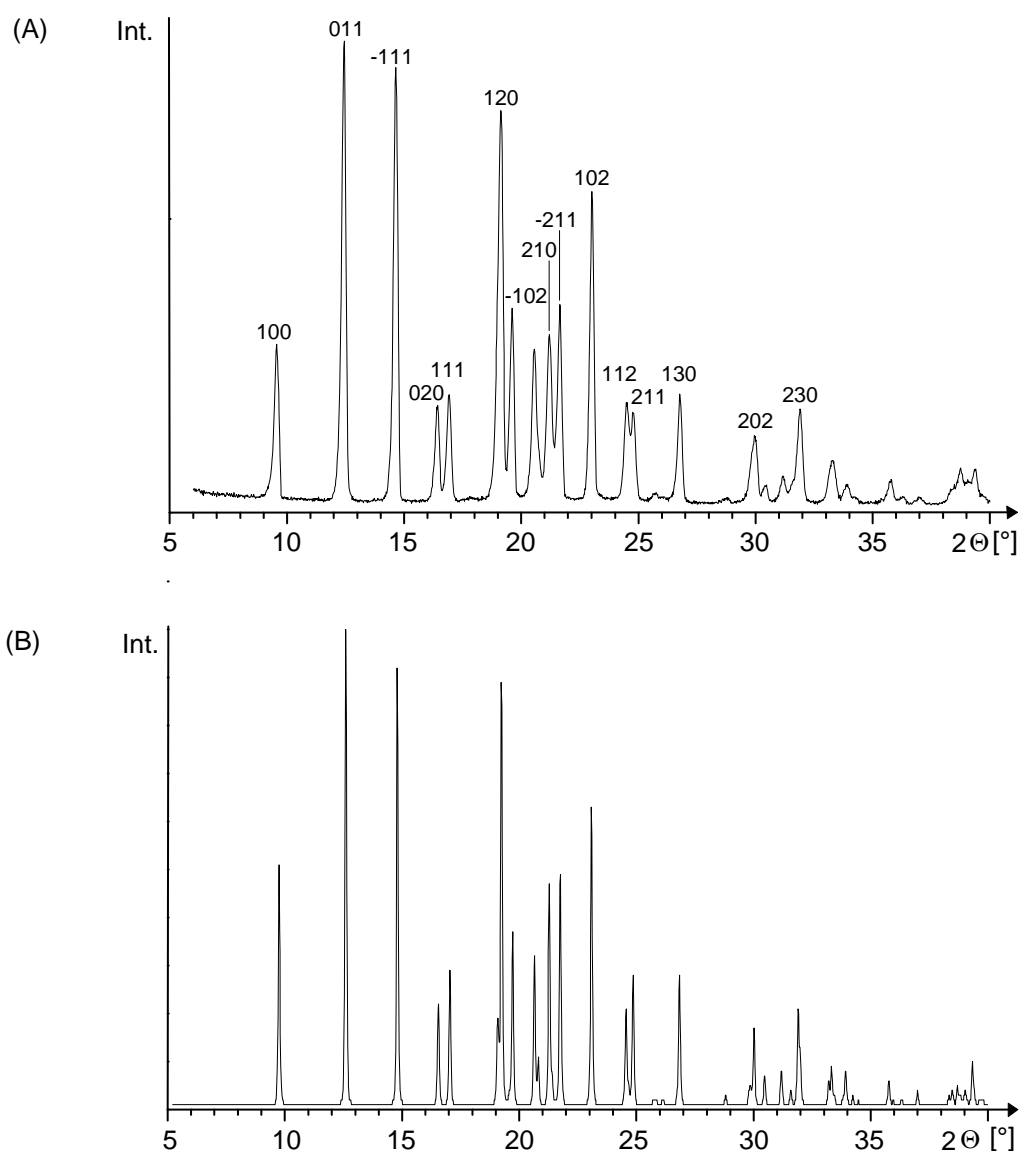


Abb. 6.5. Pulverdiffraktogramme der aus Lösung kristallisierten Form von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: (A) gemessen mit Indices der stärkeren Reflexe und (B) aus Kristallstruktur-Daten berechnet.

Unter dem Mikroskop eines Kofler-Heiztisches lassen sich bei Kristallen hinreichender Größe oberhalb von 448 K (175°C) Wellenfronten beobachten, welche durch die Kristalle laufen und zu ihrer Eintrübung führen. Nach ihrer Abkühlung zeigen solche Kristalle auf einem Vierkreisdiffraktometer kein Streuvermögen mehr, jedoch belegen Pulverdiffraktogramme (Abb. 6.6), daß eine Phasenumwandlung zu mikrokristallinem Material der breits durch Sublimation erhaltenen Modifikation erfolgte.

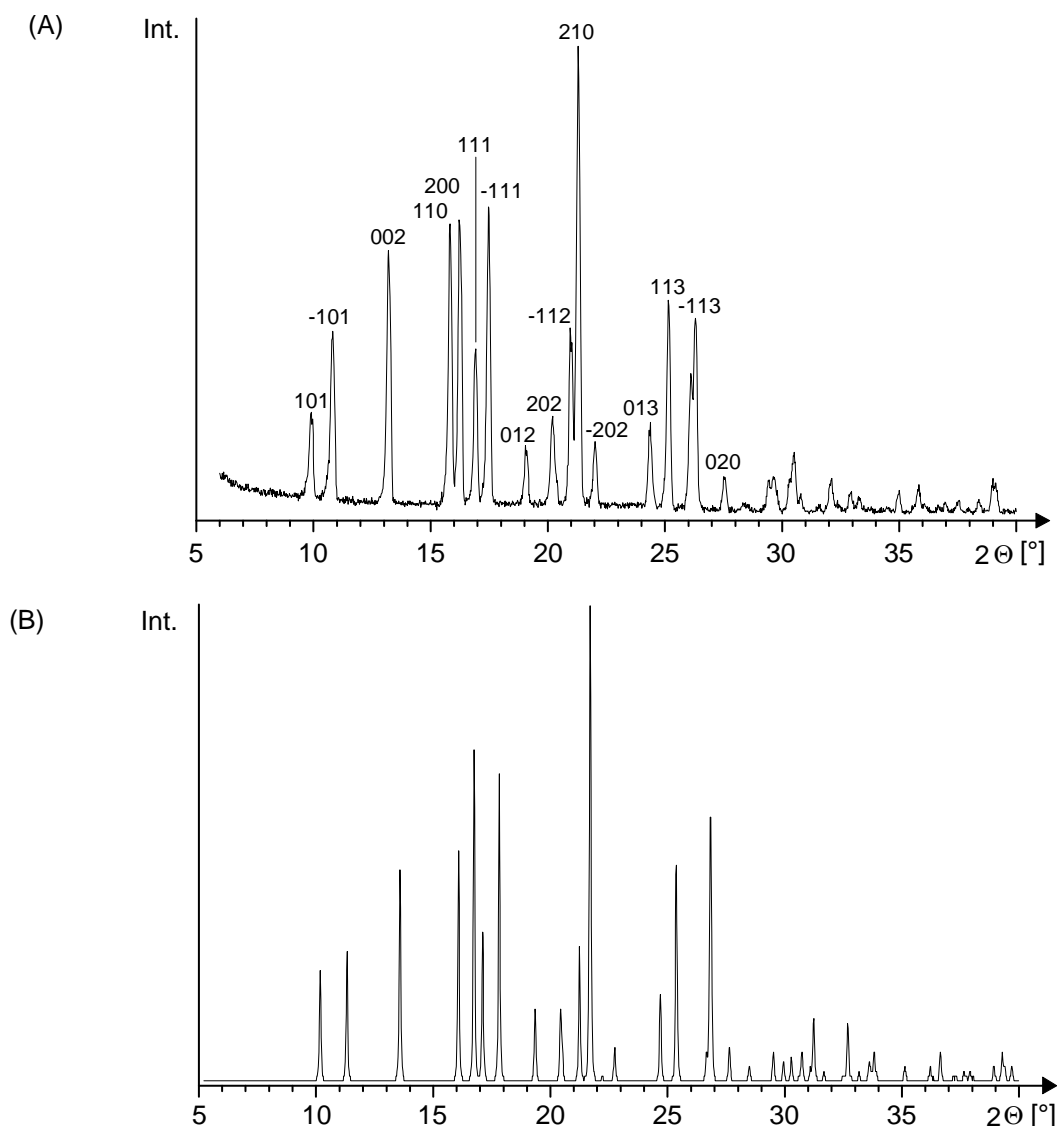
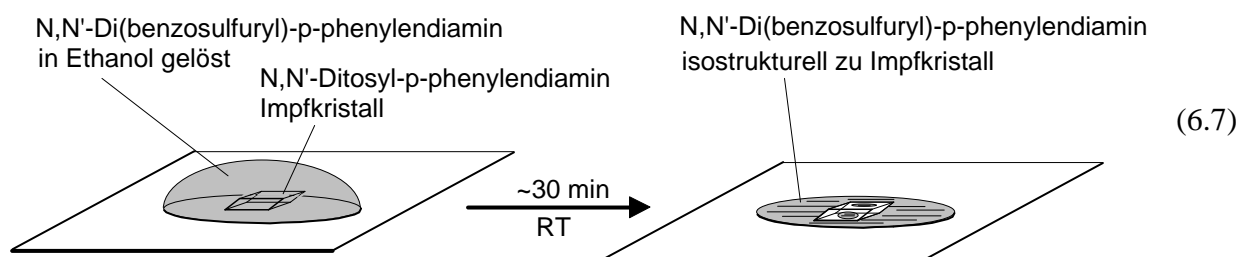


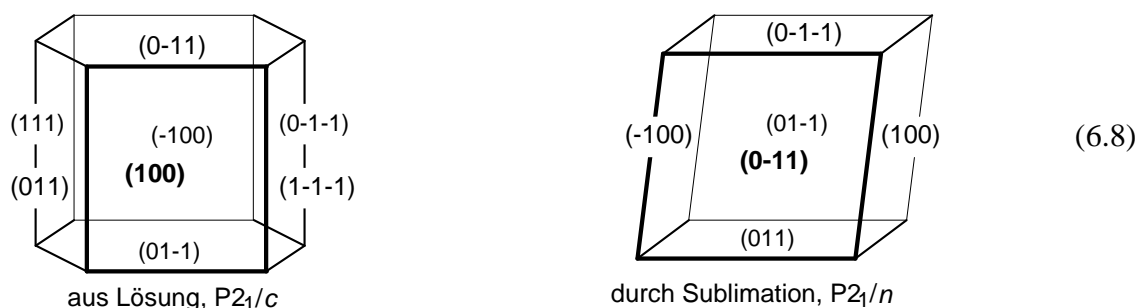
Abb. 6.6. Pulverdiffraktogramme der durch Sublimation erhaltenen Form von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin: (A) gemessen mit Indices der stärkeren Reflexe und (B) aus Kristallstruktur-Daten berechnet.

Kristalle von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin, welche längere Zeit auf Temperaturen oberhalb von 443 K (170°C) gebracht werden, beginnen sich unter Volumenzunahme schwarz zu verfärben. Bei schnellem Aufheizen schmelzen sie bei etwa 523 K (250°C) unzersetzt und erst die Schmelze färbt sich rasch schwarz. Das schnelle Abschrecken solcher Schmelzen in flüssigem Stickstoff ergibt einen schwarz-violetten, voluminösen Rückstand in dessen Pulverdiffraktogramm als einziger kristalliner Bestandteil die durch Sublimation erhaltene Modifikation nachzuweisen ist. Die mikrokristalline Abscheidung der ursprünglich durch Sublimation erhaltenen Form erfolgt auch bei Verdunstung des Lösungsmittels Ethanol in

Gegenwart eines isostrukturellen Impfkristalls von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin phasenrein (6.7).



Die verschwindend geringe Löslichkeit von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in Ethanol ermöglicht die phasenreine Kristallisation der isostrukturellen Modifikation von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin ohne nachweisbare Verunreinigung mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin. Im umgekehrten Kristallisationsexperiment mit einem Impfkristall des aus Lösung erhaltenen Polymorphs von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin eine weitere und bislang unbekannte Modifikation von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin zu erhalten, kristallisiert ausschließlich die bereits bekannte Gast-freie des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins (vgl. Kap. 3.1). Dieses Ergebnis bestätigt erneut die Beobachtung, daß N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin unabhängig von den gewählten Bedingungen stets in nur einer Gast-freien Struktur kristallisiert (vgl. Kap. 3.1). Die Diskussion der Kristallisationsbedingungen für die verschiedenartigen Modifikationen von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin sei mit dem Hinweis abgeschlossen, daß große Einkristalle der selben mit Kantenlängen von etwa 1 mm und ausgeprägter Morphologie (6.8) selektiv entweder aus Ethanol-Lösung oder durch Sublimation erhalten worden sind.



Das Phasentransformationsverhalten von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin wurde zusätzlich mit thermochemischen Messungen (DSC) untersucht. Proben der aus Ethanol erhaltenen Kristalle transformieren oberhalb von 448 K (175°C) in die durch Sublimation gewinnbare zweite Modifikation (Abb. 6.7/A: 1 und B). Bei langsamer Abkühlung dieser Proben

(2 K min⁻¹) auf 293 K (20°C) wird keine Rückumwandlung beobachtet (Abb. 6.7/A: 2). Bei erneutem Aufheizen wird erwartungsgemäß keine erneute Umwandlung detektiert und die Probe schmilzt bei 524 K (251°C) (Abb. 6.7/A: 3). Erneutes, langsames Abkühlen führt zur Kristallisation der auch durch Sublimation erhaltenen zweiten Modifikation bei 438 K (165°C) (Abb. 6.7/A: 4).

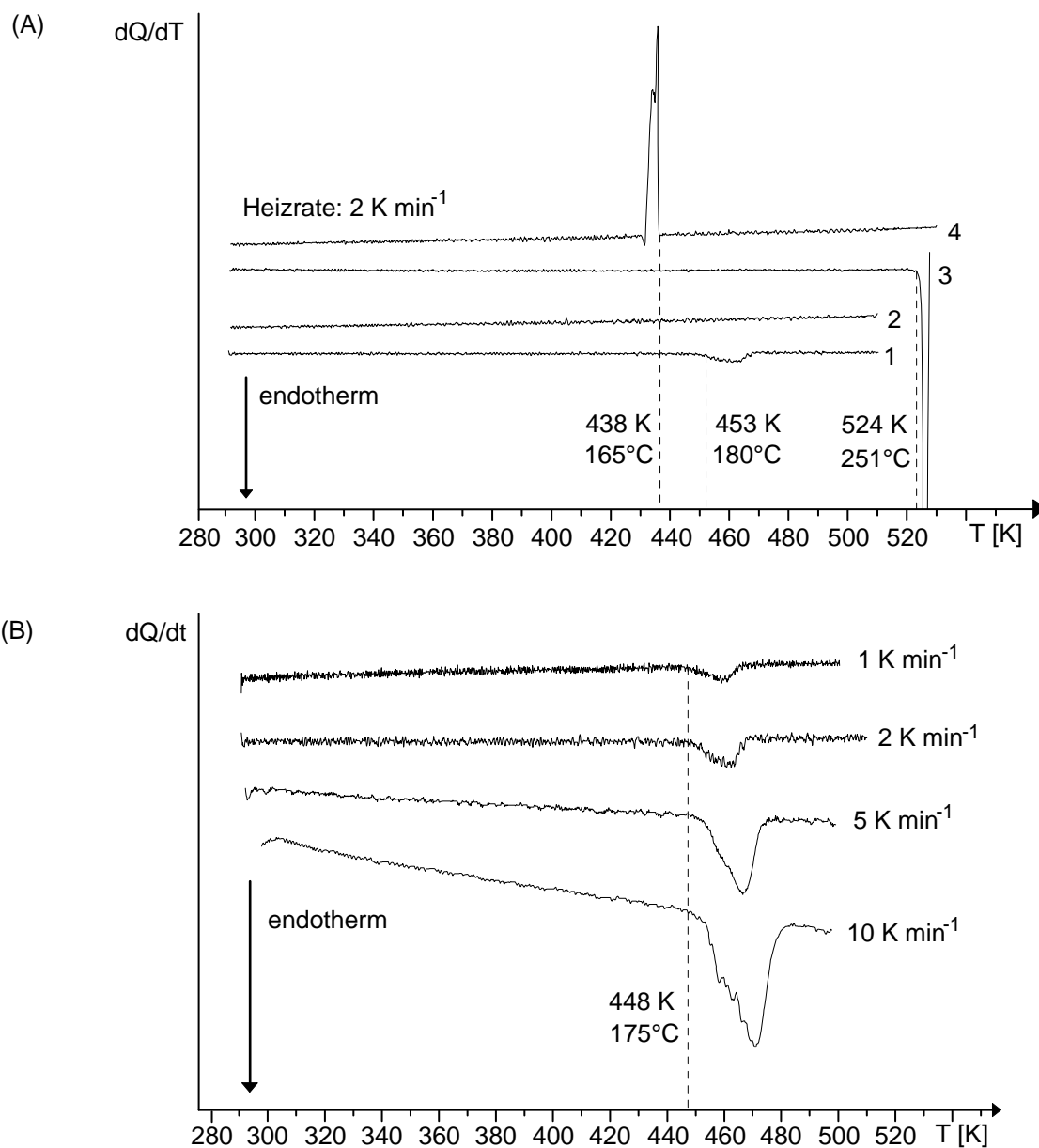


Abb. 6.7. DSC-Untersuchungen an N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin-Proben:

(A) 1: Aufheizkurve der aus Ethanol kristallisierten Form bis 513 K (240°C),
 2: Abkühlkurve bis 293K (20°C), 3: erneutes Aufheizen der Probe bis zum Schmelzpunkt sowie 4: erneute Abkühlkurve und (B) Aufheizkurven verschiedener Proben der aus Lösung erhaltenen Modifikation mit unterschiedlichen Heizraten.

Höhere Heizraten bewirken größere Unterschiede zwischen den Wärmeströmen zu der Probe und dem Referenztiegel und damit einen deutlicher sichtbaren endothermen Peak bei der DSC-Messung, jedoch verschiebt sich die beobachtete Starttemperatur der Phasentransformation zunehmend zu größeren Werten (Abb. 6.7: B).

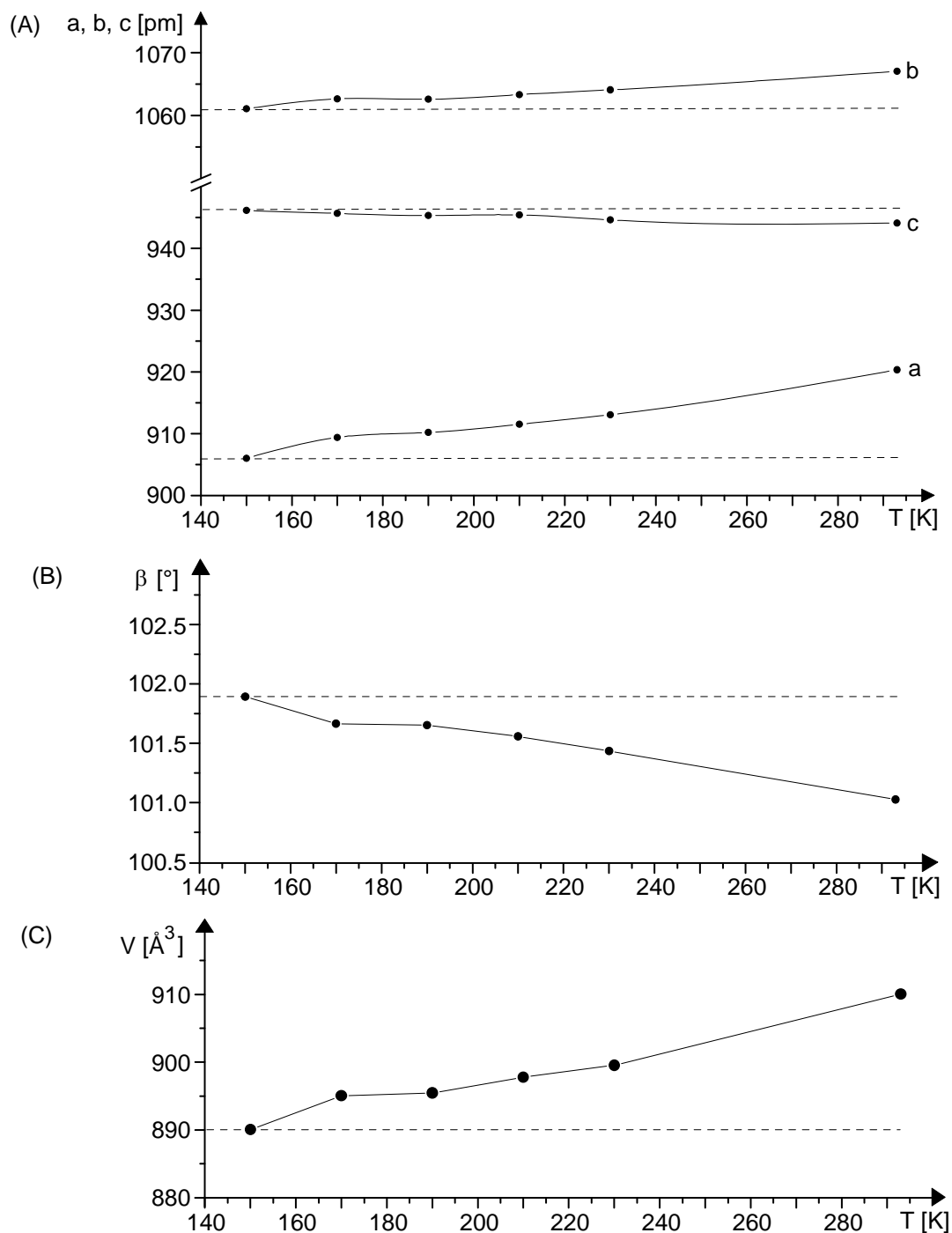


Abb. 6.8. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (aus 90 Reflexen) der aus Ethanol-Lösung kristallisierten Form von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$): (A) Elementarzell-Achsen, (B) Winkel β und (C) Volumen der Elementarzelle. Die Kreisradien der Datenpunkte geben die Standardabweichungen der Zellparameter wieder.

Bei einer sehr kleinen Heizrate von 1 K min^{-1} ist die Phasentransformation nur schwach sichtbar und beginnt bereits 448 K (175°C) (Abb. 6.7: B).

Der Mechanismus der Phasentransformation entspricht zufolge der thermomikroskopischen Untersuchungen, DSC-Messungen und Beugungsexperimenten nicht einer Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung, sondern erfolgt unter Auflösung der alten Phase durch Keimbildung und Kristallwachstum der neuen Modifikation. Dieser Prozeß deutet sich möglicherweise bereits unterhalb der Umwandlungstemperatur von 448 K (175°C) durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Zellparameter der aus Lösung kristallisierten Form an. Nahe der Umwandlungstemperatur können die Zellparameter auf einem Vierkreisdiffraktometer mit handelsüblicher Tieftemperatureinheit nicht bestimmt werden, jedoch zeigen die Elementarzell-Achsen bereits im Bereich zwischen 150 und 293 K (-123 bis 20°C) eine überraschend unterschiedliche Temperaturabhängigkeit (Abb. 6.8: A). Die a-Achse verlängert sich erheblich mit steigender Temperatur und auch die b-Achse verzeichnet eine leichte Zunahme, während die Länge der c-Achse mit steigender Temperatur signifikant abnimmt. Der Winkel β ändert sich mit $\Delta\beta < 1^\circ$ nur wenig (Abb. 6.8: B) und das mit der Temperatur ansteigende Elementarzell-Volumen (Abb. 6.8: C) verdeutlicht, daß die Verkürzung der c-Achse durch die Zunahme der a- und b-Achsen überkompensiert wird.

6.3. Die Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton und Dimethylsulfoxid

N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin kristallisiert aus Aceton-Lösungen nach Eindiffusion von *n*-Hexan oder Petrolether wie N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Kap. 4.2) oder N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Kap. 5.2) mit einem Äquivalent des Lösungsmittels. Die Wirt/Gast-Verbindung ist jedoch nicht isostrukturell zu denen des Methyl- und Ethyl-Derivates, sondern kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 6.9). Die Aceton-Moleküle werden einzeln in Käfigen aus Wirt-Molekülen eingeschlossen (Abb. 6.9: A) und nicht in Kanälen übereinander gestapelt wie in den zueinander isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Ketonen und Ethern (Kap. 4.2) sowie in der von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton (Kap. 5.2).

Das Packungsmotiv ähnelt vielmehr den Kristallpackungen der Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol (Kap. 4.3), obwohl diese in einer anderen Raumgruppe kristallisieren: In allen drei Kristallstrukturen sind die Gast-Moleküle in Käfigen eingeschlossen, deren Wände aus zwei Phenyl- und sechs Phenyl-Ringen verschiedener Wirt-Moleküle bestehen (Abb. 6.9: A, vgl. Abb. 4.10: A), die Wirt-Moleküle über Sulfonamid-Wasserstoffbrücken zu Ketten verknüpft und benachbarte Moleküle innerhalb dieser H-Brücken-Ketten werden jeweils durch kristallographische Gleitspiegel-Ebenen ineinander überführt (Abb. 6.9: C, vgl. Abb. 4.10: B).

Die Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken in der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin mit Aceton liegt mit Abständen H1N...O1 sowie N1(H1N)...O1 von 255 sowie 306 pm (N-H zu 83 pm verfeinert) und Winkeln \sphericalangle (N1-H1N...O1) sowie \sphericalangle (H1N...O1=S1) von 165° sowie 137° im Erwartungsbereich (Abb. 6.9: C). Der an den Sulfonamid-H-Brücken beteiligte Sulfonamid-Sauerstoff O1 bildet zwei zusätzliche Kontakte C-H...O1 zu Phenyl-Wasserstoffen von Nachbarmolekülen aus: Der zu H2 weist Abstände H2...O1 sowie C2...O1 von 257 sowie 338 pm und einen Winkel \sphericalangle (C2-H2...O1) von 143° auf und der vergleichbare Kontakt zu H13 Abstände H13...O1 sowie C13...O1 von 259 sowie 334 pm und einen Winkel \sphericalangle (C13-H13...O1) von 135°.

Die drei Phenyl-Einheiten der Wirt-Moleküle bilden insgesamt sechs Kontakte zu den Phenylringen benachbarter Wirte aus: Zwischen dem zentralen Phenyl-Ring und zwei endständigen Phenyl-Substituenten sind Kontakte mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 598 pm sowie Diederwinkeln zwischen den Ring-Ebenen von 90° zu erkennen und jeder endständige Phenyl-Ring zeigt zusätzlich einen kürzeren Kontakt zu einem anderen endständigen Phenyl-Ring mit einem (Centroid...Centroid)-Abstand von 470 pm sowie einem Diederwinkel von 60°.

N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin ist im Wirt/Gast-Kristall um ein kristallographisches Inversionszentrum (Wyckoff-Position a) angeordnet. Die anisotropen Auslenkungsparameter der endständigen Phenyl-Ringe sind auch in dieser Kristallstruktur gegenüber denen des zentralen Phenyl-Ringes vergrößert (Abb. 6.9: B). Das Aceton-Molekül liegt mit seinem zentralen Kohlenstoff C20 auf der zweizähligen kristallographischen Drehachse parallel zur b-Achse, und die übrigen Zentren des Moleküls sind auf zwei Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern und Besetzungsfaktoren von 0.5 verfeinert worden (Abb. 6.9: B). Bindungslängen und -Winkel von Wirt- sowie Gast-Molekül liegen in Erwartungsbereichen (Tab. 6.5, vgl. Abb. 6.9: B) [122].

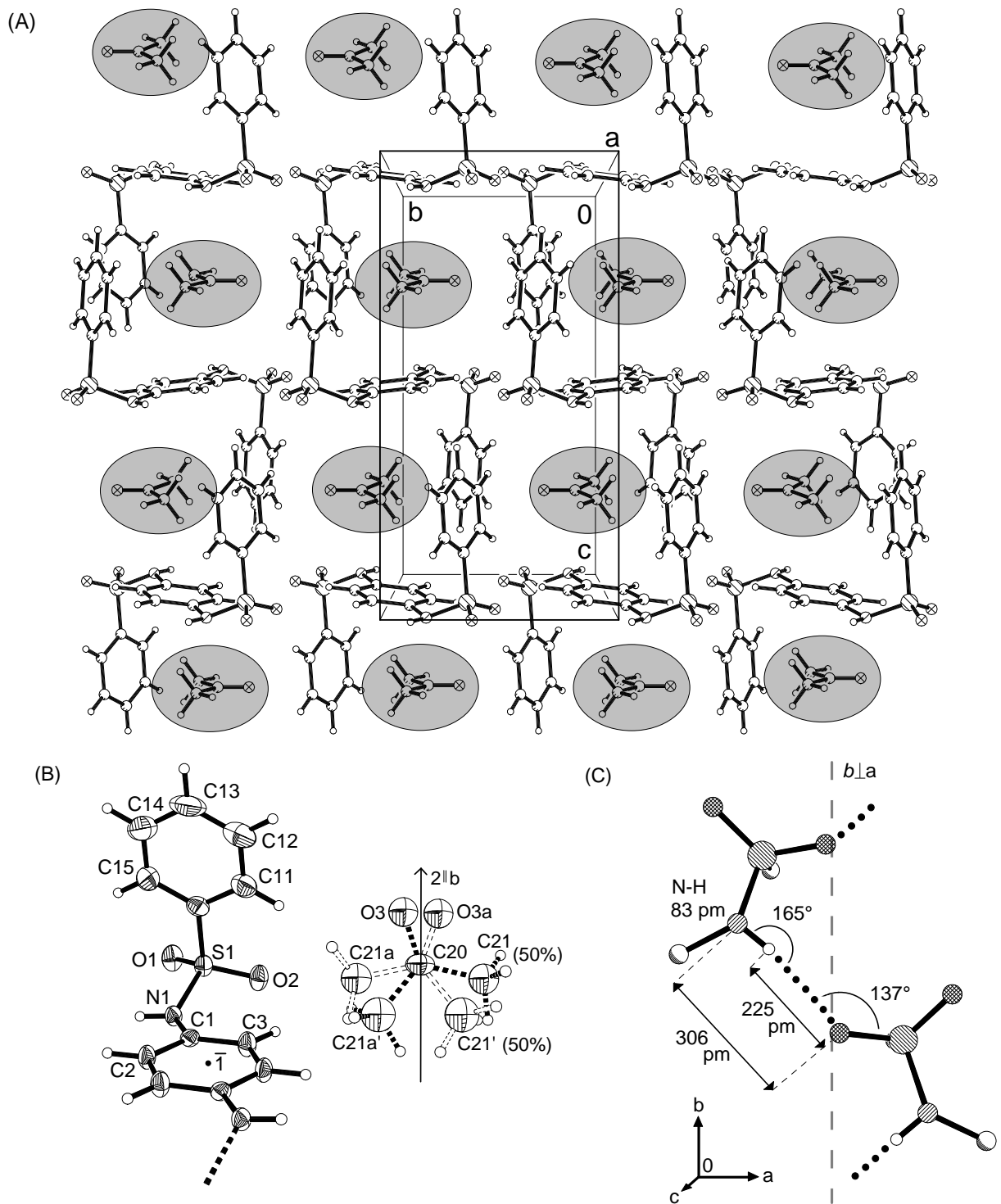


Abb. 6.9. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenyldiamin mit Aceton bei 150 K: (A) Elementarzelle (orthorhombisch, *Pbcn*, $Z = 4$) entlang der *a*-Achse, (B) Wirt- und Gast-Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung und (C) Geometrie der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken (○ : C, ○ : H, ⊙ : O, ⊗ : N, ⊕ : S).

Tab. 6.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin mit Aceton bei 150 K.

S(1) - N(1)	163.1 (2)	S(1) - C(10)	175.4 (3)
N(1) - C(1)	142.7 (3)	C(1) - C(2)	137.9 (3)
C(1) - C(3)	138.2 (3)	C(2) - C(3)#1	137.8 (3)
C(3) - C(2)#1	137.8 (3)	C(10) - C(15)	138.0 (4)
C(10) - C(11)	138.3 (4)	C(11) - C(12)	137.7 (4)
C(12) - C(13)	137.3 (5)	C(20) - O(3)	124.6 (9)
C(20) - O(3)#2	124.6 (9)	C(20) - C(21)	147.4 (6)
C(20) - C(21)#2	147.4 (6)	C(20) - C(21')	147.5 (7)
O(2) - S(1) - O(1)	119.18 (7)	O(2) - S(1) - N(1)	108.29 (7)
O(2) - S(1) - O(1)	119.30(10)	O(2) - S(1) - N(1)	108.87(10)
O(1) - S(1) - N(1)	104.44(10)	O(2) - S(1) - C(10)	108.05(11)
O(1) - S(1) - C(10)	108.06(11)	N(1) - S(1) - C(10)	107.59(11)
C(1) - N(1) - S(1)	123.8 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	119.0 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	118.2 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	122.7 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.0 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - C(11)	121.2 (3)	C(15) - C(10) - S(1)	118.9 (2)
C(11) - C(10) - S(1)	119.9 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	119.0 (3)
O(3) - C(20) - C(21)	119.8 (7)	O(3)#2 - C(20) - C(21)#2	119.8 (7)

Symmetrietransformationen: #1: $-x, -y+1, -z+1$, #2: $-x+1, y, -z+3/2$

Die Konformation von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin entspricht mit Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -61^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 104^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 143^\circ$ den berechneten Vorzugskonformationen um diese drei Einfachbindungen (Abb. 6.10: B, vgl. Abb. 3.4 bis 3.6). Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff H1N ist mit $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) \approx 2^\circ$ kaum aus der Ebene des zentralen Phenylen-Ringes ausgelenkt. Das Stickstoff-Elektronenpaar n_N steht mit $\omega(\text{C3-C1-N1-}n_N) \approx 73^\circ$ bereits nahezu senkrecht zu der Ebene des zentralen Phenylen-Ringes, wodurch eine nahezu optimale n_N/π -Wechselwirkung mit dem Sechsring ermöglicht wird (Abb. 6.10: A). Die Konformation des Wirt-Moleküls ermöglicht zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken C-H...O zwischen den Phenyl-Wasserstoffen H3 sowie H11 und dem an den intermolekularen Wasserstoffbrücken N-H...O=S sowie C-H...O unbeteiligten Sulfonamid-Sauerstoff O2 (Abb. 6.10: A): Der Kontakt C-H...O zum Phenyl-Wasserstoff H3 des zentralen Phenylen-Ringes ist mit Abständen H3...O2 sowie C3...O2 von 236 pm sowie 301 pm (C-H 95 pm) und einem Winkel $\angle(\text{C3-H3...O2})$ von 126° etwas kürzer als der zu dem Phenyl-Wasserstoff H11 mit Abständen H11...O2 sowie C11...O2 von 254 pm sowie 290 pm (C-H 95 pm) und einem Winkel $\angle(\text{C11-H11...O2})$ von nur 103° (Abb. 6.10: A).

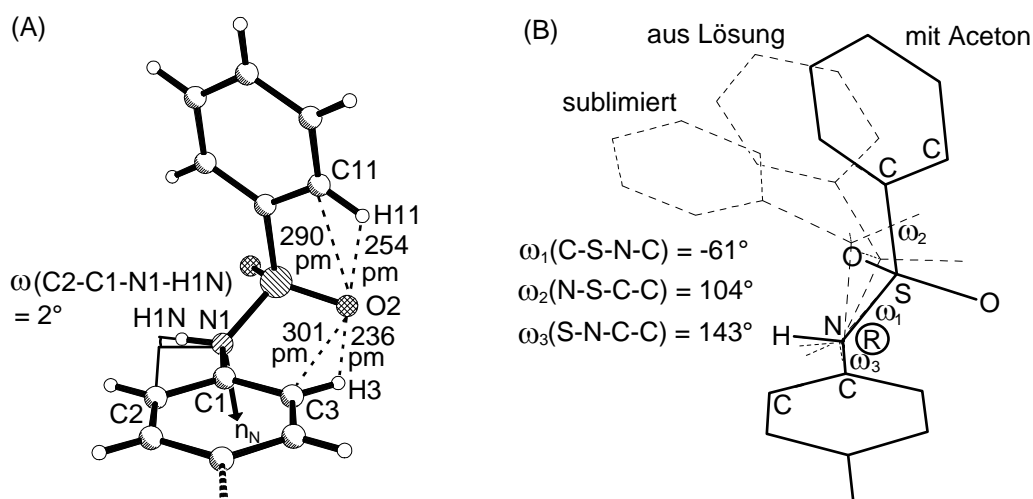


Abb. 6.10. Strukturdetails der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylen-diamin mit Aceton: (A) Intramolekulare Wechselwirkungen (\odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \ominus : S) und (B) Konformation der Sulfonamid-Einheiten (\blacksquare : in der Struktur mit Aceton, $---$: in den Gast-freien Kristallen).

Einkristalle der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylen-diamin mit Aceton trüben sich außerhalb der Mutterlauge rasch infolge der Abgabe ihrer Gast-Moleküle. Eine sechs Stunden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum von 10^{-2} mbar gelagerte Probe der Wirt/Gast-Verbindung wandelt sich ihrem Pulverdiffraktogramm zufolge (Abb. 6.11) phasenrein in die sonst nur durch Sublimation erhältliche Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylen-diamin um (vgl. Abb. 6.6).

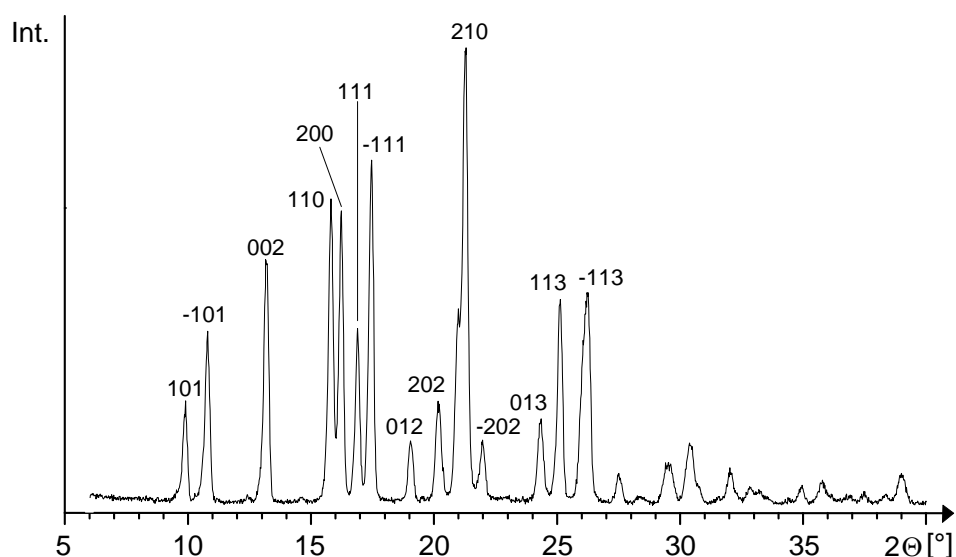


Abb. 6.11. Pulverdiffraktogramm einer Probe der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylen-diamin mit Aceton nach Entfernung der Aceton-Gäste im Ölpumpenvakuum von 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur (6h). Die gebildete Phase entspricht der sublimierten Form von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylen-diamin.

Die Bildung der unter diesen Bedingungen als metastabil einzustufenden Modifikation erfolgt zwar unerwartet, entspricht jedoch der Ostwaldschen Stufenregel [318,340], nach der oft zunächst eine metastabile Modifikation kristallisiert, welche sich später in eine thermodynamisch stabile Modifikation umwandeln kann. Die Wirt-Moleküle sind in beiden Kristallstrukturen durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken zu Ketten verknüpft und folglich sollte die Bildung von Kristallkeimen dieser Modifikation einen geringeren Energieaufwand erfordern: Die Entstehung von Kristalliten der neu gebildeten Phase kann unter teilweisem Erhalt der (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken erfolgen.

N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in Dimethylsulfoxid nach Überschichten mit Wasser in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 6.12: A). Die Kristalle enthalten zwei Äquivalente Dimethylsulfoxid, welche Wasserstoffbrücken $(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ zu den Wirt-Molekülen ausbilden. Die Dimethylsulfoxid-Moleküle sind trotz in der Wirt-Matrix fehlender angenähert linearer Kanäle nicht vollständig voneinander isoliert: Die Wirt-Matrix gleicht einem Schwamm mit einem Hohlraum-Netzwerk analog zu der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid (Abb. 4.21), welche jedoch in einer anderen Raumgruppe kristallisiert. In beiden Kristallstrukturen enthält die asymmetrische Einheit jeweils zwei halbe Wirt-Moleküle um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Positionen a und f) sowie zwei Gast-Moleküle. Die beiden kristallographisch unabhängigen Wasserstoffbrücken zwischen Wirt- und Dimethylsulfoxid-Molekülen weisen nahezu identische Geometrie auf mit Abständen H1N/H2N...O5/O6 von 189/207 pm sowie Abständen N1/N2...O5/O6 von 278/280 pm und Winkeln $\angle(\text{N1/N2}-\text{H1N/H2N}\cdots\text{O5/O6})$ von 168° sowie 174° (N1-H1N und N2-H2N zu 80 und 74 pm verfeinert) (Abb. 6.12: B und C). Weitere kurze intermolekulare Kontakte finden sich zwischen dem Phenyl-Wasserstoff H2 und dem Dimethylsulfoxid-Sauerstoff O5 sowie zwischen dem Phenyl-Wasserstoff H11 und dem Sulfonamid-Sauerstoff O2 eines Nachbarmoleküls, während das zweite Wirt- sowie Gast-Molekül keine vergleichbar kurzen C-H...O-Brücken ausbilden. Die Kontaktabstände H2/H11...O5/O2 sowie C2/C11...O5/O2 betragen 256/248 pm sowie 327/333 pm und die Winkel $\angle(\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{O5})$ sowie $\angle(\text{C11}-\text{H11}\cdots\text{O2})$ 132° sowie 149° . Zusätzlich finden sich zahlreiche intermolekulare Kontakte zwischen den Phenyl- sowie Phenyl-Ringen benachbarter Wirt-Moleküle: Der kürzeste (Centroid...Centroid)-Abstand von 512 pm besteht zwischen je einem Phenyl-Ring der beiden kristallographisch unabhängigen Wirt-Moleküle, wobei die Ring-Ebenen mit einem Diederwinkel von 68° angenähert senkrecht zueinander angeordnet sind.

Die anisotropen Auslenkungsparameter der endständigen Phenylring-Kohlenstoffe in beiden Wirt-Molekülen deuten erneut eine Libration oder statische Unordnung an (Abb. 6.12: A und B). Die Dimethylsulfoxid-Moleküle sind teilweise fehlgeordnet und ihre Schwefel-Zentren wurden auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.8 sowie 0.2 verfeinert.

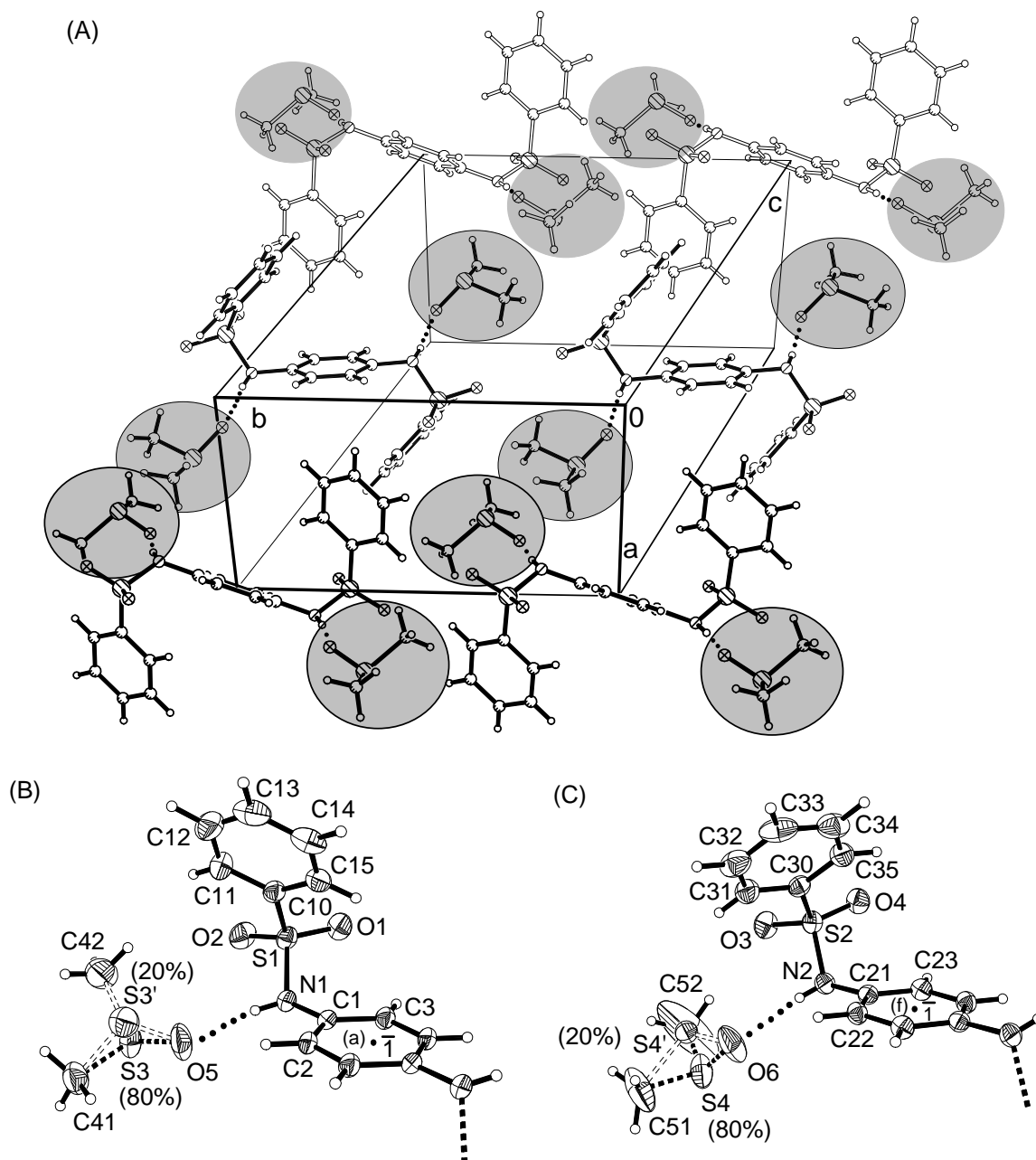


Abb. 6.12. Kristallstruktur der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenyldiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid bei 150 K: (A) Elementarzelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) entlang der c-Achse sowie (B) und (C) die beiden kristallographisch unabhängigen Wirt- und Gast-Moleküle (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung (○ : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S).

Tab. 6.6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid bei 150 K.

S(1) - O(1)	142.6	(2)	S(1) - O(2)	142.7	(2)
S(1) - N(1)	162.8	(2)	S(1) - C(10)	176.0	(2)
N(1) - C(1)	142.5	(3)	C(1) - C(2)	139.0	(3)
C(1) - C(3)	139.1	(3)	C(2) - C(3)#1	137.7	(3)
C(3) - C(2)#1	137.7	(3)	C(10) - C(11)	138.0	(3)
C(10) - C(15)	138.8	(3)	C(11) - C(12)	138.4	(4)
S(3) - O(5)	149.0	(2)	S(3) - C(41)	174.1	(3)
S(3) - C(42)	177.3	(4)	S(3') - O(5)	145.2	(4)
S(2) - O(4)	142.7	(2)	S(2) - O(3)	142.8	(2)
S(2) - N(2)	163.3	(2)	S(2) - C(30)	175.6	(2)
N(2) - C(21)	142.6	(3)	C(21) - C(23)	138.9	(3)
C(21) - C(22)	139.1	(3)	C(22) - C(23)#2	137.6	(3)
C(23) - C(22)#2	137.6	(3)	C(30) - C(31)	138.2	(3)
C(30) - C(35)	138.7	(3)	C(31) - C(32)	138.1	(4)
S(4) - O(6)	147.0	(2)	S(4) - C(52)	167.4	(6)
S(4) - C(51)	169.1	(4)	S(4') - O(6)	140.0	(4)
O(1) - S(1) - O(2)	119.84	(12)	O(1) - S(1) - N(1)	108.11	(11)
O(2) - S(1) - N(1)	105.29	(11)	O(1) - S(1) - C(10)	107.30	(11)
O(2) - S(1) - C(10)	108.63	(11)	N(1) - S(1) - C(10)	107.05	(10)
C(1) - N(1) - S(1)	120.60	(14)	C(2) - C(1) - C(3)	119.3	(2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.2	(2)	C(3) - C(1) - N(1)	121.5	(2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.9	(2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.8	(2)
C(11) - C(10) - C(15)	121.0	(2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0	(2)
O(4) - S(2) - N(2)	108.55	(11)	O(3) - S(2) - N(2)	105.39	(11)
O(4) - S(2) - C(30)	108.11	(11)	O(3) - S(2) - C(30)	109.08	(11)
N(2) - S(2) - C(30)	105.05	(10)	C(21) - N(2) - S(2)	118.7	(2)
C(23) - C(21) - C(22)	119.7	(2)	C(23) - C(21) - N(2)	120.3	(2)
C(22) - C(21) - N(2)	120.0	(2)	C(23)#2 - C(22) - C(21)	120.4	(2)
C(22)#2 - C(23) - C(21)	119.9	(2)	C(31) - C(30) - C(35)	121.5	(2)
C(31) - C(30) - S(2)	118.8	(2)	C(35) - C(30) - S(2)	119.5	(2)

Symmetrietransformationen: #1: -x, -y, -z #2: -x-1, y+2, -z-1

Bindungslängen und -Winkel der Wirt- und Gast-Moleküle entsprechen näherungsweise Erwartungswerten (Tab. 6.6, vgl. Abb. 6.12: B und C) [122]. Die Konformationen der beiden Wirt-Moleküle unterscheiden sich insbesondere um die Bindungen S-C sowie N-C voneinander (Abb. 6.13: C); jedoch sind sie mit Winkeln $\omega_1(\text{C-S-N-C}) = -61^\circ/-56^\circ$, $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 74^\circ/97^\circ$ sowie $\omega_3(\text{S-N-C-C}) = 119^\circ/108^\circ$ der berechneten Vorzugskonformation ähnlich (Abb. 6.13: C, vgl. Abb. 4.28). Die Sulfonamid-Wasserstoffe beider Moleküle sind um $\omega(\text{C2-C1-N1-H1N}) \approx -15^\circ$ sowie $\omega(\text{C22-C21-N2-H2N}) \approx -25^\circ$ aus den Ebenen der zentralen Phenylringe ausgelenkt (Abb. 6.13: A sowie B), und das Stickstoff-Elektronenpaar n_N kann im

ersten Molekül mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{C3-C1-N1-n}_N) \approx 52^\circ$ besser mit dem zentralen Sechsring wechselwirken als das im zweiten mit $\omega(\text{C23-C21-N2-n}_N) \approx 42^\circ$ (Abb. 6.13: A sowie B).

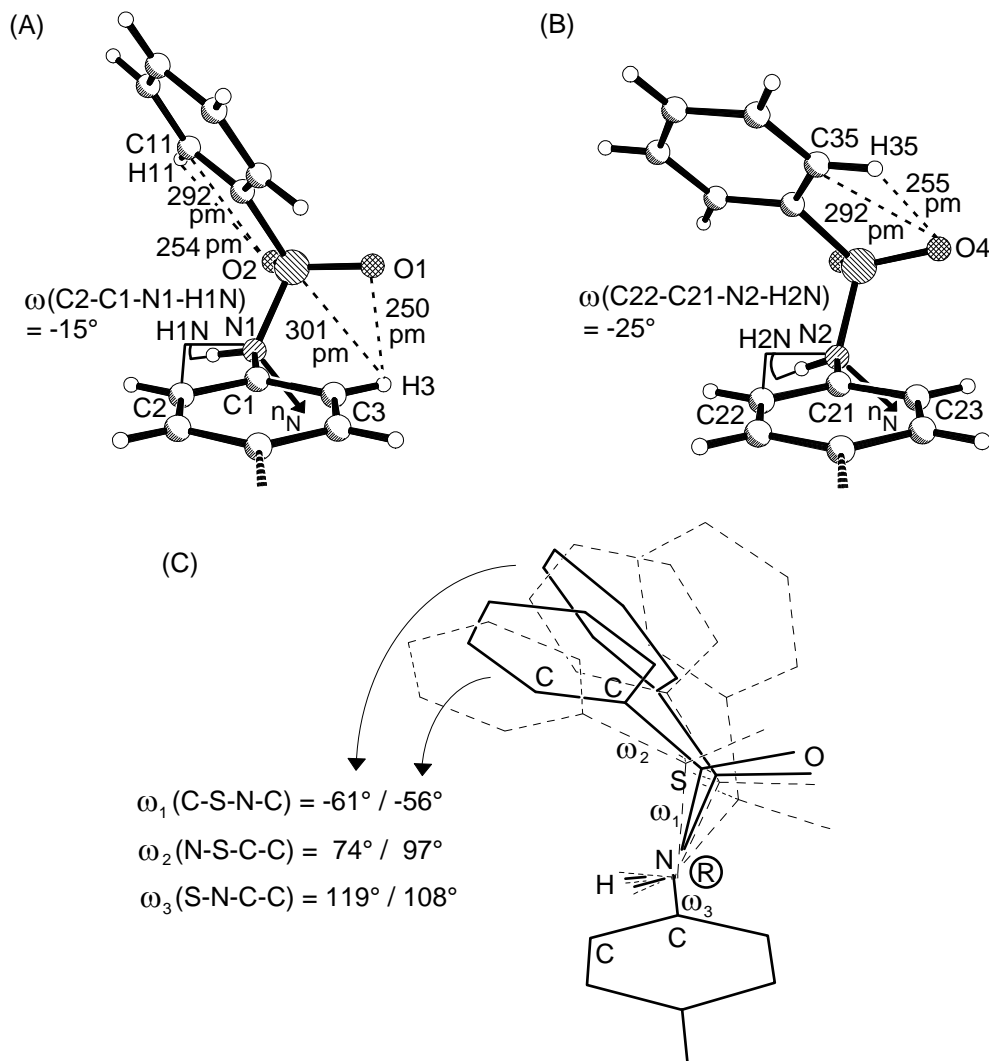


Abb. 6.13. Strukturdetails der beiden kristallographisch unabhängigen Wirt-Moleküle in der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid: (A) sowie (B) intramolekulare Wechselwirkungen (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S) und (C) Wirt-Konformationen (—) im Vergleich zu bisher vorgefundenen Konformationen dieses Wirt-Moleküls (---).

Die beiden Sulfon-Sauerstoffe O1 und O2 bilden im ersten kristallographisch unabhängigen Molekül (Abb. 6.13: A) zwei intramolekulare Kontakte C-H \cdots O vergleichbarer Geometrie zu den Phenyl-Wasserstoffen H3 sowie H11 mit Abständen H3/H11 \cdots O1/O2 von 250/254 pm sowie C3/C11 \cdots O1/O2 von 301/292 pm und Winkeln $\sphericalangle(\text{C3-H3}\cdots\text{O1})$ sowie $\sphericalangle(\text{C11-H11}\cdots\text{O2})$ von 113° sowie 104° . Demgegenüber findet sich im zweiten Wirt-Molekül

(Abb. 6.13: B) nur ein solcher Kontakt mit Abständen H35...O4 sowie C35...O4 von 255 sowie 292 pm und einem Winkel $\angle(\text{C35-H35...O4})$ von 103° .

Die Dimethylsulfoxid-Moleküle sind durch ihre Wasserstoffbrücken deutlich stärker an die Wirt-Matrix von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin gebunden als die Aceton-Moleküle in ihrer Wirt/Gast-Verbindung und ihre Entfernung gelingt daher vollständig erst bei einer Temperatur von 333 K (60°C) im Ölpumpenvakuum von 10^{-2} mbar. Das Pulverdiffraktogramm einer Probe des Rückstandes läßt kristalline Anteile erkennen (Abb. 6.14).

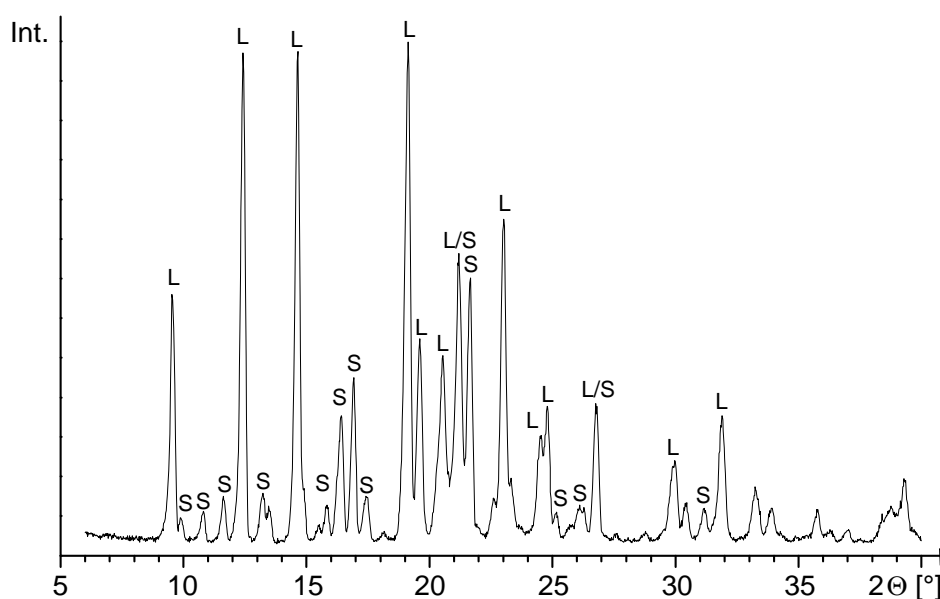


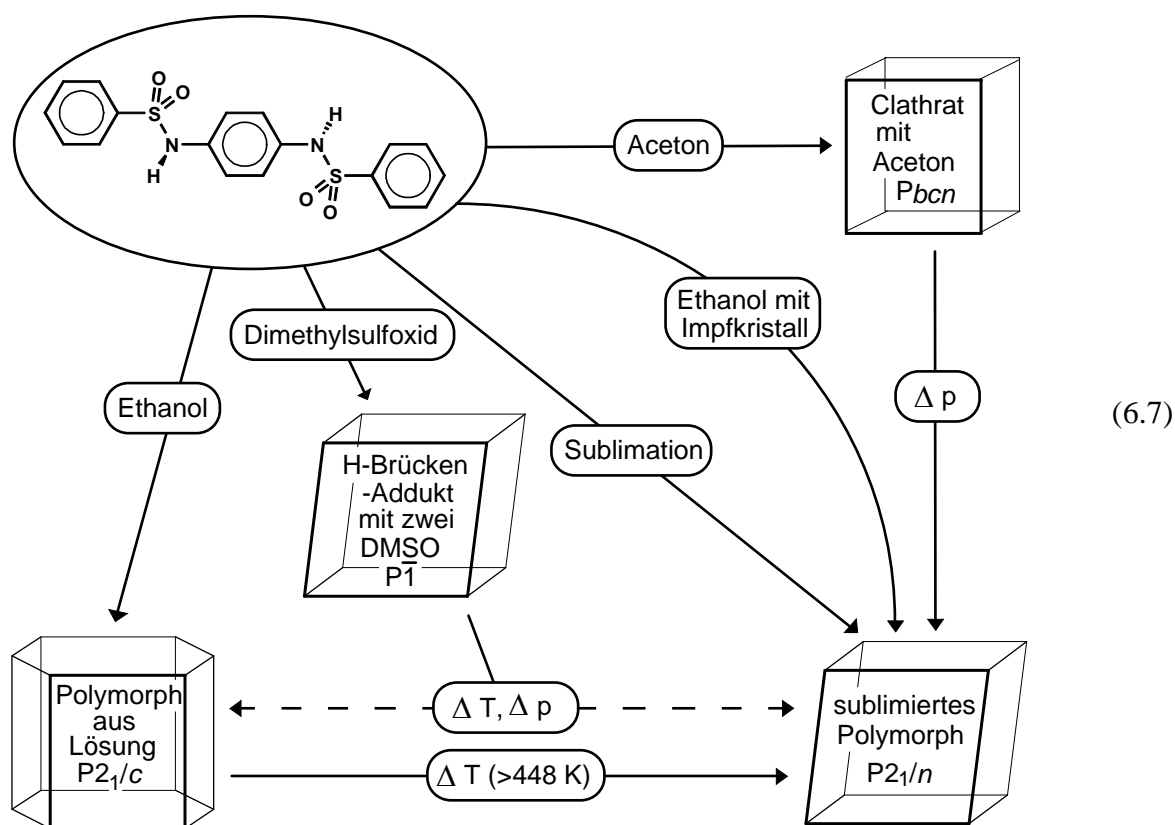
Abb. 6.14. Pulverdiffraktogramm einer Probe der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid nach sechsständigem Erhitzen auf 333 K (60°C) im Ölpumpen-Vakuum bei 10^{-2} mbar: Der kristalline Rückstand enthält überwiegend die Lösungs-Modifikation von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin, jedoch finden sich auch Reflexe geringerer Intensität der sublimierten Modifikation (L: Reflexe der aus Lösung kristallisierten Modifikation, S: Reflexe der sublimierten Modifikation).

Nahezu alle Reflexe können eindeutig einem der beiden Polymorphen von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin zugeordnet werden. Die Reflexintensitäten der aus Lösung kristallisierenden Form von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin sind deutlich stärker als die der durch Sublimation erhältlichen und legen damit deren überwiegende Bildung nahe. Nach dem Aufbrechen der Wirt/Gast-Wasserstoffbrücken ist die Bildung von Kristallkeimen mit Sulfonamid-Wasserstoffbrücken-Ketten als auch mit cyclischen H-Brücken-Dimeren offensichtlich energetisch vergleichbar günstig.

6.4. Zusammenfassung zur konformationellen Dimorphie von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin und seinen Wirt/Gast-Verbindungen

Bei der Variation der Kristallisationsbedingungen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin sind zwei Modifikationen sowie zwei Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton oder Dimethylsulfoxid entdeckt und ihre Kristallstrukturen bestimmt worden. Zusätzlich wurden für die vier Kristalltypen ergänzende Rechnungen und Messungen durchgeführt: Dichtefunktionaltheorie- und Packungsenergie-Berechnungen belegen, daß die aus Lösung kristallisierte Modifikation gegenüber dem sublimierten Polymorph energetisch um etwa 18 kJ mol^{-1} bevorzugt ist. Dieser beträchtliche Energieunterschied beruht vor allem auf den verschiedenartigen Molekülkonformationen in beiden Modifikationen, da ihre Packungsenergien vergleichbar sind. Entropieunterschiede sollten vernachlässigbar sein, da die Dichten sowie die Packungskoeffizienten beider Modifikationen nahezu identisch sind und sich auch die anisotropen Auslenkungsparameter kaum unterscheiden. Thermochemische Messungen und optische Thermomikroskopie lassen oberhalb von 448 K einen Phasenübergang der aus Lösung kristallisierten Modifikation zu der Kristallstruktur des sublimierten Polymorphs erkennen, welcher aus den Einkristallen immer polykristallines Material erzeugt. Eine Rückumwandlung der sublimierten Modifikation in die aus Lösung kristallisierte wird nicht beobachtet.

Besonderes Augenmerk gilt den Bedingungen, unter welchen die verschiedenen Modifikationen sowie Wirt/Gast-Verbindungen kristallisiert oder ineinander umgewandelt werden können (6.7). Sowohl das Clathrat mit einem Äquivalent Aceton als auch das Wasserstoffbrücken-Addukt mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid (6.7: DMSO) kristallisieren aus Lösungen der Gast-Moleküle, und Gast-freie Einkristalle der aus Lösung kristallisierenden Modifikation werden vorteilhaft aus Ethanol erhalten. Die Einkristall-Züchtung der zweiten Modifikation muß durch Sublimation erfolgen und erweist sich als schwieriger. Mikrokristallines Material des durch Sublimation erhaltenen Polymorphs kann durch kurzzeitiges und vorsichtiges Erwärmen der aus Lösung erhaltenen Modifikation auf über 448 K (175°C) erhalten werden. Die Zersetzung des Aceton-Clathrates bei auf 10^{-2} mbar vermindertem Druck stellt einen weiteren einfachen Weg dar, phasenreines mikrokristallines Material der sonst nur durch Sublimation erhältlichen Modifikation zu erhalten.



Die Zersetzung des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Dimethylsulfoxid bei erhöhter Temperatur unter vermindertem Druck liefert hingegen ein Gemisch der beiden Gast-freien Modifikationen (6.7: ---). Zusätzlich gelingt es, die sonst nur durch Sublimation, Phasentransformation oder Chlrat-Zersetzung erhältliche Modifikation auch aus Ethanol-Lösung zu kristallisieren, wenn isostrukturelle Impfkristalle des Gast-freien N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins zugesetzt werden (6.7: gekrümmter Pfeil).

Alle vier Kristallstrukturen mit N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin weisen Ähnlichkeiten mit bereits vorgestellten Kristallstrukturen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin auf, welche zusammen mit den Unterschieden im Folgenden diskutiert werden. Das sublimierte Polymorph von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Abb. 6.15: A) kristallisiert in der gleichen Kristallpackung wie Gast-freies N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Abb. 6.15: B, vgl. Kap. 3.1) oder N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Abb. 6.15: C, vgl. Kap. 5.2). Die unterschiedlichen para-Substituenten bewirken nur geringe Änderungen in den Molekülkonformationen und Zellparametern (vgl. Tab. 6.2).

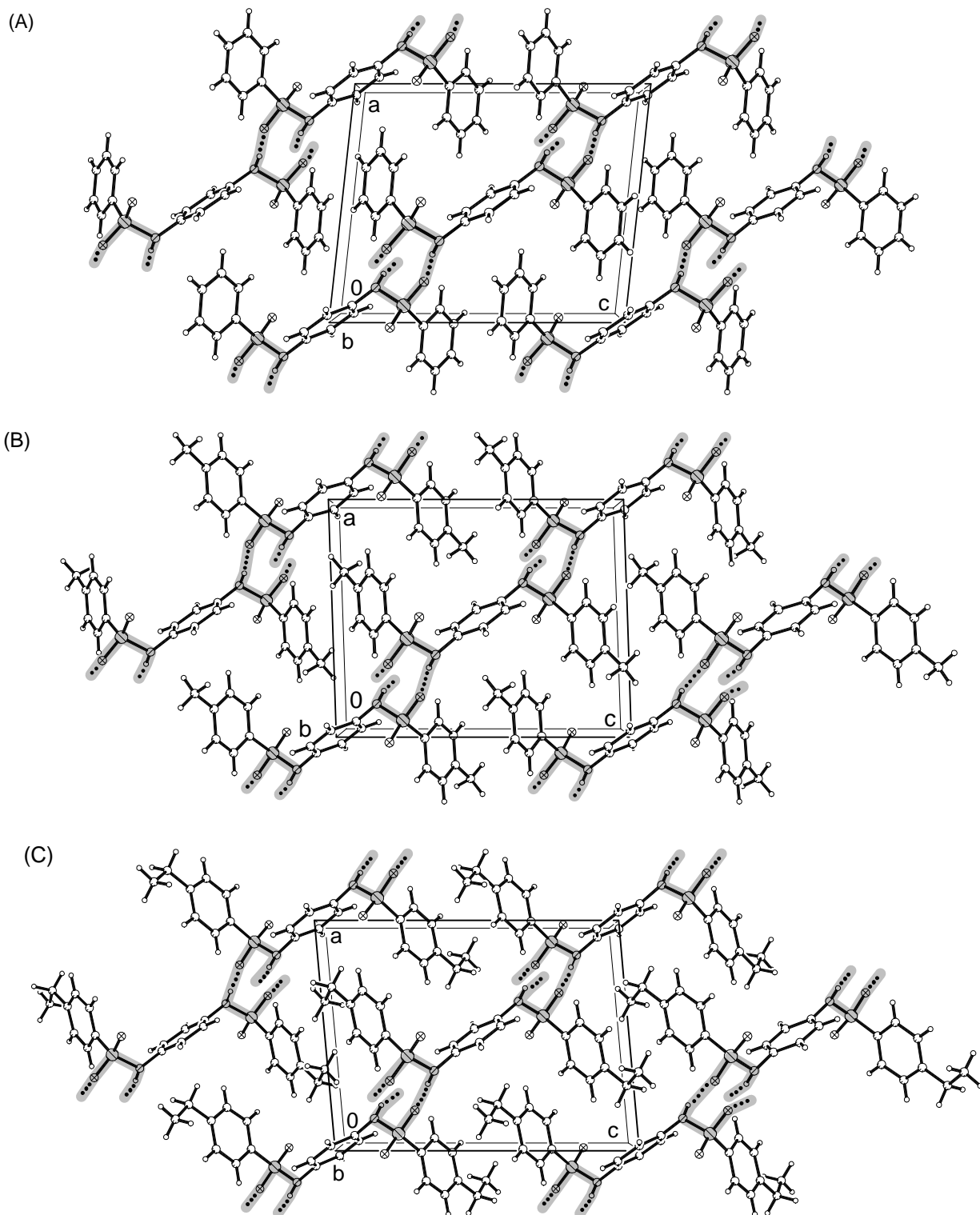


Abb. 6.15. Kristallstruktur-Vergleich: (A) der sublimierten Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit (B) der von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin ohne Gäste und (C) der von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin jeweils entlang der b-Achse (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$; \odot : C, \circ : H, \otimes : O, \oplus : N, \ominus : S).

Die drei weiteren Kristallstrukturen mit N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin sind nicht vollständig isostrukturell zu bekannten Kristallstrukturen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin.

Die Kristallpackung der aus Lösung in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierten Gast-freien Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin ist der Wirt-Matrix von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in seinen sechs Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran oder 2,5-Dihydrofuran in der Raumgruppe $C2/c$ sehr ähnlich (Kap. 4.2), begünstigt durch die Ähnlichkeiten von $C2/c$ und $P2_1/c$ (Unterguppe). Ausschnitte der Kristallpackungen mit vergleichbaren Ansichten (Abb. 6.16: A und B) zeigen, daß die Moleküle jeweils über cyclische H-Brücken-Dimere zu Ketten parallel zur kristallographischen c -Achse verknüpft und in beiden Kristallstrukturen die benachbarten Kettenstränge vergleichbar zueinander orientiert sind. Die Stapelung der Wirt-Moleküle entlang der 2_1 -Schraubenachsen parallel zur kristallographischen b -Achse erfolgt in beiden Kristallstrukturen ebenfalls gleichartig (Abb. 6.16: C und D). N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin kann mit diesen Packungsmotiven ohne zusätzlichen Einbau von Gast-Molekülen eine dichte Packung realisieren, während die zusätzlichen Methyl-Gruppen in N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin zu Hohlräumen führen, welche mit Gast-Molekülen aufgefüllt werden. Insgesamt resultieren ähnliche Kristallpackungen, welche sich jedoch nicht als isostrukturell kennzeichnen lassen.

Die Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton zeigt Gemeinsamkeiten mit den Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol (Kap. 4.3), ist jedoch ebenfalls nicht isostrukturell zu ihnen. Die Wirt-Moleküle sind jeweils über (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs entlang kristallographischer Gleitspiegel-Ebenen miteinander verknüpft und die Gast-Moleküle liegen in gleichartigen Käfigen innerhalb der Wirt-Matrices (Abb. 6.17). Die Käfig-Wände bestehen jeweils aus acht Sechsringen: Zwei zentrale Phenylen-Ringe befinden sich oberhalb und unterhalb der Gast-Moleküle und sechs endständige Phenyl-Ringe sind senkrecht zu ihnen um die Gäste angeordnet (Abb. 6.17: abgebildet sind nur jeweils vier Phenyl-Ringe, da die beiden fehlenden vor oder hinter den Gast-Molekülen ober- und unterhalb der Papierebene liegen).

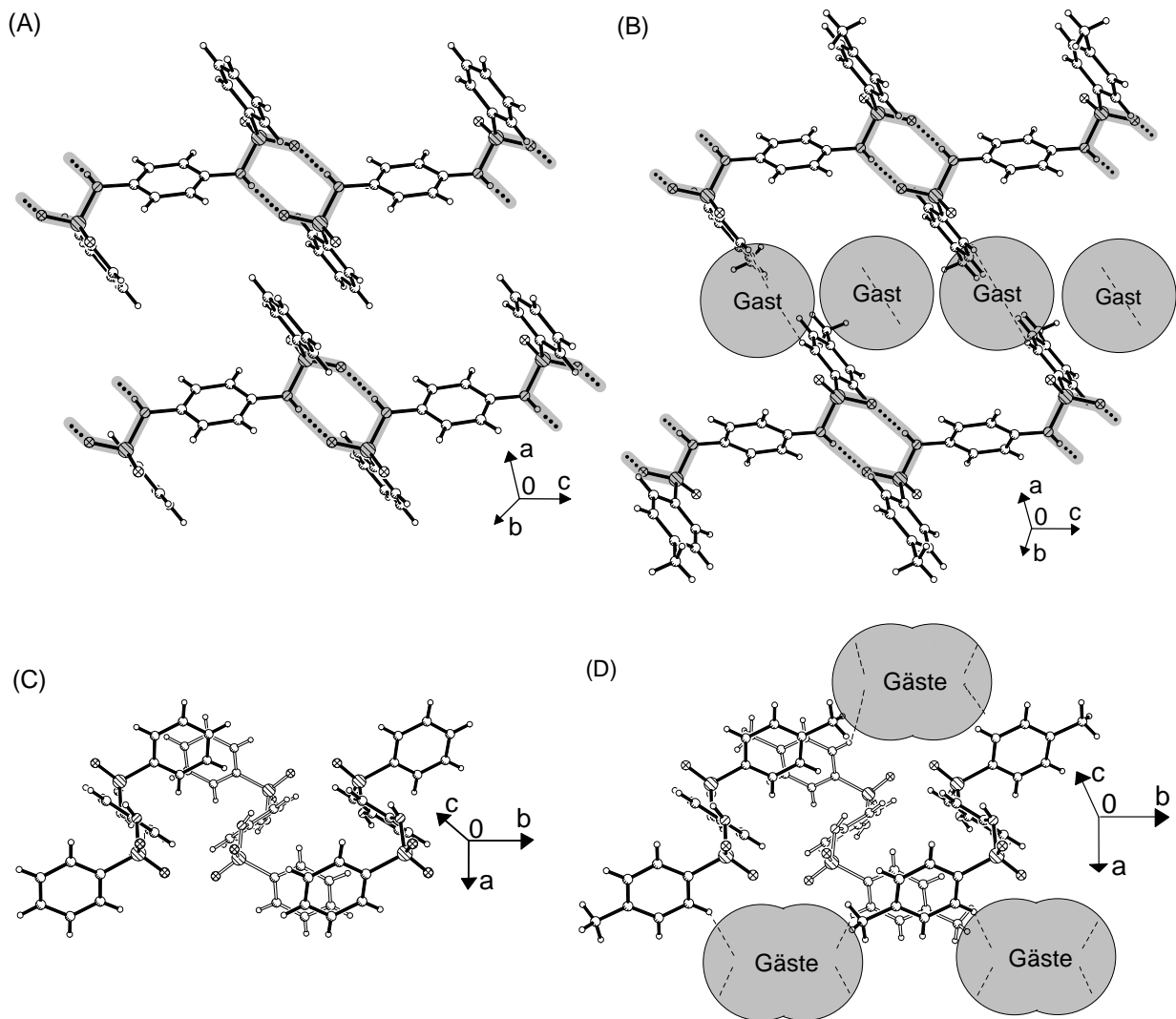


Abb. 6.16. Struktur-Vergleich: (A und C) der aus Lösung kristallisierten Modifikation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) mit (B und D) der N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin-Wirt-Matrix in den Wirt/Gast-Verbindungen mit Aceton, Cyclopentanon, Cyclopent-2-en-1-on, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran oder 2,5-Dihydrofuran (monoklin, $C2/c$, $Z = 4$) (○ : C, ○ : H, ● : O, ⊙ : N, ⊗ : S).

Das Wasserstoffbrücken-Addukt von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid unterscheidet sich von dem des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins mit den gleichen Gast-Molekülen erheblich und ist dem von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid (Kap. 4.4) ähnlicher. In beiden Kristallstrukturen enthalten die asymmetrischen Einheiten zwei halbe Wirt-Moleküle, welche sich in ihrer Konformation signifikant unterscheiden sowie zwei Gast-Moleküle, welche gegenüber den Wirten als H-Brücken-Akzeptoren wirken (Abb. 6.18). Die Gast-Moleküle finden sich weder in Schichten, angenähert linearen Kanälen noch in Käfigen angeordnet, sondern bilden zu

benachbarten Gästen einzelne Kontakte in verschiedenen Richtungen aus. Die Wirt-Matrices erinnern an Schwämme, deren zahlreiche Hohlräume Netzwerk-artig miteinander verbunden sind, obwohl sich diese Gemeinsamkeiten in Packungsbildern mit vergleichbarer Ansicht der Wirt-Moleküle kaum erkennen lassen (Abb. 6.18: A und B).

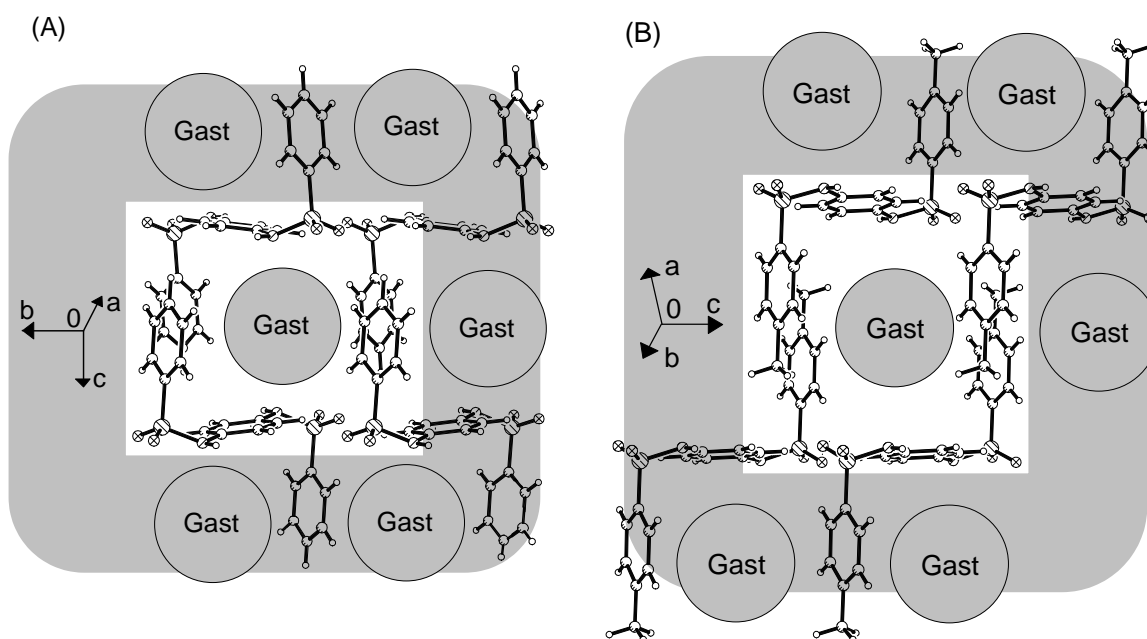


Abb. 6.17. Vergleich der Käfig-Wände (A) in der Wirt/Gast-Verbindung von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit Aceton (orthorhombisch, $Pbcn$, $Z = 4$) mit denen (B) der Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Furan oder Benzol (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) (● : C, ○ : H, ⊗ : O, ⊙ : N, ⊚ : S)

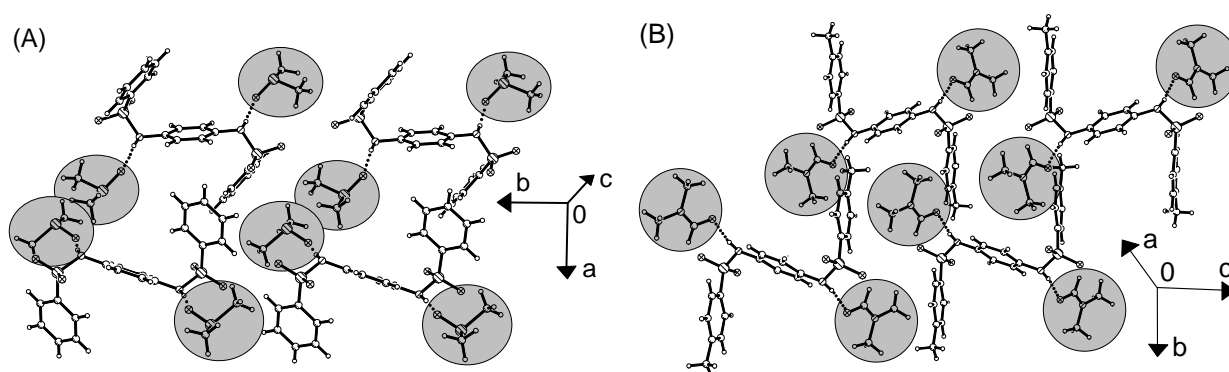


Abb. 6.18. Ausschnitt der Kristallstruktur (A) des Wasserstoffbrücken-Adduktes von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten Dimethylsulfoxid (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$) sowie (B) von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylformamid (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen der vier Kristallstrukturen mit N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin und ihrer Eigenschaften weitere Fragen aufwerfen. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Kap. 4) sowie N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Kap. 5) kristallisieren in nur einer Gast-freien Modifikation mit den Molekülen in energetisch ungünstigen Konformationen (Kap. 3.2), welche ihre Clathratbildung erklären. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin kristallisiert hingegen aus Ethanol bereits Gast-frei in nahezu der berechneten Vorzugskonformation. Aus Aceton kristallisiert statt dieser Kristallstruktur ein Solvat mit einem unterschiedlichen (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Motiv und einer verschiedenartigen Wirt-Konformation, welche sich jedoch energetisch kaum von der berechneten Vorzugskonformation unterscheidet (Abb. 6.19). Möglicherweise liegen in Ethanol-Lösung und Aceton-Lösung unterschiedliche Konformerengleichgewichte oder H-Brücken-Assoziate der N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin-Moleküle vor, welche aus Aceton die Kristallisation eines Solvates mit verschiedenartiger Wirt-Konformation und unterschiedlichem H-Brücken-Motiv begünstigen.

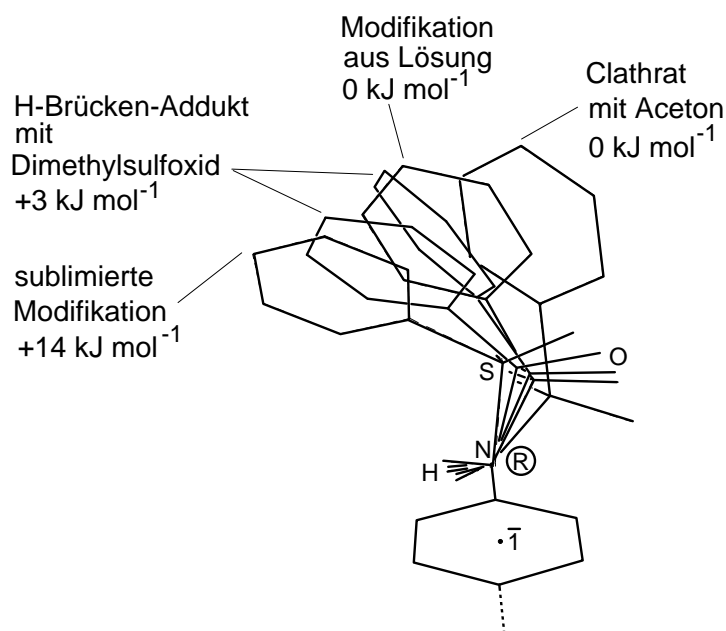


Abb. 6.19. Verschiedenartige Konformationen von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in seinen vier Kristallstrukturen mit durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen abgeschätzten Energieunterschieden zu der Vorzugskonformation.

Weiterhin überrascht, daß sich bei der Zersetzung des Aceton-Solvates ausschließlich die durch Sublimation erhältliche Modifikation von N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenyldiamin bildet. Die hierzu erforderliche Konformationsänderung der Moleküle ist viel größer und erfordert mehr Energie als bei einer möglichen Bildung der aus Lösung kristallisierenden Modifikation. Demgegenüber gleichen sich die Wasserstoffbrücken-Motive zwischen den Sulfonamid-Gruppen im Aceton-Solvat und im sublimierten Polymorph, während in der aus Lösung kristallisierenden Modifikation statt H-Brücken-Ketten cyclische H-Brücken-Dimere auftreten. Die Bildung des sublimierten Polymorphs mit gleichem Wasserstoffbrücken-Motiv sollte dann begünstigt sein, wenn nur ein Teil der Wasserstoffbrücken bei der Umwandlung aufgebrochen werden muß, jedoch ist eine experimentelle Information über den Anteil neugebildeter Wasserstoffbrücken nicht ohne weiteres zugänglich.

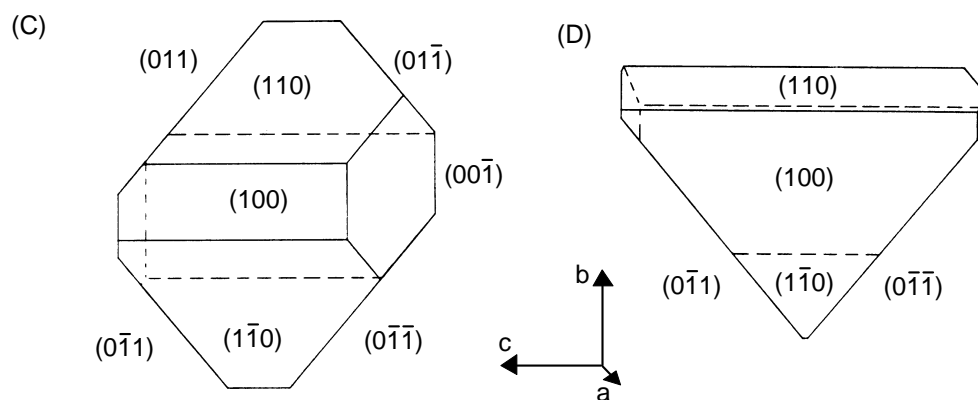
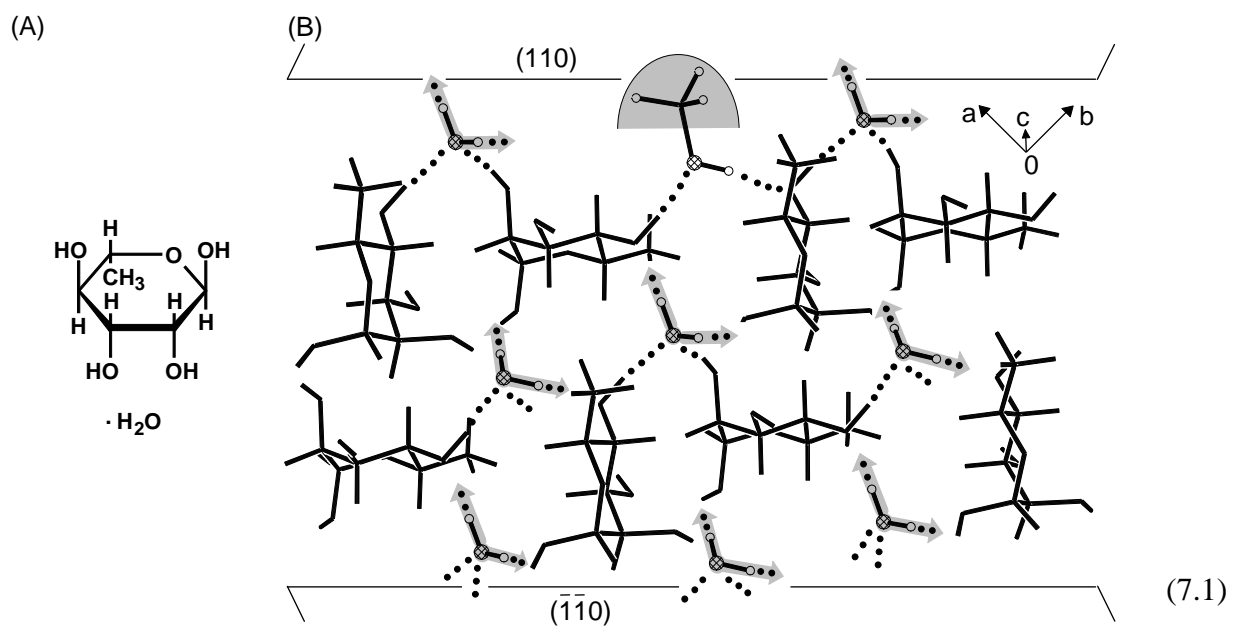
7. N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin: Dimorphie und Mischkristall-Bildung mit isoelektronischen Verbindungen

7.1. Kinetisch kontrollierte Kristallisation metastabiler Modifikationen durch geeignete Wahl des Lösungsmittels oder Zusatz von Additiven

Chemische Verbindungen mit mehreren kristallinen Phasen kristallisieren aus der Schmelze oder einer Lösung häufig zunächst in einer metastabilen Modifikation aus, welche sich allmählich in die thermodynamisch stabile Modifikation umwandelt. Diese breits im Jahr 1897 veröffentlichte *Ostwaldsche Stufenregel* [340,341] erklärt dieses häufig beobachtete Verhalten wie folgt [318,340]: Die metastabile Modifikation einer Verbindung besitzt unabhängig vom Lösungsmittel eine höhere Löslichkeit als die thermodynamisch stabile. Bei hinreichender Übersättigung der Lösung werden die Löslichkeitsprodukte beider Modifikationen überschritten und die metastabile Modifikation mit der größeren Freien Energie kristallisiert bevorzugt, weil ihre Kristallisation mit einem geringeren Verlust an Freier Energie im System verbunden ist.

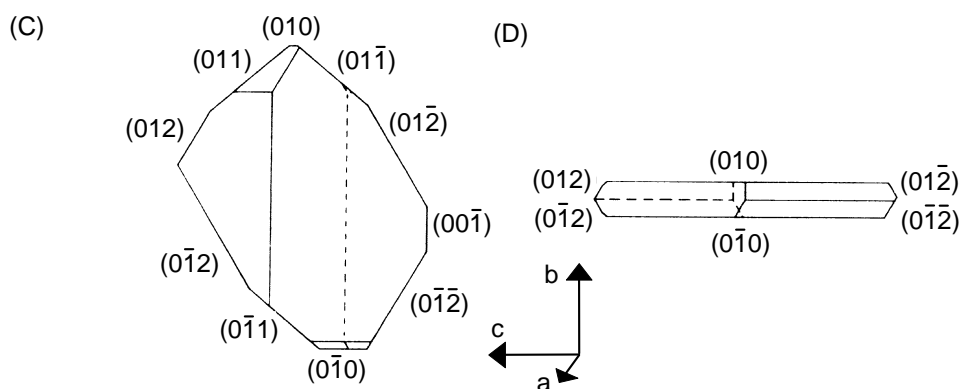
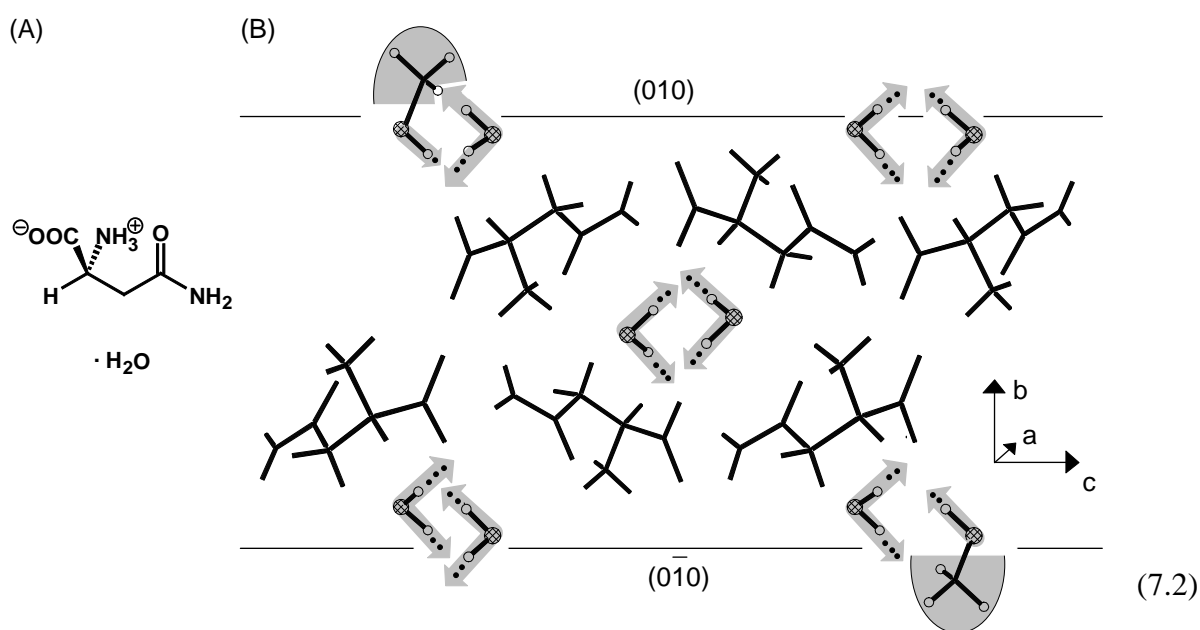
Neuere Untersuchungen an verschiedenartigen Polymorphen zeigen, daß aus bestimmten Lösungsmitteln oder bei Zusatz bestimmter gelöster Additive unabhängig vom Grad der Übersättigung nur eine metastabile Form kristallisiert und sich dieses Verhalten durch spezifische Wechselwirkungen des Lösungsmittels oder Additivs mit bestimmten Flächen der Kristalle oder Kristallkeime erklären läßt [318,342]. Die Kristallisation einer metastabilen Modifikation kann auch durch feste Additive wie einen Impfkristall dieser Modifikation oder durch das Aufwachsen auf eine geeignete Substrat-Oberfläche einer anderen Verbindung (Epitaxie) erfolgen [343,344]. Starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel-Molekülen und bestimmten Kristall- oder Kristallkeim-Flächen könnten das Kristallwachstum auf diesen Flächen beschleunigen oder verlangsamen: Hierfür wurde zunächst ein Mechanismus vorgeschlagen, nach welchem attraktive Wechselwirkungen die Grenzflächenspannung an dieser Fläche herabsetzen und somit Austauschprozesse begünstigen sollten [342,345-347]. Der Kristall würde sich an dieser Fläche beschleunigt auflösen und das Kristallwachstum aus übersättigter Lösung schneller erfolgen. Umfangreiche Experimente zeigen jedoch, daß starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel-Molekülen und einer Kristallfläche dessen

Auflösung sowie das Wachstum an dieser Fläche meist verlangsamen [342,348-351], und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hierbei ist die Dissoziation der angelagerten Lösungsmittel-Moleküle von den Kristallflächen. Von den zahlreichen diesen Mechanismus stützenden Experimenten seien stellvertretend folgende beiden vorgestellt: Der Zucker α -Rhamnose (6-Deoxymannose) (7.1: A) kristallisiert aus wässriger Lösung als Monohydrat in der polaren Raumgruppe $P2_1$ [352,353], die Kristalle besitzen angenähert eine bipyramidale Morphologie (7.1: C), und die eingelagerten Wassermoleküle bilden H-Brücken zu den Zuckermolekülen aus (7.1/B: ...). Die Wasserstoffe der eingelagerten Wassermoleküle sind in Richtung der kristallographischen b -Achse angeordnet (7.1/B: \Rightarrow) und ihre Sauerstoff-Zentren entgegengesetzt. Bei der Kristallisation als Additiv zugesetztes Methanol kann mit seiner Hydroxy-Gruppe die Wassermoleküle an allen Kristallflächen im (+ b)-Halbraum ersetzen und durch seine Methyl-Gruppe (7.1/B: \blacktriangle) ein weiteres Wachstum dieser Flächen inhibieren.

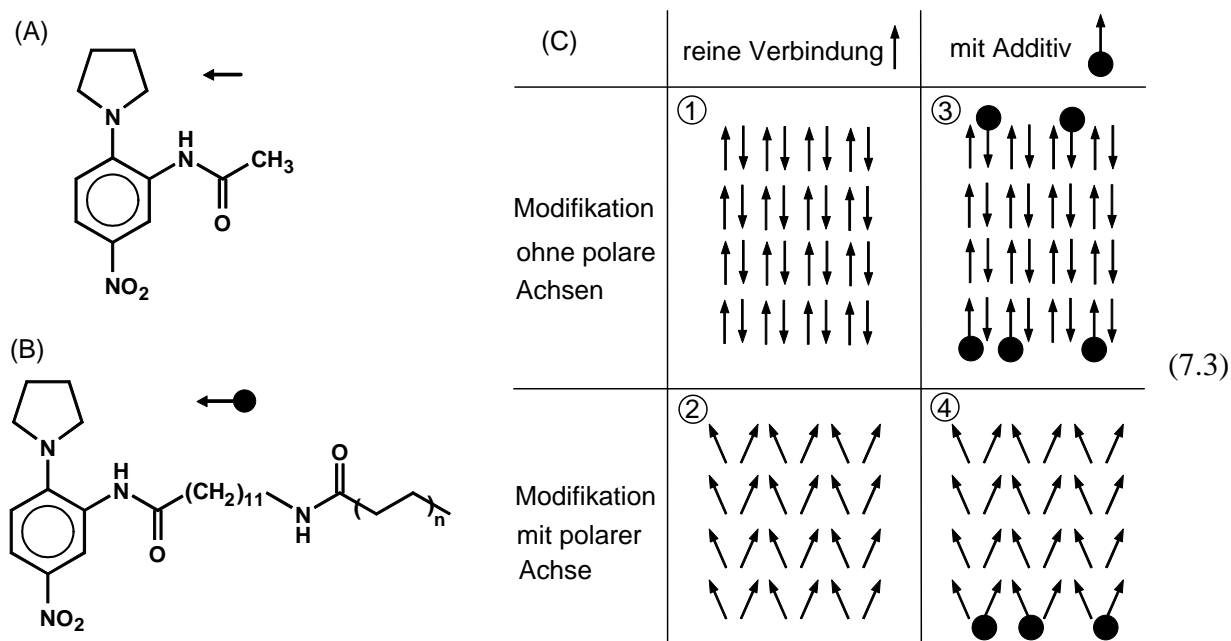


Im Gegensatz hierzu wird im (-b)-Halbraum die Anlagerung von Methanol-Molekülen an Kristallflächen durch ihre Methylgruppen verhindert und das Kristallwachstum in diesem Bereich bleibt unbeeinflusst. Die mit Methanol-Zusatz erhaltenen Kristalle besitzen erwartungsgemäß eine pyramidale Morphologie und die Spitze der Pyramide zeigt in (-b)-Richtung (7.1: D) [342,354].

Die Aminosäure L-Asparagin (7.2: A) kristallisiert aus wässriger Lösung als Monohydrat in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ [355-357] und der Habitus der Kristalle (7.2: C) läßt erkennen, daß sie in Richtung der kristallographischen b-Achse am schnellsten wachsen. Die eingelagerten Wasser-Moleküle bilden H-Brücken zu den Asparagin-Molekülen aus, welche diese entlang der b-Achse miteinander verknüpfen (7.2: B). Zugewetztes Methanol inhibiert das Wachstum der Kristalle entlang der b-Achse in beiden Richtungen, da Wassermolekül-Positionen durch Methanol-Moleküle besetzt werden und deren Methyl-Gruppen (7.2/B: \blacktriangle) ein weiteres Wachstum der H-Brücken-Ketten entlang der b-Achse verhindern, eine Annahme, welche durch den Habitus der kristallisierenden Plättchen (7.2: D) bestätigt wird [342,354].



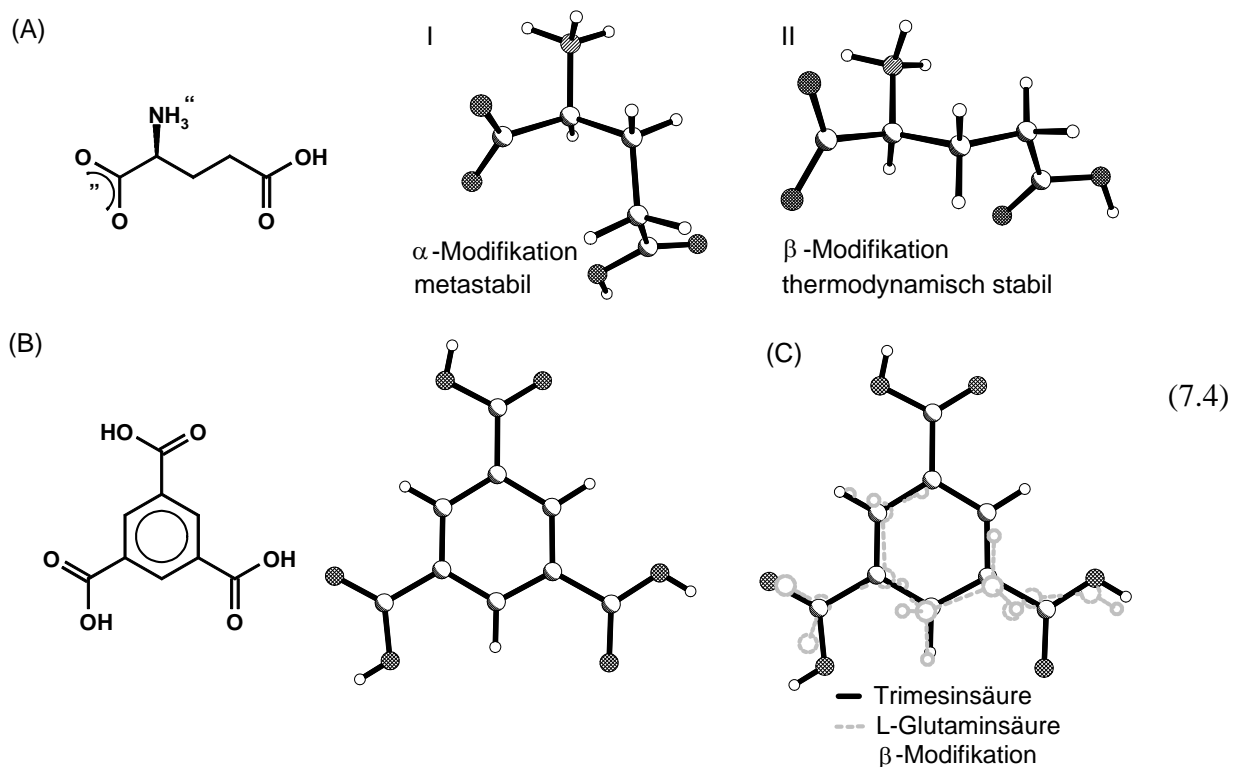
Blockiertes Kristallwachstum entlang bestimmter Richtungen durch geeignete Lösungsmittel oder Additive lässt sich bei polymorphen Verbindungen zur gezielten Kristallisation einer metastabilen Modifikation nutzen: So kristallisiert N-(2-Acetamido-4-nitrophenyl)pyrrolidin (7.3: A) bei Raumtemperatur in einer thermodynamisch stabilen Modifikation ohne polare Achsen mit antiparalleler Ausrichtung benachbarter Moleküle (7.3/C: ①).



Zusätzlich ist eine metastabile Modifikation mit polarer Achse bekannt, entlang der die Moleküle gleichsinnig angeordnet sind (7.3/C: ②). Wegen ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften ist die gezielte, kinetisch kontrollierte Kristallisation dieser Modifikation von Bedeutung. Das polymere Additiv (7.3: B) kann das Kristallkeim-Wachstum der Modifikation ohne polare Achsen an beiden Enden inhibieren (7.3/C: ③), das der Modifikation mit polarer Achse dagegen nur an einem Ende (7.3/C: ④). Bereits 0.03 mol-% des Additives reichen aus, um die metastabile Modifikation phasenrein zu erhalten [322,342,358]. Die kinetisch kontrollierte Kristallisation von metastabilem γ -Glycin in Gegenwart von Hexafluorovalin als Additiv erfolgt nach dem gleichen Mechanismus [359].

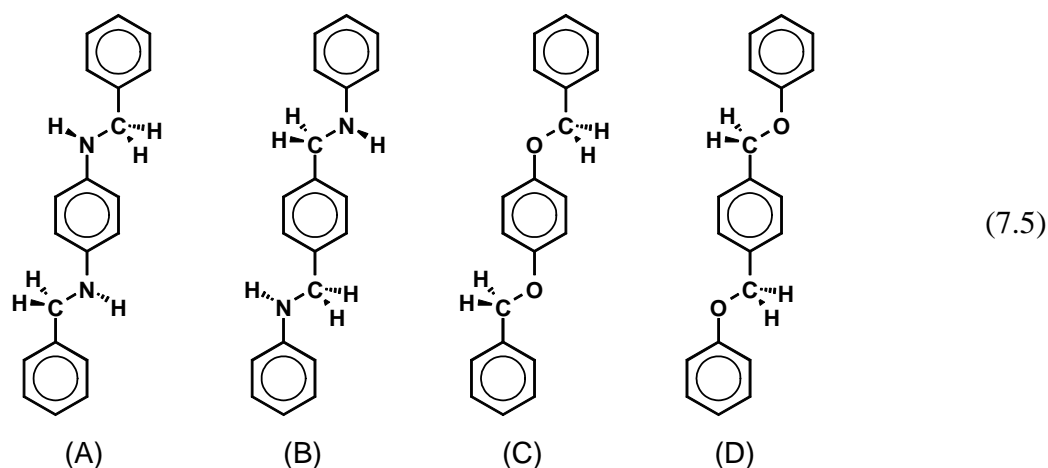
In beiden Fällen beruht die Wirkung der Additive sowohl auf molekularer Erkennung von Rezeptorstellen an der Kristalloberfläche als auch auf der Blockierung des Kristallwachstums durch sperrige Gruppen. Zusätzlich ist eine polare Achse in der metastabilen Modifikation erforderlich.

Eine Ausnahme ist L-Glutaminsäure (7.4: A) [360], welche aus wäßriger Lösung in der thermodynamisch stabilen β -Modifikation mit langgestreckter Molekül-Konformation (7.4/A: II) kristallisiert und von welcher zusätzlich eine metastabile α -Modifikation mit stärker gewinkelter Molekülkonformation (7.4/A: I) bekannt ist. Strukturelle Ähnlichkeit mit L-Glutaminsäure in der β -Modifikation (7.4/A: II) besitzt die konformativ weniger flexible Trimesinsäure (7.4: B), in welcher nur die Carboxyl-Gruppen um die Einfachbindungen Phenyl-COOH aus der Sechsring-Ebene drehbar sind.



Die Eignung der Trimesinsäure als Additiv zur Wachstumshemmung der β -Modifikation von L-Glutaminsäure beruht auf dieser Ähnlichkeit (7.4/C: Übereinanderprojektion) sowie ihren drei Carboxylgruppen: Zwei von ihnen sollten starke Wechselwirkungen zu Kristallflächen der β -Modifikation ermöglichen und die dritte die geordnete Anlagerung weiterer L-Glutaminsäure-Moleküle verhindern, wodurch das Kristallwachstum gehemmt wird. Die Trimesinsäure-Moleküle können keine der L-Glutaminsäure in ihrer α -Modifikation vergleichbare Konformation annehmen und sollten daher das Wachstum dieser Modifikation nicht wesentlich beeinflussen. Die Kristallisation der thermodynamisch stabilen Modifikation wird durch einen Additiv-Zusatz von nur 0.1 mol-% eine Woche lang inhibiert [360].

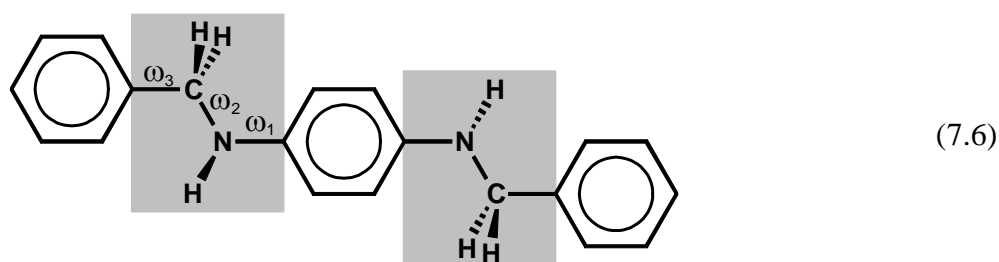
Die Verbindung N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin (7.5: A) zeigt ebenfalls konformationelle Dimorphie, deren strukturelle, thermodynamische und kinetische Aspekte im Folgenden beschrieben werden.



Das Kristallisationsverhalten von N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin wird unter Zusatz der isoelektronischen Additive (7.5: B-D) untersucht und für die kinetisch kontrollierte Kristallisation seiner metastabilen Modifikation unter Zusatz eines Additivs (7.5: C) werden mögliche Mechanismen diskutiert.

7.2. Dimorphe von N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin

N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin (7.6) ist kristallin im Handel (Lancaster) erhältlich, dennoch findet sich in der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) keine Kristallstruktur verzeichnet.



Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der käuflichen Modifikation können bei Raumtemperatur aus zahlreichen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Aceton, Diethylether (Peroxid-frei), Ethanol, Chloroform oder Benzol gezüchtet werden (Exp. Teil). Nach thermomikroskopischen Untersuchungen und den zugehörigen Pulverdiffratogrammen (Abb. 7.3) beginnt sich diese Tieftemperatur-Modifikation (LT-Form) etwa 10°C unterhalb des Schmelzpunktes bei 101°C in eine neue kristalline Phase umzuwandeln. Hinreichend große Einkristalle dieser Hochtemperatur-Modifikation (HT-Form) werden zunächst nur durch eine dreiwöchige langsame Sublimation aus der Schmelze unter optimierten Bedingungen erhalten (Exp. Teil).

Beide Modifikationen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in den Elementarzellen (Abb. 7.1: A sowie B) und unterscheiden sich sowohl in der Kristallpackung (Abb. 7.1: A und B) als auch in den Molekülkonformationen (Abb. 7.1: C und E). In der aus Lösung kristallisierten LT-Form sind die Moleküle über Wasserstoffbrücken N-H...N entlang der 2_1 -Schraubenachse parallel zur kristallographischen b-Achse zu Ketten verknüpft (Abb. 7.1: A und D) (Graphen-Kennzeichnung [162-164]: C(2)), hierbei wirkt jede Amino-Gruppe als H-Brücken-Akzeptor sowie als H-Brücken-Donor (Abb. 7.1: D). Die beiden an benachbarten H-Brücken-Ketten beteiligten Amino-Gruppen jedes N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Moleküls ermöglichen eine zusätzliche H-Verbrückung der Moleküle über den Phenylring zu H-Brücken-vernetzten Molekül-Schichten parallel zur (100)-Ebene (Abb. 7.1/A: grau unterlegt). Die H-Brücke weist Abstände N...N sowie (N-)H...N von 327 sowie 239 pm auf und der Winkel $\sphericalangle(N-H...N)$ von 162° belegt eine nicht-lineare Anordnung (Abb. 7.1: D). In der HT-Form sind keine analogen Wechselwirkungen zu erkennen (Abb. 7.12: B); in der LT-Modifikation bilden die Moleküle insgesamt 10 Kontakte C-H... π [116-121] mit (Centroid...Centroid)-Abständen zu Nachbarmolekülen unter 580 pm aus: Der Phenylring zeigt vier Kontakte mit Abständen von 553 sowie 573 pm und Diederwinkeln zwischen den Sechsring-Ebenen von 0 sowie 42°. Die endständigen Phenylringe formen jeweils drei mit kurzen Abständen von 505 pm und Diederwinkeln von 0 sowie 78°. Die HT-Form zeigt demgegenüber nur acht intermolekulare Kontakte C-H... π , jedoch mit kürzeren (Centroid...Centroid)-Abständen: Den Phenylring umgeben vier mit Abständen von nur 498 pm sowie mit Diederwinkeln von 78° und die endständigen Phenylringe jeweils zwei mit Abständen von 506 und 490 pm sowie Diederwinkeln von 77°.

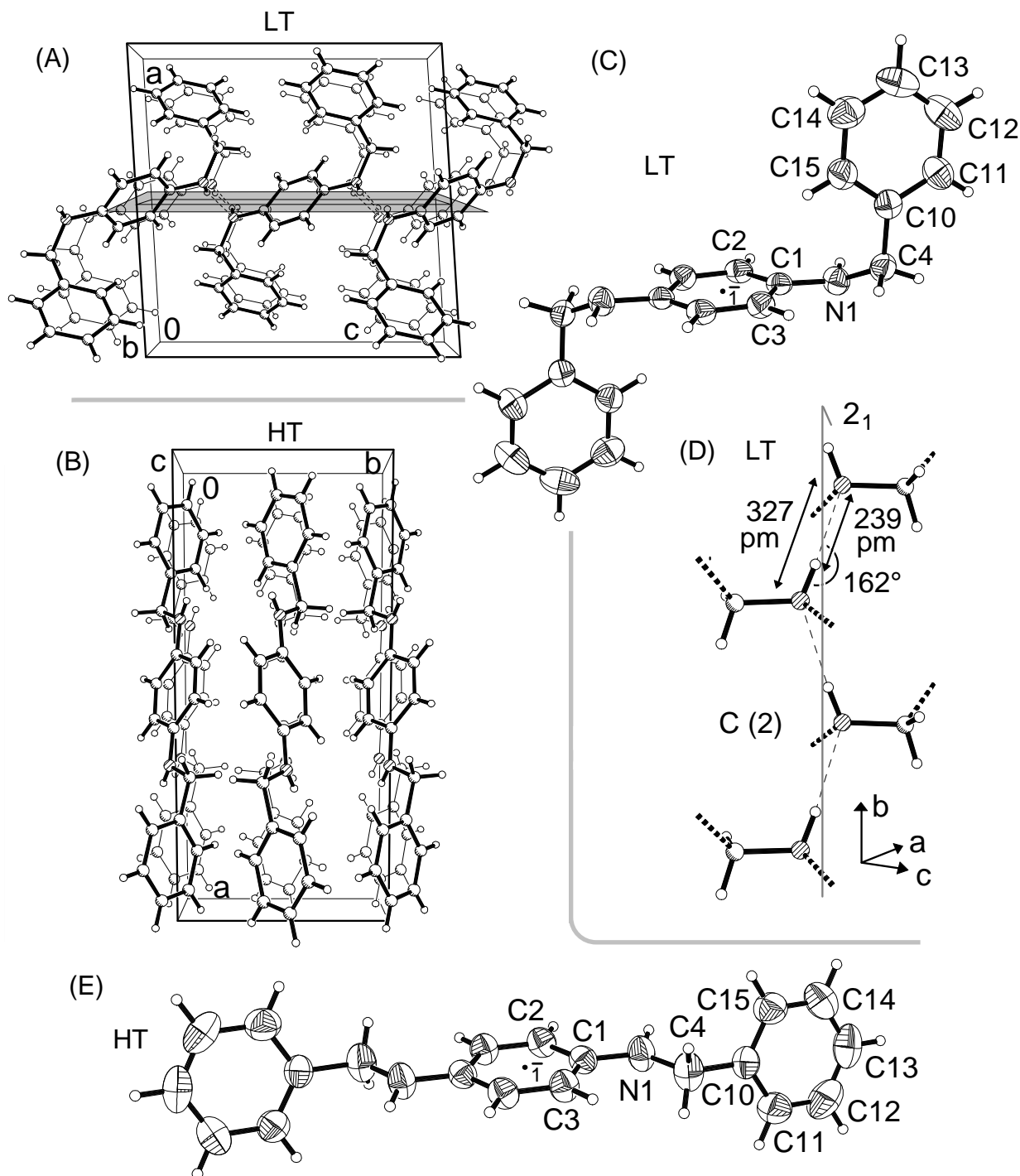


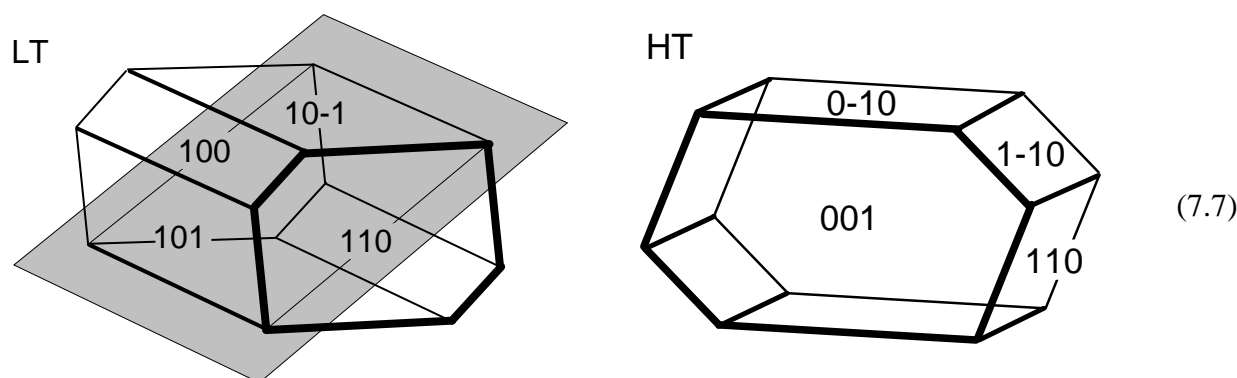
Abb. 7.1. Kristallstruktur-Vergleich beider Modifikationen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin: (A) Elementarzelle ($P2_1/c$, $Z = 2$) der Tieftemperatur-Form (LT) bei 280 K mit zwei Molekül-Lagen entlang der b -Achse, (B) Elementarzelle ($P2_1/c$, $Z = 2$) der Hochtemperatur-Form (HT) bei 293 K mit zwei Molekül-Lagen entlang der c -Achse, (C) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) der Tieftemperatur-Form (LT) mit Numerierung, (D) Wasserstoffbrücken N-H...N entlang der 2_1 -Schraubenachse in der Tieftemperatur-Modifikation sowie (E) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) der Hochtemperatur-Modifikation mit Numerierung (○ : C, ○ : H, ⊗ : N).

Tab. 7.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Modifikationen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (HT-Polymorph bei 280 K; LT-Polymorph bei 293 K).

				LT	
N(1) - C(1)	141.01	(14)		N(1) - C(4)	145.7 (2)
C(1) - C(2)	138.9	(2)		C(1) - C(3)	139.7 (2)
C(2) - C(3)#1	138.2	(2)		C(3) - C(2)#1	138.2 (2)
C(4) - C(10)	151.1	(2)		C(10)- C(11)	138.5 (2)
C(10)- C(15)	139.2	(2)		C(11)- C(12)	138.3 (2)
C(12)- C(13)	137.1	(2)		C(13)- C(14)	137.4 (2)
C(1) - N(1) - C(4)	121.81	(9)		C(2) - C(1) - C(3)	117.33 (10)
C(2) - C(1) - N(1)	119.72	(10)		C(3) - C(1) - N(1)	122.72 (10)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.95	(10)		C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.72 (10)
N(1) - C(4) - C(10)	115.65	(9)		C(11) - C(10)- C(15)	117.64 (12)
C(11) - C(10)- C(4)	120.67	(11)		C(15) - C(10)- C(4)	121.68 (11)
C(12) - C(11)- C(10)	121.23	(13)		C(13) - C(12)- C(11)	120.21 (14)
C(12) - C(13)- C(14)	119.63	(14)		C(13) - C(14)- C(15)	120.26 (14)
				HT	
N(1) - C(1)	140.3	(2)		N(1) - C(4)	143.6 (2)
C(1) - C(2)	138.7	(2)		C(1) - C(3)	139.0 (2)
C(2) - C(3)#1	138.2	(2)		C(3) - C(2)#1	138.2 (2)
C(4) - C(10)	150.3	(2)		C(10)- C(15)	137.7 (2)
C(10)- C(11)	138.3	(2)		C(11)- C(12)	138.0 (3)
C(12)- C(13)	136.8	(3)		C(13)- C(14)	136.2 (3)
C(1) - N(1) - C(4)	121.2	(1)		C(2) - C(1) - C(3)	117.6 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	119.6	(1)		C(3) - C(1) - N(1)	122.9 (1)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.7	(1)		C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.7 (1)
N(1) - C(4) - C(10)	110.9	(1)		C(15) - C(10)- C(11)	117.6 (2)
C(15) - C(10)- C(4)	121.0	(2)		C(11) - C(10)- C(4)	121.4 (2)
C(12) - C(11)- C(10)	120.9	(2)		C(13) - C(12)- C(11)	120.1 (2)
C(14) - C(13)- C(12)	119.7	(2)		C(13) - C(14)- C(15)	120.2 (2)

Symmetrietransformation: #1: -x+1, -y+1, -z+1

In der Tieftemperatur-Modifikation (LT) ist die Raumerfüllung mit einem Packungskoeffizienten [122] $C_K(\text{LT}) = 0.730$ deutlich dichter als in der Hochtemperatur-Modifikation (HT) mit $C_K(\text{HT}) = 0.704$. Die Packungsenergie [145] der HT-Form wird mit dem Programm OPEC [132] zu $E^{\text{PE}}(\text{HT}) = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die der LT-Form in Abhängigkeit der gewählten Atompotentiale für die an den Wasserstoffbrücken beteiligten Zentren zu $E^{\text{PE}}(\text{LT}) = -147$ bis -159 kJ mol^{-1} abgeschätzt, so daß eine Differenz von $\Delta E^{\text{PE}}(\text{HT-LT}) \leq -8 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultiert. Typische Kristalle der aus Ethanol-Lösung kristallisierenden LT-Modifikation und der sublimierten HT-Modifikation bilden jeweils acht Kristallflächen aus (7.7: LT-Form mit grau eingezeichneter Orientierung der H-Brücken-vernetzten Molekül-Schichten sowie HT-Form).



In beiden Modifikationen liegen die N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Moleküle um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position b), und in den geringfügig vergrößerten anisotropen Auslenkungsparametern der endständigen Phenylringe deuten sich entweder Librationen oder geringfügige statische Fehlorderungen an (Abb. 7.1: C und E). Bindungslängen und -winkel des Moleküls sind in beiden Modifikationen nahezu identisch (Tab. 7.1, vgl. Abb. 7.1: C sowie E) und entsprechen Standardwerten [122]. Trotzdem unterscheiden sich die Molekül-Konformationen insbesondere um die Bindung N1-C4 mit $\Delta\omega_2 = 108^\circ(!)$ beträchtlich (Abb. 7.2), während die Anordnungen um die Bindungen C1-N1 sowie C4-C10 mit $\Delta\omega_1 = 29^\circ$ sowie $\Delta\omega_3 = 18^\circ$ weniger variieren.

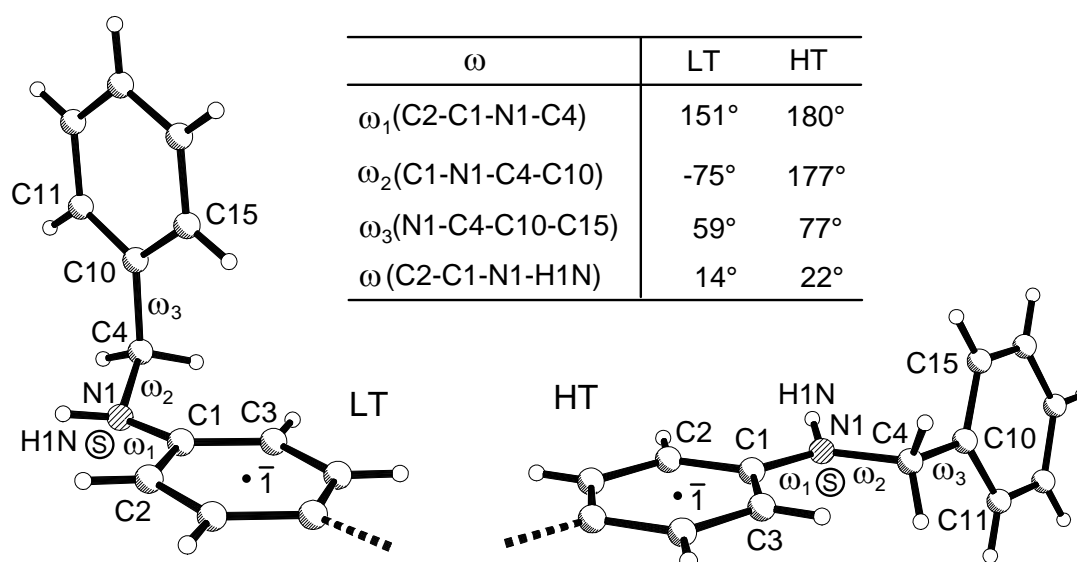
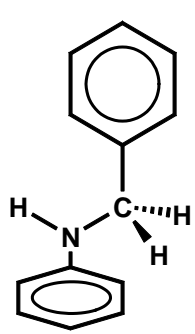


Abb. 7.2. Molekülkonformationen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin in seiner Tieftemperatur- (LT) und Hochtemperatur-Modifikation (HT) (⊙ : C, ○ : H, ⊗ : N).

Der Übergang zwischen den Konformationen (Ab. 7.2) kann entweder ausschließlich durch die beschriebenen Rotationen um die Bindungen C1-N1, N1-C4 sowie C4-C10 erfolgen oder unter "gleichzeitiger" Inversion beider Stickstoff-Zentren des Moleküls. Die Amino-Wasserstoffe sind um etwa 14° (LT-Form) oder 22° (HT-Form) aus der Ebene des Phenylenringes ausgelenkt und vermeiden somit eine Abstoßung mit den ortho-Phenylen-Wasserstoffen. Die Orientierung der Stickstoff-Elektronenpaare n_N mit $\omega(C3-C2-N1-n_N) \approx 83^\circ$ (LT-Form) oder 101° (HT-Form) ermöglichen eine effektive n_N/π -Delokalisation in den Phenylen-Sechsring.

Die Energieunterschiede der Molekülkonformationen in beiden Modifikationen sind durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen mit Basissätzen 6-31G* bis 6-311G** an der Modell-Verbindung N-Phenyl-benzylamin abgeschätzt worden (Tab. 7.2), für welche sich die Anordnung analog zur LT-Form als energetisch geringfügig vorteilhafter erweist (Tab. 7.2).

Tab. 7.2. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen an der Modellverbindung N-Phenyl-benzylamin zu den Energieunterschieden der N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Konformationen in den verschiedenartigen Modifikationen.



The chemical structure shows a benzene ring attached to a CH2 group, which is further attached to a nitrogen atom. The nitrogen atom is also bonded to a hydrogen atom and another benzene ring. The CH2 group is shown with a dashed bond to a hydrogen atom, indicating its orientation relative to the phenyl ring.

Basissatz	E^{DFT} [a.u.]		ΔE^{DFT} [kJ mol ⁻¹] (LT - HT)
	Konformation analog zur LT-Form	HT-Form	
6-31G*	-557.9559549	-557.9543979	-4.1
6-311G*	-558.0734663	-558.0725650	-2.4
6-311G**	-558.0968278	-558.0958254	-2.6

Die Energiedifferenz zwischen beiden Modifikationen ergibt sich näherungsweise aus der Summe der intra- (Tab. 7.2) sowie der nach der Atom/Atom-Potential-Methode abgeschätzten maximalen intermolekularen Energieunterschiede. Für N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit zwei Einheiten $\cdot\text{C-NH-CH}_2\text{-C}\cdot$ resultiert $\Delta E_{\text{max}}(\text{LT-HT}) = \Delta E_{\text{max}}^{\text{PE}} - 2\Delta E_{\text{Modellverb.}}^{\text{DFT}} \approx -8 - 5 = -13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Der thermodynamische Stabilitätsbereich beider Modifikationen wurde durch thermodynamisch kontrollierte Kristallisation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Exp. Teil): Pulverdiffraktogramme zeigen, daß von Raumtemperatur bis 343 K (70°C) phasenrein die Tieftemperatur-Modifikation kristallisiert (Abb. 7.3: A) und im Be-

reich zwischen 348 K (70°C) bis 368 K (90°C) phasenrein die Hochtemperatur-Modifikation (Abb. 7.3: B).

Thermomikroskopische Untersuchungen mit Pulverdiffraktometrie-Analytik an Kristallproben der Tieftemperatur-Modifikation lassen erkennen, das sich diese (vgl. Abb. 7.3: A) nach dem Aufheizen auf 95°C innerhalb weniger Minuten vollständig in die Hochtemperatur-Form (vgl. Abb. 7.3: B) umwandelt: Ausgehend von einer oder mehreren Stellen des Kristalles lassen sich unter dem Mikroskop eine oder mehrere Wellenfronten beobachten, welche den Kristall durchlaufen. Die Kristalle behalten hierbei zwar meist ihre Morphologie, trüben sich jedoch stark ein und zeigen auf einem Vierkreis-Diffraktometer kein Streuvermögen mehr; polykristallines Material entsteht. Das Phasen-Transformationsverhalten von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin wurde zusätzlich durch thermochemische Messungen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Pulverdiffraktometrie-Analytik charakterisiert (Abb. 7.4). Proben der Tieftemperatur-Modifikation wandeln sich beim Aufheizen auf 368 K (95°C) oberhalb von 361 K (88°C) in die Hochtemperatur-Form um (Abb. 7.4/A: 1). Beim Abkühlen dieser N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Probe auf Raumtemperatur wird keine Rückumwandlung in die LT-Form beobachtet (Abb. 7.4/A: 2) und beim erneuten Aufheizen auf 393 K (120°C) nur ein Schmelz-Peak bei 373 K (100°C) detektiert (Abb. 7.4/A: 3). Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert bei 338 K (65°C) die HT-Form (Abb.7.4/A: 4) und beim erneuten Aufheizen wird erwartungsgemäß ausschließlich der Schmelz-Peak registriert (Abb.7.4/A: 5). Aufheizkurven mit unterschiedlichen Heizraten lassen erkennen, daß die Phasentransformation bei geringer Heizrate bereits bei 361 K (88°C) beginnt, jedoch nur noch schwach detektierbar ist, während bei schnelleren Heizraten erst bei höherer Temperatur ein stärkeres Signal registriert wird (Abb. 7.4: B).

Die temperaturabhängige Bestimmung der Zellparameter der LT-Modifikation im Temperaturbereich von 160 bis 320 K (-113 bis 47°C) liefert keine Hinweise auf die Phasentransformation bei 361 K (88°C), läßt jedoch eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Elementarzell-Achsen erkennen (Abb. 7.5: A). In der Tieftemperatur-Modifikation nimmt die Länge der a-Achse deutlich stärker mit der Temperatur zu als die der Achsen b sowie c und bei 387 K (14°C) "überholt" die Länge der a-Achse die der c-Achse, wodurch sich die Standardaufstellung der Elementarzelle ändert (Abb. 7.5: A).

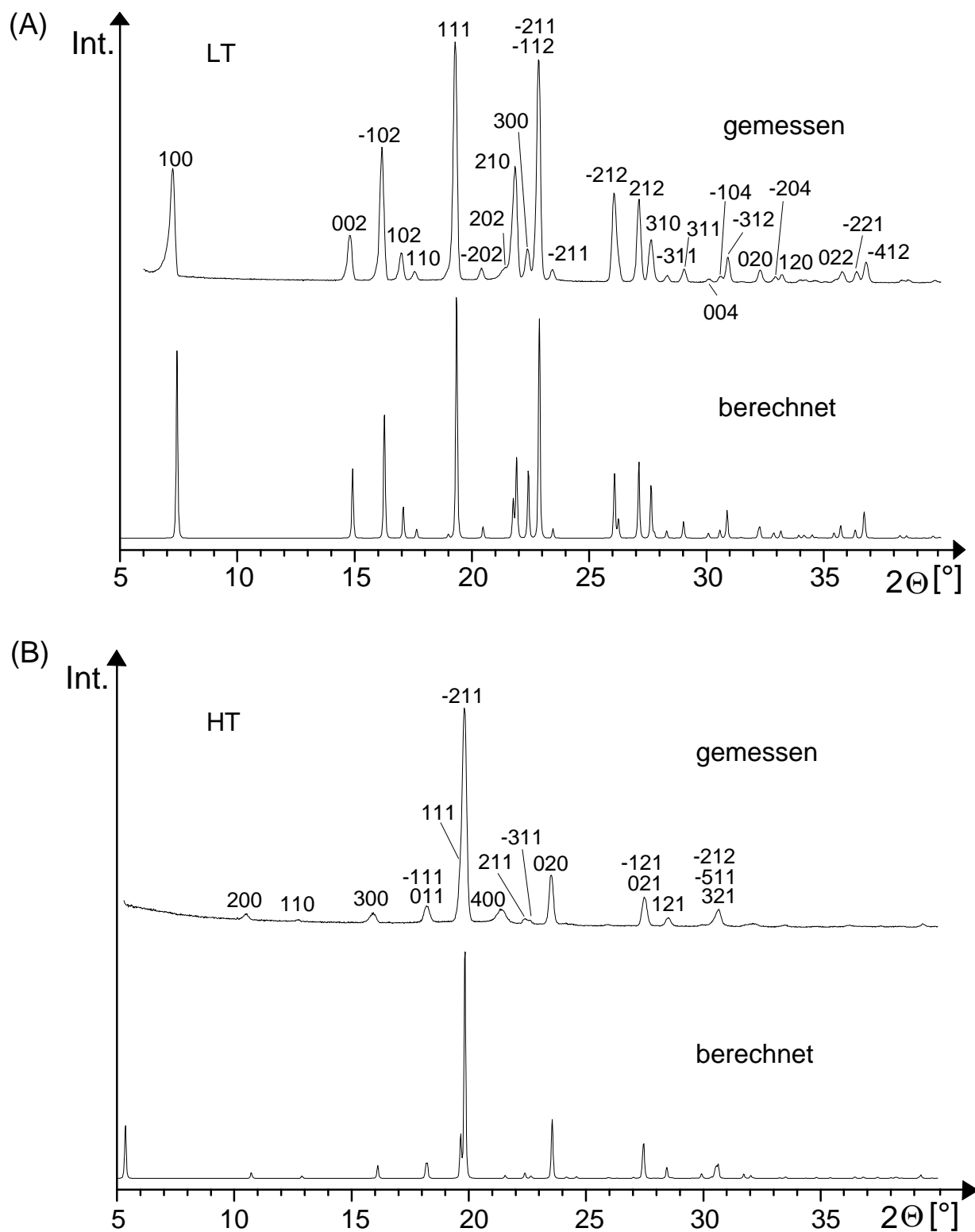


Abb. 7.3. Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme (A) der Tieftemperatur-Modifikation (LT) sowie (B) der Hochtemperatur-Modifikation (HT) von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit Indizierung der Reflexe.

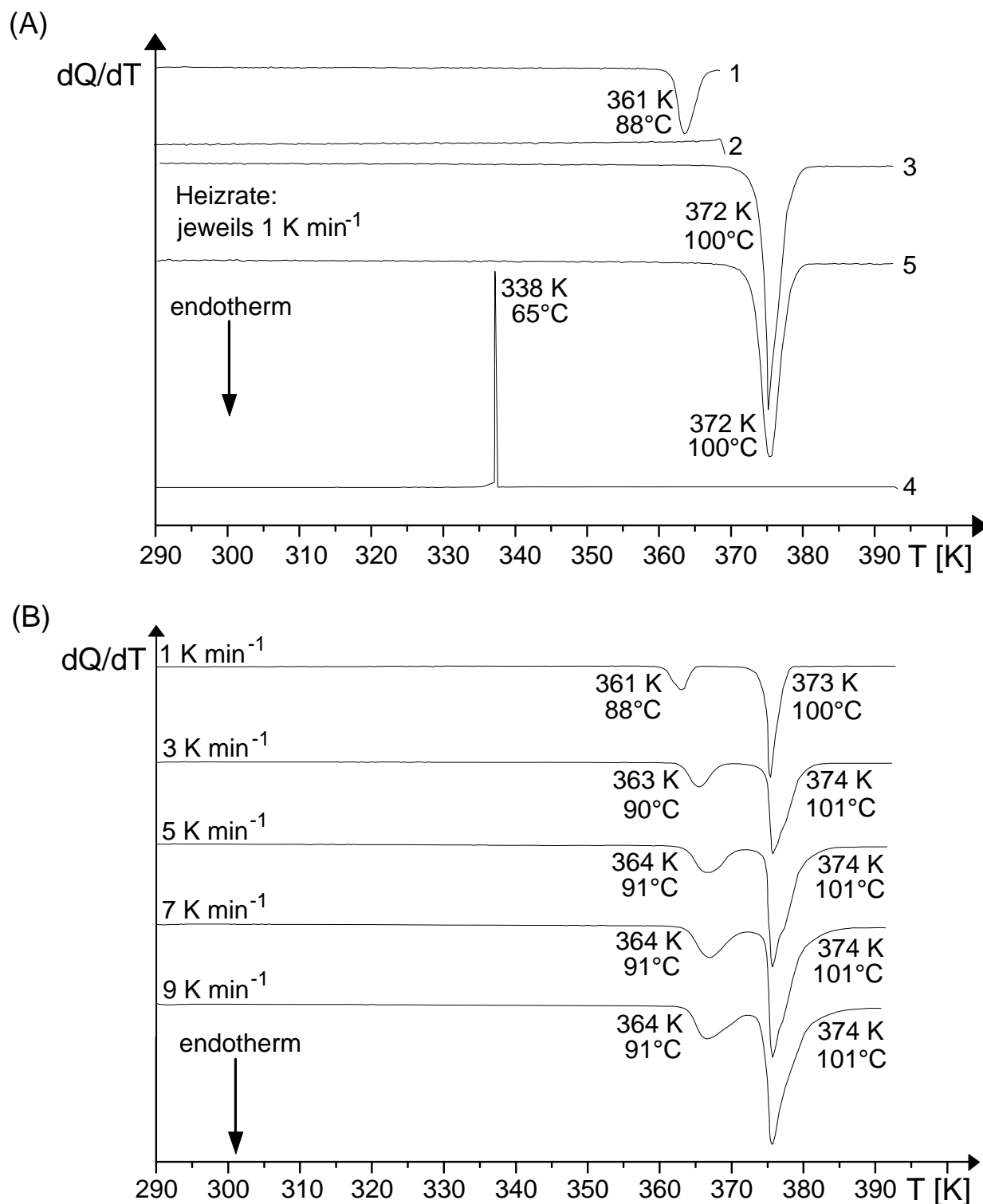


Abb. 7.4. Thermochemisches Verhalten von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin nach DSC-Untersuchungen: (A) 1: Aufheizkurve der LT-Form bis 368 K (95°C), 2: Abkühlkurve bis 293K (20°C), 3: erneutes Aufheizen der Probe bis zum Schmelzpunkt, 4: erneute Abkühlkurve und (B) Aufheizkurven verschiedener Proben der LT-Modifikation mit unterschiedlichen Heizraten.

Die zum Vergleich ebenfalls bestimmte Temperaturabhängigkeit der Zellparameter der Hochtemperatur-Modifikation verläuft andersartig (Abb. 7.5: B): Die Zellachsen b sowie c steigen mit der Temperatur um vergleichbare Beträge, während sich die a -Achse sogar geringfügig zu verkürzen scheint. Die Elementarzell-Volumina steigen jeweils angenähert linear mit der Temperatur und auch die Winkel β nehmen stetig zu (Exp. Teil).

Zusätzlich ist die Kristallstruktur der LT-Form bei verschiedenen Temperaturen mit dem Ziel bestimmt worden, die Temperaturabhängigkeit verschiedener Strukturparameter zu verfolgen. Von besonderem Interesse sind der Wasserstoffbrücken-Abstand $d_{(N...N)}$ sowie der Packungskoeffizient C_K [144], da diese Größen einen Hinweis auf eine mit steigender Temperatur zunehmende "Destabilisierung" der LT-Form geben könnten. Der H-Brücken-Abstand $d_{(N...N)}$ steigt im Temperaturintervall zwischen 160 K und 320 K (-113 bis 47°C) angenähert linear von 323.7 (1) auf 328.8 (1) pm (Abb. 7.6: A) und eine Extrapolation dieser Zunahme bis zur Phasenumwandlungs-Temperatur von 361 K (88°C) ergibt eine Vergrößerung um 6 oder 7 pm, je nachdem ein linearer oder quadratischer Anstieg zugrunde gelegt wird (Abb. 7.6/A: --- oder —). Der Packungskoeffizient C_K sinkt mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß angenähert linear und die Regressionsgerade oder -Kurve (Abb. 7.6/A: --- oder —) ergeben am Phasenumwandlungs-Punkt bei 361 K (88°C) vergleichsweise große [145] Packungskoeffizienten von etwa 0.720 und 0.717, welche daher noch nicht auf eine bevorstehende Phasenumwandlung hinweisen.

Zusammenfassend liefert die temperaturabhängige Bestimmung der Zell- sowie Strukturparameter im Bereich von 160 bis 320 K keine deutlichen Hinweise auf eine Phasenumwandlung bei 361 K. Nahe der Phasenumwandlungs-Temperatur könnten jedoch drastische Änderungen einzelner Strukturparameter auftreten und die angenommenen Extrapolationen (Abb. 7.6) unzutreffend sein.

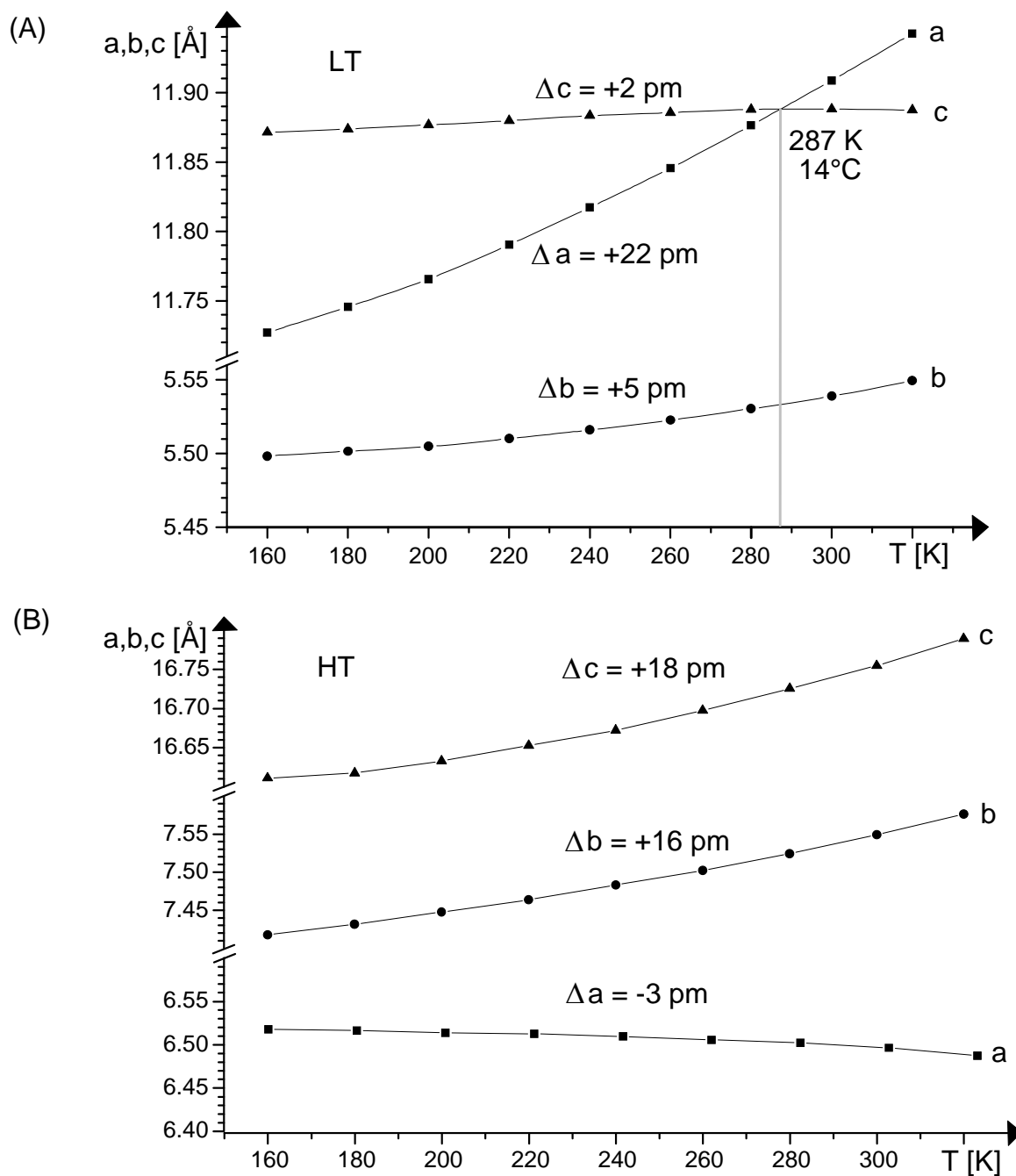


Abb. 7.5. Temperaturabhängigkeit der Elementarzell-Achsen a , b , und c von N,N' -Dibenzyl- p -phenylendiamin-Kristallen: (A) Tieftemperatur-Modifikation (LT) und (B) Hochtemperatur-Modifikation (HT) (Die Größe der Datenpunkte entspricht näherungsweise deren Standardabweichungen).

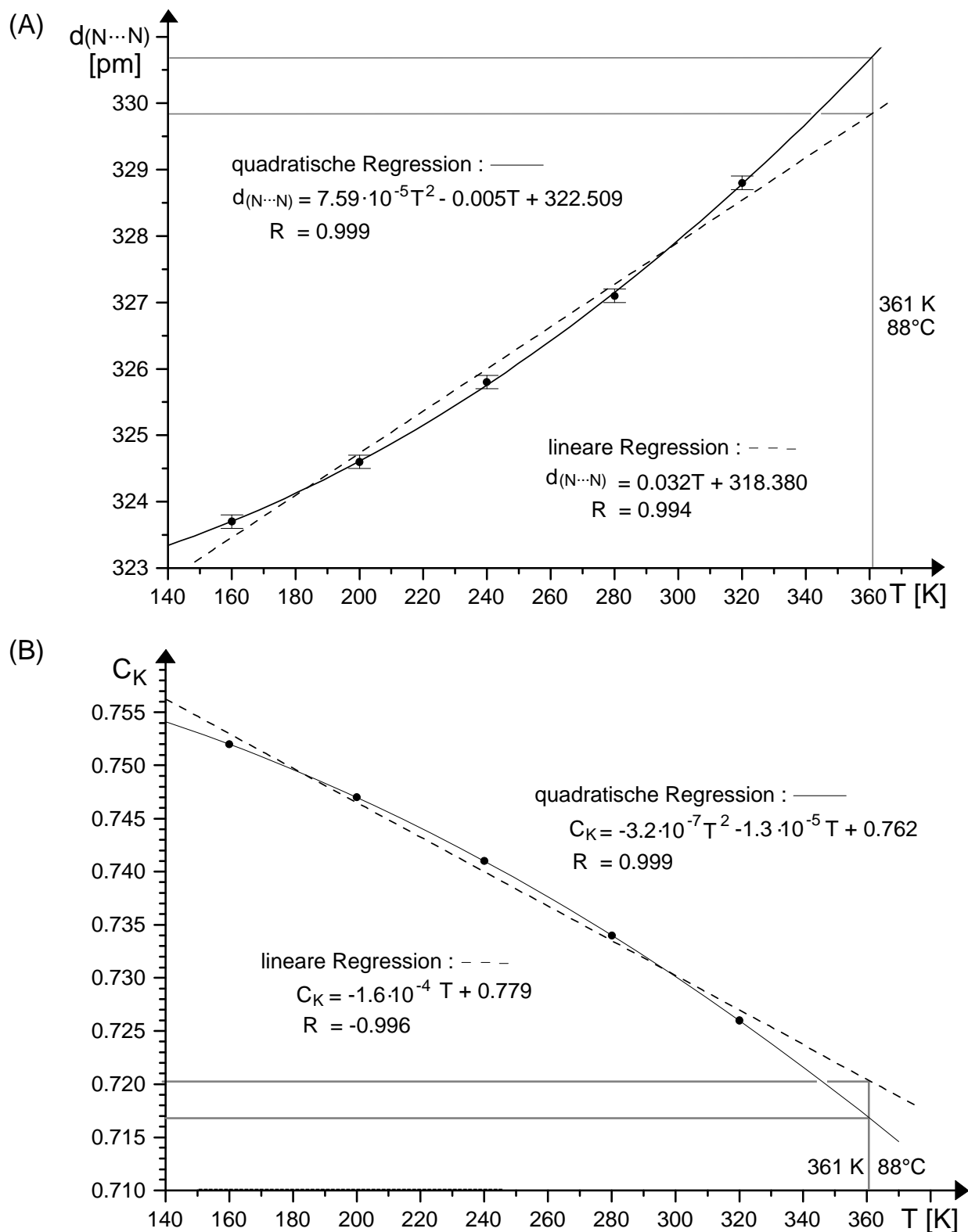
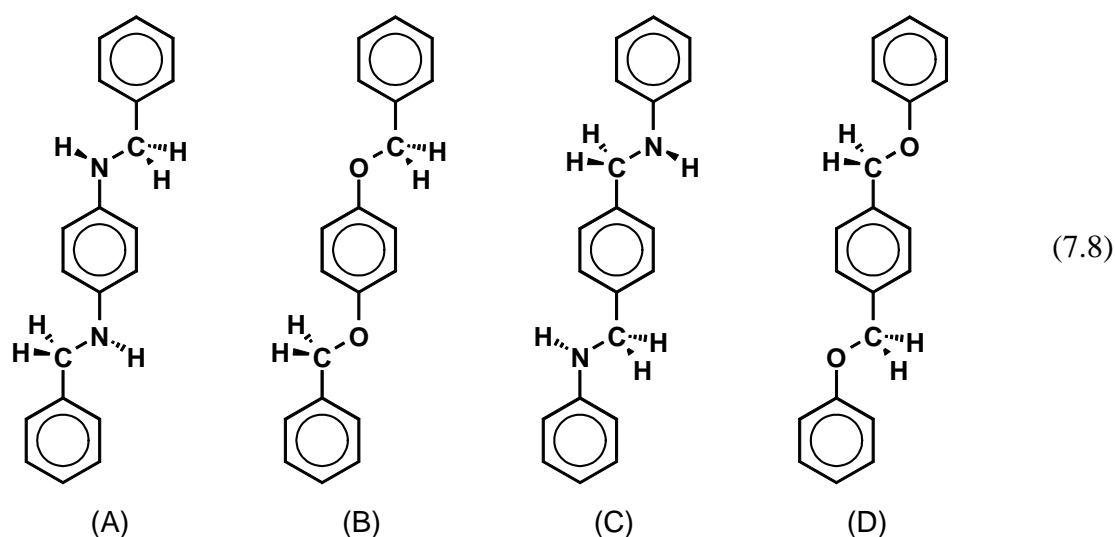


Abb. 7.6. Temperaturabhängigkeit ausgewählter Kristallparameter der LT-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit linearer (- - -) oder quadratischer (—) Regression der Datenpunkte: (A) Wasserstoffbrücken-Abstand $d_{(N\cdots N)}$ und (B) Packungskoeffizient C_K .

7.3. Mischkristall-Bildung von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit isoelektronischen Verbindungen

N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (7.8: A) sowie die drei Verbindungen p-Di(benzyloxy)-benzol (7.8: B), Di(phenylamino)-p-xylyl (7.8: C) und Di(phenyloxy)-p-xylyl (7.8: D) sind isoelektronisch und sollten darüber hinaus eine vergleichbare konformative Flexibilität aufweisen.



Zur Untersuchung der Mischkristall-Bildung wurden äquimolare Mischungen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit den drei isoelektronischen Verbindungen (7.8: B bis D) in Aceton gelöst und *n*-Hexan isotherm eindiffundiert. Die drei Mischkristall-Komponenten (7.8: B bis D) sind zusätzlich einzeln aus Aceton kristallisiert worden. p-Di(benzyloxy)-benzol (7.8: B) kristallisiert in einer Kristallstruktur, welche der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (HT) sehr ähnlich ist und auch die Bildung von Mischkristallen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wird beobachtet. Di(phenyloxy)-p-xylyl (7.8: D) kristallisiert für sich sowie in Gegenwart von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin äußerst feinkristallin und die Pulverdiffraktogramme zeigen jeweils große Ähnlichkeit denen von p-Di(benzyloxy)-benzol. Di(phenylamino)-p-xylyl (7.8: C) kristallisiert in einer Struktur (Exp. Teil), welche erhebliche Unterschiede zu den beiden Modifikationen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin aufweist und bildet keine Mischkristalle mit dieser Verbindung.

p-Di(benzyloxy)-benzol

Die Verbindung (8.2: B) kristallisiert aus Aceton in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 7.7: A). Die Moleküle sind mit ihrer langen Achse nahezu parallel zur kristallographischen a-Achse ausgerichtet und benachbarte Moleküle eines Stapels entlang der b-Achse können durch die Gittertranslation ineinander überführt werden. (Abb. 7.7: A). Die Kristallpackung ist derjenigen in der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin sehr ähnlich (vgl. Abb. 7.1: B). Wasserstoffbrücken C-H...O mit der Ethergruppe als H-Brücken-Akzeptor werden weder inter- noch intramolekular beobachtet. Zwischen den Molekülen finden sich jeweils zehn Kontakte C-H... π : Der Phenylring bildet vier symmetrieäquivalente Kontakte zu benachbarten Phenylringen mit kurzen (Centroid...Centroid)-Abständen von 478 pm und Diederwinkeln zwischen den Ringebenen von 62° sowie zwei längere mit Abständen von 569 pm und Diederwinkeln von 0° . Die beiden Phenylringe zeigen jeweils zwei Kontakte zu benachbarten Phenylringen mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 470 sowie 487 pm und Diederwinkeln von 57° .

Die Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position a) und ihre anisotropen Auslenkungsparameter belegen bei 150 K keine ausgeprägte Libration der Phenylringe. Bindungslängen und -winkel entsprechen den Standardwerten (Abb. 7.7: C, Tab. 7.2) [122]. Die Konformation der Moleküle entspricht insbesondere um die Bindungen O1-C4 sowie C4-C10 mit Torsionswinkeln $\omega_1 = -176^\circ$ sowie $\omega_2 = 174^\circ$ nahezu der von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin in seiner HT-Form mit $\omega_1 = 180^\circ$ sowie $\omega_2 = 177^\circ$ (Abb. 7.7: B, vgl. Abb. 7.2). Der größte Unterschied zwischen beiden Konformationen findet sich um die Bindung C1-O1 mit einem Torsionswinkel $\omega_3 = 118^\circ$ gegenüber $\omega_3 = 77^\circ$ um die Bindung C1-N1 in N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin.

N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin/p-Di(benzyloxy)-benzol (1:1)

Aus Lösungen äquimolarer Mischungen beider Verbindungen in Aceton wachsen Mischkristalle, deren elementaranalytisch bestimmte Zusammensetzung mit 45:55 (Exp. Teil) in etwa dem Verhältnis beider Verbindungen in Lösung entspricht und deren Strukturbestimmung ebenfalls die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt (Abb. 7.8: A und B). Beide Verbindungen scheinen im Kristall die gleichen Lagen zu besetzen und statistisch verteilt zu sein: Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül, dessen N- und O-Zentren auf der gleichen Position verfeinert wurden (Abb. 7.8/C: N1/O1).

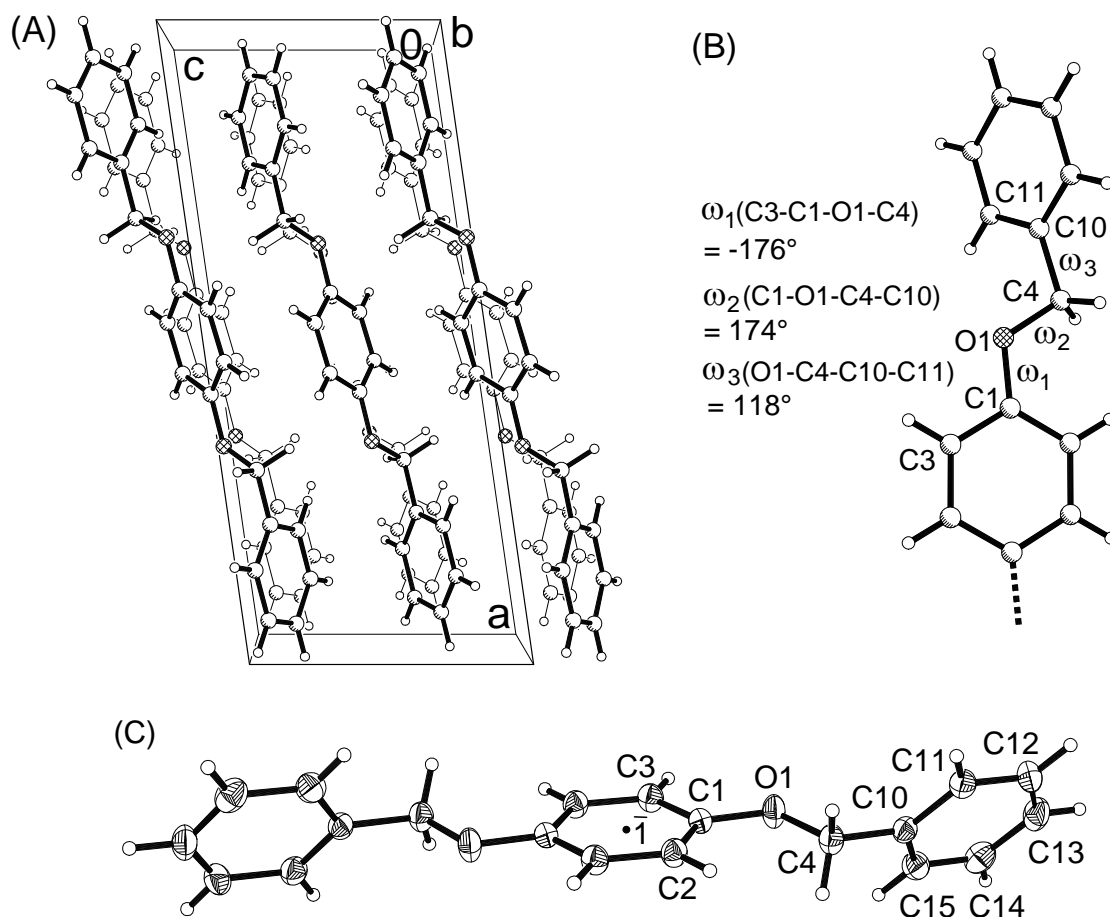


Abb. 7.7. Kristallstruktur von p-Di(benzyloxy)-benzol bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) entlang der b-Achse, (B) Konformation um die Einfachbindungen des Moleküls und (C) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung (● : C, ○ : H, ⊗ : O).

Tab. 7.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von p-Di(benzyloxy)-benzol bei 150 K.

O(1) - C(1)	138.36 (13)	O(1) - C(4)	143.81 (14)
C(1) - C(3)	139.3 (2)	C(1) - C(2)	139.6 (2)
C(2) - C(3)#1	139.7 (2)	C(3) - C(2)#1	139.7 (2)
C(4) - C(10)	151.2 (2)	C(10) - C(11)	139.5 (2)
C(10) - C(15)	139.9 (2)	C(11) - C(12)	139.7 (2)
C(1) - O(1) - C(4)	117.54 (9)	O(1) - C(1) - C(3)	115.57(10)
O(1) - C(1) - C(2)	124.83(10)	C(3) - C(1) - C(2)	119.59(10)
O(1) - C(4) - C(10)	107.81 (9)	C(11) - C(10) - C(15)	119.21(11)
C(10) - C(11) - C(12)	120.32(12)	C(13) - C(12) - C(11)	120.16 (12)

Symmetrietransformation: #1: $-x+1, -y+1, -z$

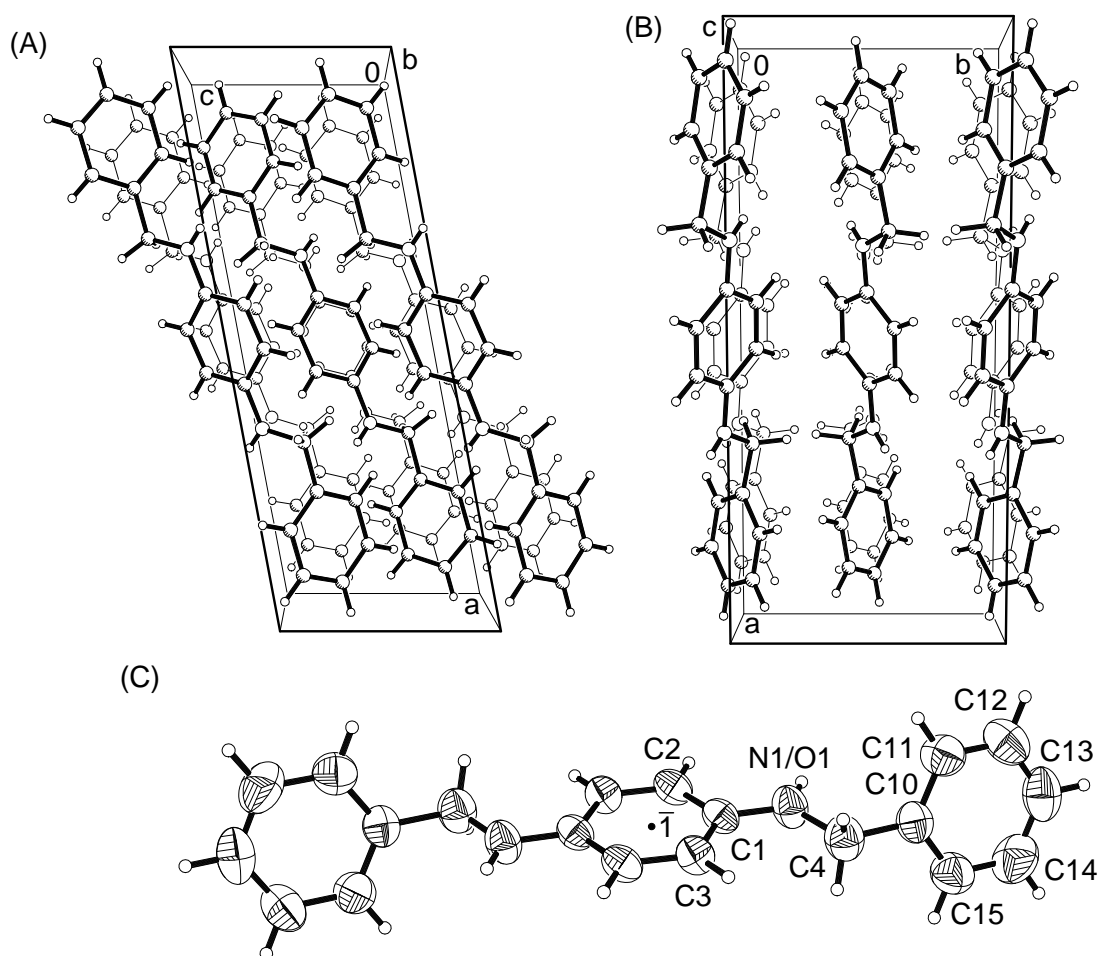


Abb. 7.8. Struktur der Mischkristalle von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit p-Di(benzyl-oxy)-benzol bei 293 K: (A) Elementarzelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) (vgl. p-Di(benzyl-oxy)-benzol Abb. 7.7: A), (B) Ansicht entlang der c-Achse (vgl. HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin Abb. 7.1: B) sowie (C) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung (○ : C, ○ : H, ⊗ : O ⊗ : N).

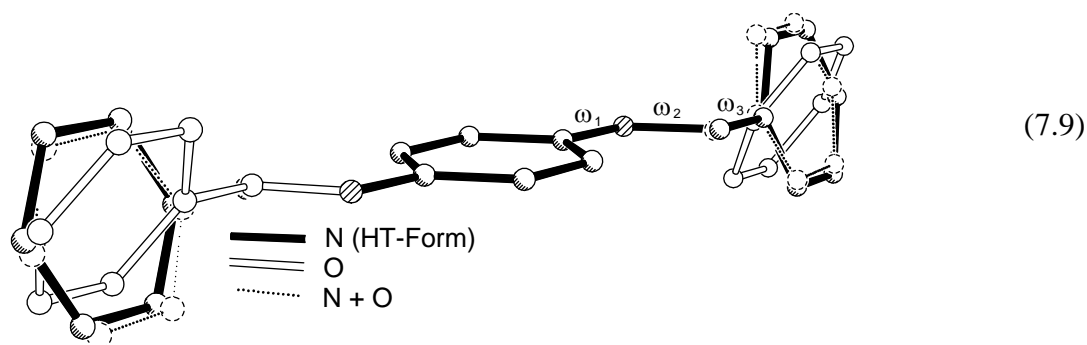
Tab. 7.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Mischkristall von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin und p-Di(benzyl-oxy)-benzol bei 293 K (X = N oder O).

X(1) - C(1)	137.5	(2)	X(1) - C(4)	142.0	(3)
C(1) - C(2)	137.9	(2)	C(1) - C(3)	138.9	(2)
C(2) - C(3)#1	137.3	(2)	C(3) - C(2)#1	137.3	(2)
C(4) - C(10)	150.0	(3)	C(10) - C(15)	137.1	(3)
C(10) - C(11)	137.4	(3)	C(11) - C(12)	136.5	(3)
C(12) - C(13)	136.3	(3)	C(13) - C(14)	136.1	(3)
C(1) - X(1) - C(4)	119.3	(1)	X(1) - C(1) - C(2)	117.7	(1)
X(1) - C(1) - C(3)	124.3	(2)	C(2) - C(1) - C(3)	118.0	(2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.5	(1)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.5	(2)
O(1) - C(4) - C(10)	109.9	(2)	N(1) - C(4) - C(10)	109.9	(2)
C(15) - C(10) - C(4)	120.9	(2)	C(12) - C(11) - c(10)	121.2	(2)

Symmetrietransformation: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Hinweise auf zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in geordneter Abfolge, beispielsweise in Form schwacher Überstruktur-Reflexe, wurden nicht gefunden.

Die Kristallstruktur weist Ähnlichkeit sowohl mit der von p-Di(benzyloxy)-benzol (Abb. 7.8: A, vgl. Abb. 7.7: A) als auch mit der HT-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin auf (Abb. 7.8: B, vgl. Abb. 7.1: B), da sowohl die Orientierung der langen Molekül-Achse als auch die Stapelung der Moleküle jeweils vergleichbar sind. Hinweise auf mögliche Wasserstoffbrücken N-H...O, N-H...N oder C-H...O werden auch in dieser Kristallstruktur nicht gefunden. Zwischen den Molekülen finden sich jeweils acht Kontakte C-H... π : Der Phenylring bildet vier symmetrieäquivalente Kontakte zu benachbarten Phenylringen aus mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 490 pm und Diederwinkeln zwischen den Ringebenen von 77°. Die beiden Phenylringe zeigen jeweils zwei Kontakte zu benachbarten Phenylringen mit (Centroid...Centroid)-Abständen von 496 sowie 484 pm und Diederwinkeln von 69°. Die Moleküle liegen um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position b) und ihre anisotropen Auslenkungsparameter deuten bei T = 293 K entweder auf eine Libration oder eine geringfügige statische Fehlordnung der Phenylringe (Abb. 7.8: C). Bindungslängen und -winkel entsprechen Standardwerten (Abb. 7.8: C, Tab. 7.2) [122]. Die Konformationen der Moleküle in den Mischkristallen um die Bindungen C1-N1/O1, N1/O1-C4 sowie C4-C10 gleicht mit Torsionswinkeln $\omega_1 = -179^\circ$, $\omega_2 = 179^\circ$ sowie insbesondere mit $\omega_3 = 77^\circ$ der in der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin stärker als der von p-Di(benzyloxy)-benzol (7.9 und Tab. 7.4). Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen an Modellverbindungen mit Basissätzen 6-311G** verdeutlichen die Energieunterschiede der Konformationen des Stickstoff- sowie Sauerstoff-Derivates in ihren verschiedenartigen Kristallstrukturen (Tab. 7.5): Als energetisch vorteilhafteste Konformation des Stickstoff-Derivates (Tab. 7.5: X = NH) wird die in der Tieftemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin vorhergesagt (Tab. 7.5: LT-Form). Die Molekül-Konformation in der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin sollte energetisch nur um +2.6 kJ mol⁻¹ (Tab. 7.5: HT-Form), die in den Mischkristallen um +2.9 kJ mol⁻¹ ungünstiger sein (Tab. 7.5: Mischkristalle). Demgegenüber sollte eine hypothetische Konformation des Stickstoff-Derivates, welche der in den Kristallen von p-Di(benzyloxy)-benzol entspräche, bereits um +5.7 kJ mol⁻¹ ungünstiger sein (Tab. 7.5: O-Verbindung).






Tab. 7.4. Molekülkonformationen in der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin, in seinen Mischkristallen mit p-Di(benzyloxy)-benzol sowie in der Kristallstruktur von p-Di(benzyloxy)-benzol.

Torsionswinkel	N-Verbindung		N/O 1:1		O-Verbindung
	(HT-Form)		(Mischkristalle)		
$\omega_1(\text{C}_{\text{Phen.}}-\text{C}_{\text{Phen.}}-\text{N/O}-\text{C}(\text{H})_2)$	180°	$\xrightarrow{-1^\circ}$	-179°	$\xleftarrow{-3^\circ}$	-176°
$\omega_2(\text{C}_{\text{Phen.}}-\text{N/O}-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}_{\text{Phen.}})$	177°	$\xrightarrow{+2^\circ}$	179°	$\xleftarrow{+5^\circ}$	174°
$\omega_3(\text{N/O}-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}_{\text{Phen.}}-\text{C}_{\text{Phen.}})$	77°	$\xrightarrow{-6^\circ}$	71°	$\xleftarrow{-47^\circ}$	118°

Tab. 7.5. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (Basisatz 6-311G**) an Modellverbindungen zu den Energieunterschieden der N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin- sowie p-Di(benzyloxy)-benzol-Konformationen in den verschiedenen Kristallstrukturen.

Modellverbindungen	ΔE^{DFT} der Konformation in						
	N-Verbindung		N/O 1:1		O-Verbindung		
	(LT-Form)	(HT-Form)	(Mischkristalle)				
 X = NH:	0.0	$\xrightarrow{+2.6}$	2.6	$\xrightarrow{+0.3}$	2.9	$\xrightarrow{+2.8}$	5.7 [kJ mol ⁻¹]
 X = O:	12.7	$\xleftarrow{+12.4}$	0.3	$\xleftarrow{+0.1}$	0.2	$\xleftarrow{+0.2}$	0.0 [kJ mol ⁻¹]

Für das Sauerstoffderivat der Modellverbindung (Tab. 7.5: X = O) wird erwartungsgemäß die Konformation in den Kristallen von p-Di(benzyloxy)-benzol als energetisch vorteilhafteste vorausgesagt, jedoch sind auch die Konformationen in den Mischkristallen sowie in der HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit Unterschieden von nur +0.2 sowie +0.3 kJ mol⁻¹ vergleichbar günstig. Die Konformation in der LT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin würde dagegen für die Modellverbindung mit Sauerstoff bereits -12.7 kJ mol⁻¹ oberhalb der für p-Di(benzyloxy)-benzol experimentell bestimmten Konformation liegen. Alle berechneten Energieunterschiede sind für die p-Phenylen-Verbindungen in grober Näherung zu verdoppeln, da diese im Gegensatz zu den Modellverbindungen je zwei Einheiten C_{Phen.}-N(H)/O-C(H₂)-C_{Phen.} aufweisen. Zusammenfassend unterscheiden sich alle in den Kristallen auftretenden Konformationen des Stickstoff-Derivates energetisch nur wenig und N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin sollte demzufolge eine hohe konformative Flexibilität besitzen. p-Di(benzyloxy)-benzol sollte hinsichtlich der "langgestreckten" Konformationen ebenfalls sehr flexibel sein, jedoch erfordert einer "abgewinkelte" Konformation wie in der LT-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin einen höheren Energieaufwand. Die experimentell ermittelte Konformation in den Mischkristallen (7.9: ) entspricht einem Kompromiß zwischen der in der HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (7.9: ) und der in den Kristallen von p-Di(benzyloxy)-benzol (7.9: ), welcher hinsichtlich der Torsionswinkel (Tab. 7.4) sowie der Energiebeträge (Tab. 7.5) für das Sauerstoffderivat geringfügig günstiger ist.

Die Kristalle der HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin, von p-Di(benzyloxy)-benzol sowie die Mischkristalle beider Verbindungen sind einander zwar sehr ähnlich, können jedoch nicht eindeutig als isomorph bezeichnet werden: Alle drei Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit Z = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle und insbesondere die HT-Form des Stickstoff-Derivates sowie die Mischkristalle weisen vergleichbare Zellparameter auf, von denen jedoch die des Sauerstoff-Derivates um bis zu 33% abweichen (Tab. 7.6). In ersteren liegen die Moleküle des weiteren um andere kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position B) als in den Kristallen von p-Di(benzyloxy)-benzol (Wyckoff-Position a). Berechnete Pulverdiffraktogramme der drei Kristallstrukturen zeigen nur geringfügige Unterschiede, wodurch die Identifizierung der verschiedenen Verbindungen zumindest erschwert ist (Abb. 7.9).

Vergleichbare Packungsbilder der drei Kristallstrukturen entlang aller drei kristallographischen Achsen (Abb. 7.10) lassen charakteristische Unterschiede auch zwischen den Kristallpackungen der HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin und den Mischkristallen erkennen:

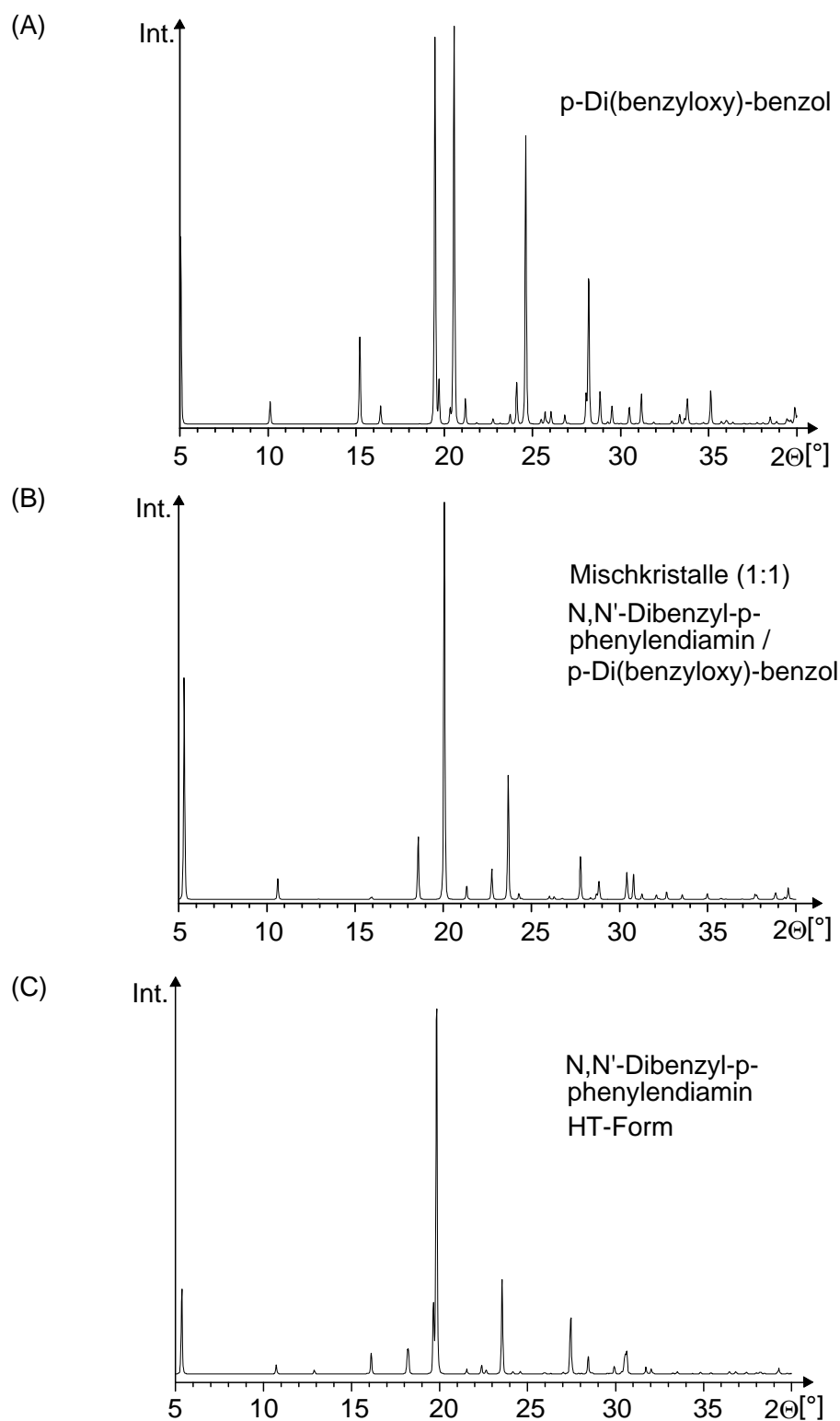
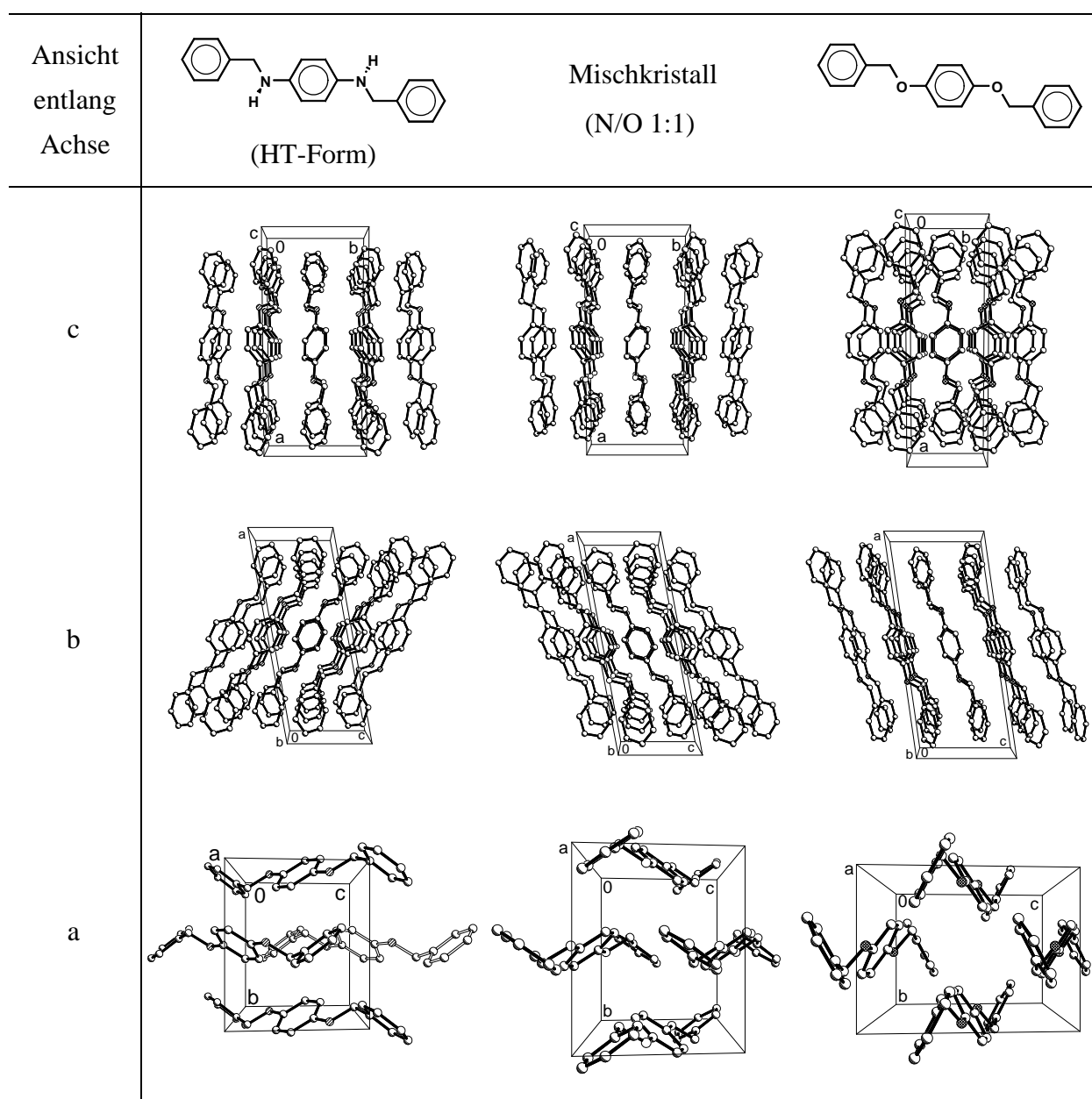


Abb. 7.9. Berechnete Pulverdiffraktogramme (A) der HT-Form von p-Di(benzyloxy)-benzol, (B) von Mischkristallen aus gleichen Anteilen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin und p-Di(benzyloxy)-benzol sowie (C) von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin.

Tab. 7.6. Zellparameter der HT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin, der Kristalle von p-Di(benzyloxy)-benzol sowie der Mischkristalle (N/O 1:1) im Vergleich.

Kristallstruktur	HT-Form (N-Verbindung)	Mischkristalle (N/O 1:1)	Kristalle (O-Verbindung)
Raumgruppe, Z	P2 ₁ /c, Z = 2	P2 ₁ /c, Z = 2	P2 ₁ /c, Z = 2
Temperatur [K]	293	293	150
a [pm]	1675.4 (1)	1694.2 (4)	1763.9 (3)
b [pm]	754.8 (1)	750.7 (1)	568.5 (1)
c [pm]	649.6 (1)	629.0 (1)	769.3 (1)
β [°]	100.28 (1)	100.65 (1)	98.24 (1)
V _{EZ} · 10 ⁶ [pm ³]	808.3 (2)	786.3 (3)	763.5 (2)

**Abb. 7.10.** Vergleich der Kristallstrukturen von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (HT-Form) und von p-Di(benzyloxy)-benzol mit dem Mischkristall aus beiden Verbindungen.

Entlang der kristallographischen c-Achse scheint eine große Ähnlichkeit zwischen der HT-Form der Stickstoffverbindung und den Mischkristallen zu bestehen, während entlang der Achsen a und b die Anordnung der Moleküle in den Mischkristallen der in den Kristallen der Sauerstoffverbindung entspricht (Abb. 7.10).

Gemische von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit p-Di(benzyloxy)-benzol im Mol-Verhältnis 90:10 sowie 99:1 kristallisieren aus Aceton ebenfalls mit einer langgestreckten Molekülkonformation und die elementaranalytisch ermittelten Komponenten-Anteile in den Kristallproben betragen 77:23 und 97:3 (Exp. Teil). Kristalle der Tieftemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin werden in diesen Kristallisationsansätzen nicht gefunden.

Kinetisch kontrollierte Kristallisation der Hochtemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin

p-Di(benzyloxy)-benzol kann bei einem Anteil von nur 1 mol-% in der Lösung als Additiv betrachtet werden, welches einerseits mitkristallisiert und andererseits auch die selektive Kristallisation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin in seiner langgestreckten HT-Konformation bewirkt. Als möglicher Mechanismus hierfür wurde zunächst angenommen, daß N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit seiner etwa 8-fach höheren Löslichkeit in Aceton (vgl. Exp. Teil), epitaktisch auf bereits gebildete Kristallkeime von p-Di(benzyloxy)-benzol aufwächst. Dieser Mechanismus ist bei einem Molverhältnis von 50:50 vorstellbar, jedoch bei einem Molverhältnis von nur 99:1 unwahrscheinlich. Ein Mechanismus wie er für die einleitenden Beispiele (7.1 bis 7.4) postuliert wird, erscheint plausibler: In der Tieftemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin (Abb. 7.1: A) sind die Moleküle im Gegensatz zur Hochtemperatur-Modifikation (Abb. 7.1: B) durch Wasserstoffbrücken N-H...N zu Schichten verbrückt. p-Di(benzyloxy)-benzol kann aufgrund seiner vergleichbaren Molekülgestalt an den Kristallflächen der HT-Modifikation die Positionen der N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Moleküle einnehmen und zu ihnen Wasserstoffbrücken N-H...O ausbilden (Abb. 7.11: A und B). Somit wäre das weitere Wachstum dieser Kristalle gehemmt, da die Ethergruppe in p-Di(benzyloxy)-benzol im Gegensatz zur Amino-Gruppe in N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin, welche als H-Brücken-Akzeptor und -Donor wirkt, ausschließlich H-Brücken-Akzeptor-Eigenschaften besitzt und hierdurch die Verlängerung der H-Brücken-Ketten (...N-H...N-H...OR₂) verhindert wird (Abb. 7.11: A und B). Das Wachstum von Kristallen der HT-Modifikation, welche keine Wasserstoffbrücken enthält, sollte dagegen unbeeinflusst bleiben.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden weitere Verbindungen ausgewählt, welche entweder aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit p-Di(benzyloxy)-benzol (Abb. 7.11/C: grau unterlegt)

oder wegen ihrer ausgeprägten H-Brückenakzeptor-Eigenschaften ebenfalls das Wachstum der LT-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin inhibieren sollten. Anisol (Abb. 7.11/C: ②) entspricht einem Ausschnitt von p-Di(benzyloxy)-benzol (Abb. 7.11/C: ①), welcher die Methylengruppe, die Etherfunktion sowie den zentralen Phenylring umfaßt und tatsächlich lassen sich aus Anisol-Lösungen große N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin-Kristalle der Hochtemperatur-Modifikation züchten. Aus Lösungsmittelgemischen Aceton/Anisol (Molverhältnis 90:10) wird hingegen ausschließlich die Tieftemperatur-Modifikation erhalten.

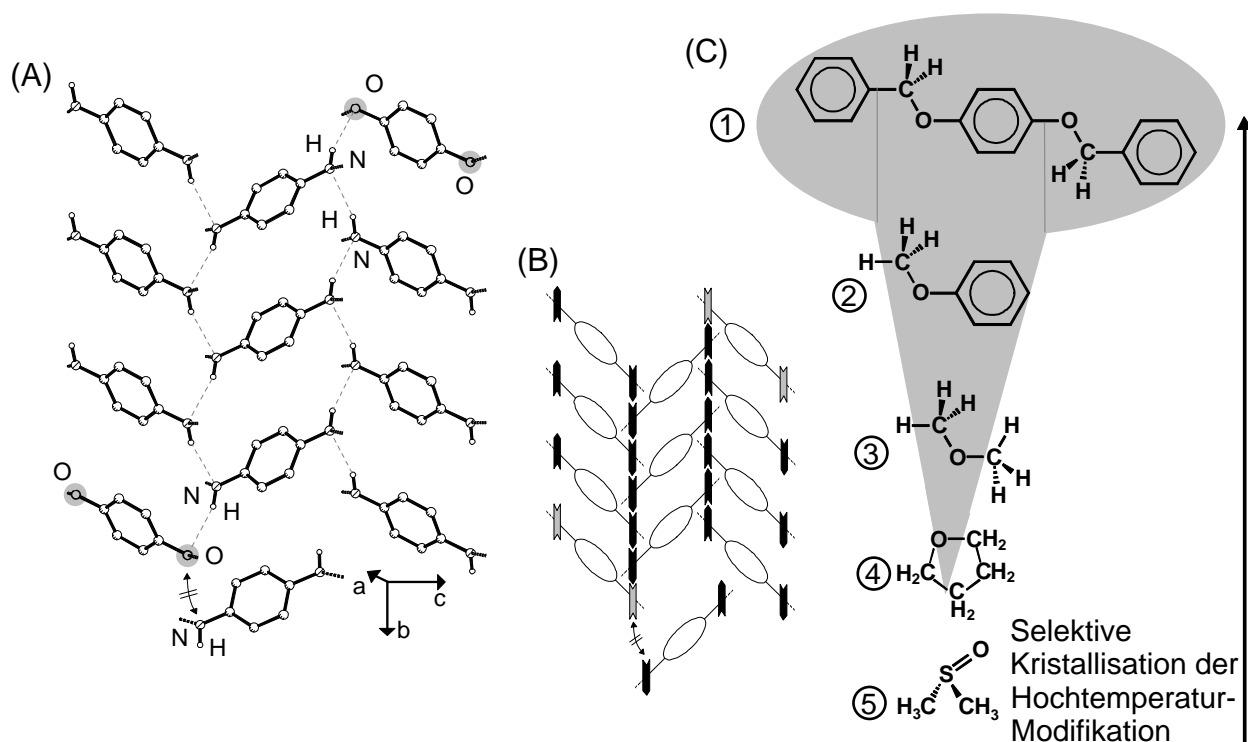


Abb. 7.11. Modell einer möglichen Inhibition des Kristallwachstums der Tieftemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin durch p-Di(phenyloxy)-benzol: (A) Ausschnitt aus dem H-Brücken-Netzwerk der LT-Form von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit zwei p-Di(phenyloxy)-benzol-Molekülen, welche die Verlängerung der H-Brücken-Ketten parallel zur b-Achse verhindern könnten (Moleküle ohne endständige Phenylringe), (B) gleicher Ausschnitt schematisch dargestellt (N-H: >=> , O: <=<) und (C) unterschiedliche Wirksamkeit verschiedener Additive oder Lösungsmittel zur gezielten Kristallisation der HT-Form.

Aus Lösungen in Diethylether (Abb. 7.11/C: ③) und Tetrahydrofuran (Abb. 7.11/C: ④) kristallisiert in vergleichbaren Ansätzen entweder die HT- oder die LT-Modifikation, so daß für die Bildung einer bestimmten Form keine eindeutige Ursache angegeben werden kann. Werden diese Lösungen mit Niederschlägen der HT-Form mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt,

bildet sich erwartungsgemäß die thermodynamisch stabile LT-Modifikation. Aus Dimethylsulfoxid (Abb. 7.11/C: ⑤) als starkem H-Brücken-Akzeptor wurde überraschend ausschließlich die Kristallisation der H-verbrückten Tieftemperatur-Modifikation (LT-Form) beobachtet. Offensichtlich ist nicht nur die H-Brücken-Akzeptor-Eigenschaft, sondern eine ähnliche Molekülgestalt von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin und dem Additiv wichtig. Für eine molekulare Erkennung des Additivs auf den Kristalloberflächen könnten weiterhin zusätzliche Wechselwirkungen C-H... π zwischen den Phenylringen von Bedeutung sein. Eine abschließende Klärung des Mechanismus der kinetisch kontrollierten Kristallisation der HT-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin würde sowohl weitere Kristallisationsexperimente als auch experimentelle Nachweise der Additiv-Wechselwirkungen oder zumindest ihre rechnerische Simulation erfordern.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung inter- und intramolekularer Wechselwirkungen in Molekülkristallen, Ausgangspunkt sind die Kristallisation und Strukturbestimmung ausgewählter Modellverbindungen. Die einzelnen Fragestellungen werden durch geeignete Kombinationen sich ergänzender Analysenmethoden, umfangreichen Datenbank-Recherchen und quantenchemischen sowie Atompotential-Berechnungen zu beantworten versucht.

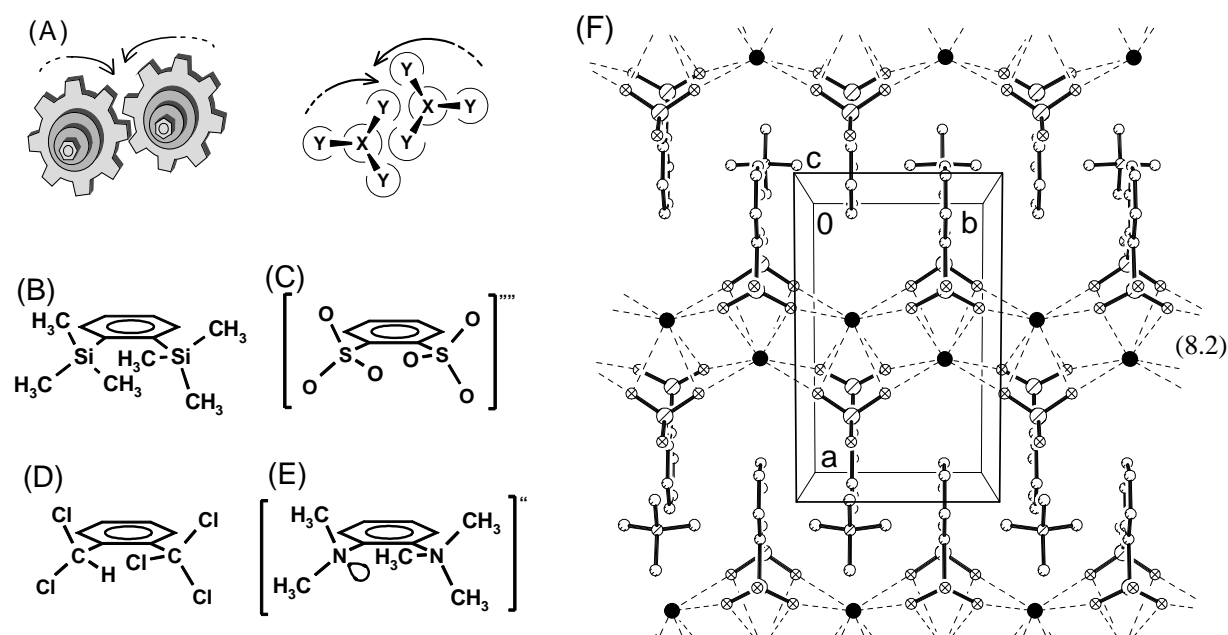
Übersicht zu bearbeiteten Projekten:

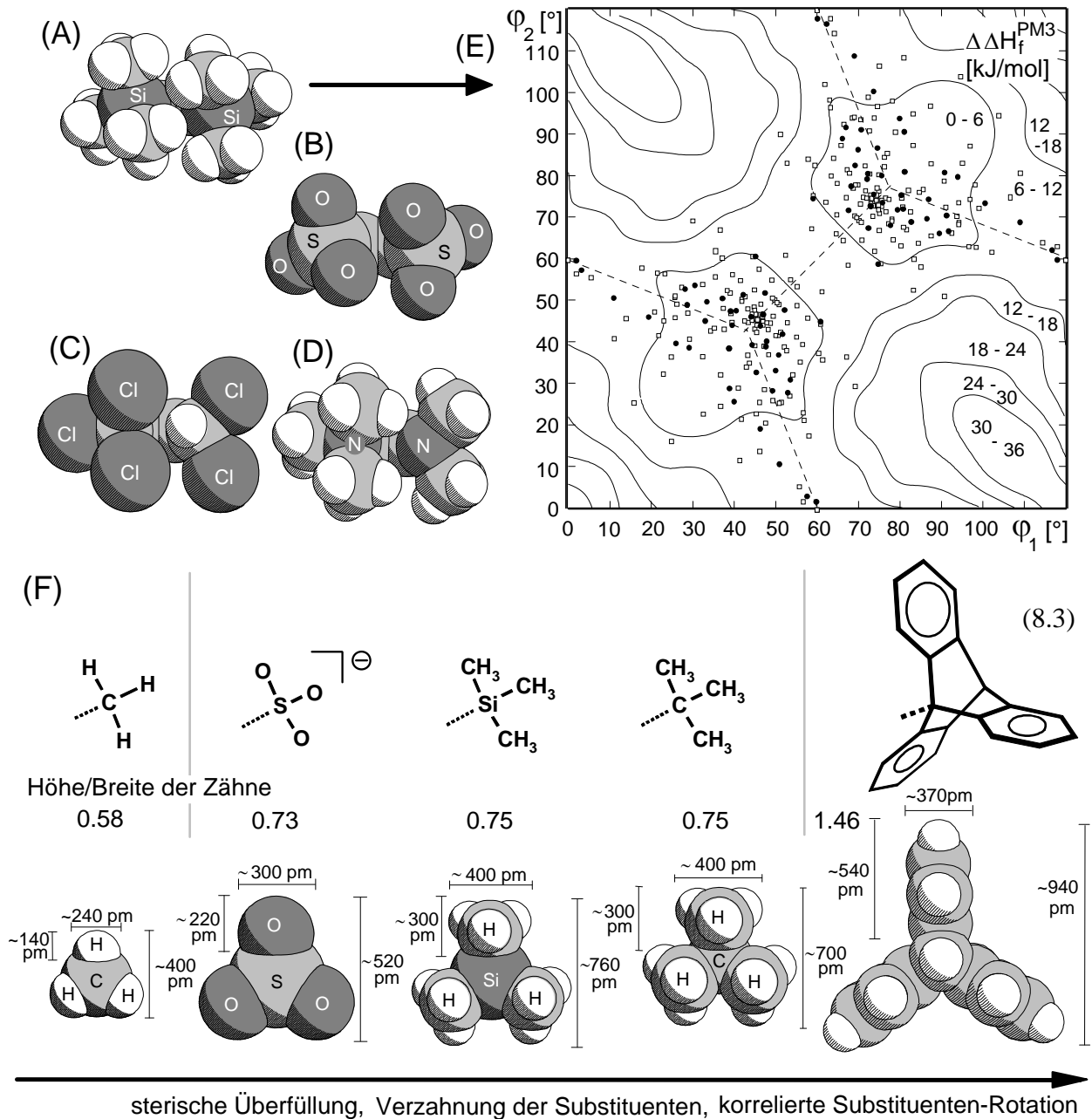
(8.1)

Kapitel	Substanzklasse	Untersuchungen	Fragestellung
2	ortho-substituierte Benzol-Derivate	<ul style="list-style-type: none"> • Wechselwirkungen zwischen den ortho-Substituenten 	<ul style="list-style-type: none"> • sterische Überfüllung • Vorzugskonformationen • Korrelation der Substituenten-Bewegung
3, 4	N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	<ul style="list-style-type: none"> • Wirt/Gast-Verbindungen • Verschiedenartige Wirt-Gitter • Unterschiedliche H-Brücken-Motive 	<ul style="list-style-type: none"> • Wirt/Gast-Wechselwirkungen • Eigenschaften der Einschlußverbindungen • Vorzugskonformationen der Wirt-Verbindung • Ursache der Bildung von Wirt/Gast-Verbindungen
5	Derivate von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin	<ul style="list-style-type: none"> • Wirt/Gast-Verbindungen • Verschiedenartige Wirt-Gitter • Unterschiedliche H-Brücken-Motive 	<ul style="list-style-type: none"> • Unterschiede zur Stammverbindung • Wirt/Gast-Wechselwirkungen • Ursache der Bildung von Wirt/Gast-Verbindungen
6	N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin	<ul style="list-style-type: none"> • Polymorphie • Wirt/Gast-Verbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Strukturelle, kinetische sowie thermodynamische Aspekte der Polymorphie • Kristallisationsbedingungen • Zersetzung der Wirt/Gast-Verbindungen
7	N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin sowie isoelektronische Verbindungen	<ul style="list-style-type: none"> • Polymorphie • Cokristallisation mit isoelektronischen Verbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Strukturelle, kinetische sowie thermodynamische Aspekte der Polymorphie • Mischkristall-Bildung • Gezielte Kristallisation einer metastabilen Modifikation

Kapitel 2: Substituenten-Wechselwirkungen in ortho-Benzol-Derivaten

Chemische Rotoren sind Verbindungen mit zwei benachbarten Substituenten an einem starren Molekülrahmen, welche häufig mit mechanischen Zahnrädern verglichen werden (8.2: A). Die durch räumliche Überfüllung behinderte Dynamik solcher Substituenten ist mehrfach untersucht und diskutiert worden. In dieser Arbeit werden vier neue Verbindungen untersucht, welche zwei dreizählige (8.2: B, C) oder einen dreizähligen sowie einen spiegelsymmetrischen Substituenten mit "Zahnlücke" enthalten (8.2: D, E). Ausgehend von der Darstellung, Kristallisation und/oder Kristallstruktur-Bestimmung (8.2/F: z. B. Kalium-Tetramethylammonium-Benzol-1,2-disulfonat) von Verbindungen mit den Rotorgruppen (8.2: B bis E) werden nach der semiepirischen PM3-Methode Enthalpie-Hyperflächen für die Substituenten-Rotationen berechnet (8.3: B). Die Enthalpie-Hyperflächen werden mit den Konformationen (8.3: A bis D) in den zu diesem Zweck bestimmten Kristallstrukturen und zusätzlich mit denen vergleichbarer Rotor-Systeme aus der *Cambridge Structural Database* korreliert (8.3/E: 80 Datenpaare). Die Vorzugskonformationen von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und dem Benzol-1,2-Disulfonat-Dianion entsprechen verzahnten Anordnungen, deren Rotor-Dynamik nur schwach korreliert ist und sowohl konrotatorische als auch disrotatorische Abschnitte enthält.








Die Modellverbindungen 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol und 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol besitzen ebenfalls verzahnte Vorzugskonformationen, in denen die "Lücke" der spiegelsymmetrischen Rotorgruppe auf die dreizählige Rotorgruppe weist und dieser somit ein Höchstmaß an Bewegungsfreiheit ermöglicht (8.3: C und D). Die bevorzugte Dynamik dieser Verbindungen ist folglich die Rotation der dreizähligen Rotorgruppe bei gleichzeitigem Stillstand der benachbarten spiegelsymmetrischen.

Die untersuchten Modellverbindungen mit zwei dreizähligen Rotorgruppen können in drei Kategorien mit verschieden starker Substituenten-Verzahnung eingeteilt werden (8.3: F):

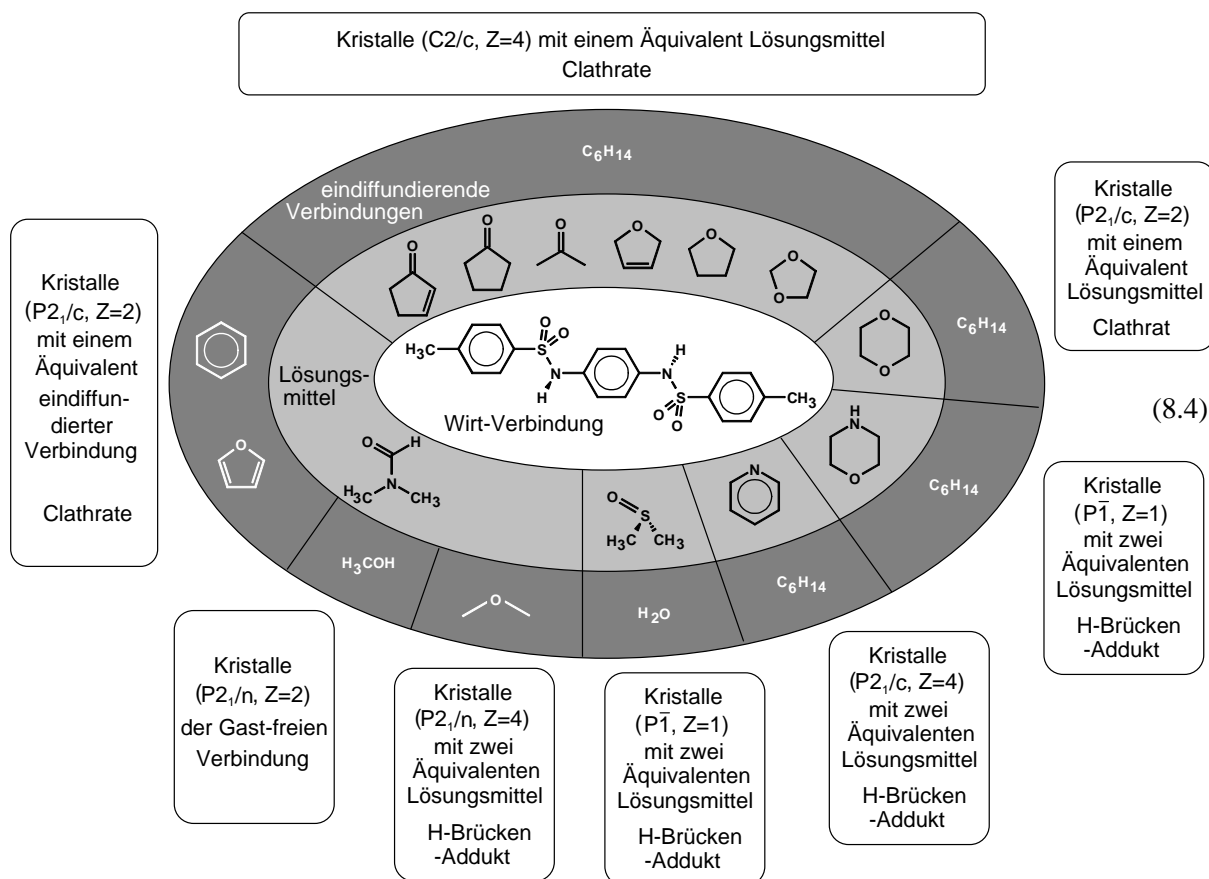
Die Vorzugskonformationen geminaler oder vicinaler Methylgruppen sind nicht verzahnt und ihre Rotation verläuft völlig unkorreliert. Benachbarte Sulfonat-, Trimethylsilyl- sowie *tert.*Butyl-Gruppen besitzen eine verzahnte Vorzugskonformation, jedoch erfolgt die Substituenten-Rotation nur schwach korreliert. In allen vier Modellsystemen ragen die Zähne nur wenig aus dem Rumpf der Zahnrad-artigen Rotorgruppen heraus und sind deutlich breiter als hoch (8.3/F: Höhe/Breite < 0.75), während benachbarte und stark ineinander verzahnter Triptycylgruppen (8.3/F: Höhe/Breite der Zähne ~ 1.5) ausschließlich gekoppelt rotieren. Diese aufgefundene Abhängigkeit zwischen der Substituentenverzahnung und den Höhe/Breite-Quotienten der Substituenten-Zähne sollte an chemischen Rotoren mit Höhe/Breite-Quotienten zwischen 0.75 und 1.5 überprüft werden.

Kapitel 3: Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und Konformationen sowie Wasserstoffbrücken-Motive in Sulfonamiden

Kapitel 4: Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

Bei der Umkristallisation des Synthese-Zwischenproduktes N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin sind zufällig Einschlußverbindungen dieses Wirt-Moleküls entdeckt worden. In systematischen Untersuchungen wurden insgesamt 13 teils ähnliche, teils verschiedenartige Wirt/Gast-Verbindungen kristallisiert und charakterisiert (8.4: Kristallzüchtungs-Bedingungen mit : Wirt-Verbindung, : Lösungsmittel und : in die Lösungen eindiffundierende Verbindungen).

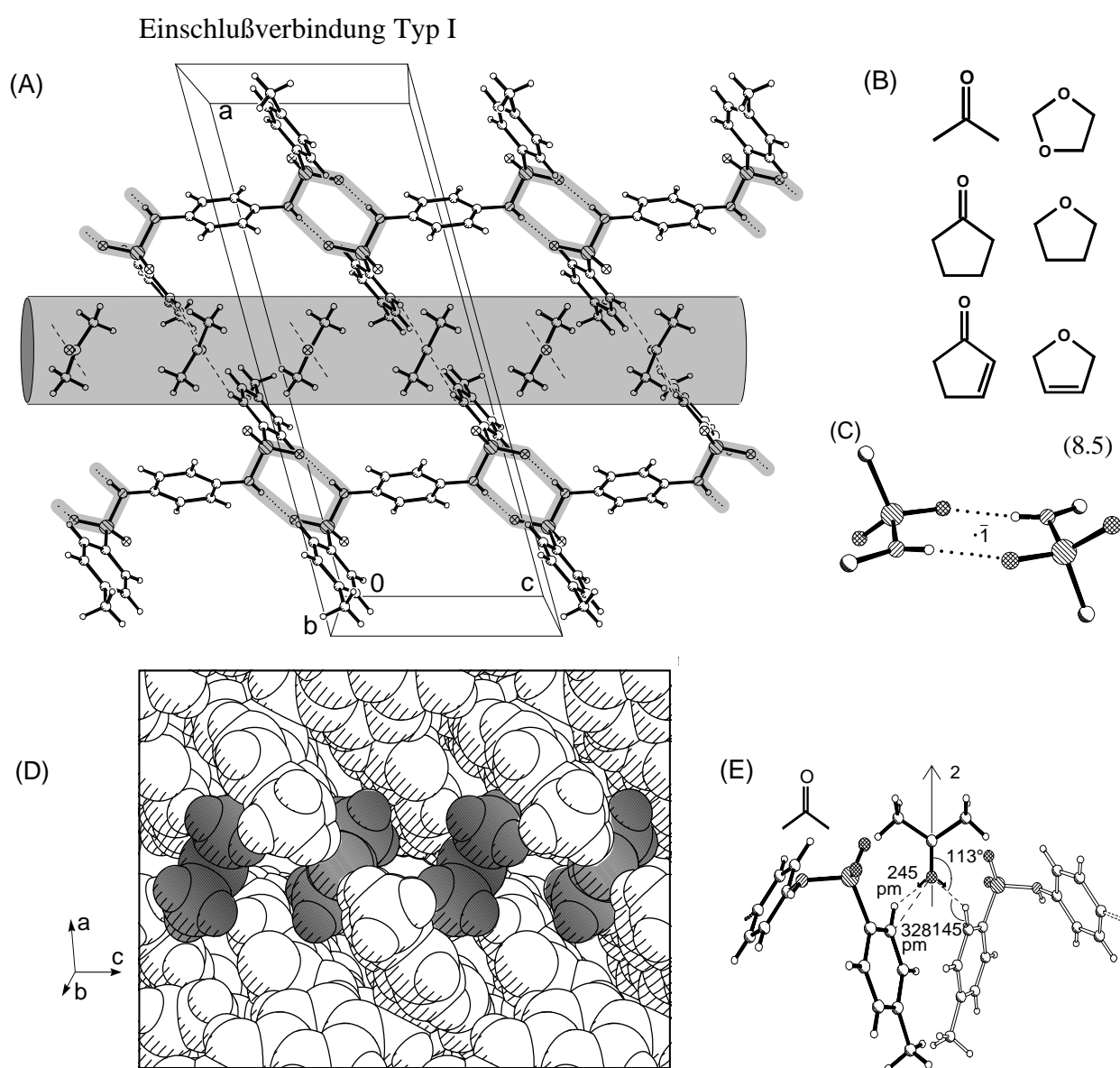
Die verschiedenartigen Wirt/Gast-Verbindungen unterscheiden sich vor allem in ihren Hohlräumen zur Einlagerung der Gast-Moleküle, den Wasserstoffbrücken-Motiven und in den Konformationen der Sulfonamid-Gruppen. Prototypen verschiedenartiger Clathrat-Einschlußverbindungen sollen hier an den Kristallstrukturen mit Aceton (Abb. 8.5) sowie Benzol (8.6) erläutert werden.



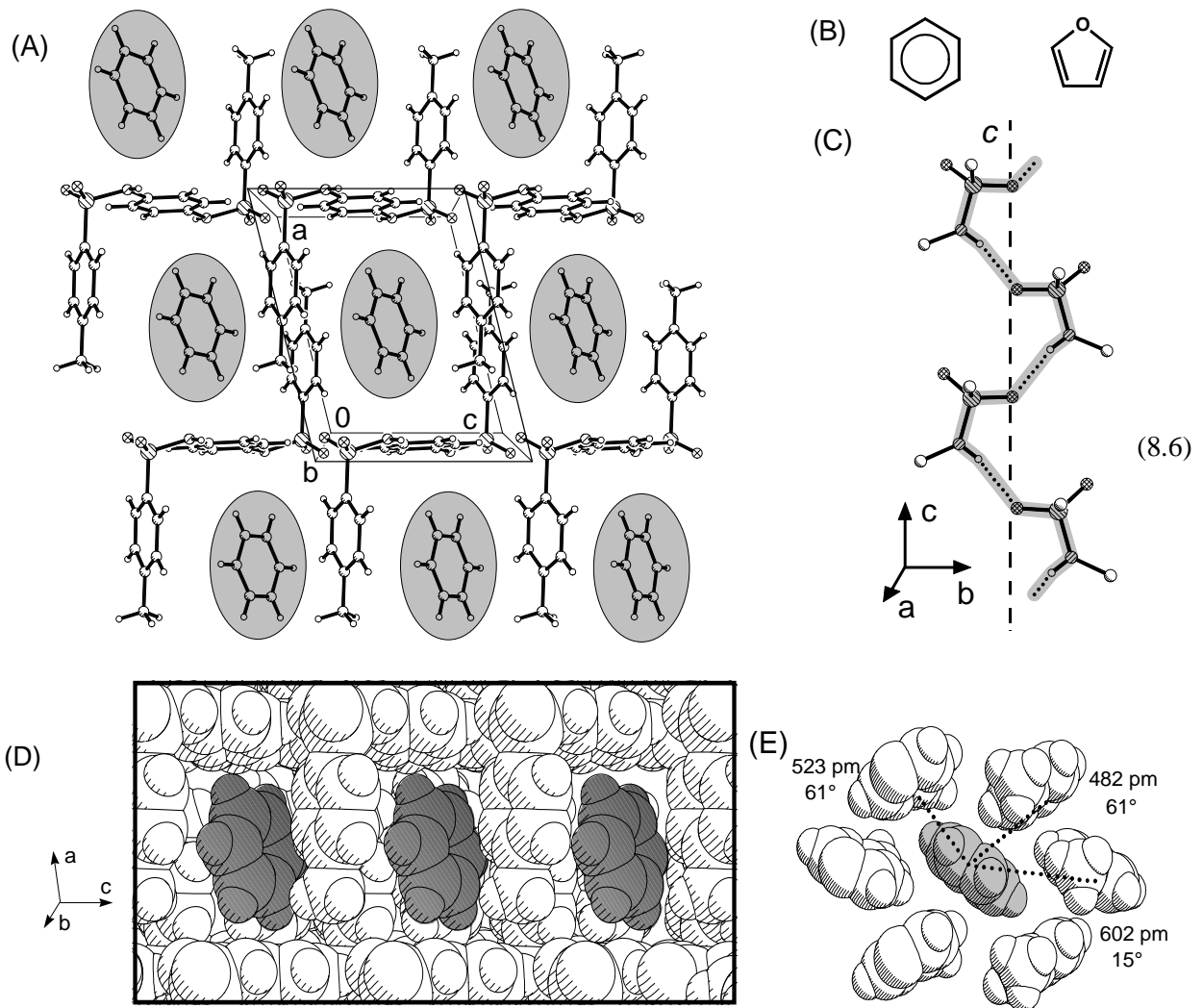
Im Aceton-Clathrat, welches isostrukturell zu 5 anderen mit unterschiedlichen Gästen (8.5: B) ist, werden diese in Kanälen eingelagert (8.5: A, D), welche die durch cyclische (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken-Dimere (8.5: A, C) verknüpfte Wirt-Matrix anbietet. Die eingelagerten Ether sowie Ketone (8.5: B) bilden schwache Wasserstoffbrücken O...H-C zu zwei Toly-Wasserstoffen der Wirt-Moleküle aus (8.5: E). Kristalle dieser Kanal-Clathrate können Gäste austauschen und verwittern außerhalb der Mutterlauge rasch zu mikrokristallinem Material von gast-freiem N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin.

Im Benzol-Clathrat, welches isostrukturell zu dem mit Furan ist (8.6: A, B), sind die Benzol-Gäste dagegen einzeln in Käfigen der durch (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs vernetzten Wirt-Matrix eingeschlossen (8.5: A, C, D). Die Wände der Benzol-Käfige bestehen aus zwei Phenyl- sowie sechs Toly-Ringen (8.6: D), eine Anordnung (8.6: E), die der Kristallpackung in der Hochdruck-Modifikation von Benzol ähnlich ist. Clathrate dieses zweiten Typs können wegen der Gäste in Käfigen außerhalb ihrer Mutterlauge länger gelagert werden.

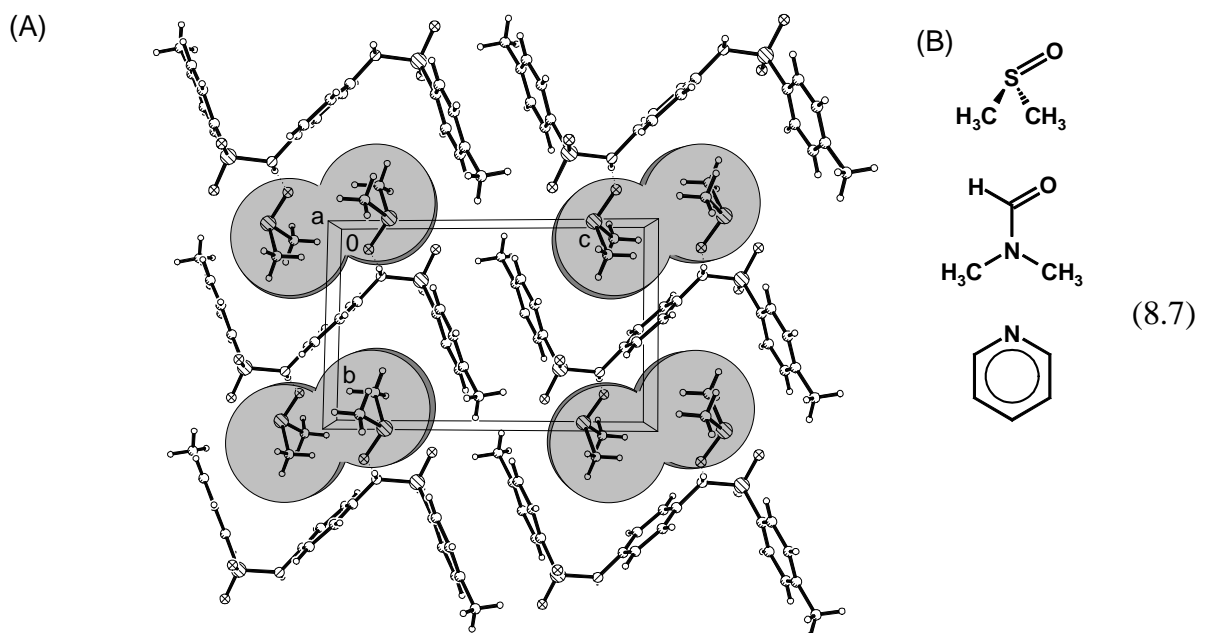
Ein dritter Typ von Wirt/Gast-Verbindungen sind die H-Brücken-Addukte von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit H-Brücken-Akzeptoren (8.7: A, B) als Gast-Molekülen. Beispielsweise befinden sich Dimethylsulfoxid-Gäste als Doppelstapel in Kanälen (8.7/A: Kanäle parallel zur a-Achse). Die einzelnen H-Brücken-Addukte unterscheiden sich in ihrer Kristallpackung, in den Hohlräumen der Wirt-Matrix und in der Konformation der Wirt-Moleküle. Weitere Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Dioxan oder Morpholin repräsentieren Sonder- oder Grenzfälle, welche sich nicht eindeutig in eine der drei Typen-Kategorien einordnen lassen.



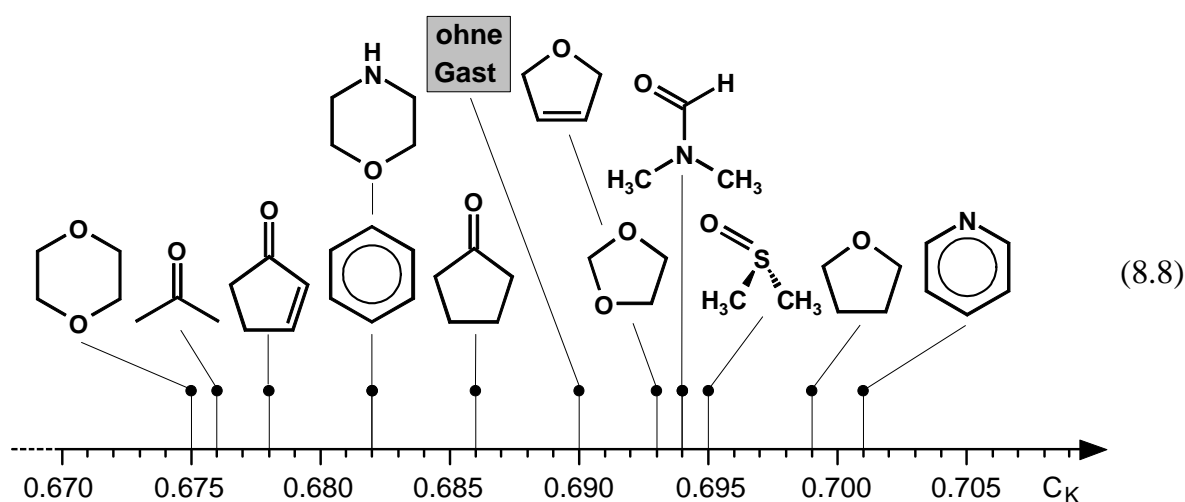
Einschlußverbindung Typ II



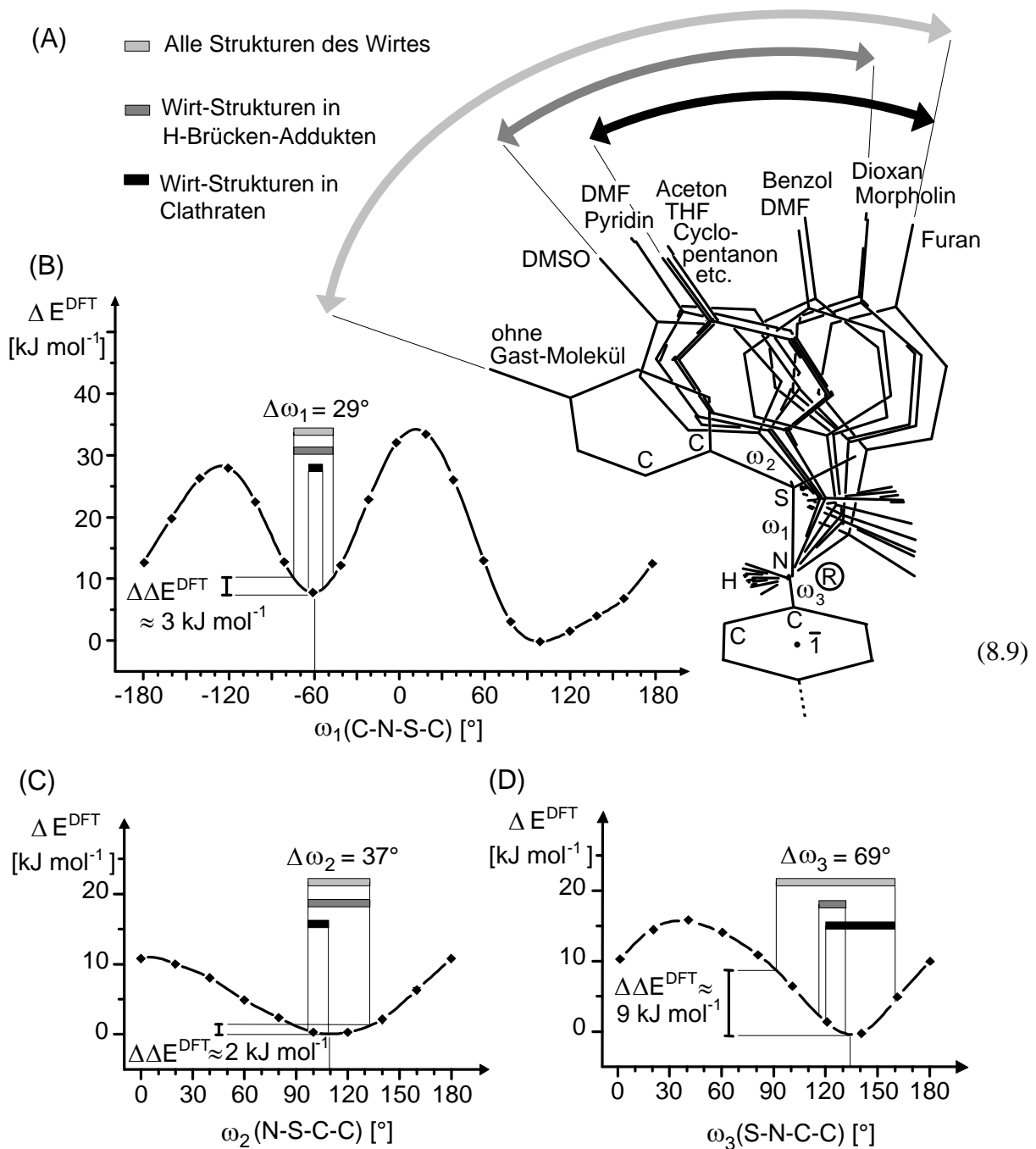
Einschlußverbindung Typ III



Die durch den Packungskoeffizienten C_K charakterisierte Raumerfüllung in den 14 verschiedenartigen Kristallen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin variiert nur geringfügig und liegt im Erwartungsbereich organischer Molekülkristalle (8.8).



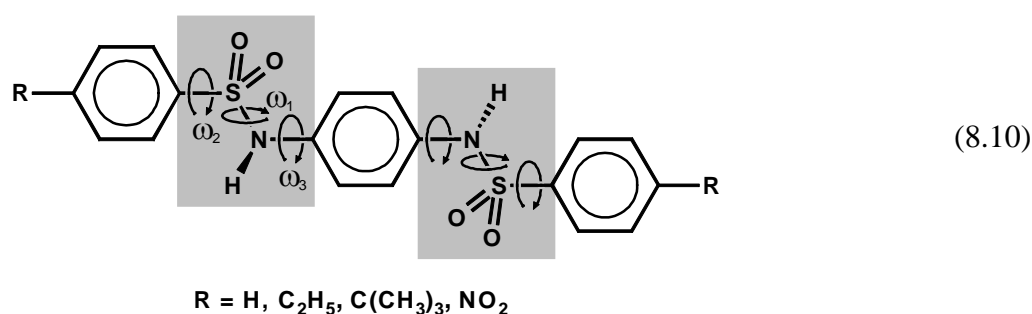
N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin "ohne Gast" weist einen Packungskoeffizienten nahe dem Verteilungsschwerpunkt auf. Eine zu geringe Packungsdichte der gast-freien Kristalle ist als Ursache der Clathrat-Bildung somit auszuschließen. Auch die intermolekularen Wechselwirkungen in den Gast-freien Kristallen und den Clathraten sind in Anzahl und Stärke in etwa vergleichbar. Die Ursache für die umfangreiche Clathrat-Bildung von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin sollte daher überwiegend auf Übergänge in günstigere Konformationen des Wirt-Moleküls zurückzuführen sein. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen an Sulfonamid-Modellverbindungen sagen Vorzugskonformationen von Sulfonamid-Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C voraus (8.9), die durch statistische Auswertungen der Konformationen von Sulfonamiden in Kristallstrukturen der *Cambridge Structural Database* gestützt werden und von der in den Gast-freien Kristallen abweichen (8.9: D). Die Wirt-Eigenschaften von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin lassen sich somit durch die Auswertung der Kristallstrukturen 8.9: A) gestützt auf quantenchemische Rechnungen (8.9: B bis D) in Kombination mit Datenbank-Recherchen zwanglos durch Optimierung seiner Konformation erläutern.



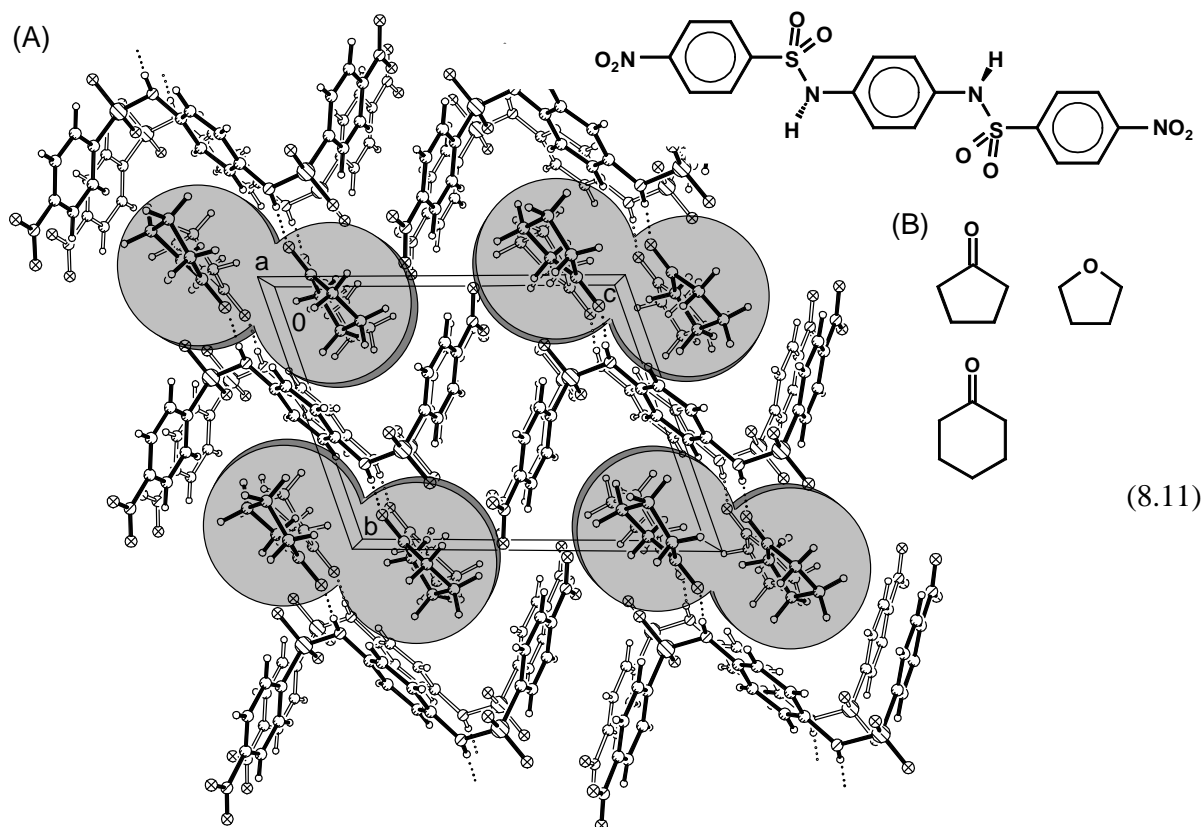
Offen bleiben zur Zeit noch Fragen bezüglich Details des beobachteten Kristallisationsverhaltens (8.4), so über die Wechselwirkungen zwischen Wirt-Verbindung und Gast-Molekülen in Lösung oder Informationen über die Kristallkeim-Bildung.

Kapitel 5: Isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Bis(4-ethyl- sowie N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

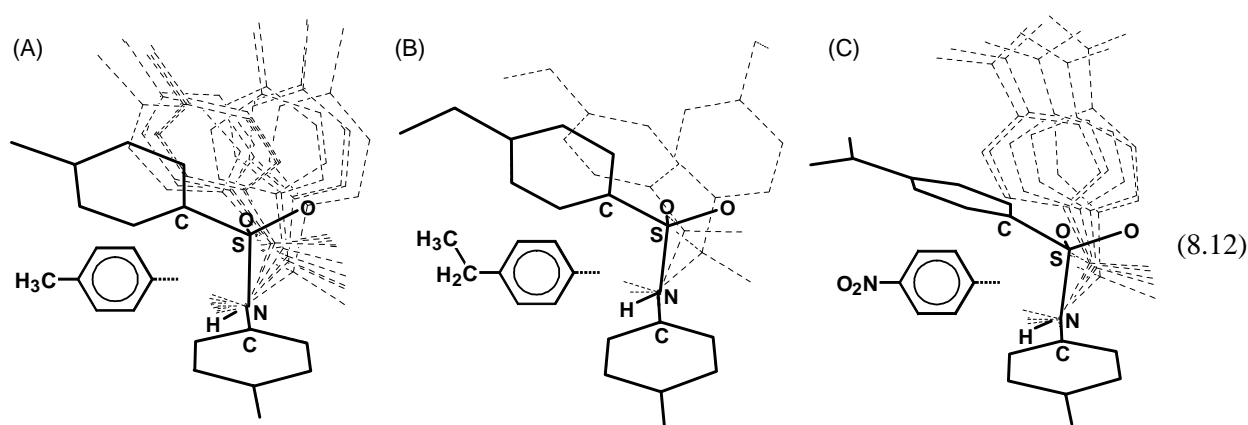
Folgende Derivate von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin sind ebenfalls auf ihre Eigenschaften als Wirt-Verbindungen überprüft worden und schließen bei ihrer Kristallisation Gast-Moleküle ein (8.10):



Die Verbindung N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (8.10: R = H) und das Ethyl-Derivat (8.10: R = C₂H₅) zeigen ein ähnliches Einschlußverhalten wie N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (8.10: R = CH₃). Die Wirt/Gast-Verbindungen des *tert.*Butyl-Derivates (8.10: R = C(CH₃)₃) konnten nicht einkristallin gezüchtet werden und die Nitro-Verbindung (8.10: R = NO₂) mit stärker aciden Sulfonamid-Wasserstoffen bildet bereits zu Gast-Molekülen mit schwachen Akzeptor-Gruppen Wasserstoffbrücken aus (8.11): Die Gast-Moleküle Cyclopentanon sowie Tetrahydrofuran, welche mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin Clathrate bilden, werden in die Wirt-Matrix von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin über Brücken N-H...O zu den Sulfonamid-Wasserstoffen eingelagert und ihre Kristallpackung (8.11: A) ist isostrukturell mit dem H-Brücken-Addukt von Dimethylsulfoxid an N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (vgl. 8.7).



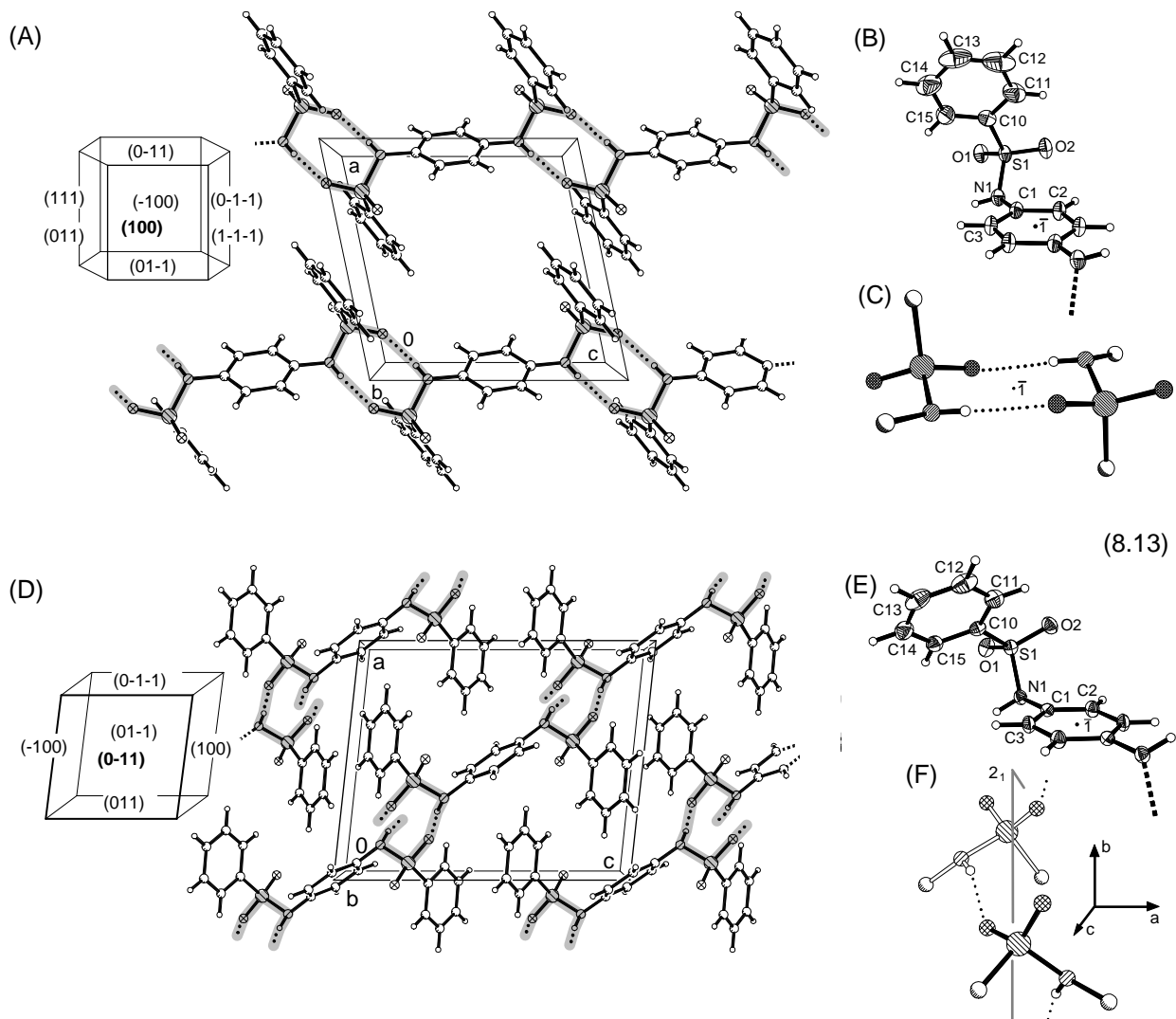
Die Ethyl- sowie Nitro-Derivate von N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin (8.10: R = C₂H₅ oder NO₂) besitzen in ihren Gast-freien Kristallen ebenfalls Konformationen (8.12: **—**), in denen die endständigen Phenylringe weniger stark aus der Ebene des Phenylenringes gedreht sind als in ihren Wirt/Gast-Verbindungen (8.12: **---**) und die daher energetisch ungünstigere Anordnungen um die Bindungen N-C aufweisen.



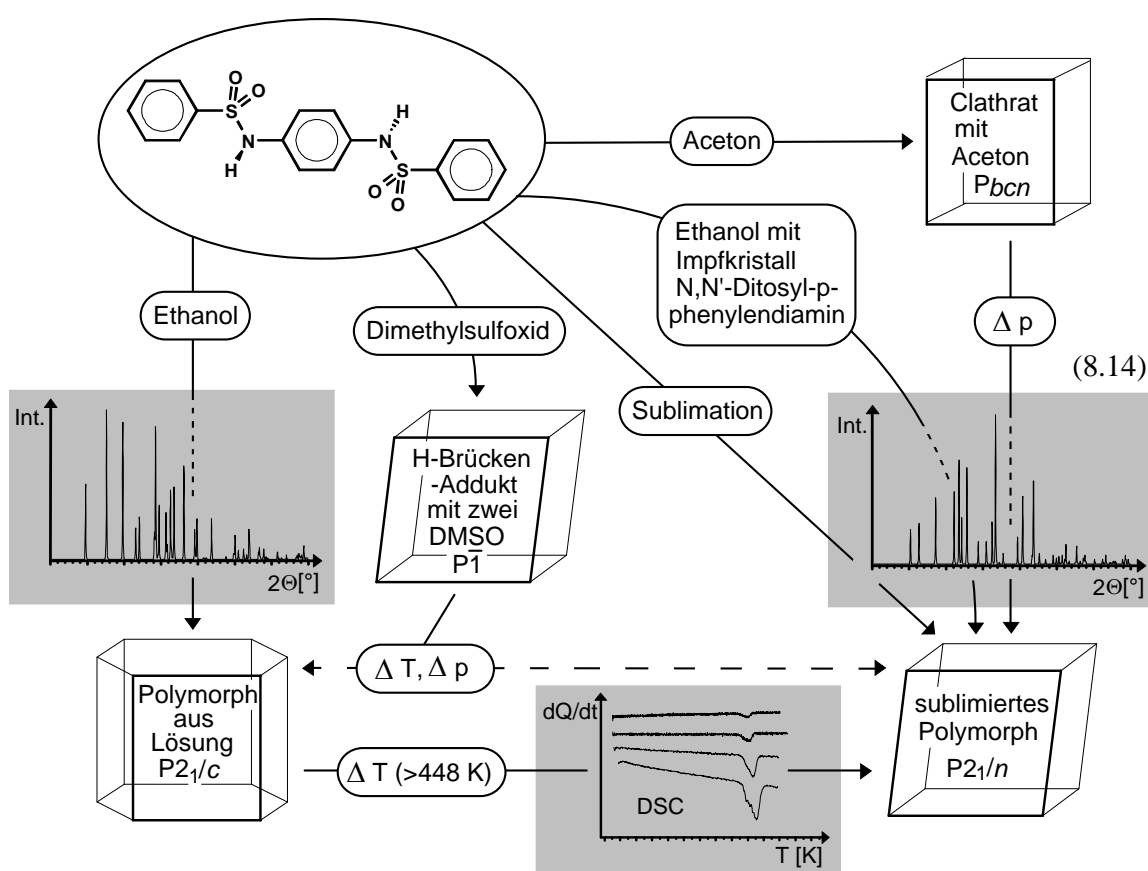
Die Untersuchungen zu N,N'-Ditosyl-p-phenyldiamin-Derivaten bestätigen somit als Ursache der Bildung von Einschlußverbindungen die ungünstige Konformation in den Gast-freien Kristallen sowie auch die Entdeckung einer neuartigen Klasse von Wirt-Verbindungen.

Kapitel 6: N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin: Dimorphie und Wirt/Gast-Verbindungen

N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin (8.10: R = H) zeigt Dimorphie: Aus Lösung kristallisiert eine Modifikation mit cyclischen (Sulfonamid...Sulfonamid)-H-Brücken-Dimeren zwischen den Molekülen (8.13: A, C) und einer Wirt-Packung wie in den sechs isostrukturellen Wirt/Gast-Verbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Ethern oder Ketonen (vgl. 8.5: A). Bei Sublimation scheidet sich eine Modifikation mit (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken des Catemer-Typs (8.13: D, F) ab, welche isostrukturell zu N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und seinem Ethyl-Derivat (8.10: R = C₂H₅) ist und eine signifikant verschiedene Molekül-Konformation aufweist (8.13: E, vgl. B). Zusätzlich können Einkristalle eines Clathrates mit Aceton und eines H-Brücken-Adduktes mit Dimethylsulfoxid gezüchtet werden.



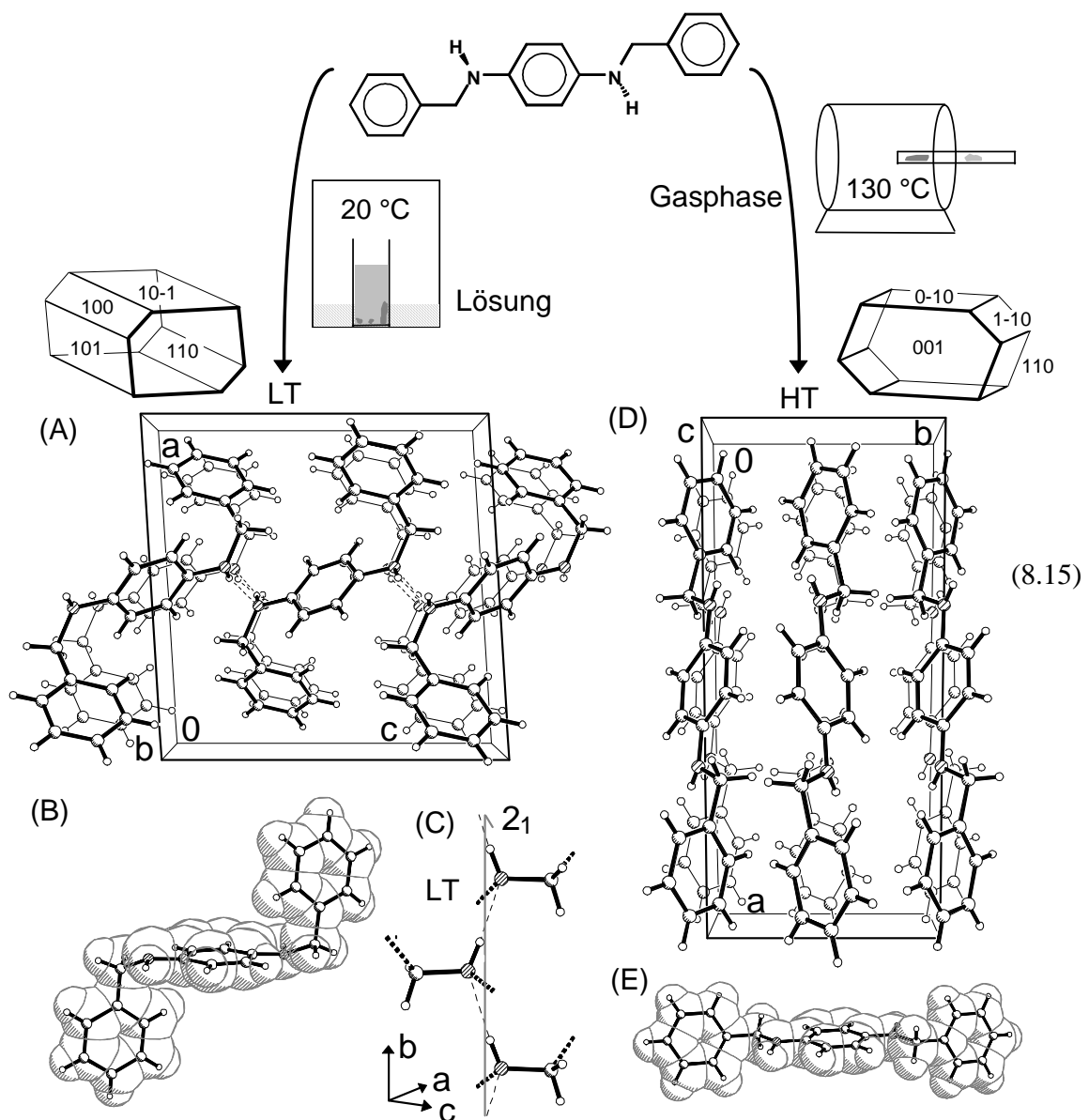
Weitere Untersuchungen gelten insbesondere den Kristallisationsbedingungen, unter welchen die verschiedenartigen Modifikationen erhalten werden (8.14): Aus Lösungen wird unabhängig von der Temperatur stets dieselbe Modifikation erhalten (8.14: Polymorph aus Lösung). Die andere Modifikation (8.14: sublimiertes Polymorph) entsteht durch Sublimation, in Gegenwart isostruktureller Impfkristalle von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin, bei Verwitterung des Aceton-Clathrates bei Raumtemperatur oder durch Tempern der ersten Modifikation oberhalb von 448 K (175°C). Das H-Brücken-Addukt mit Dimethylsulfoxid zersetzt sich erst bei höherer Temperatur zu einem Gemisch beider Modifikationen (8.14:).



Der Energieunterschied zwischen den Molekülkonformationen in beiden Modifikationen wird mit Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen zu 14 kJ mol^{-1} abgeschätzt und die Differenz der intermolekularen Wechselwirkungen in den Kristallen mit Atom/Atom-Potential-Berechnungen zu 4 kJ mol^{-1} , so daß die aus Lösung kristallisierte Modifikation energetisch um etwa 18 kJ mol^{-1} günstiger vorausgesagt wird als die sublimierte Form.

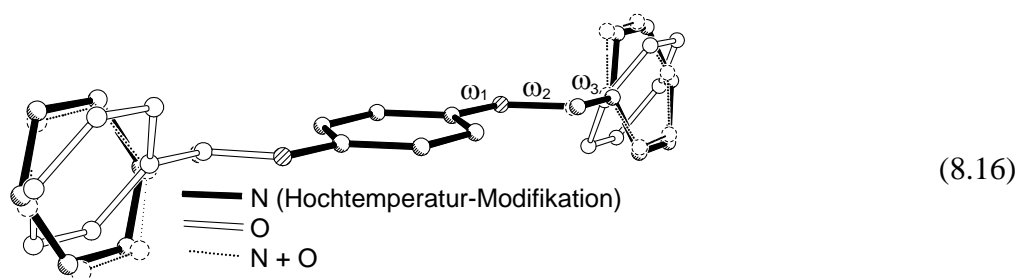
Kapitel 7: N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin: Dimorphie und Mischkristall-Bildung

N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin kristallisiert aus Lösungen in Aceton sowie zahlreichen anderen Lösungsmitteln in einer abgewinkelten Molekül-Konformation mit intermolekularen Wasserstoffbrücken N-H...N (8.15: A, B, C) und bei Sublimation in einer langgestreckten, angenähert linearen Konformation ohne intermolekulare Wasserstoffbrücken (8.15: D, E). Die beiden verschiedenartigen Konformationen unterscheiden sich nach Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen energetisch um nur etwa 5 kJ mol^{-1} .

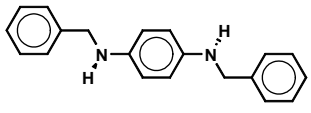
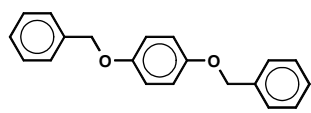
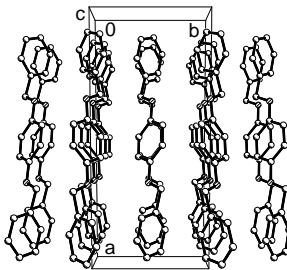
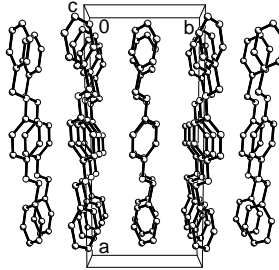
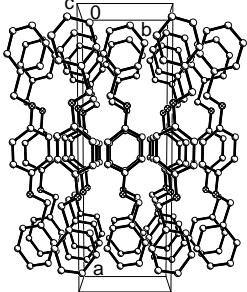
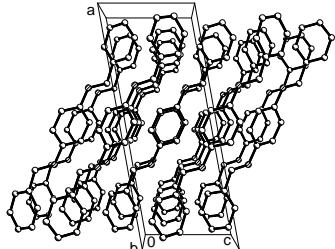
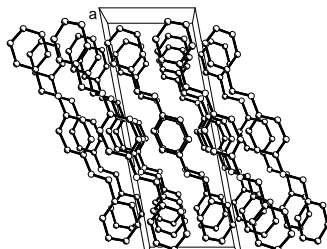
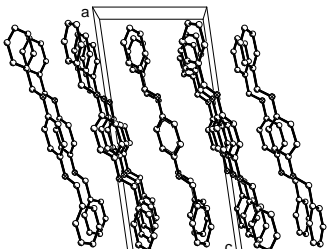
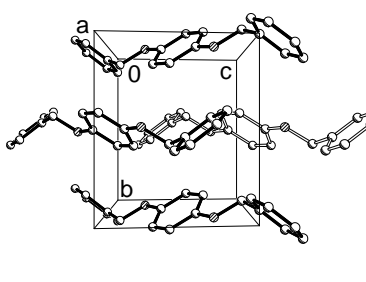
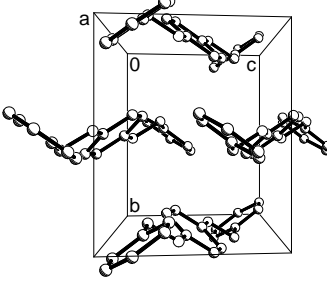
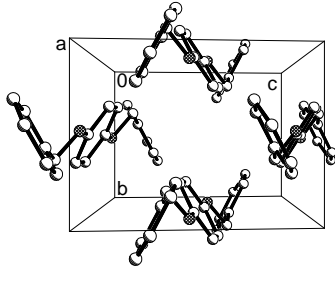
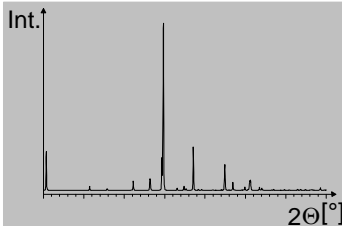
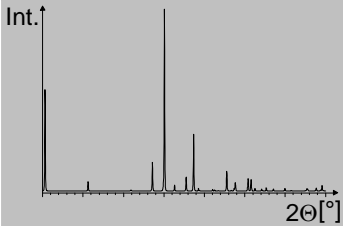
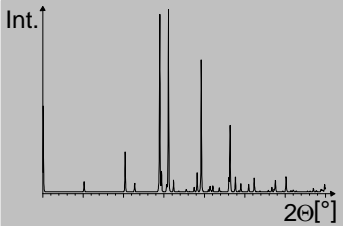


Die Energiedifferenz der intermolekularen Wechselwirkungen wird aus Atom/Atom-Potential-Berechnungen zu etwa 8 kJ mol^{-1} abgeschätzt und somit sollte die Modifikation mit abgewinkelten Molekülen und Wasserstoffbrücken $\text{N-H}\cdots\text{N}$ energetisch etwa 13 kJ mol^{-1} günstiger sein. Die Modifikation mit abgewinkelten Molekülen ist zwischen 293 K (20°C) und 343 K (70°C) thermodynamisch stabil, die andere von 348 K (75°C) bis zum Schmelzpunkt bei 374 K (101°C). Die Phasenumwandlung von der Tieftemperatur- in die Hochtemperatur-Modifikation erfolgt oberhalb von 361 K (88°C) und führt zu mikrokristallinem Material. Ein Rückumwandlung bei Abkühlung wird nicht beobachtet; beim Erstarren der Schmelze kristallisiert die Hochtemperatur-Modifikation.

Zusätzlich zu strukturellen, kinetischen und thermodynamischen Aspekten der Dimorphie ist bei $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin die Mischkristall-Bildung mit isoelektronischen Verbindungen untersucht worden. Die Kristallstrukturen von Mischkristallen mit *p*-Di(benzyloxy)-benzol im Mol-Verhältnis $\sim 1:1$ sowie die von *p*-Di(benzyloxy)-benzol wurden bestimmt und Ähnlichkeiten sowohl untereinander als auch zur Hochtemperatur-Modifikation von $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin aufgefunden: Beide Verbindungen in den Mischkristallen sind innerhalb der Meßgenauigkeit ununterscheidbar und ihre Konformation entspricht angenähert derjenigen in der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin, wogegen diejenige von *p*-Di(benzyloxy)-benzol geringfügig abweicht (8.16).

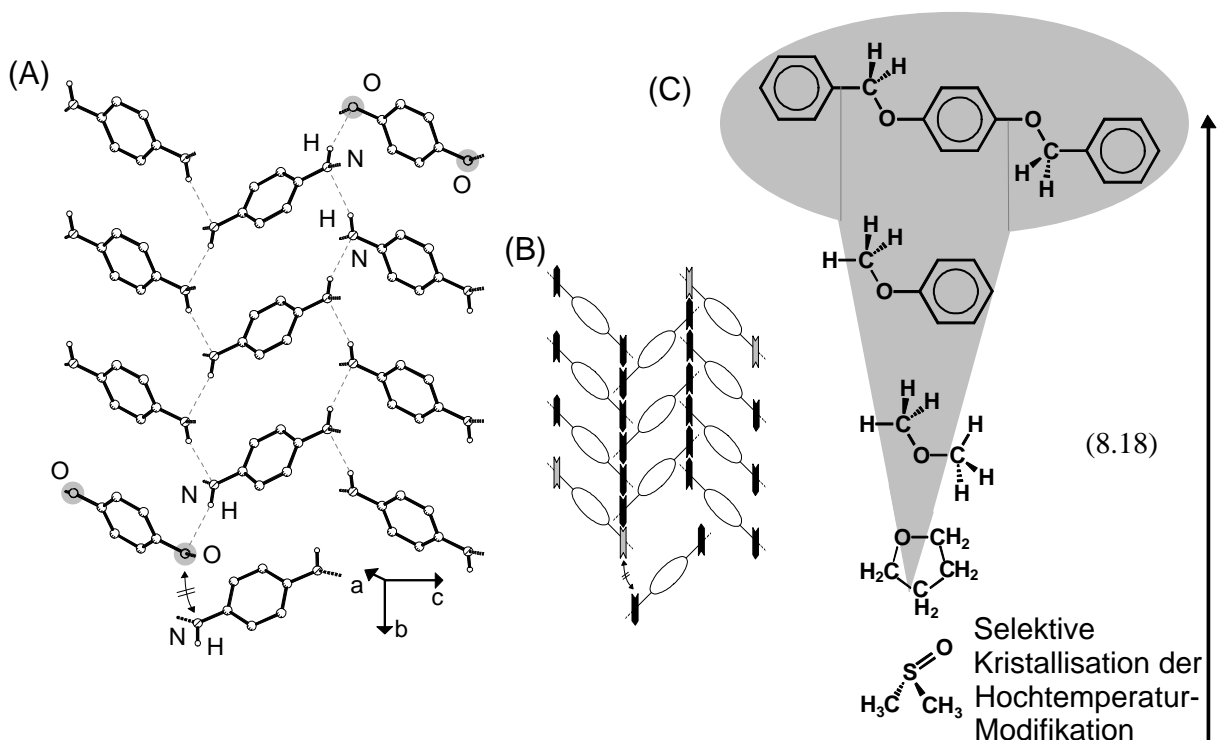


Die Packung in den Mischkristallen erscheint entlang der *c*-Achse eher der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin zu entsprechen, während entlang der Achsen *a* sowie *b* größere Ähnlichkeit mit *p*-Di(benzyloxy)-benzol beobachtet wird (8.17). Die aus den Kristallstruktur-Daten berechneten Pulverdiffraktogramme unterscheiden sich ebenfalls wenig voneinander (8.17). Bei Molverhältnissen $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin / *p*-Di(benzyloxy)-benzol von 90:10 oder 99:1 in Aceton-Lösungen kristallisieren die Gemische in Verhältnissen 77:23 sowie 97:3 und Pulverdiffraktogramme der Kristallproben entsprechen denen der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{N,N}'$ -Dibenzyl-*p*-phenylendiamin.

Ansicht entlang Achse	 <p>(HT-Form)</p>	Mischkristall (N/O 1:1)	
c			
b			
a			 <p>(8.17)</p>
Pulverdiffraktogramme			

Somit lässt sich p-Di(benzyloxy)-benzol als Additiv zur gezielten Kristallisation der Hochtemperatur-Modifikation betrachten und zwei mögliche Wirkmechanismen werden vorgeschlagen: Wegen der deutlich geringeren Löslichkeit von p-Di(benzyloxy)-benzol in Aceton könnten sich zunächst dessen Kristallkeime bilden und auf diese N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin epitaktisch aufwachsen.

Bei Mischungsverhältnissen von 90:10 oder 99:1 erscheint dieser Mechanismus jedoch unwahrscheinlich und der *p*-Di(benzyloxy)-benzol-Zusatz könnte stattdessen das Wachstum der thermodynamisch stabilen Modifikation von *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin dadurch inhibieren, daß es an dessen Kristallkeim-Oberfläche Gitterpositionen des Stickstoff-Derivates einnimmt und ein Weiterwachstum der H-Brücken-Ketten verhindert (8.18/A, B: N-H: \blacktriangleright , O: \blacktriangleleft). Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden weitere Verbindungen ausgewählt, welche ebenfalls nur H-Brücken-Akzeptor-Eigenschaften aufweisen und teilweise strukturell ähnlich sind (8.18/C: Ähnliche Bereiche grau unterlegt).



Aus Anisol lassen sich große Kristalle der Hochtemperatur-Modifikation von *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin züchten, während Tetrahydrofuran oder Diethylether weniger wirksam sind. Aus Lösungen in Dimethylsulfoxid kristallisiert ausschließlich die Tieftemperatur-Modifikation (8.18: C). Offensichtlich ist nicht nur die H-Brücken-Akzeptor-Eigenschaft, sondern auch die strukturelle Ähnlichkeit zu *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin wichtig.

Im Rückblick ermöglichen Kristallisationsexperimente und Struktur-Untersuchungen an teils isostrukturellen und teils verschiedenartigen Wirt/Gast-Aggregaten oder an Polymorphen detaillierte Einblicke in intermolekulare Wechselwirkungen, welche Grundlage molekularer Erkennungs- und Selbstorganisations-Phänomene sind. Ein vertieftes Verständnis des faszinierenden Kristallisationsverhaltens der untersuchten *p*-Phenylendiamine könnte zur Beantwortung der einfach scheinenden und doch so komplexen Frage "Was kristallisiert wie und warum?" und damit zur Erforschung der noch schemenhaften Keimbildungs-Mechanismen beitragen.

9. Experimenteller Teil

9.1. Darstellung/Synthesen

9.1.1. Benzol-1,2-disulfonsäure-Dikalium-Salz · Methanol

Benzol-1,2-disulfonsäure-Dikalium-Salz mit einem nicht angegebenen Anteil Kristallwasser (Aldrich) wird in Dimethylsulfoxid gelöst und die Lösung vorsichtig mit Methanol überschichtet. Es werden farblose Prismen des Dikalium-Salzes erhalten, welche auch außerhalb der Mutterlauge lagerfähig sind ohne Methanol zu verlieren. Beim Aufheizen trüben sich die Kristalle ohne bis 350°C zu schmelzen.

Elementaranalyse: Ber. C 24.27%, H 2.33%, Gef. C 24.39%, H 2.29%.

9.1.2. Benzol-1,2-disulfonsäure-Kalium-Tetramethylammonium-Salz · Hemihydrat

Benzol-1,2-disulfonsäure-Dikalium-Salz (Aldrich) wird in Wasser (demin.) gelöst und mit einem großen Überschuß Tetramethylammoniumchlorid versetzt. Nach Kühlung der Lösung kristallisieren farblose Nadeln des Kalium-Tetramethylammonium-Salzes mit 0.5 Äquivalenten Wasser, welche an der Luft lagerfähig sind, ohne ihr Kristallwasser zu verlieren. Beim Aufheizen trüben sich die Kristalle ohne bis 350°C zu schmelzen.

Elementaranalyse: Ber. C 33.51%, H 4.78%, N 3.91%, Gef. C 33.47%, H 5.03%, N 4.18%.

9.1.3. 1-Trichlormethyl-2-Dichlormethylbenzol [86,90,361]

In einem Quarzglas Kolben werden 5.6 g (23 mmol) 1,2-Bis(dichlormethyl)benzol (Fluka puriss.) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (Fluka purum) zum Rückfluß erhitzt und unter UV-Einstrahlung 24 Stunden Cl₂-Gas (Messer Griesheim puriss.) eingeleitet. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile wird der Rückstand bei 50°C und 10⁻² mbar sublimiert. Die Zielverbindung ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern zersetzt sich unter Umlagerung und weiterer Chlorierung. Es wird daher nur wenig Produkt erhalten.

Ausbeute: 0.8 g (12.5% d.Th.), Schmp.: 54°C, Elementaranalyse: Ber. C 34.47%, H 1.79%, Gef. C 34.70%, H 1.84%,

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d⁶): 7.82 (s, 1H, CHCl₂) 7.87 (m, 4H, CH).

Einkristalle werden durch Sublimation im Vakuum bei 50°C erhalten.

9.1.4. 1,2-Bis(dimethylamino)benzol [91,362,363]

Zu 29.9 g (282 mmol) Natriumbicarbonat (Fluka puriss.) und 20.3 g (188 mmol) 1,2-Diaminobenzol (Fluka purum) in 100 ml Methanol (Fluka purum) werden 106.7 g (750 mmol) Methyljodid (Fluka purum) getropft. Nach 8 Stunden Rückflußkochen wird bei 10^{-2} mbar eingedampft, der kristalline Rückstand in einer wäßrigen Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und dreimal mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über Kaliumhydroxid getrocknet und das Produkt bei 75-78°C und 10^{-2} mbar über Phosphorpentoxid abdestilliert. Ausbeute: 16.9 g (55.8% d.Th.)

9.1.5. 2-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Iodid [91,362,363] und -Tetra-phenylborat

16.3 g (103 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)benzol werden bei Raumtemperatur mit 125.5 g (877 mmol) Methyljodid (Fluka purum) versetzt. Nach 72 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, wird überschüssiges Methyljodid abdestilliert und der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 22.6 g (84% d.Th.), Schmp.: 206°C (Lit.: 220°C), Elementaranalyse: Ber. C 43.15%, H 6.25%, N 9.15%, Gef. C 43.18%, H 6.35%, N 8.97%,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O): 2.70 (s, 6H, NCH_3) 3.79 (s, 9H, NCH_3) 7.75 (m, 4H, CH).

Einkristalle ohne Lösungsmittel werden aus Wasser erhalten.

Umsalzung zum 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Tetra-phenylborat:

210 mg (0.6 mmol) Natriumtetraphenylborat und 190 mg (0.6 mmol) 1-Trimethylammonium-2-dimethylaminobenzol-Iodid werden in je 5 ml entsalztem Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen des Gemisches wird der voluminöse weiße Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

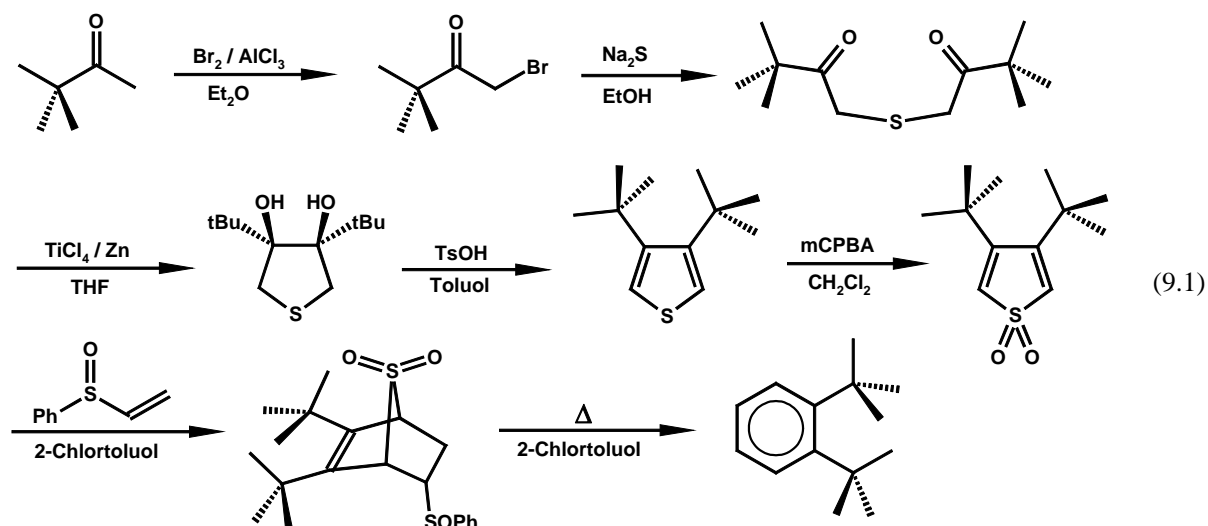
Ausbeute: 200 mg (76.9% d.Th.), Schmp.: 235-237°C, Elementaranalyse: Ber. C 84.33%, H 7.89%, N 5.62%, Gef. C 83.75%, H 7.85%, N 5.57%,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO): 2.6 (s, 6H, NCH_3) 3.7 (s, 9H, NCH_3) 6.7-8.1 (m, 24H, CH)

Einkristallzüchtung gelingt aus Aceton.

9.1.6. o-Di-tert. butylbenzol

Grundlage zur Herstellung dieser Verbindung war die Synthese über 3,4-Di-tert.butylthiophen nach J. Nakayama [364-367] :



I. Brompinakolin [368]

0.1 g (0.75 mmol) Aluminiumtrichlorid (Fluka puriss.) und 5 ml (40 mmol) Pinakolin (Fluka purum) werden in 50 ml absolutem Diethylether (Fluka puriss., absolut) vorgelegt, die Lösung auf 0°C gekühlt, 2 ml (40 mmol) Brom (Fluka puriss p.a.) langsam zugetropft und 30 min. bei 0°C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird in 50 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Fraktionen mit gleichem Brechungsindex (Lit.: $n_D^{20} = 1.4667$) werden vereinigt.

Ausbeute: 3.9 g (54% d.Th.).

4 facher Ansatz, Ausbeute: 21.95 g (77% d.Th.), $n_D^{20} = 1.4672$,

IR (KBr): 3400 w(C=O), 2998 s(CH₂), 1710 s(C=O), 680 m(C-Br) cm⁻¹.

6 facher Ansatz, Ausbeute: 33.3 g (77% d.Th.), $n_D^{20} = 1.4710$.

17,5 facher Ansatz, Ausbeute: 73.1 g (58% d.Th.), $n_D^{20} = 1.466$,

IR (KBr): 3400 w(C=O), 2980 s(CH₂), 1715 s(C=O), 690 m(C-Br) cm⁻¹.

II. Dipinakolythioether [369]

2.46 g (10 mmol) Natriumsulfid (Fluka puriss.) werden in 15 ml Ethanol (Fluka puriss.) vorgelegt und die Lösung auf 0°C gekühlt. Unter Rühren werden 2.7 ml (20 mmol) Brompinakolin langsam zugetropft, 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend auf Eis gegossen. Das Produkt wird abgesaugt, in Ethanol umkristallisiert und bei 10⁻² mbar getrocknet.

Ausbeute: 2.1 g (90% d.Th.), Schmp.: 48-50°C (Lit.: 53.5-54°C).

5facher Ansatz, Ausbeute: 10.6 g (93% d.Th.), Schmp.: 50°C.

6facher Ansatz, Ausbeute: 7.4 g (55% d.Th.), Schmp.: 53-54°C,

IR (KBr): 2980 s(CH₂), 1690 s(C=O), 1360 s(C(CH₃)) cm⁻¹.

21facher Ansatz, Ausbeute: 33.1 g (68% d.Th.), Schmp.: 52-53°C,

IR (KBr): 2960 s(CH₂), 1680 s(C=O), 1370 s(C(CH₃)) cm⁻¹.

III. cis-3,4-Di-*tert*.butyl-3,4-dihydroxythiolan [370]

1.2 g (5 mmol) Dipinakolythioether werden in 33 ml absolutem Tetrahydrofuran (Fluka puriss., absolut) gelöst und auf -10°C abgekühlt. Unter starkem Rühren werden 19 ml (170 mmol) Titan-tetrachlorid (Fluka puriss.) langsam zugetropft und 2.2 g (33.5 mmol) Zink (Fluka purum, Pulver) zugegeben. Man rührt 30 min., erwärmt dann auf 0°C und rührt weitere 60 min. Das Reaktionsgemisch wird in ein eisgekühltes Gemisch aus 50 ml Hexan und 40 ml Natriumbicarbonat-Lösung gegossen und 1 Stunde gerührt, über Celite abgesaugt, die wässrige Phase mit *n*-Hexan gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgetrennt, das Produkt aus *n*-Pentan umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 0.05 g (4% d.Th.), Schmp.: $108-110^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $108.5-110^{\circ}\text{C}$).

10facher Ansatz, Ausbeute: 0.5 g (5% d.Th.), Schmp.: $109-111^{\circ}\text{C}$.

5.5facher Ansatz, Ausbeute: 0.4 g (6% d.Th.), Schmp.: $108-110^{\circ}\text{C}$.

6facher Ansatz, Ausbeute: 1.8 g (17% d.Th.), Schmp.: 110°C ,

IR (KBr): 3400 s(OH) , $2980\text{ s(CH}_2\text{)}$, 1430 m(OH) , $1340\text{ s(C(CH}_3\text{)) cm}^{-1}$.

20facher Ansatz, Ausbeute: 13.2 g (57% d.Th.), Schmp.: 110°C .

IV. 3,4-Di-*tert*.butylthiophen [365]

0.9 g (3.87 mmol) cis-3,4-Di-*tert*.butyl-3,4-dihydroxythiolan und 0.1 g (0.52 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Fluka purum) in 16 ml Toluol (Fluka purum) werden 4 Stunden refluxiert. Das Gemisch wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und eine Feststoffdestillation durchgeführt.

Übergangstemperatur: $72^{\circ}\text{C}/4\text{mm Hg}$ (Lit.: $75^{\circ}\text{C}/4\text{mm Hg}$).

Ausbeute: 0.36 g (47% d.Th.), Schmp.: $38-40^{\circ}\text{C}$ (Lit.: 43.5°C),

IR (KBr): 2980 m(CH) , $1370\text{ m(C(CH}_3\text{)) cm}^{-1}$,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1.40 (s, 18H, CH₃) 7.09 (s, 2H, CH).

14.5facher Ansatz, Ausbeute: 0.65 g (6% d.Th.), Schmp.: 42°C ,

IR (KBr): 2970 s(CH) , $1350\text{ m(C(CH}_3\text{)) cm}^{-1}$,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1.35 (s, 18H, CH₃) 7.30 (s, 2H, CH).

V. 3,4-Di-*tert*.butylthiophen-1,1-dioxid [371]

Zu 0.37 g (1.9 mmol) 3,4-Di-*tert*.butylthiophen in 20 ml Methylenchlorid (Fluka purum) die auf 0°C getempert sind, gibt man langsam 1.14 g (6.6 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (Fluka pract.). Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt für 4 Stunden. Das Reaktionsgemisch wird in 10%iger, wässriger Natriumbisulfid-Lösung, wässriger Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 0.4 g (92% d.Th.), Schmp.: 132°C (Lit.: $132.5-133^{\circ}\text{C}$),

IR (KBr): $1134\text{ m(SO}_2\text{) cm}^{-1}$.

3facher Ansatz, Ausbeute: 1.2 g (89% d.Th.).

VI. o-Di-*tert.*butylbenzol [365,371]

0.65 g (2.8 mmol) 3,4-Di-*tert.*butylthiophen-1,1-dioxid und 0.95 g (6.2 mmol) Phenylvinylsulfoxid (Fluka purum) in 10 ml 2-Chlortoluol (Fluka purum) werden 27 Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt durch Säulenchromatographie, mit *n*-Pentan als Laufmittel, gereinigt.

Ausbeute: 0.11 g (21% d.Th.), Schmp.: 27-28°C (Lit.: 27.5-28.5°C),

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) 1.55 (s, 18H, CH₃) 7.19 (m, 2H, CH) 7.60 (m, 2H, CH).

2facher Ansatz, Ausbeute: 0.10 g (9.5% d.Th.).

9.1.7. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin [372,373]

Eine Lösung von 36.2 g (200 mmol) 1,4-Phenylendiamindihydrochlorid (Fluka puriss.) in 400 ml demin.Wasser wird mit einer Lösung von 85 g (450 mmol) 1,4-Toluolsulfonsäurechlorid (Fluka purum) in 350 ml Dimethylether (Fluka purum) überschichtet. Nach Zugabe von 600 ml 10%iger Natronlauge wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 15%iger Salzsäure angesäuert, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 10⁻² mbar getrocknet.

Ausbeute: 74.0 g (88.9% d.Th.), Schmp.: 278°C, Elementaranalyse: Ber. C 57.62%, H 4.80%, N 6.72%, Gef. C 57.51%, H 4.83%, N 6.72%,

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d⁶) 2.32 (s, 6H, CH₃) 6.89 (s, 4H, CH) 7.30 (d, 4H, CH) 7.55 (d, 4H, CN) 9.96 (s, 2H, NH).

Einkristalle ohne Lösungsmittel können durch Diffusion von Methanol in eine gesättigte Lösung von N,N-Dimethylformamid erhalten werden.

9.1.8. N,N'-Ditosyl-m-phenylendiamin [374]

Zu 10.8 g (100 mmol) 1,3-Phenylendiamin (Fluka purum) in 25 ml Pyridin (Fluka purum) werden langsam 38.1 g (200 mmol) 1,4-Toluolsulfonsäurechlorid (Fluka purum) in 50 ml Pyridin (Fluka purum) zugetropft. Nach 12 Stunden wird in 500 ml 15%ige Salzsäure eingerührt, abgesaugt, in Essigsäure konz. umkristallisiert und bei 10⁻² mbar getrocknet.

Ausbeute: 22.7 g (54.8% d.Th.), Schmp.: 171°C, Elementaranalyse: Ber. C 57.62%, H 4.80%, N 6.72%, Gef. C 57.69%, H 4.95%, N 6.73%.

Einkristalle werden aus Aceton nach Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten.

9.1.9. N,N'-Ditosyl-o-phenylendiamin [375-377]

Zu 10.8 g (100 mmol) 1,2-Phenylendiamin (Fluka purum) in 25 ml Pyridin (Fluka purum) werden langsam 38.1 g (200 mmol) 1,4-Toluolsulfonsäurechlorid (Fluka purum) in 50 ml

Pyridin (Fluka purum) zugetropft. Nach 12 Stunden wird in 500 ml 15%ige Salzsäure gerührt, abgesaugt, in Essigsäure konz. umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 14.0 g (33.6% d.Th.), Schmp.: 206°C, Elementaranalyse: Ber. C 57.62%, H 4.80%, N 6.72 Gef. C 57.66%, H 4.92%, N 6.66%.

Einkristalle werden aus Aceton nach Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten.

9.1.10. N,N'-Bis-(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin [378]

In eine Lösung aus 2.2 g (12.2 mmol) 1,4-Diaminobenzoldihydrochlorid (Fluka puriss.) und 80 ml Pyridin (Fluka purum) werden 5 g (24.4 mmol) 4-Ethylbenzolsulfonsäurechlorid (Lancaster purum) zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, abgesaugt, aus Methanol umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 4.1 g (76% d.Th.), Schmp.: 217°C, Elementaranalyse: Ber. C 59.13%, H 5.37%, N 6.27%, Gef. C 59.21%, H 5.46%, N 6.15%,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d^6): 6.91 (s, 4H, CH), 7.32 (d, 4H, CH) 7.58 (d, 4H, CH) 10.02 (s, 2H, NH).

9.1.11. N,N'-Bis-(4-tert.butyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin [378]

In eine Lösung aus 2.3 g (12.9 mmol) 1,4-Diaminobenzoldihydrochlorid (Fluka puriss.) und 100 ml Pyridin (Fluka purum) werden 6 g (25.8 mmol) 4-(*tert.*Butyl)benzolsulfonsäurechlorid (Lancaster purum) in 100 ml Pyridin (Fluka purum) langsam zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegossen, abgesaugt, in Aceton umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 4.9 g (75.4% d.Th.), Schmp.: 283°C, Elementaranalyse: Ber. C 62.4%, H 6.4%, N 5.6%, Gef. C 62.57%, H 6.58%, N 5.36%.

9.1.12. N,N'-Bis-(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin [378]

In eine Lösung von 5 g (27.6 mmol) 1,4-Diaminobenzoldihydrochlorid (Fluka puriss.) und 200 ml Pyridin (Fluka purum) werden 12.2 g (55.2 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (Fluka purum) in 100 ml Pyridin (Fluka purum) getropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, abgesaugt, aus Aceton umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 9.4 g (71% d.Th.), Schmp.: 288°C, Elementaranalyse: Ber. C 43.72%, H 2.83%, N 11.33%, Gef. C 45.31%, H 3.13%, N 11.63%, $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d^6): 6.95 (s, 4H, CH) 7.91 (d, 4H, CH) 8.31 (d, 4H, CH) 10.51 (s, 2H, NH).

9.1.13. N,N'-Bis-(4-chlor-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin [378]

Eine Lösung von 18.1 g (100 mmol) 1,4-Diaminobenzoldihydrochlorid (Fluka puriss.) in 200 ml Wasser (demin.) wird mit einer Lösung von 47.5 g (225 mmol) 4-Chlorbenzolsulfonylchlorid (Fluka purum) in 175 ml Ether (Fluka purum) überschichtet. Nach Zugabe von 300 ml 10% NaOH(aq.) wird 5 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt, um eine gründliche Durchmischung beider Pasen zu gewährleisten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren bis zur sauren Reaktion mit halbkonzentrierter HCl(aq.) versetzt, der Niederschlag über eine Porzellan-Nutsche abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird zweimal in Methanol suspendiert, gekocht und nach dem Abkühlen der Suspension abfiltriert. Abschließend wird das Produkt bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 15.7 g (34% d.Th.), Schmp.: 277-8°C, Elementaranalyse: Ber. C 47.27%, H 3.09%, N 6.13%, Gef. C 47.21%, H 3.15%, N 6.20%.

9.1.14. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin [372,378]

Eine Lösung von 36.2 g (200 mmol) 1,4-Phenylendiamindihydrochlorid (Fluka puriss.) in 400 ml demin. Wasser wird mit einer Lösung aus 79.5 g (450 mmol) Benzolsulfochlorid (Fluka puriss.) in 350 ml Diethylether (Fluka purum) überschichtet. Nach Zugabe von 600 ml 10%iger Natronlauge wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 15%iger Salzsäure angesäuert, abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 63.8 g (76.2% d.Th.), Schmp.: 255°C, Elementaranalyse: Ber. C 55.66%, H 4.15%, N 7.21%, Gef. C 55.44%, H 4.26%, N 7.18%.

Einkristalle der Hochtemperaturform werden durch Sublimation im Hochvakuum oberhalb von 230°C, Einkristalle der Tieftemperaturform bei langsamer Abkühlung einer gesättigten Lösung in Ethanol erhalten.

9.1.15. N,N'-Ditoluoyl-p-phenylendiamin [378]

Zu einer Lösung aus 18.1 g (100 mmol) 1,4-Phenylendiamindihydrochlorid (Fluka puriss.) in 100 ml Pyridin (Fluka purum) werden 32.0 g (207 mmol) 1,4-Toluoylchlorid (Fluka pract.) langsam zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, der Rückstand abfiltriert, mit heißem Ethanol gewaschen und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 27.5 g (79.8% d.Th.), Schmp.: >330°C, Elementaranalyse: Ber. C 76.72%, H 5.85%, N 8.13%, Gef. C 76.02%, H 6.05%, N 8.02%.

Einkristalle werden aus N,N-Dimethylformamid nach Eindiffusion von Methanol erhalten.

9.1.16. N,N'-Bis-(4-chlor-benzoyl)-p-phenylendiamin

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 18.1 g (mmol) 1,4-Phenylendiammoniumdichlorid in 100 ml Pridin gelöst und aus einem Tropftrichter unter ständigem Rühren und Eiskühlung 25.6 ml 4-Chlorbenzoylchlorid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe beginnt das Produkt auszufallen und das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch zunächst in eisgekühltes Wasser gegossen, abfiltriert und der Filtrückstand mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in Ethanol refluxiert, nach Abkühlen des Gemisches erneut abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Abschließend wird das Produkt bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 15.4 g (39.8% d.Th.), Schmp.: 240°C, Elementaranalyse: Ber. C 62.4%, H 6.4%, N 5.6%, Gef. C 62.57%, H 6.58%, N 5.36%.

9.1.17. Di(phenylamino)-p-xylol [379]

Zu 2.8 g (20.8 mmol) Terephthalaldehyd (Fluka purum) in 75 ml 1-Pentanol (Fluka purum) werden 3.9 g (41.6 mmol) Anilin (Fluka purum) in 25 ml 1-Pentanol (Fluka purum) getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 100°C erwärmt, für eine Stunde gerührt, abgesaugt und aus 1-Pentanol (Fluka purum) umkristallisiert. 3 g (10.5 mmol) des Zwischenproduktes werden in 80 ml 1-Pentanol (Fluka puriss.) gelöst. In der Siedehitze werden 3g (130.4 mmol) Natrium zugegeben und für 3 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit Salzsäure extrahiert. Durch Zugabe von Natronlauge wird das Produkt ausgefällt, abgesaugt, in Ethanol umkristallisiert und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 2.4 g (77.8% d.Th.), Schmp.: 124-126°C, Elementaranalyse: Ber. C 83.33%, H 6.94%, N 9.72%, Gef: C 83.05%, H 6.89%, N 9.59%,

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Aceton- d^6) 2.77 (s, 2H, NH) 4.32 (d, 4H, CH_2) 6.65 (m, 6H, CH) 7.02 (m, 4H, CH) 7.33 (s, 4H, CH).

Einkristalle werden aus Aceton-Lösung durch Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten.

9.1.18. 1,4-Di(phenyloxy)-p-xylol [380]

In 250 ml (4288 mmol) Ethanol (Fluka puriss., absolut) werden 1.2 g (50 mmol) Natrium (Fluka puriss.) gelöst. Man gibt 4.7 g (50 mmol) Phenol (Fluka purum) in 50 ml (860 mmol) Ethanol (Fluka puriss., absolut) und anschließend 6.6 g (25 mmol) α,α' -Dibrom-p-xylol (Fluka purum) zu und refluxiert 5 Stunden unter Rühren. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 200 ml 5%ige Natronlauge gegossen, ausgeethert, mit Wasser gewaschen, der Diethylether abgezogen und das Produkt bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 6.5 g (90,2% d.Th.), Schmp.: 141°C (Lit.: 142°C),

Elementaranalyse: Ber. C 82,7%, H 6,3%, Gef. C 80,51%, H 6,71%.

9.1.19. N-Phenyltrichloracetamid [381]

Zu 4.5 ml (49 mmol) Anilin (Fluka purum) in 50 ml Benzol (Fluka puriss., absolut) werden unter Eiskühlung ein Gemisch aus 7.5 ml (49 mmol) Hexachloraceton (Fluka purum) und 2.8 ml (25.5 mmol) Titan-tetrachlorid (Fluka pract.) zugetropft. Anschließend wird 3 Stunden refluxiert und der Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wird mit demin. Wasser gewaschen und mit Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen, das Produkt mit *n*-Hexan gewaschen und bei 10^{-2} mbar getrocknet. Ausbeute: 9.9 g (84.8% d.Th.), Schmp. 93°C (Lit.: 94°C), Elementaranalyse: Ber. C 40.29%, H 2.52%, N 5.87%, Gef. C 40.33%, H 2.55%, N 5.86%, $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): 7.25 (t, 1H, CH), 7.40 (t, 1H, CH), 7.65 (d, 1H, CH), 10.80 (s, 1H, NH).

Von dieser Verbindung wurden keine für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

9.1.20. N-Phenyltrimethylacetamid [382]

Zu einem Zweiphasensystem aus 5.3 g (40.8 mmol) Anilinhydrochlorid (Fluka pract.) in 50 ml Essigester (Fluka purum) und 7.3 g (129.5 mmol) Kaliumhydroxid (Fluka purum) in 50 ml demin. Wasser werden unter starkem Rühren 5 ml (40.8 mmol) Pivaloylchlorid (Fluka purum) in 15 ml Essigester (Fluka purum) zugetropft. Anschließend wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, abgesaugt, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Ausbeute: 6.0 g (82.6% d.Th.), Schmp.: 131°C (Lit. 132°C), Elementaranalyse: Ber. C 74.54%, H 8.53%, N 7.90%, Gef. C 74,33%, H 8.56%, N 7.93%.

Einkristalle werden in Form langer Nadeln aus Tetrahydrofuran durch Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten.

9.2. Lösungsversuche und Kristallisationsexperimente

Zur Untersuchung der Wirt-Eigenschaften möglicher Wirt-Verbindungen werden zahlreiche Kristallisationsansätze angefertigt. Diesen gehen Lösungsversuche voraus, aus welchen die Löslichkeit der Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln abgeschätzt wird. Hierzu werden zu 3 bis 5 ml des ausgewählten Lösungsmittels bei Raumtemperatur unter Rühren zunächst eine geringe Menge (Spatelspitze) der aufzulösenden Verbindung gegeben. Löst sich die zugegebene Menge nicht vollständig wird die Verbindung als unlöslich klassifiziert. Bei vollständiger Auflösung wird erneut eine größere Portion der Verbindung (1/2 Spatel) zugegeben. Erfolgt vollständige Auflösung, so wird die Verbindung als löslich

klassifiziert, erfolgt keine vollständige Auflösung, ist die Verbindung im untersuchten Lösungsmittel nur wenig löslich.

Für Kristallisationsansätze werden, soweit im Folgenden nicht ausdrücklich anders vermerkt, zunächst gesättigte Lösungen der Verbindung angesetzt und diese geringfügig verdünnt, um eine zu rasche Kristallisation zu vermeiden. Mit diesen Lösungen werden Schnappdeckel-Gläser zu etwa 1/6 bis 1/4 ihrer Höhe befüllt und in Satzflaschen gebracht, welche auch das eindiffundierende Lösungsmittel enthalten. Kristallisationsexperimente werden im Folgenden nur dann aufgeführt, wenn das Ergebnis interpretierbar ist. Dies ist nicht der Fall, wenn kein Niederschlag erhalten wird oder der Niederschlag sehr feinkristallin ist und aufgrund der Instabilität einer möglicherweise gebildeten Wirt/Gast-Verbindung außerhalb der Lösung nicht sicher durch ein NMR-Spektrum oder Pulverdiffraktogramm charakterisiert werden kann.

9.2.1. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

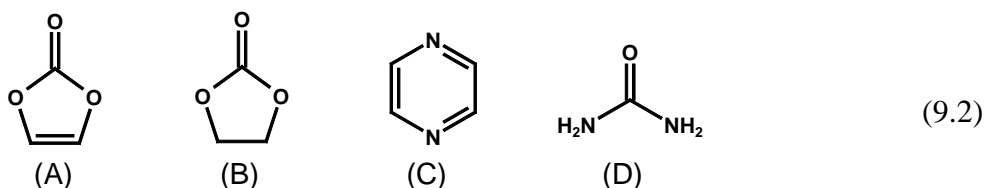
Tab. 9.1. Löslichkeit von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	Cyclohexanon	löslich
Petrolether	unlöslich	Essigsäureethylester	unlöslich
Benzol	unlöslich	<i>o</i> -Ameisensäure-	
Toluol	unlöslich	triethylester	unlöslich
Furan	unlöslich	Methanol	unlöslich
Diethylether	unlöslich	Ethanol	unlöslich
Dibutylether	unlöslich	Essigsäure	unlöslich
Tetrahydrofuran	löslich	Chloroform	unlöslich
2,5-Dihydrofuran	löslich	Methylenchlorid	unlöslich
2,3-Dihydrofuran	löslich	2-Chlorpropan	unlöslich
2-Methyl-THF	wenig löslich	Tetrachlorkohlenstoff	unlöslich
Tetrahydropyran	löslich	Chlorbenzol	unlöslich
Dioxan	löslich	Nitrobenzol	unlöslich
Dimethoxyethan	löslich	Nitromethan	unlöslich
Thiophen	löslich	Acetonitril	löslich
Tetrahydrothiophen	wenig löslich	Morpholin	löslich
Aceton	löslich	Pyrrolidin	löslich
Diethylketon	unlöslich	Pyridin	löslich
<i>i</i> -Butyl-methylketon	unlöslich	Dimethylsulfoxid	löslich
Acetophenon	löslich	N,N-Dimethylformamid	löslich
Cyclopentanon	löslich	NH ₃ (aq.)	löslich
Cyclopent-2-en-1-on	löslich	Wasser (demin.)	unlöslich

Tab. 9.2. Kristallisationsansätze mit der Wirt-Verbindung N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin.

Lösung in	eindiffundierendes Lsgm.	Ergebnis / Kristalle
Aceton	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 1 Aceton
Cyclopentanon	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 1 Cyclopentanon
Cyclohexanon	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
Acetophenon	Petrolether	ohne Gast
Cyclopent-2-en-1-on	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 1 Cyclopent-2-en-1-on
Tetrahydrofuran	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 1 Tetrahydrofuran
2,5-Dihydrofuran	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 2,5-Dihydrofuran
2,3-Dihydrofuran	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 2,3-Dihydrofuran
2-Methyl-Tetrahydrofuran	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
1,3-Dioxolan	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	mit 1,3-Dioxolan
Dioxan	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
Dioxan	Essigester	mit 1 Dioxan
Tetrahydropyran	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
Acetonitril	<i>n</i> -Hexan oder Essigester	ohne Gast
Thiophen	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
Tetrahydrothiophen	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	ohne Gast
Dimethoxyethan	<i>n</i> -Hexan oder Essigester	ohne Gast
Pyrrolidin	<i>n</i> -Hexan oder Essigester	mit 2 Pyrrolidin
Pyridin	<i>n</i> -Hexan oder Essigester	mit 2 Pyridin
Morpholin	<i>n</i> -Hexan oder Essigester	mit 2 Morpholin
Dimethylsulfoxid	Wasser (demin.)	mit 2 Dimethylsulfoxid
N,N-Dimethylformamid	Methanol	ohne Gast
N,N-Dimethylformamid	Chloroform	ohne Gast
N,N-Dimethylformamid	Diethylether	mit 2 N,N-Dimethylformamid
N,N-Dimethylformamid	Benzol	mit 1 Benzol
N,N-Dimethylformamid	Furan	mit 1 Furan
NH ₃ (aq.)	Verdunsten von NH ₃	ohne Gast

Zusätzlich wird versucht, Vinylencarbonat (9.2: A) sowie die festen Verbindungen Ethylencarbonat (9.2: B), Pyrazin (9.2: C) oder Harnstoff (9.2: D) mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin zu kristallisieren.



Hierzu werden äquimolare Mischungen des Wirtes mit den vier Verbindungen hergestellt, in N,N-Dimethylformamid sowie Dimethoxyethan gelöst und mit Methanol überschichtet. In allen Fällen konnten nur Gast-freie Kristalle des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamins isoliert werden.

Zur Sublimation von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin wird eine Probe der Verbindung in einer Glasampulle an einem Hochvakuum-Pumpenstand eingeschmolzen. Die Glasampulle wird zur Hälfte in einen Muffelofen geschoben, so daß der Bereich, in welchem sich die Substanz

befindet im Ofen liegt. Bei einer Ofentemperatur von 200°C bilden sich in dem Bereich der Glasampulle, welcher aus dem Ofen herausragt Kristalle der auch aus einigen Lösungen erhaltenen Gast-freien Kristallstruktur.

Zur Bestimmung des Gastmolekül-Anteile werden Proben der Wirt/Gast-Kristalle ihrer Mutterlauge entnommen, rasch mit *n*-Hexan gewaschen um anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen und in DMSO-d⁶ gelöst. In den aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren werden die Gastmolekül-Intensitäten mit der Signalintensität der Methylgruppen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin verglichen. Die Zuordnung der Gastmolekül-Signale erfolgt über Tabellenwerke oder ¹H-NMR-Spektren von Proben der Gast-Verbindungen in DMSO-d⁶.

Tab. 9.3. Anteil der Gastmoleküle bezogen auf N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin in Kristallproben, welche aus äquimolaren Lösungsmittel-Gemischen kristallisiert werden.

Kristalle aus	Anteil der Gastmoleküle
Aceton / Tetrahydrofuran	0.43 / 0.43
Cyclopentanon / Tetrahydrofuran	0.48 / 0.48
Aceton / Cyclopentanon	0.29 / 0.69

Diese Anteile wurden nicht an einzelnen Kristallen, sondern an Kristallproben bestimmt und somit können entweder Einkristalle mit beiden Gastmolekül-Typen vorliegen oder nebeneinander zwei Kristall-Sorten mit unterschiedlichen Gast-Molekülen.

Tab. 9.4. Anteil der durch die Gasphase eindiffundierten Gast-Moleküle bezogen auf den Gesamt-Lösungsmittel-Gehalt in den Kristallen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit Aceton.

Eindiffundierende Verbindung	Anteil bezogen auf den Gesamt-Lösungsmittel-Gehalt
Tetrahydrofuran	1 Woche: 0% ; 12 Monate: 72% ; 44 Monate: 88%
1,3-Dioxolan	1 Woche: 0% ; 10 Monate: 79% ; 44 Monate: 90%
Cyclopentanon	1 Woche: 0% ; 10 Monate: 80%

9.2.2. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.5. Löslichkeit von N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	<i>i</i> -Propanol	wenig löslich
Petrolether	unlöslich	Methanol	unlöslich
Benzol	unlöslich	Aceton	löslich
Diethylether	unlöslich	Cyclopentanon	löslich
Dioxan	löslich	N,N-Dimethylformamid	löslich
Essigsäureethylester	löslich	Wasser (demin.)	unlöslich

Tab. 9.6. Kristallisationsansätze mit der Wirt-Verbindung N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin.

Lösung in	eindiffundierendes Lsgm.	Ergebnis / Kristalle
Aceton	Petrolether	mit 1 Aceton
Cyclopentanon	Petrolether	mit 1 Cyclopentanon
Cyclopentanon	<i>n</i> -Hexan	ohne Gast
Essigsäureethylester	<i>n</i> -Hexan	ohne Gast
N,N-Dimethylformamid	Methanol	ohne Gast

Die Sublimation der Verbindung in gleicher Aparatur wie in Kapitel 9.2.1 bei einer Ofentemperatur von 160°C führt zur Bildung der bekannten Gast-freien Kristallstruktur.

9.2.3. N,N'-Bis(4-*tert*.butyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.7. Löslichkeit von N,N'-Bis(4-*tert*.butyl-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	Cyclopentanon	löslich
Petrolether	unlöslich	Methanol	löslich
Diethylether	unlöslich	Ethanol	löslich
Dimethoxyethan	löslich	Dimethylsulfoxid	löslich
Tetrahydrofuran	löslich	N,N-Dimethylformamid	löslich
Essigsäureethylester	löslich	Wasser (demin.)	unlöslich
Aceton	löslich		

Nur ein Kristallisationsansatz aus Cyclopentanon ergibt Kristalle, welche für eine Strukturanalyse geeignet erscheinen. Die ausgeprägte Unordnung der *tert*.Butyl-Gruppen des Wirtes sowie der Cyclopentanon-Gäste, welche nicht durch ein Split-Modell zu beschreiben ist, verhinderte eine zufriedenstellende Verfeinerung der Kristallstruktur.

9.2.4. N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.8. Löslichkeit von N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	Pyridin	löslich
Petrolether	unlöslich	Methylenchlorid	unlöslich
Diethylether	unlöslich	Methanol	unlöslich
Dimethoxyethan	unlöslich	Ethanol	unlöslich
Tetrahydrofuran	wenig löslich	<i>i</i> -Propanol	unlöslich
Essigsäureethylester	wenig löslich	Dimethylsulfoxid	wenig löslich
Aceton	löslich	N,N-Dimethylformamid	wenig löslich
Cyclopentanon	löslich	Wasser (demin.)	unlöslich

Tab. 9.9. Kristallisationsansätze mit der Wirt-Verbindung N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin.

Lösung in	eindiffundierendes Lsgm.	Ergebnis / Kristalle
Cyclopentanon	<i>n</i> -Hexan	mit 2 Cyclopentanon
Cyclohexanon	<i>n</i> -Hexan	mit 2 Cyclohexanon
Aceton	Essigsäureethylester	ohne Gast
Tetrahydrofuran	<i>n</i> -Hexan	mit 2 Tetrahydrofuran
N,N-Dimethylformamid	Methanol	mit 2 N,N-Dimethylformamid
Pyridin	<i>n</i> -Hexan	mit 4 Pyridin

Die Sublimation der Verbindung in gleicher Apparatur wie in Kapitel 9.2.1 bei einer Ofentemperatur von 180°C führt zur Bildung der bekannten, Gast-freien Kristallstruktur.

9.2.5. N,N'-Bis(4-chlor-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.10. Löslichkeit von N,N'-Bis(4-chlor-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	wenig löslich	Aceton	löslich
Petrolether	wenig löslich	Diethylketon	löslich
Diethylether	löslich	Cyclopentanon	löslich
Tetrahydrofuran	löslich	Dimethylsulfoxid	löslich
Furan	wenig löslich	Wasser (demin.)	unlöslich

Aus keinem Kristallisationsansatz wurden Kristalle hinreichender Größe erhalten, so daß die Zusammensetzung der Niederschläge nicht zuverlässig bestimmt werden konnte.

9.2.6. N,N'-Bis(4-methyl-benzoyl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.11. Löslichkeit von N,N'-Bis(4-methyl-benzoyl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	Aceton	unlöslich
Petrolether	unlöslich	Cyclopentanon	wenig löslich
Benzol	unlöslich	Cyclohexanon	wenig löslich
Toluol	unlöslich	Morpholin	wenig löslich
Diethylether	unlöslich	Chloroform	unlöslich
Dioxan	unlöslich	Dimethylsulfoxid	wenig löslich
Tetrahydrofuran	unlöslich	N,N-Dimethylformamid	wenig löslich
Essigsäureethylester	unlöslich	Wasser (demin.)	unlöslich

Die Eindiffusion von Benzol, Aceton oder Methanol in Lösungen in N,N-Dimethylformamid liefert Gast-freie Kristalle der Verbindung, welche auch durch Sublimation erhalten werden.

9.2.7. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Tab. 9.12. Löslichkeit von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	unlöslich	Aceton	löslich
Petrolether	unlöslich	Ethanol	löslich
Diethylether	unlöslich	Dimethylsulfoxid	löslich
Tetrahydrofuran	löslich	N,N-Dimethylformamid	löslich

Tab. 9.13. Kristallisationsansätze mit N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin.

Lösung in	eindiffundierendes Lsgm.	Ergebnis / Kristalle
Aceton	<i>n</i> -Hexan	mit 1 Aceton
Ethanol	Abkühlung/ <i>n</i> -Hexan	Modifikation aus Lösung
Dimethylsulfoxid	Wasser (demin.)	mit 2 DMSO

Durch langsame Sublimation der Verbindung in einer Schlenckfalle bei einer Ölbad-Temperatur von 150°C und vermindertem Druck von 10⁻² mbar gelingt die Züchtung von Einkristallen einer weiteren Modifikation, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Temperaturabhängige Kristallisation von N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen durch zweitägiges Rühren von Ethanol- oder Octan-Suspensionen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20°C und 170°C liefert ausschließlich die bereits aus Lösung erhaltene Modifikation.

9.2.8. N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin

Tab. 9.14. Löslichkeit von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
<i>n</i> -Hexan	wenig löslich	Aceton	löslich
Petrolether	wenig löslich	Cyclohexanon	löslich
Diethylether	löslich	Methylenchlorid	löslich
Tetrahydrofuran	löslich	Chloroform	löslich
Dioxan	löslich	Pyridin	löslich
Pinakolin	löslich	Benzol	löslich
Ethanol	löslich	N,N-Dimethylacetamid	löslich
Mesitylen	löslich	Dimethylsulfoxid	löslich
Essigsäureethylester	löslich	N,N-Dimethylformamid	löslich

Tab. 9.15. Kristallisationsansätze mit N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin.

Lösung in	eindiffundierendes Lsgm.	Ergebnis / Kristalle
Aceton	<i>n</i> -Hexan	LT-Form
Chloroform	<i>n</i> -Hexan	LT-Form
Methylenchlorid	<i>n</i> -Hexan	LT-Form
Benzol	<i>n</i> -Hexan oder Petrolether	LT-Form
Dimethylsulfoxid	Abkühlung	LT-Form
Ether	<i>n</i> -Hexan	LT-Form/LT-Form
Tetrahydrofuran	<i>n</i> -Hexan	LT-Form/LT-Form
Anisol	Abkühlung	HT-Form

Die langsame Sublimation der Verbindung in gleicher Aparatur wie in Kapitel 9.2.1 bei einer Ofentemperatur von 130°C über drei Wochen führt zur Bildung von Einkristallen der HT-Modifikation, welche für ein Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilitätsbereiche beider Modifikationen werden Proben von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert: Gesättigte Lösungen in Ethanol oder Toluol mit ungelöstem Rückstand der Verbindung werden zwei Tage bei konstanten Temperaturen gerührt. Die Temperatur der verschiedenen Kristallisationsansätze variierte in 5°-Schritten von 20°C bis 90°C. Unterhalb von 70°C zeigen Pulverdiffraktogramme entnommener Proben des Bodensatzes das Beugungsbild der Tieftemperatur-Modifikation, oberhalb von 75°C das der Hochtemperatur-Modifikation.

Mischkristall-Züchtung von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin mit isoelektronischen Verbindungen aus Aceton-Lösungen durch Eindiffusion von *n*-Hexan:

N,N'-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin / *p*-Di(benzyloxy)-benzol:

Molverhältnis (1:1): Zur Kristallstrukturanalyse geeignete große Einkristalle, Elementaranalyse Ber. C 82.94%, H 6.56%, N 4.81%, Gef. C 82.92%, H 6.74%, N 4.41% sowie Kristallstruktur.

Molverhältnis (9:1): Kristalle, Elementaranalyse Ber. C 83.16%, H 6.86%, N 8.73%, Gef. C 83.02%, H 6.74%, N 7.47% sowie Pulverdiffraktogramm.

Molverhältnis (99:1): Kristalle, Elementaranalyse Ber. C 83.21%, H 6.92%, N 9.61%, Gef. C 83.31%, H 7.05%, N 9.38% sowie Pulverdiffraktogramm.

N,N'-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin / Di(phenyloxy)-*p*-xylol:

Gelbe Kristalle der Tieftemperatur-Modifikation von N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin kristallisieren neben farblosen Kristallen von Di(phenyloxy)-p-xylol, welche sich durch ihre Morphologien und durch ihre Schmelzpunkte charakteristisch unterscheiden.

N,N'-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin / *Di*(phenylamino)-*p*-xylol:

Gelbe Kristalle der Tieftemperatur-Modifikation von *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin kristallisieren neben farblosen Kristallen von *Di*(phenylamino)-*p*-xylol, welche sich durch ihre Morphologien und durch ihre Schmelzpunkte charakteristisch unterscheiden.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten von *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin und *p*-*Di*(benzyl-oxy)-benzol werden gesättigten Lösungen beider Verbindungen in Aceton jeweils 5 ml entnommen, in einen ausgewogenen 50 ml Kolben pipetiert, das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar entfernt und die Gewichts Differenz bestimmt.

Die Löslichkeit in Aceton bei 27°C beträgt für *N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin 19 g in 100 ml oder 0.66 mol l^{-1} und für *p*-*Di*(benzyloxy)-benzol 2.5 g in 100 ml oder 0.086 mol l^{-1} .

9.3. Instrumentelle Analytik

9.3.1. Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme werden auf einem automatisierten HUBER Guinier Diffraktometer System 642 mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.0561 \text{ pm}$; Primärmonochromator Typ Johanson) mit einer θ -Schrittweite von 0.01° und Meßzeiten von 3 bis 10 s pro Schritt registriert.

9.3.2. Optische Thermomikroskopie

Optische Mikroskopie zur Beobachtung von Phasenübergängen, des Austritts von Lösungsmittel aus Wirt/Gast-Verbindungen, sowie zur Schmelzpunktbestimmung wird mit einem Kofler-Heiztisch von Wagner & Munz durchgeführt.

9.3.3. Thermochemische Messungen

Aufheiz- und Abkühlkurven werden mit einer DSC (Differential Scanning Calorimeter) der Firma Mettler, die aus einer Tieftemperaturmeßzelle DSC30 mit Silberofen und dem Mettler Thermoanalysensystem TA3000 mit TC120A Prozessor, Steuer- und Auswertegerät besteht, aufgenommen. Zur Temperatureichnung wird das Thermolement PT100 durch Messung der Schmelzpunkte von reinstem Indium (156.6°C), Blei (327.4°C), und Zink (419.5°C) kalibriert.

9.3.4. NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren werden mit einem Spektrometer BRUKER WH 270 (270 Mhz) in der NMR-Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main aufgenommen.

9.3.5. IR-Spektren

IR-Spektren werden mit einem IR-Spektrometer 1310 von PERKIN-ELMER aufgezeichnet.

9.3.7. Elementaranalysen

Elementaranalysen werden im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main angefertigt.

9.4. Datenbank-Recherchen

Recherchen in der *Cambridge Structural Database* [41,42,383] werden mit den Programmen QUEST92 und GESTAT Version 5.1 im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main durchgeführt.

Tab. 9.16. Konformationelle Anordnung vicinaler synperiplanarer Trimethylsilylgruppen in ungeladenen Molekülen.

Refcode	Si...Si [pm]	Si-C-C-Si [°]	ω_1 [°]	ω_2 [°]	ω_3 [°]	ω_4 [°]	ω_5 [°]	ω_6 [°]	ϕ_1 [°]	ϕ_2 [°]
DEDZUH	374.6	8.3	-75.3	168.1	50.8	42.8	-82.7	161.6	47.9	40.6
DEFBAR	377.7	2.2	150.8	-92.7	28.0	52.1	-72.4	168.1	28.7	49.3
DEFBAR	375.5	2.3	-73.9	163.1	49.8	23.8	141.1	-106.4	46.3	19.5
DEFBAR	377.7	0.9	-169.8	72.5	-55.5	111.9	-13.4	-131.6	-50.9	-11.0
DEFBAR	377.2	3.9	-162.6	74.0	-44.7	-48.2	88.3	-159.0	-44.4	-39.6
DOPCAM	375.2	8.4	84.3	-43.9	-157.3	-148.9	94.3	-33.0	-39.0	-29.2
DOPCAM	376.0	5.1	75.7	-51.2	-167.6	-42.3	-159.4	84.1	-47.7	-39.2
DOPCAM	372.4	19.5	-77.5	167.0	46.3	64.5	-63.4	-178.3	45.3	-59.1
GEKZEB	397.8	3.5	-40.9	83.2	-158.8	-40.9	83.2	-158.8	-38.8	-38.8
KUSFAF	398.4	14.7	144.1	-94.5	28.5	158.7	41.3	-79.9	26.0	40.1
MESIOT	375.3	10.7	72.4	-54.5	-172.9	80.4	-162.0	-45.1	-51.7	-42.2
VATJ10	377.8	6.7	170.0	54.4	-72.0	39.9	157.9	-86.2	50.8	37.2
VETXAT	406.3	3.3	-124.2	119.7	-1.4	-179.9	60.7	-60.5	-2.0	-59.9
VETXAT01	403.7	3.1	-5.0	119.8	-124.6	-177.2	-58.7	62.9	-3.3	-57.6
YESWAU	387.9	0.2	-87.0	153.8	33.7	-71.4	168.6	52.9	33.5	50.1
YOBBIA	375.0	0.2	-152.9	-36.3	90.1	-165.3	78.8	-49.8	-33.0	-45.4
YOBBIA	376.2	2.5	-94.2	149.2	29.5	57.4	172.3	-70.7	28.2	53.0
YOBBIA	372.5	8.5	48.5	168.8	-76.6	50.4	-76.8	167.6	46.9	47.1
ZELKAC	378.8	5.4	167.5	-73.2	50.4	53.9	-73.2	173.2	48.2	51.3
ZOTYUC	379.1	9.2	160.3	49.9	-79.3	-76.6	44.9	167.3	43.6	45.2
ZOTZAJ	379.6	2.2	172.0	57.5	-68.9	-90.7	34.3	149.3	53.5	30.9

Tab.9.17. Konformationelle Anordnung vicinaler Trimethylsilylgruppen in Molekül-Anionen.

Refcode	Si...Si [pm]	Si-C-C-Si [°]	ω_1 [°]	ω_2 [°]	ω_3 [°]	ω_4 [°]	ω_5 [°]	ω_6 [°]	φ_1 [°]	φ_2 [°]
BATMUE	396.6	1.0	176.9	59.0	-65.8	23.8	143.5	-97.2	56.7	23.4
BATMUE	396.8	0.5	177.7	60.8	-64.1	138.9	-103.0	17.6	58.1	17.8
COHTIC	401.1	11.6	-46.9	56.0	168.2	-48.1	-160.9	75.2	59.1	-44.6
COHTIC	402.4	10.1	56.6	-72.7	163.5	177.3	-77.1	65.4	49.1	55.2
COJROI	395.9	16.0	-81.4	160.7	39.9	58.2	-64.8	176.3	39.7	56.5
COJRUO10	395.2	8.5	172.5	-68.2	54.4	45.4	166.3	-76.9	52.9	44.9
COJRUO10	391.8	10.7	-55.9	-175.8	66.4	80.1	-162.5	-42.2	-55.1	-41.5
DECPOQ	394.1	6.4	-165.9	-47.7	76.5	76.5	-47.7	-165.7	-45.7	-45.6
DECPOQ	395.2	6.9	46.9	166.3	-77.7	49.0	-75.9	167.3	45.2	46.8
DIJNUF	395.5	2.4	77.3	-166.2	-46.7	79.8	-43.2	-160.1	-45.2	-41.2
DIJNUF	396.3	5.2	79.8	-163.3	-44.4	-165.9	76.5	-47.0	-42.6	-45.5
DIJNUF	396.8	4.4	-38.0	-159.2	85.0	-49.9	-168.3	73.1	-37.4	-48.4
DIJNUF	400.8	0.7	-37.3	-160.7	91.5	66.2	-175.7	-58.5	-35.5	-56.0
FIPPUP	397.8	7.6	-46.7	76.7	-163.3	74.8	-46.9	-169.0	-44.4	-47.1
FIPPUP	397.5	8.1	72.5	-171.6	-51.2	-43.9	79.3	-161.0	-50.1	-41.9
FIPPUP	398.2	8.0	54.3	-68.7	170.8	-82.6	39.0	161.0	52.1	39.1
FIPPUP	396.0	10.8	-76.0	169.0	46.4	54.6	-74.0	167.7	46.5	49.5
FIPRAX	395.6	1.0	28.8	150.2	-92.3	50.0	-74.2	166.2	28.9	47.3
FIPRAX	396.5	5.1	71.9	-168.2	-52.0	95.2	-26.4	-147.6	-49.4	-26.3
HACLUS	412.3	4.0	163.9	-75.0	46.3	-80.5	160.1	39.0	45.	39.5
JUNYAS	407.6	9.5	94.7	-146.3	-30.6	68.8	-53.2	-176.0	-27.4	-53.5
JUNYAS	399.7	3.1	77.3	-43.9	-166.4	-164.4	74.4	-46.8	-44.4	-45.6
KUSFEJ	397.5	11.7	143.8	-98.4	17.4	165.2	50.1	-72.6	20.9	47.6
LASPIE	419.1	0.7	-22.5	99.5	-141.7	-176.9	-57.8	63.9	-21.6	-56.9
LASPIE	411.9	3.3	172.6	-69.6	54.4	-59.9	60.8	-177.2	52.5	-58.8
LASPIE	416.5	2.7	-172.3	-48.1	70.9	71.2	-52.5	-170.0	-49.8	-50.5
LASPIE	418.0	5.9	-64.9	55.1	177.1	-115.0	126.9	4.9	55.8	5.6
LEDKEK	367.7	4.8	-118.4	120.2	4.1	59.7	-65.9	176.5	2.0	56.7
LEDKIO	375.8	0.0	-180.0	62.3	-62.3	-123.3	0.0	123.3	-60.0	0.0
PAHDUX	398.0	11.4	21.7	-99.3	143.1	44.2	-79.8	161.2	21.8	41.9
PIXLAJ	395.1	16.3	-44.8	-169.0	75.6	-175.1	-60.0	61.5	-46.1	-57.9
PIXLAJ	392.2	3.5	43.8	-79.0	158.5	29.7	-92.7	150.8	41.1	29.3
PIXLAJ	396.5	4.6	-30.2	-153.9	86.7	-57.0	-171.0	65.6	-32.5	-54.1
PIXLAJ	396.3	3.8	-33.2	-140.8	96.9	69.9	-57.7	-165.1	-25.7	-51.0
POLSOY	397.7	0.2	-165.6	72.4	-46.1	-166.9	-46.5	72.4	-46.4	-47.0
SARPIK	397.2	16.5	65.0	-173.5	-57.4	68.8	-52.6	-177.1	-55.3	-53.6
SARPIK	396.4	11.1	71.6	-50.3	-174.0	-166.8	70.4	-51.6	-50.9	-49.4
SEBHUC	391.9	4.2	74.0	-49.6	-169.4	-162.0	78.4	-46.4	-48.3	-43.4
SEBHUC	391.6	1.7	168.5	-74.1	47.3	159.6	-81.0	39.3	47.3	39.3
SOCFEV	396.2	0.3	-159.8	-38.7	83.5	-53.9	-172.0	67.7	-38.3	-52.7
VEMVUE	398.9	1.9	161.8	-76.5	46.0	-87.2	34.4	158.7	43.7	35.3
VITJUD	389.4	3.7	164.9	-76.3	46.2	50.4	-72.8	168.8	44.9	48.8
VOMJAI	384.8	2.5	50.9	-135.4	-54.1	-45.9	-155.8	124.2	-46.2	-25.8
VOMJAI	386.6	4.2	151.5	-88.5	34.4	40.6	155.8	-85.8	32.5	36.8
WAWZID	408.1	0.0	-119.8	119.8	0.0	61.5	-61.5	180.0	0.0	60.0
WAWZOJ	393.3	4.8	-71.3	170.9	52.3	162.8	41.9	-79.0	50.6	41.9
YEBVUW	379.2	1.1	36.8	153.5	-87.2	162.7	-79.2	45.7	34.4	43.0
YIHYOD	364.8	5.2	-47.6	-163.5	80.9	-46.9	79.8	-162.1	-43.4	-43.1
YIWXUX	390.2	2.9	-56.0	-170.9	72.5	91.3	-25.4	-143.4	-51.5	-25.8
YIWXUX	380.3	8.7	-86.1	157.2	39.2	141.6	-96.4	29.4	36.8	24.9
YIWXUX	390.4	11.8	-26.3	95.6	-138.5	91.2	-153.1	-36.0	-23.1	-32.6
YONHAK	397.8	3.3	-160.8	-34.8	85.4	52.1	-69.3	175.6	-36.7	52.8
ZEJCIV	401.4	2.6	53.7	-70.5	168.9	91.9	-152.2	-26.9	50.7	-29.1
ZEJXIV	399.4	3.8	-146.3	-24.1	96.5	-170.2	69.4	53.0	-24.6	-16.0
ZUBSUK	370.9	7.6	-50.4	-166.6	74.2	-164.3	78.3	-46.5	-47.5	-44.2

ZUBTAR	368.8	16.5	-157.8	-44.3	81.6	113.0	-131.9	-15.9	-40.2	-11.6
ZUBTAR	371.0	11.3	-49.1	-162.3	78.0	-134.4	-16.3	109.9	-44.5	-13.6
ZUXNUB	366.6	16.4	-61.1	-177.6	63.6	38.5	156.6	-87.9	-58.4	35.7
ZUXNUB	369.2	17.5	159.4	40.2	-86.1	-178.1	-61.8	63.5	37.8	-58.8
ZUXPAJ	370.2	1.2	83.6	-157.6	-41.4	-164.1	79.1	-47.6	-38.5	-44.2

Tab. 9.18. Winkelverteilung $\omega_1(\text{C-N-S-C})$ in Sulfonamid-Kristallstrukturen der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10).

Refcode	$\omega_1(\text{C-N-S-C})$	Refcode	$\omega_1(\text{C-N-S-C})$	Refcode	$\omega_1(\text{C-N-S-C})$	Refcode	$\omega_1(\text{C-N-S-C})$
AZTSCH	66.996	EMXPSP	-71.209	MTSIMP	-81.557	TIVFAF	-64.292
BABBIP	61.562	FAYMAT	70.804	NADLIN	-66.117	TIXQAS	74.536
BARYOI	69.800	FAYMEX	-72.932	NAFFOP	69.429	TIXQAS	68.464
BBSVRT10	73.459	FEYJY	59.549	NAFFOP	-62.227	TOFPOT	-64.550
BCHXBS	63.742	FEYJY01	59.884	NPSPAM	67.084	TOHBUN	94.674
BEDMIG	75.823	FEYTIM	79.606	PELZOV	-58.046	TORSEM	-65.472
BEGCIZ	61.087	FIBKUW	-59.079	PEMRII	78.750	TORSEM	71.710
BEHHOL10	-45.394	FIXNUV	-73.672	PENJAT	63.528	TORSEM02	-65.859
BESCEH	85.164	FIXNUV	94.036	PENJAT01	54.556	TPECMK	-84.868
BESCEH	-82.319	FOVJEF	83.419	PENMAW	59.282	TPECMK	-98.459
BILSEU	62.848	FOVJEF	54.206	PEWGON	-56.436	TSABAN	65.383
BIMLAK	70.348	FOWJEG	74.778	PEWGUT	59.233	TSABZM	-57.339
BIWJAS01	-73.584	GATVUS	-69.068	PIKDIW	85.535	TSBZON	67.913
BOJCUY	83.438	GERCAH	74.331	PSAHP	-97.365	TSBZOX	54.614
BOLPOH	54.340	GESSOM	-58.650	PTSBZA	61.964	TSCHOL	-78.059
BOLPOH	-54.690	GESSOM	64.058	PVVAWG01	-64.832	TUDTOB	-69.310
BSPRTL10	-72.559	GESSOM	60.105	RASSUZ	-65.218	VETVAR	69.828
BSUTDT	73.724	GESSOM	-59.836	SACCAF	69.953	VETVEV	-69.311
CABCUD	59.019	GEYSAE	-66.382	SAMPYM	-57.849	VEVHAF	70.729
CABCUD01	58.932	HADMOO	57.843	SAMPYM	-57.558	VIGVOW	-66.015
CAHJAW	61.362	HADNAB	-52.711	SAMPYM01	-65.392	VIGVOW	-70.140
CEKHIJ	75.631	HCSBTZ	-55.539	SANMID	-58.842	VIRWOI	-89.855
CESYII	74.313	HEHLIP	-58.306	SARBIW	-56.915	VIYMAR	71.348
CIHFAA	65.105	HIGBAA	-82.835	SAZJEI	-65.098	VIYMAR	49.977
CIHFAA11	64.685	HMTSIQ	108.593	SFDMOX01	-61.979	VOBWOY	56.272
CIMJOX	81.451	HOMSAN	-64.943	SIGHEV	-68.291	VORBAF	-69.085
CIRTIG	-57.709	JAHSUG	51.275	SIHREG	92.643	VOTZOT	-67.235
CIVBAK10	53.908	JEBZUL	76.774	SIHRUW	-72.617	VOTZOT10	-67.235
CIXZIS	-75.909	JEBZUL10	77.080	SLFNMA02	-61.492	VUGMIT	-64.705
CIXZIS	-60.446	JODGIS	-69.593	SLFNMA02	58.490	VUGMOZ	-82.833
CIXZIS	75.908	JODGIS	-83.178	SLFNMB01	-56.137	WABYON	60.014
CIZVAI	-57.473	JODGOY	80.285	SLFNMB02	-61.575	WALYIR	-54.834
CLPSAM	55.462	JODGUE	-83.186	SLFNMB03	56.855	WEBBIO	68.437
COJTOK	-66.903	JODHIT	-81.259	SLFNMB04	60.374	WEXBEG	59.283
COPTOQ	-56.457	JODHOZ	-67.588	SLFNMC20	-146.753	WIKNAF	-63.230
COVXIU	-68.297	JODHUF	67.553	SLFNMD01	82.987	WINWUL	59.229
COYVIV	63.818	JODJAN	-64.098	SLFNMD10	-84.855	YABGUD	-64.553
COYVIV	-71.605	JORWOC	53.575	SLFNMF01	-66.036	YEDGOD	66.144
CPSAIA	-73.460	JORWOC	-54.353	SLFNMF01	57.476	YEDGUJ	69.003
CPSAIB	74.781	JORWUI	73.865	SLFNMF02	-66.465	YIBFEU	-73.071
CPSAIC	103.349	KACJUT	78.127	SLFNMF02	58.885	YIDJIE	-59.221
CPSAID	-85.613	KAPCEJ	61.015	SLFNMF06	66.503	YIHRUC	-66.667
CUGHUH	-51.422	KAPVIG	63.762	SLFNMF06	-57.718	YISWUS	79.503
CULDIW	-59.192	KEKGEM	81.720	SLFNMG01	55.932	YISWUS	-86.989
CYSPTL10	-67.547	KEKGEM	73.118	SLFSMD	59.729	YOWTIN	-74.213
DABGUI	-57.040	KEZYET	-103.664	SLFSMD10	59.134	YUKKUK	71.797

DABGUI	63.814	KEZYIX	-57.089	SLFSXZ01	-53.988	YUTDOG	114.807
DAHNIJ	-55.829	KEZYOD	-56.651	SLFSXZ10	-56.243	YUZHUV	63.422
DAJZUJ	82.416	KOYVID	-56.929	SMZTMP	-90.207	ZAMROU	57.274
DAKFEA	63.798	KUKSUE	-76.793	SORWEB	-59.587	ZENFIH	67.046
DAKFEA	66.707	KUKSUE	71.929	SORWIF	-83.155	ZENFON	-78.904
DAPKEK	58.189	KUKSUE	62.363	SUDGON	65.761	ZENFON	-78.888
DAPKEK	-69.657	KUKSUE	-73.553	SULDAZ01	-77.914	ZEXJAN	-66.628
DAWRAU	67.592	LEBDIF	74.026	SULDAZ02	-78.557	ZEXVAZ	-87.367
DAWRAU	-65.577	MBZSAN10	65.424	TAPBZO	54.970	ZEXVAZ	65.569
DEYZAI	-79.075	MINTSA	-66.165	TECQAT	65.680	ZPTSBO	-70.738
DEYZEM	56.004	MSACTZ10	65.486	TEDXAB	104.647	ZUFDEJ	77.320
DIVNIF	104.591	MSULFN	-62.151	TELZUF	-57.459	ZULDAL	84.840
DIVNIF	97.763	MTSAIN	71.958	TEZMUG	65.094	ZULDAL10	84.840
DOTFEX	59.829	SINKOP	79.529	TEZMUG	-84.302	ZUZCUS	-93.510
DUNVIR	-59.809	SLFNMA01	71.100	TIDLUN	-84.281	ZZZPUS01	-62.225
						ZZZPUS02	53.405

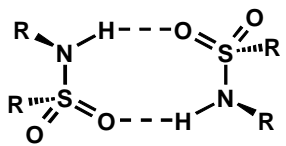
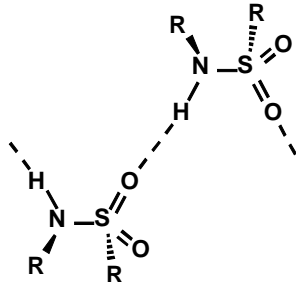
Tab. 9.19. Winkelverteilung $\omega_2(\text{N-S-C}_{\text{Phenyl}}\text{-C}_{\text{Phenyl}})$ in Sulfonamid-Kristallstrukturen der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10).

Refcode	$\omega_2(\text{N-S-C-C})$	Refcode	$\omega_2(\text{N-S-C-C})$	Refcode	$\omega_2(\text{N-S-C-C})$	Refcode	$\omega_2(\text{N-S-C-C})$
ABSBPP	98.386	BSPRTL10	-80.485	NPSPAM	-130.754	ZENFON	-19.098
BMPBSA10	95.084	BSUTDT	-97.372	PEMRII	-106.181	ZENFON	137.167
BPBSLF10	96.572	CIZVAI	106.490	QQQHDG10	-154.095	ZUFDEJ	-114.140
BPHBZS10	90.169	FIBKUW	111.258	TEDXAB	70.132	ZUFDEJ	85.958
				ZENFIH	76.160	ZUFDEJ	99.284

Tab. 9.20. Winkelverteilung $\omega_1(\text{S-N-C}_{\text{Phenyl}}\text{-C}_{\text{Phenyl}})$ in Sulfonamid-Kristallstrukturen der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10).

Refcode	$\omega_3(\text{S-N-C-C})$	Refcode	$\omega_3(\text{S-N-C-C})$	Refcode	$\omega_3(\text{S-N-C-C})$	Refcode	$\omega_3(\text{S-N-C-C})$
BPBSLF10	-71.854	FIBKUW	-123.247	MSULFN	-75.680	YABGUD	-6.526
BPCBZS10	44.919	FOLTAB	-149.059	NADLIN	108.338	ZAMROU	-108.011
CIRTIG	157.576	KEZYIX	113.422	SAZJEI	165.082	ZAYVAW	69.722
FIBKUW	-59.883	MBZSAN10	-107.931	VONZIH	-112.123	ZAYVAW	115.638

Tab. 9.21. Verteilung der Wasserstoffbrücken-Abstände N...O in cyclischen Dimer- und Ketten-Motiven von Sulfonamid-Kristallstrukturen der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10).

			
Refcode	N...O [pm]	Refcode	N...O [pm]
BABBIP	300.9	AZTSCH	295.6
COPTOQ	300.3	BCHXBS	296.1
CPSAIB	322.5	BILSEU	306.0
DABGUI	291.6	BSPRTL10	289.4
DABGUI	294.6	FAYMAT	314.2
FIBKUW	292.5	GESSOM	324.8
GATVUS	297.6	GESSOM	300.9
HIGBAA	297.5	GESSOM	307.5
HMTSIQ	300.4	GESSOM	293.4
JEBZUL	300.1	HOMSAN	298.2
JODGIS	290.3	KOYVID	294.6
JODGIS	294.2	MBZSAN10	303.9
JODGOY	296.1	MSACTZ10	322.9
JODGUE	298.6	NAFFOP	332.4
JODHOZ	300.5	PENMAW	357.2
JODHUF	308.6	SARBIW	292.5
JODJAN	297.5	SIGHEV	321.0
JORWUI	285.7	SLFNMB01	324.0
KEZYET	317.6	TECQAT	286.0
MINTSA	298.1	TPECMK	289.5
MSULFN	303.4	TPECMK	289.9
NPSPAM	316.0	TSCHOL	300.3
PENJAT01	307.4	VEVHAF	314.8
PSAHPP	293.6	VIRWOI	301.3
PTSBZA	301.5	VOTZOT	288.4
SAMPYM01	288.5	YEDGOD	297.7
SUDGON	302.8	YEDGUJ	284.3
VOBWOY	303.3	YISWUS	325.9
WABYON	304.7		
WALYIR	293.4		
WEBBIO	303.2		
WIKNAF	296.6		
YIBFEU	295.1		
YUTDOG	296.2		
ZAMROU	330.9		
ZPTSBO	300.9		

9.5. Berechnungen

9.5.1. Dichtefunktional-Berechnungen

Dichtefunktional-Berechnungen werden ausgehend von Kristallstruktur-Daten mit normalisierten Bindungslängen C-H von 109 pm, sowie N-H und O-H von 100 pm mit dem Programm GAUSSIAN94 [384].

9.5.2. Semiempirische Berechnungen

PM3-Hyperflächenberechnungen werden ausgehend von Kristallstruktur-Daten mit normalisierten Bindungslängen C-H von 109 pm sowie N-H und O-H von 100 pm mit dem Programm MOPAC 6.0/QPC [385], modifiziert von Dr. T. Clark durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf der IBM-RISC Station 6000-320 des Arbeitskreises.

9.5.3. Packungsenergie-Berechnungen

Ausgehend von Kristallstrukturen mit normalisierten Bindungslängen C-H von 108 pm sowie N-H und O-H von 100 pm werden die Packungsenergien von Kristallen organischer ungeladener Moleküle mit dem Programm OPEC [132,386-388] nach der Atom/Atom-Potential Methode von Kitaigorodski [43] berechnet. Für die Berechnungen stand sowohl eine UNIX- als auch eine MS-DOS Version des Programmes zur Verfügung.

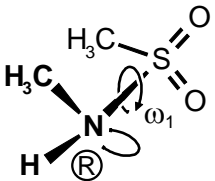
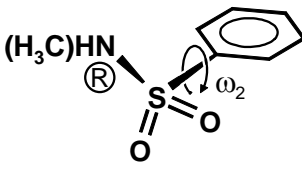
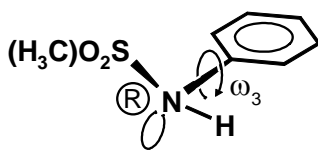
9.5.4. Berechnung der Raumerfüllung in Kristallen

Packungskoeffizienten (9.3) werden ausgehend von Kristallstrukturen organischer ungeladener Moleküle mit normalisierten Bindungslängen C-H von 108 pm sowie N-H und O-H von 100 pm unter Verwendung des „Caps and Spheres“-Modells von Kitaigorodskii [200] mit dem Programm OPEC [280,389] berechnet.

$$C_K = \frac{\sum V_{M, EZ}}{V_{EZ}} = \frac{\text{Volumen der Moleküle in der Elementarzelle}}{\text{Volumen der Elementarzelle}} \quad (9.3.)$$

Die Raumerfüllung in einzelnen Regionen der Kristalle wird nach der gleichen Methode mit dem Programm OPEC berechnet. Die numerische Integration des "freien" Volumens in der gewählten Region erfolgt mit einer Auflösung von etwa 10 pm³.

Tab. 9.22. Standardbildungsenthalpie- und Energie-Unterschiede $\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$ sowie ΔE^{DFT} verschiedener Konformationen dreier Sulfonamid-Modell-Verbindungen.

								
$\omega_1(\text{C-S-N-C})$	$\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$	ΔE^{DFT}	$\omega_2(\text{N-S-C-C})$	$\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$	ΔE^{DFT}	$\omega_3(\text{S-N-C-C})$	$\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$	ΔE^{DFT}
[°]	[kJ mol ⁻¹]		[°]	[kJ mol ⁻¹]		[°]	[kJ mol ⁻¹]	
-180	7.9	12.5	0	9.2	9.6	0	6.0	10.3
-170	10.1		10	8.4		10	7.2	
-160	12.2	19.8	20	7.2	8.9	20	8.6	14.9
-150	14.1		30	6.3		30	9.4	
-140	15.5	26.1	40	4.7	7.1	40	10	15.8
-130	16.4		50	3.3		50	10.5	
-120	16.6	27.9	60	2.1	4.2	60	9.9	14.1
-110	16.2		70	1.4		70	9.0	
-100	15.4	22.2	80	0.9	1.9	80	7.8	11.1
-90	14.4		90	0.5		90	6.1	
-80	13.7	12.6	100	0.1	0.0	100	3.3	6.5
-70	13.4		110	0.0		110	1.2	
-60	13.6	7.8	120	0.5	0.0	120	0.2	1.4
-50	13.8		130	1.2		130	0.0	
-40	14.1	12.4	140	2.0	1.7	140	0.4	0.0
-30	14.6		150	3.9		150	1.7	
-20	14.9	23.0	160	6.4	5.5	160	2.7	4.8
-10	14.8		170	8.4		170	4.2	
0	14.2	32.1	180	9.2	9.6	180	6.0	10.3
10	13.1							
20	11.7	33.4						
30	10.1							
40	8.0	25.8						
50	5.7							
60	3.6	13.5						
70	2.1							
80	1.1	3.1						
90	0.6							
100	0.2	0.0						
110	0.0							
120	0.1	1.9						
130	0.5							
140	1.2	4.0						
150	2.4							
160	3.9	6.9						
170	5.8							
180	7.9	12.5						

Tab. 9.23. Intermolekularer Anteil der Rotationsbarriere der Trichlormethyl-Gruppe in den Kristallen von 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol.

φ_1 [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	φ_1 [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	φ_1 [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	φ_1 [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]
0	42.9	40	4.8	70	2.3	100	30.0
10	35.5	50	0.6	80	7.9	110	41.0
20	24.6	60	0.0	90	17.5	120	42.9
30	13.2						

Tab. 9.24. Rotationsbarriere des Dioxan-Moleküls entlang seiner Achse O...O in der Wirt/Gast-Verbindung mit N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin.

$\varphi(\text{O}\cdots\text{O})$ [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	$\varphi(\text{O}\cdots\text{O})$ [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	$\varphi(\text{O}\cdots\text{O})$ [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]	$\varphi(\text{O}\cdots\text{O})$ [°]	Δ PPE [kJ mol ⁻¹]
-180	14.7	-80	54.5	20	7.2	120	35.6
-170	24.7	-70	30.3	30	27.2	130	20.1
-160	36.4	-60	14.6	40	73.9	140	11.9
-150	49.5	-50	5.9	50	152.4	150	9.8
-140	75.2	-40	4.4	60	220.7	160	9.5
-130	128.7	-30	5.9	70	214.0	170	10.0
-120	200.2	-20	5.4	80	149.5	180	14.7
-110	229.1	-10	2.5	90	95.1		
-100	178.1	0	0.0	100	69.5		
-90	102.4	10	0.6	110	53.3		

9.6. Kristallstrukturanalysen

Die Datensammlungen für die Kristallstrukturbestimmungen erfolgen auf einem Siemens P4 4-Kreis-Diffraktometer mit Tieftemperatureinheit oder auf einem Stoe AED-2 4-Kreis-Diffraktometer mit einer Tieftemperaturanlage von Oxford Cryosystems. Alle Strukturen wurden mit SHELXS78 [390] gelöst und mit SHELXL93 [391] oder SHELXTL-PC XLS [392] verfeinert. Sieben der im Folgenden aufgeführten 42 Kristallstrukturen wurden bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit von Dr. Christian Näther bestimmt, jedoch zwischenzeitlich neu verfeinert, da das seinerzeit verwendete Verfeinerungsprogramm inzwischen veraltet ist.

9.6.1. Benzol-o-disulfonsäure-Dikaliumsalz · Methanol

Summenformel, Molekulargewicht	C ₆ H ₄ O ₆ S ₂ ·CH ₃ OH, 346.45 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.50 · 0.35 mm, klare Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 84 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2Θ ≤ 38° a = 1067.4 (1), b = 1079.0 (1), c = 1054.3 (1) pm β = 99.97 (1)°, V = 1195.9 (1) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.924 g/cm ³ , 704		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 65 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.2 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.20 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0266, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0345		
Reflexe	5042 gemessene (mittleres I/σ = 17.70, 4243 unabhängige, 3565 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 24.5		
Parameter in der asym. Einheit	7 C-, 7 O, 2S, 2K-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 173 Parameter		
Wasserstoffatome	Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert (Methylwasserstoffe mit HFIX 137) und gruppenweise mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 1.16 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0668 · P) ² + 0.1541 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.93 ; Min.: -0.74 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0389, 0.0511
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.0970, 0.1095
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.063
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 84 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2Θ ≤ 38° überprüft. Nach der letzten Verfeinerung befinden sich die höchsten Peaks der Differenz-Fourier-Synthese in unmittelbarer Nachbarschaft der Kalium-Atome.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
K(1)	11142 (1)	10156 (1)	1497 (1)	19 (1)	K(2)	9897 (1)	6665 (1)	405 (1)	18 (1)
S(1)	7967 (1)	12058 (1)	1300 (1)	14 (1)	S(2)	8405 (1)	8940 (1)	2253 (1)	13 (1)
O(1)	7317 (1)	12980 (1)	409 (1)	23 (1)	O(2)	8908 (1)	11380 (1)	730 (1)	21 (1)
O(3)	8466 (1)	12580 (1)	2554 (1)	23 (1)	O(4)	8766 (1)	8734 (1)	996 (1)	18 (1)
O(5)	9300 (1)	9741 (1)	3080 (1)	17 (1)	O(6)	8168 (1)	7796 (1)	2900 (1)	21 (1)
C(1)	6744 (2)	10984 (2)	1530 (2)	14 (1)	C(2)	6911 (2)	9740 (1)	1928 (2)	13 (1)
C(3)	5847 (2)	9029 (2)	2038 (2)	19 (1)	C(4)	4626 (2)	9522 (2)	1772 (2)	25 (1)
C(5)	4466 (2)	10755 (2)	1400 (2)	26 (1)	C(6)	5514 (2)	11470 (2)	1279 (2)	21 (1)
O(7)	7720 (2)	15409 (1)	969 (2)	30 (1)	C(7)	6594 (2)	16055 (2)	437 (2)	28 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungs- und Kontaktabstände [pm]

S(1) - O(3)	145.1 (1)	S(1) - O(2)	145.4 (1)
S(1) - O(1)	145.9 (1)	S(1) - C(1)	179.4 (2)
S(2) - O(6)	145.4 (1)	S(2) - O(4)	145.9 (1)
S(2) - O(5)	146.0 (1)	S(2) - C(2)	179.4 (2)
C(1) - C(6)	139.6 (2)	C(1) - C(2)	140.8 (2)
C(2) - C(3)	139.3 (2)	C(3) - C(4)	139.0 (3)
C(4) - C(5)	138.9 (3)	C(5) - C(6)	138.3 (3)
O(7) - C(7)	141.8 (3)		
K(1) - O(2)	272.3 (1)	K(1) - O(7)#1	275.0 (2)
K(1) - O(5)	282.6 (1)	K(1) - O(2)#2	286.7 (2)
K(1) - O(4)#2	290.6 (1)	K(1) - O(4)	293.3 (1)
K(1) - O(3)#1	296.0 (1)	K(1) - O(6)#3	298.2 (1)
K(2) - O(4)	266.3 (1)	K(2) - O(5)#1	266.9 (1)
K(2) - O(3)#1	271.2 (2)	K(2) - O(2)#2	283.5 (1)
K(2) - O(7)#4	284.0 (2)	K(2) - O(5)#5	286.0 (1)
K(2) - O(6)#5	300.5 (2)	K(2) - O(1)#2	325.7 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$	#2: $-x+2, -y+2, -z$	#3: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$
#4: $x, y-1, z$	#5: $x, -y+3/2, z-1/2$	#6: $-x+2, -y+1, -z$
#7: $x, -y+3/2, z+1/2$	#8: $x, y+1, z$	

Bindungswinkel [°]

O(3) - S(1) - O(2)	113.64 (9)	O(3) - S(1) - O(1)	112.35 (8)
O(2) - S(1) - O(1)	111.28 (9)	O(3) - S(1) - C(1)	106.76 (8)
O(2) - S(1) - C(1)	107.58 (8)	O(1) - S(1) - C(1)	104.58 (8)
O(6) - S(2) - O(4)	113.09 (8)	O(6) - S(2) - O(5)	111.82 (8)
O(4) - S(2) - O(5)	112.57 (8)	O(6) - S(2) - C(2)	106.08 (8)
O(4) - S(2) - C(2)	105.40 (8)	O(5) - S(2) - C(2)	107.27 (7)
C(6) - C(1) - C(2)	118.7 (2)	C(6) - C(1) - S(1)	114.5 (1)
C(2) - C(1) - S(1)	126.8 (1)	C(3) - C(2) - C(1)	119.2 (2)
C(3) - C(2) - S(2)	115.5 (1)	C(1) - C(2) - S(2)	125.3 (1)
C(4) - C(3) - C(2)	121.5 (2)	C(5) - C(4) - C(3)	119.3 (2)
C(6) - C(5) - C(4)	119.9 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	121.5 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$	#2: $-x+2, -y+2, -z$	#3: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$
#4: $x, y-1, z$	#5: $x, -y+3/2, z-1/2$	#6: $-x+2, -y+1, -z$
#7: $x, -y+3/2, z+1/2$	#8: $x, y+1, z$	

9.6.2. Benzol-o-disulfonsäure-Kalium-Tetramethylammoniumsalz · ½H₂O

Summenformel, Molekulargewicht	[C ₆ H ₄ S ₂ O ₆ ⁻ K ⁺ [N(CH ₃) ₄] ⁺] · ½H ₂ O, 358.47 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.40 · 0.40 mm, farblose Nadeln
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /m (IT-Nr. 11), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 85 Reflexen im Bereich 31° ≤ 2Θ ≤ 42° a = 1089.1 (2), b = 665.7 (2), c = 2121.2 (3) pm β = 101.64 (2)°, V = 1506.3 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.581 g/cm ³ , 748
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-2, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω-2θ-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 0.5 s; max. 2.0 s, 35 Schritte a 0.03° + 5 Schritte links und rechts zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	6 Standardreflexe alle 120 Minuten, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Nach jeder vierten Messung der Standards sowie bei einem Peak-Shift eines Standardreflexes um mehr als 0.15° wird mit 30 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0302, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0200
Reflexe	4000 gemessene (mittleres I/σ = 30.1), 3735 unabhängige, 2975 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 14.9
Parameter in der asym. Einheit	18 C-, 2 N, 9 O, 4 S, 2K-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 23 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 250 Parameter
Wasserstoffatome	Die Wasserstoffatome wurden bis auf das Wasserstoffatom an O30, welches frei verfeinert wurde geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.66 mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2Θ] ^{0.25}), x = 0.018 (1)
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0634 · P) ² + 0.4005 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.49 ; Min.: -0.52 e/Å ³
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o = 0.0329, 0.0449
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] = 0.0931, 0.1057
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[wF _o ² - F _c ²] / (n-p)] ^{1/2} = 1.048
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 12 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2Θ ≤ 25° überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
K(1)	-693 (1)	7500	9986 (1)	22 (1)	K(2)	4347 (1)	2500	5016 (1)	24 (1)
S(1)	2480 (1)	7500	10846 (1)	20 (1)	S(2)	1708 (1)	7500	9145 (1)	18 (1)
S(3)	2429 (1)	7500	4268 (1)	19 (1)	S(4)	3365 (1)	7500	5959 (1)	21 (1)
O(10)	3235 (2)	7500	11490 (1)	36 (1)	O(11)	1733 (1)	5702 (2)	10708 (1)	51 (1)
O(12)	1097 (1)	5688 (2)	9303 (1)	35 (1)	O(13)	1878 (2)	7500	8484 (1)	29 (1)
O(20)	1610 (2)	7500	3640 (1)	33 (1)	O(21)	3181 (1)	5699 (2)	4388 (1)	45 (1)
O(22)	3961 (1)	5704 (2)	5785 (1)	50 (1)	O(23)	3265 (2)	7500	6629 (1)	42 (1)
O(30)	3749 (4)	2500	6785 (2)	79 (1)	C(10)	3568 (2)	7500	10312 (1)	18 (1)
C(11)	4830 (2)	7500	10613 (1)	25 (1)	C(12)	5778 (2)	7500	10263 (1)	28 (1)
C(13)	5477 (2)	7500	9603 (1)	30 (1)	C(14)	4226 (2)	7500	9289 (1)	24 (1)
C(15)	3262 (2)	7500	9630 (1)	19 (1)	C(20)	1404 (2)	7500	4836 (1)	18 (1)
C(21)	122 (2)	7500	4571 (1)	23 (1)	C(22)	-778 (2)	7500	4947 (1)	28 (1)
C(23)	-408 (2)	7500	5612 (1)	28 (1)	C(24)	864 (2)	7500	5885 (1)	23 (1)
C(25)	1779 (2)	7500	5514 (1)	18 (1)	N(1)	6816 (2)	7500	7538 (1)	28 (1)
N(2)	-1176 (2)	7500	2343 (1)	27 (1)	C(30)	8043 (3)	7500	8010 (1)	42 (1)
C(31)	5775 (3)	7500	7897 (2)	47 (1)	C(32)	6725 (2)	5665 (3)	7129 (1)	55 (1)
C(40)	-2435 (2)	7500	1896 (1)	35 (1)	C(41)	-159 (3)	7500	1970 (1)	38 (1)
C(42)	-1072 (2)	5663 (2)	2760 (1)	34 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungs- und Kontaktabstände [pm]

S(1) - O(11)	144.4 (1)	S(1) - O(11)#3	144.4 (1)
S(1) - O(10)	144.5 (2)	S(1) - C(10)	179.7 (2)
S(2) - O(12)	144.9 (1)	S(2) - O(12)#3	144.9 (1)
S(2) - O(13)	145.0 (2)	S(2) - C(15)	179.4 (2)
S(3) - O(20)	144.5 (2)	S(3) - O(21)#3	144.6 (1)
S(3) - O(21)	144.6 (1)	S(3) - C(20)	180.0 (2)
S(4) - O(22)	144.4 (1)	S(4) - O(22)#3	144.4 (1)
S(4) - O(23)	144.6 (2)	S(4) - C(25)	179.4 (2)
C(10) - C(11)	139.3 (3)	C(10) - C(15)	141.7 (3)
C(11) - C(12)	138.9 (3)	C(12) - C(13)	137.1 (4)
C(13) - C(14)	139.1 (3)	C(14) - C(15)	139.1 (3)
C(20) - C(21)	139.6 (3)	C(20) - C(25)	141.4 (3)
C(21) - C(22)	138.2 (3)	C(22) - C(23)	138.7 (3)
C(23) - C(24)	138.9 (3)	C(24) - C(25)	138.7 (3)
N(1) - C(31)	148.7 (3)	N(1) - C(32)	149.0 (2)
N(1) - C(32)#3	149.0 (2)	N(1) - C(30)	149.9 (3)
N(2) - C(41)	148.5 (3)	N(2) - C(42)#3	150.1 (2)
N(2) - C(42)	150.1 (2)	N(2) - C(40)	150.1 (3)
K(1) - O(12)#1	269.1 (1)	K(1) - O(12)#2	269.1 (1)
K(1) - O(11)#2	270.6 (2)	K(1) - O(11)#1	270.6 (2)
K(1) - O(12)#3	291.5 (2)	K(1) - O(12)	291.5 (2)
K(1) - O(11)#3	302.0 (2)	K(1) - O(11)	302.0 (2)
K(2) - O(21)#5	269.1 (1)	K(2) - O(21)	269.1 (1)
K(2) - O(22)	276.8 (2)	K(2) - O(22)#5	276.8 (2)
K(2) - O(21)#6	298.5 (2)	K(2) - O(21)#7	298.5 (2)
K(2) - O(22)#6	299.6 (2)	K(2) - O(22)#7	299.6 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 : -x,y+1/2,-z+2	#2 : -x,-y+1,-z+2	#3 : x,-y+3/2,z
#4 : -x,-y+2,-z+2	#5 : x,-y+1/2,z	#6 : -x+1,-y+1,-z+1
#7 : -x+1,y-1/2,-z+1	#8 : -x+1,-y,-z+1	

Bindungswinkel [°]

O(11) - S(1) - O(11)#3	112.0 (2)	O(11) - S(1) - O(10)	112.43 (8)
O(11)#3 - S(1) - O(10)	112.43 (8)	O(11) - S(1) - C(10)	106.78 (7)
O(11)#3 - S(1) - C(10)	106.78 (7)	O(10) - S(1) - C(10)	106.0 (1)
O(12) - S(2) - O(12)#3	112.7 (1)	O(12) - S(2) - O(13)	112.18 (6)
O(12)#3 - S(2) - O(13)	112.18 (6)	O(12) - S(2) - C(15)	106.93 (6)
O(12)#3 - S(2) - C(15)	106.93 (6)	O(13) - S(2) - C(15)	105.4 (1)
O(20) - S(3) - O(21)#3	112.67 (7)	O(20) - S(3) - O(21)	112.67 (7)
O(21)#3 - S(3) - O(21)	112.1 (1)	O(20) - S(3) - C(20)	105.5 (1)
O(21)#3 - S(3) - C(20)	106.69 (6)	O(21) - S(3) - C(20)	106.69 (6)
O(22) - S(4) - O(22)#3	111.9 (1)	O(22) - S(4) - O(23)	112.23 (8)
O(22)#3 - S(4) - O(23)	112.23 (8)	O(22) - S(4) - C(25)	107.47 (7)
O(22)#3 - S(4) - C(25)	107.47 (7)	O(23) - S(4) - C(25)	105.1 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	118.4 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	115.2 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	126.4 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	121.7 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	119.7 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	119.9 (2)
C(15) - C(14) - C(13)	121.3 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.0 (2)
C(14) - C(15) - S(2)	115.1 (2)	C(10) - C(15) - S(2)	125.9 (2)
(21) - C(20) - C(25)	117.9 (2)	C(21) - C(20) - S(3)	115.8 (2)
C(25) - C(20) - S(3)	126.2 (2)	C(22) - C(21) - C(20)	122.4 (2)
C(21) - C(22) - C(23)	119.5 (2)	C(22) - C(23) - C(24)	118.9 (2)
C(25) - C(24) - C(23)	122.3 (2)	C(24) - C(25) - C(20)	118.9 (2)
C(24) - C(25) - S(4)	115.3 (2)	C(20) - C(25) - S(4)	125.8 (2)
C(31) - N(1) - C(32)	109.3 (2)	C(31) - N(1) - C(32)#3	109.3 (2)
C(32) - N(1) - C(32)#3	110.1 (2)	C(31) - N(1) - C(30)	109.1 (2)
C(32) - N(1) - C(30)	109.5 (1)	C(32)#3 - N(1) - C(30)	109.5 (1)
C(41) - N(2) - C(42)#3	109.8 (1)	C(41) - N(2) - C(42)	109.8 (1)
C(42)#3 - N(2) - C(42)	109.1 (2)	C(41) - N(2) - C(40)	110.4 (2)
C(42)#3 - N(2) - C(40)	108.8 (1)	C(42) - N(2) - C(40)	108.8 (1)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 : -x,y+1/2,-z+2	#2 : -x,-y+1,-z+2	#3 : x,-y+3/2,z
#4 : -x,-y+2,-z+2	#5 : x,-y+1/2,z	#6 : -x+1,-y+1,-z+1
#7 : -x+1,y-1/2,-z+1	#8 : -x+1,-y,-z+1	

9.6.3. 1-Trichlormethyl-2-dichlormethylbenzol

Summenformel, Molekulargewicht	C ₈ H ₅ Cl ₅ , 278.37 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.50 · 0.50 · 0.40 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (IT-Nr. 19), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 88 Reflexen im Bereich 21° ≤ 2θ ≤ 39° a = 764.93 (3), b = 909.97 (4), c = 1536.90 (5) pm V = 1037.81 (7) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.782 g/cm ³ , 552
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 70 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.3 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0240, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0314

Reflexe	2947 gemessene (mittleres $I/\sigma = 19.5$, 2823 unabhängige, 2553 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 20.3
Parameter in der asym. Einheit	8 C-, 5 Cl-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 5 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 126 Parameter
Wasserstoffatome	Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$) nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoff der Dichlormethyl-Gruppe wurde frei verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 1.34 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0297 \cdot P)^2 + 0.2790 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.40 ; Min.: -0.31 $\text{e}/\text{\AA}^3$
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0283, 0.0314$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0680, 0.0717$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.051$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 88 Reflexen im Bereich $21^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$ überprüft. Die absolute Struktur wurde über den Flack-x-Parameter bestimmt: $x = 0.01$ (7).

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
Cl(1)	7325 (1)	5868 (1)	3103 (1)	31 (1)	Cl(2)	5044 (1)	7066 (1)	1740 (1)	27 (1)
Cl(3)	7617 (1)	8881 (1)	2591 (1)	37 (1)	Cl(4)	5582 (1)	3961 (1)	316 (1)	36 (1)
Cl(5)	7990 (1)	2359 (1)	1466 (1)	33 (1)	C(1)	8600 (2)	6615 (2)	1485 (1)	20 (1)
C(2)	8477 (2)	5242 (2)	1058 (1)	20 (1)	C(3)	9721 (3)	4893 (2)	411 (1)	26 (1)
C(4)	11088 (3)	5850 (2)	187 (1)	29 (1)	C(5)	11212 (3)	7199 (3)	609 (2)	30 (1)
C(6)	9986 (3)	7567 (2)	1250 (1)	26 (1)	C(7)	7258 (3)	7078 (2)	2180 (1)	22 (1)
C(8)	7032 (3)	4119 (2)	1240 (1)	23 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

Cl(1) - C(7)	178.9 (2)	Cl(2) - C(7)	178.5 (2)
Cl(3) - C(7)	177.7 (2)	Cl(4) - C(8)	178.5 (2)
Cl(5) - C(8)	178.8 (2)	C(1) - C(6)	139.7 (3)
C(1) - C(2)	141.1 (2)	C(1) - C(7)	152.0 (3)
C(2) - C(3)	139.4 (3)	C(2) - C(8)	151.2 (2)
C(3) - C(4)	138.5 (3)	C(4) - C(5)	138.9 (3)
C(5) - C(6)	138.2 (3)		

Bindungswinkel [°]

C(6) - C(1) - C(2)	118.6 (2)	C(6) - C(1) - C(7)	119.7 (2)
C(2) - C(1) - C(7)	121.7 (2)	C(3) - C(2) - C(1)	119.1 (2)
C(3) - C(2) - C(8)	116.9 (2)	C(1) - C(2) - C(8)	124.0 (2)
C(4) - C(3) - C(2)	121.5 (2)	C(3) - C(4) - C(5)	119.4 (2)
C(6) - C(5) - C(4)	119.9 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	121.5 (2)
C(1) - C(7) - Cl(3)	113.8 (1)	C(1) - C(7) - Cl(2)	110.2 (1)
Cl(3) - C(7) - Cl(2)	106.2 (1)	C(1) - C(7) - Cl(1)	111.2 (1)
Cl(3) - C(7) - Cl(1)	106.6 (1)	Cl(2) - C(7) - Cl(1)	108.6 (1)
C(2) - C(8) - Cl(4)	110.1 (1)	C(2) - C(8) - Cl(5)	110.8 (1)
Cl(4) - C(8) - Cl(5)	108.9 (1)		

9.6.4. 1-Trimethylammonium-2-dimethylamminobenzol-Tetraphenylborat

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{35} H_{39} B N_2$, 498.49 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.80 · 0.60 · 0.30 mm, klare Platten
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, $P2_1/n$ (IT-Nr. 14), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 96 Reflexen im Bereich $17^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ a = 1304.80 (1), b = 1455.70 (1), c = 1533.90 (2) pm $\beta = 103.85 (1)^\circ$, V = 2828.8 (5) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.170 g/cm ³ , 1072
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.3 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0239$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0279$
Reflexe	5385 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 20.3$), 4937 unabhängige, 4036 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 14.2
Parameter in der asym. Einheit	35 C-, 1 B-, 2 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 39 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 348 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle H-Positionen des Kations erkennen. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl}) = 1.2 \cdot U_{eq}(phenyl)$, $U_{iso}(H_{methyl}) = 1.5 \cdot U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Torsionswinkel der Methylwasserstoffe wurden frei verfeinert (HFIX 137).
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.07$ mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0470 \cdot P)^2 + 0.7767 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.23 ; Min.: -0.15 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0380, 0.0510
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.0915, 0.1001
Goodness of fit (alle Daten)	$S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n-p)^{1/2}}$	=	1.033
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 100 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2θ ≤ 35° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}		X	Y	Z	U _{eq}
N(1)	2491 (1)	2749 (1)	448 (1)	28 (1)	N(2)	1770 (1)	2463 (1)	-1516 (1)	27 (1)
C(1)	2397 (1)	1811 (1)	24 (1)	24 (1)	C(2)	2029 (1)	1698 (1)	-904 (1)	24 (1)
C(3)	1942 (1)	807 (1)	-1239 (1)	29 (1)	C(4)	2234 (1)	53 (1)	-695 (1)	32 (1)
C(5)	2626 (1)	176 (1)	210 (1)	30 (1)	C(6)	2698 (1)	1048 (1)	569 (1)	28 (1)
C(7)	2799 (2)	2698 (1)	1456 (1)	43 (1)	C(8)	3324 (1)	3295 (1)	151 (1)	37 (1)
C(9)	1461 (1)	3263 (1)	207 (1)	32 (1)	C(10)	2441 (1)	2465 (1)	-2161 (1)	35 (1)
C(11)	655 (1)	2454 (1)	-2002 (1)	38 (1)	B(1)	7429 (1)	3143 (1)	-235 (1)	23 (1)
C(21)	6449 (1)	2417 (1)	-554 (1)	24 (1)	C(22)	6044 (1)	2139 (1)	-1440 (1)	29 (1)
C(23)	5259 (1)	1478 (1)	-1680 (1)	39 (1)	C(24)	4849 (1)	1060 (1)	-1035 (1)	43 (1)
C(25)	5240 (1)	1304 (1)	-144 (1)	40 (1)	C(26)	6018 (1)	1965 (1)	84 (1)	31 (1)
C(31)	7191 (1)	3878 (1)	500 (1)	24 (1)	C(32)	6170 (1)	4092 (1)	564 (1)	30 (1)
C(33)	5954 (1)	4748 (1)	1151 (1)	36 (1)	C(34)	6764 (1)	5226 (1)	1702 (1)	37 (1)
C(35)	7790 (1)	5054 (1)	1649 (1)	36 (1)	C(36)	7993 (1)	4400 (1)	1054 (1)	29 (1)
C(41)	8447 (1)	2481 (1)	159 (1)	22 (1)	C(42)	8920 (1)	2356 (1)	1071 (1)	26 (1)
C(43)	9722 (1)	1723 (1)	1375 (1)	31 (1)	C(44)	10090 (1)	1186 (1)	776 (1)	31 (1)
C(45)	9638 (1)	1282 (1)	-134 (1)	30 (1)	C(46)	8839 (1)	1915 (1)	-427 (1)	26 (1)
C(51)	7606 (1)	3799 (1)	-1057 (1)	24 (1)	C(52)	8595 (1)	4031 (1)	-1189 (1)	32 (1)
C(53)	8729 (1)	4666 (1)	-1829 (1)	40 (1)	C(54)	7868 (2)	5100 (1)	-2365 (1)	40 (1)
C(55)	6874 (1)	4890 (1)	-2255 (1)	36 (1)	C(56)	6752 (1)	4256 (1)	-1615 (1)	28 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(7)	150.3	(2)	N(1) - C(8)	150.3	(2)
N(1) - C(9)	150.4	(2)	N(1) - C(1)	150.5	(2)
N(2) - C(2)	144.3	(2)	N(2) - C(11)	146.8	(2)
N(2) - C(10)	147.0	(2)	C(1) - C(6)	138.9	(2)
C(1) - C(2)	139.9	(2)	C(2) - C(3)	138.9	(2)
C(3) - C(4)	137.6	(2)	C(4) - C(5)	137.1	(2)
C(5) - C(6)	137.8	(2)	B(1) - C(41)	163.5	(2)
B(1) - C(31)	163.9	(2)	B(1) - C(21)	164.1	(2)
B(1) - C(51)	164.1	(2)	C(21) - C(22)	139.5	(2)
C(21) - C(26)	140.3	(2)	C(22) - C(23)	139.0	(2)
C(23) - C(24)	137.4	(2)	C(24) - C(25)	138.5	(3)
C(25) - C(26)	138.1	(2)	C(31) - C(32)	139.3	(2)
C(31) - C(36)	140.3	(2)	C(32) - C(33)	138.6	(2)
C(33) - C(34)	137.3	(2)	C(34) - C(35)	138.5	(2)
C(35) - C(36)	138.7	(2)	C(41) - C(42)	139.9	(2)
C(41) - C(46)	140.4	(2)	C(42) - C(43)	138.8	(2)
C(43) - C(44)	137.8	(2)	C(44) - C(45)	138.6	(2)
C(45) - C(46)	138.3	(2)	C(51) - C(52)	139.4	(2)
C(51) - C(56)	140.0	(2)	C(52) - C(53)	139.0	(2)
C(53) - C(54)	137.6	(2)	C(54) - C(55)	138.1	(2)

Bindungswinkel [°]

C(7) - N(1) - C(8)	107.6 (1)	C(7) - N(1) - C(9)	106.3 (1)
C(8) - N(1) - C(9)	109.3 (1)	C(7) - N(1) - C(1)	112.0 (1)
C(8) - N(1) - C(1)	109.8 (1)	C(9) - N(1) - C(1)	111.7 (1)
C(2) - N(2) - C(11)	111.9 (1)	C(2) - N(2) - C(10)	110.8 (1)
C(11) - N(2) - C(10)	109.6 (1)	C(6) - C(1) - C(2)	119.8 (1)
C(6) - C(1) - N(1)	118.9 (1)	C(2) - C(1) - N(1)	121.3 (1)
C(3) - C(2) - C(1)	117.6 (1)	C(3) - C(2) - N(2)	119.7 (1)
C(1) - C(2) - N(2)	122.7 (1)	C(4) - C(3) - C(2)	122.3 (1)
C(5) - C(4) - C(3)	119.5 (1)	C(4) - C(5) - C(6)	119.9 (1)
C(5) - C(6) - C(1)	120.9 (1)	C(41) - B(1) - C(31)	113.7 (1)
C(41) - B(1) - C(21)	103.7 (1)	C(31) - B(1) - C(21)	111.3 (1)
C(41) - B(1) - C(51)	112.1 (1)	C(31) - B(1) - C(51)	103.5 (1)
C(21) - B(1) - C(51)	112.9 (1)	C(22) - C(21) - C(26)	115.0 (1)
C(22) - C(21) - B(1)	124.3 (1)	C(26) - C(21) - B(1)	120.5 (1)
C(23) - C(22) - C(21)	122.8 (1)	C(24) - C(23) - C(22)	120.3 (2)
C(23) - C(24) - C(25)	118.8 (1)	C(26) - C(25) - C(24)	120.2 (2)
C(25) - C(26) - C(21)	122.9 (2)	C(32) - C(31) - C(36)	115.0 (1)
C(32) - C(31) - B(1)	122.5 (1)	C(36) - C(31) - B(1)	122.2 (1)
C(33) - C(32) - C(31)	123.1 (1)	C(34) - C(33) - C(32)	120.1 (1)
C(33) - C(34) - C(35)	119.0 (1)	C(34) - C(35) - C(36)	120.2 (1)
C(35) - C(36) - C(31)	122.5 (1)	C(42) - C(41) - C(46)	115.0 (1)
C(42) - C(41) - B(1)	124.9 (1)	C(46) - C(41) - B(1)	119.8 (1)
C(43) - C(42) - C(41)	122.6 (1)	C(44) - C(43) - C(42)	120.5 (1)
C(43) - C(44) - C(45)	118.8 (1)	C(46) - C(45) - C(44)	120.0 (1)
C(45) - C(46) - C(41)	123.0 (1)	C(52) - C(51) - C(56)	115.2 (1)
C(52) - C(51) - B(1)	123.9 (1)	C(56) - C(51) - B(1)	120.6 (1)
C(53) - C(52) - C(51)	122.7 (1)	C(54) - C(53) - C(52)	120.3 (2)
C(53) - C(54) - C(55)	118.8 (1)	C(54) - C(55) - C(56)	120.4 (1)
C(55) - C(56) - C(51)	122.7 (1)		

9.6.5. 1-Trimethylammonium-2-dimethylamminobenzol-Iodid

Summenformel, Molekulargewicht	C ₁₁ H ₁₉ I N ₂ , 306.18 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.18 · 0.16 · 0.14 mm, klare Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 82 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 28° a = 756.12 (5), b = 1578.68 (9), c = 1137.21 (11) pm β = 106.936 (6)°, V = 1298.6 (2) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.566 g/cm ³ , 608
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 3 °/min ; max. 70 °/min, (1.1 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.18° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0406, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0385
Reflexe	6050 gemessene (mittleres I/σ = 20.9), 2982 unabhängige, 2480 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 22.4

Parameter in der asym. Einheit	11 C-, 1 I-, 2 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 19 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 133 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle H-Positionen des Kations erkennen. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{phenyl}}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{phenyl})$, $U(\text{H}_{\text{methyl}}) = 1.5 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Torsionswinkel der Methylwasserstoffe wurden frei verfeinert (HFIX 137).
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 2.436 \text{ mm}^{-1}$, keine (siehe Bemerkungen)
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	$F^* = F_c / (k[1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, $x = 0.0054$ (4)
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0252 \cdot P)^2 + 0.5281 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.44 ; Min.: -0.54 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0248, 0.0352$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0553, 0.0591$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.022$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 40 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\Theta \leq 28^\circ$ überprüft. Eine zunächst durchgeführte Absorptionskorrektur führte zu keiner Verbesserung der Gütekriterien. Aufgrund der kleinen und isotropen Kristalldimensionen ($T_{\text{max}}=0.657$, $T_{\text{min}}=0.585$) wurde daher auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
I(1)	-3490 (1)	3981 (1)	2843 (1)	30 (1)	N(1)	3558 (3)	1176 (1)	1874 (2)	24 (1)
N(2)	1801 (3)	2011 (2)	3563 (2)	29 (1)	C(1)	4385 (4)	1155 (2)	3249 (2)	22 (1)
C(2)	3504 (4)	1549 (2)	4024 (2)	25 (1)	C(3)	4335 (4)	1490 (2)	5281 (2)	30 (1)
C(4)	6001 (4)	1076 (2)	5764 (2)	32 (1)	C(5)	6861 (4)	705 (2)	4984 (2)	31 (1)
C(6)	6043 (4)	733 (2)	3734 (2)	27 (1)	C(7)	4720 (5)	707 (2)	1225 (2)	45 (1)
C(8)	3368 (5)	2062 (2)	1400 (3)	39 (1)	C(9)	1698 (4)	754 (2)	1509 (3)	41 (1)
C(10)	288 (4)	1621 (2)	3924 (3)	39 (1)	C(11)	2022 (5)	2899 (2)	3946 (3)	39 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(8)	149.1 (3)	N(1) - C(7)	149.7 (4)
N(1) - C(9)	150.2 (4)	N(1) - C(1)	150.5 (3)
N(2) - C(2)	143.9 (3)	N(2) - C(10)	146.0 (4)
N(2) - C(11)	146.3 (3)	C(1) - C(6)	138.4 (4)
C(1) - C(2)	139.7 (3)	C(2) - C(3)	138.7 (3)
C(3) - C(4)	138.3 (4)	C(4) - C(5)	137.4 (4)
C(5) - C(6)	137.6 (4)		

Bindungswinkel [°]

C(8) - N(1) - C(7)	107.1 (2)	C(8) - N(1) - C(9)	109.4 (2)
C(7) - N(1) - C(9)	106.3 (2)	C(8) - N(1) - C(1)	111.3 (2)
C(7) - N(1) - C(1)	112.0 (2)	C(9) - N(1) - C(1)	110.5 (2)
C(2) - N(2) - C(10)	112.0 (2)	C(2) - N(2) - C(11)	111.4 (2)
C(10) - N(2) - C(11)	110.6 (2)	C(6) - C(1) - C(2)	120.4 (2)
C(6) - C(1) - N(1)	118.6 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	121.0 (2)
C(3) - C(2) - C(1)	117.7 (2)	C(3) - C(2) - N(2)	119.9 (2)
C(1) - C(2) - N(2)	122.4 (2)	C(4) - C(3) - C(2)	121.8 (3)
C(5) - C(4) - C(3)	119.5 (2)	C(4) - C(5) - C(6)	119.9 (3)
C(5) - C(6) - C(1)	120.6 (3)		

9.6.6. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ , 416.50 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.7 · 0.55 · 0.4 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 70 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 42° a = 1107.7 (1), b = 655.9 (1), c = 1371.9 (1) pm β = 91.90 (1)°, V = 996.2(2) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.388 g/cm ³ , 436
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.3 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0226, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0273
Reflexe	2474 gemessene (mittleres I/σ = 20.6), 2164 unabhängige, 2918 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 16.4
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 N-, 2 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 10 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 132 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.30 mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0482 · P) ² + 0.4896 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3

Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.46 ; Min.: -0.38 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0342, 0.0396
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.0915, 0.0961
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.067
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 70 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 42° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
S(1)	804 (1)	3136 (1)	2340 (1)	19 (1)	O(1)	1791 (1)	3891 (2)	2949 (1)	29 (1)
O(2)	-45 (1)	4534 (2)	1907 (1)	28 (1)	N(1)	1453 (1)	1905 (2)	1465 (1)	20 (1)
C(1)	696 (1)	928 (2)	728 (1)	18 (1)	C(2)	357 (1)	2020 (2)	-105 (1)	22 (1)
C(3)	340 (1)	-1092 (2)	834 (1)	22 (1)	C(10)	7 (1)	1333 (2)	3020 (1)	20 (1)
C(11)	-1238 (1)	1442 (3)	3052 (1)	27 (1)	C(12)	-1849 (2)	-62 (3)	3548 (1)	32 (1)
C(13)	-1239 (2)	-1681 (3)	3992 (1)	31 (1)	C(14)	15 (2)	-1732 (3)	3959 (1)	32 (1)
C(15)	642 (2)	-236 (3)	3484 (1)	27 (1)	C(16)	-1918 (2)	-3351 (4)	4491 (2)	51 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.9 (1)	S(1) - O(1)	144.1 (1)
S(1) - N(1)	163.3 (1)	S(1) - C(10)	176.1 (2)
N(1) - C(1)	144.2 (2)	C(1) - C(2)	138.9 (2)
C(1) - C(3)	139.1 (2)	C(2) - C(3)#1	138.5 (2)
C(3) - C(2)#1	138.5 (2)	C(10) - C(11)	138.4 (2)
C(10) - C(15)	138.9 (2)	C(11) - C(12)	138.7 (2)
C(12) - C(13)	138.9 (3)	C(13) - C(14)	139.2 (3)
C(13) - C(16)	150.6 (2)	C(14) - C(15)	137.9 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.8 (1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.1 (1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.6 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	108.5 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.9 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.3 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	118.4 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.5 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	118.9 (1)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (1)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	119.8 (1)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.8 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	120.9 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (1)
C(15) - C(10) - S(1)	119.0 (1)	C(10) - C(11) - C(12)	118.8 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	121.4 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.4 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	120.9 (2)	C(14) - C(13) - C(16)	120.7 (2)
C(15) - C(14) - C(13)	121.2 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.2 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.7. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Aceton

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₃ H ₆ O, 462.57 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.40 · 0.30 · 0.20 mm, farblose Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 98 Reflexen im Bereich 28° ≤ 2Θ ≤ 34° a = 2446.18 (42), b = 1077.92 (14), c = 938.57 (13) pm, β = 104.873 (12)°, V = 2391.9 (6) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.318 g/cm ³ , 1000		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-II, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 53 °, ω-Θ-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 0.5 s / max. 2.0 s, (1.08 ° + 0.35 tan Θ) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 2 Stunden, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 4 Standards, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.172° wird mit 22 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0084, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0153		
Reflexe	2635 gemessene (mittleres I/σ = 31.5), 2481 unabhängige, 2035 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 15.6		
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 3O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 13 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 159 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle H-Atome bis auf den frei verfeinerten Wasserstoff an N1, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.26 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2Θ] ^{0.25}), x = 0.0089 (7)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0556 · P) ² + 2.0486 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.31 ; Min.: -0.30 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0380, 0.0496
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.1023, 0.1129
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.053
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1749 (1)	-3145 (1)	820 (1)	37 (1)	O(1)	1434 (1)	-4089 (1)	1314 (1)	48 (1)
O(2)	1872 (1)	-3285 (1)	-596 (1)	46 (1)	N(1)	2369 (1)	-3041 (1)	1994 (2)	38 (1)
C(1)	2421 (1)	-2758 (2)	3516 (2)	34 (1)	C(2)	2726 (1)	-1716 (2)	4128 (2)	37 (1)
C(3)	2193 (1)	-3546 (2)	4389 (2)	37 (1)	C(10)	1407 (1)	-1715 (2)	853 (2)	38 (1)
C(11)	959 (1)	-1634 (3)	1470 (3)	70 (1)	C(12)	715 (1)	-479 (3)	1532 (4)	96 (1)
C(13)	907 (1)	577 (2)	1003 (3)	69 (1)	C(14)	1347 (1)	457 (2)	365 (3)	70 (1)
C(15)	1601 (1)	-673 (2)	286 (3)	62 (1)	C(16)	650 (2)	1841 (3)	1138 (4)	115 (1)
O(3)	0	-3273 (2)	2500	77 (1)	C(20)	0	-4388 (3)	2500	55 (1)
C(21)	-480 (1)	-5099 (3)	1581 (4)	99 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.44 (13)	S(1) - O(2)	144.37 (12)
S(1) - N(1)	163.4 (2)	S(1) - C(10)	175.8 (2)
N(1) - C(1)	143.4 (2)	C(1) - C(2)	138.8 (2)
C(1) - C(3)	139.2 (2)	C(2) - C(3)#1	138.3 (2)
C(3) - C(2)#1	138.3 (2)	C(10) - C(11)	136.6 (3)
C(10) - C(15)	137.9 (3)	C(11) - C(12)	138.9 (4)
C(12) - C(13)	137.3 (4)	C(13) - C(14)	136.5 (4)
C(13) - C(16)	151.9 (3)	C(14) - C(15)	137.9 (3)
O(3) - C(20)	120.3 (4)	C(20) - C(21)	147.9 (3)
C(20) - C(21)#2	147.9 (3)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	118.90 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.40 (8)
O(2) - S(1) - N(1)	104.53 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.69 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	108.72 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	106.98 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	121.11 (12)	C(2) - C(1) - C(3)	120.2 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.1 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.3 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.4 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.3 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.6 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.4 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	122.5 (3)	C(14) - C(13) - C(12)	117.5 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	120.7 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	121.8 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.7 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.5 (2)
O(3) - C(20) - C(21)	121.2 (2)	O(3) - C(20) - C(21)#2	121.2 (2)
C(21) - C(20) - C(21)#2	117.6 (4)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.8. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Cyclopentanon

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₅ H ₈ O, 500.61 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.6 · 0.4 · 0.3 mm, farblose Polyeder		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 98 Reflexen im Bereich 28° ≤ 2Θ ≤ 34° a = 2496.71 (34), b = 1117.22 (14), c = 941.97 (12) pm β = 108.341 (11), V = 2494.0 (6) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.333 g/cm ³ , 1056		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	2 - 53 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min; max. 60°/min, (1.2 ° + Kα-Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 200 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0222, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0349		
Reflexe	3149 gemessene (mittleres I/σ = 14.9), 2540 unabhängige, 2107 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 15.0		
Parameter in der asym. Einheit	13 C-, 1 N-, 3 O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 14 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 169 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffe wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0440 · P) ² + 2.4265 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.27 ; Min.: -0.32 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0389, 0.0499
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.0987, 0.1065
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[wF _o ² - F _c ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.045
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 40 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1776 (1)	-3182 (1)	736 (1)	29 (1)	O(1)	1463 (1)	-4104 (1)	1171 (2)	37 (1)
O(2)	1896 (1)	-3304 (1)	-655 (1)	37 (1)	N(1)	2397 (1)	-3082 (2)	2012 (2)	31 (1)
C(1)	2438 (1)	-2781 (2)	3524 (2)	28 (1)	C(2)	2724 (1)	-1750 (2)	4160 (2)	31 (1)
C(3)	2211 (1)	-3531 (2)	4365 (2)	31 (1)	C(10)	1436 (1)	-1804 (2)	745 (2)	30 (1)
C(11)	1004 (1)	-1735 (2)	1369 (2)	44 (1)	C(12)	764 (1)	-623 (2)	1441 (3)	56 (1)
C(13)	949 (1)	396 (2)	931 (3)	49 (1)	C(14)	1379 (1)	299 (2)	291 (3)	51 (1)
C(15)	1624 (1)	-790 (2)	198 (3)	44 (1)	C(16)	701 (1)	1612 (3)	1076 (4)	79 (1)
O(3)	0	-2824 (2)	2500	56 (1)	C(20)	0	-3909 (3)	2500	40 (1)
C(21)	-496 (1)	-4695 (2)	1726 (3)	51 (1)	C(22)	-249 (1)	-5946 (2)	1784 (3)	57 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.76 (14)	S(1) - O(2)	144.06 (13)
S(1) - N(1)	164.0 (2)	S(1) - C(10)	175.9 (2)
N(1) - C(1)	143.6 (2)	C(1) - C(2)	138.9 (3)
C(1) - C(3)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.4 (2)
C(3) - C(2)#1	138.4 (2)	C(10) - C(11)	138.2 (3)
C(10) - C(15)	138.5 (3)	C(11) - C(12)	139.1 (3)
C(12) - C(13)	137.2 (4)	C(13) - C(14)	139.1 (4)
C(13) - C(16)	151.7 (3)	C(14) - C(15)	137.8 (3)
O(3) - C(20)	121.2 (4)	C(20) - C(21)	150.7 (3)
C(20) - C(21)#2	150.7 (3)	C(21) - C(22)	152.2 (3)
C(22) - C(22)#2	151.9 (5)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	118.81 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.34 (8)
O(2) - S(1) - N(1)	104.65 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.83 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	109.05 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	106.47 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	119.92 (12)	C(2) - C(1) - C(3)	120.1 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.2 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.1 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.7 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.9 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	119.5 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.6 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.5 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	121.7 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.6 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	121.3 (2)	C(14) - C(13) - C(16)	120.1 (3)
C(15) - C(14) - C(13)	121.0 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.3 (2)
O(3) - C(20) - C(21)	125.64 (13)	O(3) - C(20) - C(21)#2	125.63 (13)
C(21) - C(20) - C(21)#2	108.7 (3)	C(20) - C(21) - C(22)	104.7 (2)
C(22)#2 - C(22) - C(21)	104.0 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.9. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Cyclopent-2-en-1-on

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₅ H ₆ O, 489.60 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.5 · 0.2 · 0.2 mm, farbloses Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 78 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2Θ ≤ 32° a = 2505.69 (24), b = 1113.28 (5), c = 936.94 (4) pm β = 108.2806 (51), V = 2481.7 (3) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.334 g/cm ³ , 1048		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min; max. 60°/min, (1.1 ° + Kα-Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0238$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0356$		
Reflexe	3841 gemessene (mittleres I/σ = 14.7), 3135 unabhängige, 2414 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 18.0		
Parameter in der asym. Einheit	13 C-, 1 N-, 3O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 16 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 174 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffe wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0579 \cdot P)^2 + 1.5791 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.33 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0429, 0.0621
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]$	=	0.1087, 0.1215
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.022
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 40 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft. Das Cyclopent-2-en-1-on-Molekül ist symmetriebedingt um eine zweizählige kristallographische Drehachse fehlgeordnet. Die Methylwasserstoffe sind ebenfalls auf zwei Positionen ungeordnet.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1774 (1)	-3184 (1)	723 (1)	38 (1)	O(1)	1465 (1)	-4113 (1)	1154 (1)	47 (1)
O(2)	1893 (1)	-3295 (1)	-679 (1)	47 (1)	N(1)	2394 (1)	-3087 (1)	2001 (2)	39 (1)
C(1)	2436 (1)	-2785 (2)	3516 (2)	34 (1)	C(2)	2725 (1)	-1753 (2)	4154 (2)	37 (1)
C(3)	2210 (1)	-3534 (2)	4365 (2)	37 (1)	C(10)	1437 (1)	-1811 (2)	756 (2)	39 (1)
C(11)	1006 (1)	-1753 (2)	1371 (2)	54 (1)	C(12)	765 (1)	-645 (2)	1462 (3)	66 (1)
C(13)	945 (1)	386 (2)	967 (3)	61 (1)	C(14)	1377 (1)	305 (2)	337 (3)	63 (1)
C(15)	1622 (1)	-783 (2)	223 (3)	54 (1)	C(16)	698 (1)	1591 (3)	1135 (4)	92 (1)
O(3)	0	-2784 (2)	2500	76 (1)	C(20)	0	-3873 (3)	2500	51 (1)
C(21)	-442 (1)	-4656 (2)	1544 (3)	77 (1)	C(22)	-271 (2)	-5846 (3)	1901 (4)	107 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.45 (13)	S(1) - O(2)	143.99 (12)
S(1) - N(1)	163.9 (2)	S(1) - C(10)	175.3 (2)
N(1) - C(1)	143.0 (2)	C(1) - C(3)	138.9 (2)
C(1) - C(2)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.4 (2)
C(3) - C(2)#1	138.4 (2)	C(10) - C(11)	137.6 (3)
C(10) - C(15)	138.6 (3)	C(11) - C(12)	138.8 (3)
C(12) - C(13)	136.7 (4)	C(13) - C(14)	138.8 (4)
C(13) - C(16)	150.6 (3)	C(14) - C(15)	137.7 (3)
O(3) - C(20)	121.2 (4)	C(20) - C(21)#2	147.1 (3)
C(20) - C(21)	147.1 (3)	C(21) - C(22)	139.9 (4)
C(22) - C(22)#2	146.7 (6)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	118.86 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.43 (8)
O(2) - S(1) - N(1)	104.69 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.63 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	109.20 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	106.32 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	119.91 (12)	C(3) - C(1) - C(2)	120.1 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	120.7 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	119.1 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.2 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.7 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.6 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	119.7 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.7 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.7 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	121.9 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.3 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	121.4 (3)	C(14) - C(13) - C(16)	120.3 (3)
C(15) - C(14) - C(13)	121.1 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.3 (2)
O(3) - C(20) - C(21)#2	126.3 (2)	O(3) - C(20) - C(21)	126.3 (2)
C(21)#2 - C(20) - C(21)	107.3 (3)	C(22) - C(21) - C(20)	107.5 (2)
C(21) - C(22) - C(22)#2	108.8 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.10. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Tetrahydrofuran

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₄ H ₈ O, 488.60 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.8 · 0.6 · 0.28 mm, farblose Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 86 Reflexen im Bereich 28° ≤ 2Θ ≤ 35° a = 2409.74 (32), b = 1100.67 (15), c = 943.45 (14) pm β = 107.636 (10), V = 2384.7 (6) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.361 g/cm ³ , 1032		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-II, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω-Θ-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 0.5 s ; max. 2.0 s, (1.05 ° + 0.35 tan Θ) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 2 Stunden, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 4 Standards, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 30 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.16 ° wird mit 22 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0139, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0308		
Reflexe	3696 gemessene (mittleres I/σ = 20.0), 2751 unabhängige, 1995 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 16.8		
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 3 O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 14 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 164 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffe wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.26 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2Θ] ^{0.25}), x = 0.0014 (3)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0433 · P) ² + 2.4294 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.33 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0371, 0.0644
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.0920, 0.1031
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.030
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft. Die Methyl-Wasserstoffe an C16 sind in zwei Orientierungen ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1752 (1)	-3209 (1)	761 (1)	28 (1)	O(1)	1434 (1)	-4159 (1)	1191 (2)	37 (1)
O(2)	1881 (1)	-3309 (1)	-631 (1)	37 (1)	N(1)	2391 (1)	-3091 (2)	2020 (2)	30 (1)
C(1)	2432 (1)	-2789 (2)	3527 (2)	27 (1)	C(2)	2736 (1)	-1750 (2)	4154 (2)	30 (1)
C(3)	2196 (1)	-3541 (2)	4371 (2)	30 (1)	C(10)	1394 (1)	-1822 (2)	799 (2)	29 (1)
C(11)	943 (1)	-1769 (2)	1402 (3)	47 (1)	C(12)	701 (1)	-641 (3)	1517 (3)	66 (1)
C(13)	900 (1)	413 (2)	1054 (3)	54 (1)	C(14)	1340 (1)	324 (2)	410 (3)	54 (1)
C(15)	1592 (1)	-778 (2)	289 (3)	47 (1)	C(16)	654 (2)	1644 (3)	1246 (4)	89 (1)
O(3)	0	-3567 (2)	2500	64 (1)	C(20)	-406 (1)	-4322 (2)	1459 (3)	63 (1)
C(21)	-312 (1)	-5577 (2)	2011 (3)	66 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.58 (14)	S(1) - O(2)	144.31 (13)
S(1) - N(1)	164.0 (2)	S(1) - C(10)	175.8 (2)
N(1) - C(1)	143.4 (2)	C(1) - C(3)	138.6 (2)
C(1) - C(2)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.8 (2)
C(3) - C(2)#1	138.8 (2)	C(10) - C(11)	137.0 (3)
C(10) - C(15)	138.6 (3)	C(11) - C(12)	139.0 (3)
C(12) - C(13)	137.7 (4)	C(13) - C(14)	137.6 (4)
C(13) - C(16)	151.2 (3)	C(14) - C(15)	137.7 (3)
O(3) - C(20)	142.5 (3)	O(3) - C(20)#2	142.5 (3)
C(20) - C(21)	146.9 (4)	C(21) - C(21)#2	150.8 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.05 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	108.59 (8)
O(2) - S(1) - N(1)	104.53 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	108.77 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	109.12 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	105.99 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	120.31 (13)	C(3) - C(1) - C(2)	120.2 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	120.9 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	118.9 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.2 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.6 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.6 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.3 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.3 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	122.2 (2)	C(14) - C(13) - C(12)	118.0 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	120.0 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	122.0 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.2 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.7 (2)
C(20) - O(3) - C(20)#2	108.7 (3)	O(3) - C(20) - C(21)	107.7 (2)
C(20) - C(21) - C(21)#2	103.6 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.11. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2,5-Dihydrofuran

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₄ H ₆ O, 486.59 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.7 · 0.4 · 0.1 mm, farbloses Plättchen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 40 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2Θ ≤ 32° a = 2428.87 (24), b = 1094.75 (8), c = 935.58 (7) pm β = 107.5545 (59), V = 2371.8 (4) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.363 g/cm ³ , 1024		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min; max. 60°/min, (1.2 ° + Kα-Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0245, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0408		
Reflexe	2854 gemessene (mittleres I/σ = 13.8), 2048 unabhängige, 1551 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 12.6		
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 3O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 13 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 163 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffe wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.26 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0272 · P) ² + 3.2574 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.27 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0414, 0.0640
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.0907, 0.1006
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.075
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 44 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 32° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1748 (1)	-3202 (1)	739 (1)	35 (1)	O(1)	1432 (1)	-4153 (2)	1162 (2)	44 (1)
O(2)	1874 (1)	-3294 (2)	-665 (2)	43 (1)	N(1)	2383 (1)	-3101 (2)	1999 (2)	37 (1)
C(1)	2428 (1)	-2792 (2)	3520 (3)	32 (1)	C(2)	2735 (1)	-1751 (2)	4145 (3)	35 (1)
C(3)	2192 (1)	-3537 (2)	4367 (3)	36 (1)	C(10)	1396 (1)	-1809 (2)	790 (3)	36 (1)
C(11)	944 (1)	-1761 (3)	1383 (3)	54 (1)	C(12)	704 (2)	-621 (4)	1495 (4)	75 (1)
C(13)	904 (1)	435 (3)	1034 (4)	65 (1)	C(14)	1346 (1)	343 (3)	411 (4)	64 (1)
C(15)	1595 (1)	-763 (3)	295 (4)	56 (1)	C(16)	651 (2)	1669 (3)	1227 (5)	106 (2)
O(3)	0	-3662 (3)	2500	83 (1)	C(20)	-422 (1)	-4422 (3)	1486 (4)	69 (1)
C(21)	-228 (2)	-5648 (3)	1924 (4)	83 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.0 (2)	S(1) - O(2)	143.9 (2)
S(1) - N(1)	163.7 (2)	S(1) - C(10)	175.6 (3)
N(1) - C(1)	143.4 (3)	C(1) - C(3)	137.6 (3)
C(1) - C(2)	139.0 (3)	C(2) - C(3)#1	138.6 (3)
C(3) - C(2)#1	138.6 (3)	C(10) - C(11)	137.3 (4)
C(10) - C(15)	137.6 (4)	C(11) - C(12)	139.4 (4)
C(12) - C(13)	137.2 (5)	C(13) - C(14)	136.9 (5)
C(13) - C(16)	151.7 (4)	C(14) - C(15)	137.3 (4)
O(3) - C(20)	143.4 (4)	O(3) - C(20)#2	143.4 (4)
C(20) - C(21)	144.1 (5)	C(21) - C(21)#2	129.1 (6)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.00 (11)	O(1) - S(1) - N(1)	108.62 (12)
O(2) - S(1) - N(1)	104.45 (11)	O(1) - S(1) - C(10)	108.67 (11)
O(2) - S(1) - C(10)	108.98 (11)	N(1) - S(1) - C(10)	106.41 (11)
C(1) - N(1) - S(1)	120.3 (2)	C(3) - C(1) - C(2)	120.5 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	120.7 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	118.8 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	119.9 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.7 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.6 (3)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.3 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	117.9 (3)
C(13) - C(12) - C(11)	122.4 (3)	C(14) - C(13) - C(12)	117.9 (3)
C(14) - C(13) - C(16)	120.8 (4)	C(12) - C(13) - C(16)	121.2 (4)
C(13) - C(14) - C(15)	121.3 (3)	C(14) - C(15) - C(10)	119.9 (3)
C(20) - O(3) - C(20)#2	109.1 (4)	O(3) - C(20) - C(21)	104.2 (3)
C(21)#2 - C(21) - C(20)	111.2 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.12. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 1,3-Dioxolan

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20}H_{20}N_2O_4S_2 \cdot C_3H_6O_2$, 490.58 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.5 · 0.4 · 0.4 mm, farblose Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 86 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\Theta \leq 35^\circ$ a = 2418.15 (25), b = 1086.60 (10), c = 937.45 (7) pm $\beta = 107.1512$ (71), V = 2353.7 (4) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.384 g/cm ³ , 1032		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit		
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 52 °, ω -Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min; max. 60°/min, (1.2 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0214$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0350$		
Reflexe	2859 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 14.7$), 2274 unabhängige, 1757 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 14.3		
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 4 O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 14 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 159 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffe wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.81$ mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0628 \cdot P)^2 + 4.4749 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.33 ; Min.: -0.34 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4 σ (F _o)), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0514, 0.0699
wR2 (für F _o > 4 σ (F _o)), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]$	=	0.1306, 0.1469
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.046
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 86 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\Theta \leq 35^\circ$ überprüft. Die Atome O4 und C21 des Dioxolan-Moleküls sind auf zwei Positionen ungeordnet.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1739 (1)	8187 (1)	749 (1)	37 (1)	O(1)	1866 (1)	8289 (2)	-653 (2)	45 (1)
O(2)	1422 (1)	9145 (2)	1183 (2)	47 (1)	N(1)	2373 (1)	8081 (2)	1994 (2)	38 (1)
C(1)	2424 (1)	7779 (2)	3514 (3)	34 (1)	C(2)	2734 (1)	6739 (2)	4144 (3)	37 (1)
C(3)	2188 (1)	8544 (3)	4373 (3)	38 (1)	C(10)	1387 (1)	6783 (3)	799 (3)	39 (1)
C(11)	1586 (2)	5732 (3)	302 (5)	65 (1)	C(12)	1334 (2)	4612 (4)	413 (5)	75 (1)
C(13)	896 (2)	4521 (4)	1043 (5)	75 (1)	C(14)	693 (2)	5586 (5)	1493 (6)	97 (2)
C(15)	932 (2)	6732 (4)	1383 (4)	68 (1)	C(16)	643 (3)	3270 (5)	1226 (7)	123 (2)
O(3)	0	8762 (4)	2500	92 (1)	C(20)	418 (2)	9531 (5)	3431 (6)	95 (2)
O(4)	322 (3)	10708 (7)	2982 (8)	96 (2)	C(21)	-102 (3)	10739 (6)	1668 (7)	48 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.1 (2)	S(1) - O(1)	144.0 (2)
S(1) - N(1)	163.4 (2)	S(1) - C(10)	175.3 (3)
N(1) - C(1)	143.2 (3)	C(1) - C(2)	138.8 (4)
C(1) - C(3)	139.1 (4)	C(2) - C(3)#1	138.2 (4)
C(3) - C(2)#1	138.2 (4)	C(10) - C(15)	136.8 (4)
C(10) - C(11)	137.3 (4)	C(11) - C(12)	137.9 (5)
C(12) - C(13)	136.0 (6)	C(13) - C(14)	137.1 (7)
C(13) - C(16)	152.0 (5)	C(14) - C(15)	139.0 (6)
O(3) - C(20)	140.0 (5)	O(3) - C(20)#2	140.0 (5)
C(20) - O(4)	134.6 (8)	C(20) - C(21)#2	150.8 (8)
O(4) - C(21)#2	70.5 (8)	O(4) - C(21)	135.1 (7)
O(4) - O(4)#2	155.4 (14)	C(21) - O(4)#2	70.5 (8)
C(21) - C(21)#2	149.0 (13)	C(21) - C(20)#2	150.8 (8)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	118.90 (12)	O(2) - S(1) - N(1)	108.56 (13)
O(1) - S(1) - N(1)	104.42 (12)	O(2) - S(1) - C(10)	108.83 (13)
O(1) - S(1) - C(10)	109.13 (13)	N(1) - S(1) - C(10)	106.24 (13)
C(1) - N(1) - S(1)	121.0 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	120.2 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.2 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.4 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.4 (3)
C(15) - C(10) - C(11)	120.3 (3)	C(15) - C(10) - S(1)	120.0 (3)
C(11) - C(10) - S(1)	119.6 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	120.2 (4)
C(13) - C(12) - C(11)	121.0 (4)	C(12) - C(13) - C(14)	117.9 (4)
C(12) - C(13) - C(16)	120.3 (5)	C(14) - C(13) - C(16)	121.8 (5)
C(13) - C(14) - C(15)	122.6 (4)	C(10) - C(15) - C(14)	117.9 (4)
C(20) - O(3) - C(20)#2	106.7 (5)	O(4) - C(20) - O(3)	110.3 (5)
O(4) - C(20) - C(21)#2	27.9 (3)	O(3) - C(20) - C(21)#2	102.8 (4)
C(21)#2 - O(4) - C(20)	89.0 (10)	C(21)#2 - O(4) - C(21)	87.0 (11)
C(20) - O(4) - C(21)	108.8 (7)	C(21)#2 - O(4) - O(4)#2	60.2 (9)
C(20) - O(4) - O(4)#2	103.4 (4)	C(21) - O(4) - O(4)#2	26.9 (4)
O(4)#2 - C(21) - O(4)	92.9 (11)	O(4)#2 - C(21) - C(21)#2	64.8 (9)
O(4) - C(21) - C(21)#2	28.2 (4)	O(4)#2 - C(21) - C(20)#2	63.2 (9)
O(4) - C(21) - C(20)#2	105.6 (6)	C(21)#2 - C(21) - C(20)#2	94.0 (4)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$ #2 : $-x, y, -z+1/2$

9.6.13. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Benzol

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₆ H ₆ , 494.61 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.40 · 0.40 · 0.30 mm, farblose Polyeder		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 38 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2Θ ≤ 33° a = 979.32 (4), b = 1744.27 (9), c = 754.97 (8) pm β = 103.951 (6), V = 1251.6 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.312 g/cm ³ , 520		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	2 - 50 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min, max. 60°/min, (1.1 ° + Kα-Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0. 2° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0177, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0321		
Reflexe	2998 gemessene (mittleres I/σ = 17.2), 2182 unabhängige, 1847 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 10.9		
Parameter in der asym. Einheit	13 C-, 1 N-, 2O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 13 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 170 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle Phenyl-Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl})] verfeinert. Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter der auf zwei Positionen ungeordneten Methyl-Wasserstoffe wurden gruppenweise verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2Θ] ^{0.25}), x = 0.0066 (34)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0351 · P) ² + 0.6141 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.28 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0341, 0.0437
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.0826, 0.0885
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.052
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 50 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 33° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	-53 (1)	6673 (1)	1320 (1)	24 (1)	O(1)	415 (2)	7452 (1)	1311 (2)	35 (1)
O(2)	452 (1)	6114 (1)	253 (2)	31 (1)	N(1)	426 (2)	6423 (1)	3454 (2)	24 (1)
C(1)	174 (2)	5697 (1)	4179 (2)	20 (1)	C(2)	240 (2)	5661 (1)	6037 (2)	22 (1)
C(3)	-69 (2)	5032 (1)	3144 (2)	24 (1)	C(10)	-1904 (2)	6668 (1)	662 (2)	31 (1)
C(11)	-2641 (2)	7286 (1)	1131 (3)	44 (1)	C(12)	-4093 (3)	7281 (2)	615 (3)	57 (1)
C(13)	-4829 (3)	6675 (2)	-357 (3)	59 (1)	C(14)	-4072 (3)	6066 (2)	-803 (3)	56 (1)
C(15)	-2613 (2)	6056 (1)	-310 (3)	41 (1)	C(16)	-6415 (3)	6679 (3)	-923 (5)	98 (1)
C(20)	6311 (3)	5164 (2)	4751 (4)	57 (1)	C(21)	5198 (3)	5639 (2)	4047 (4)	56 (1)
C(22)	3889 (3)	5474 (2)	4296 (4)	61 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.65 (13)	S(1) - O(1)	143.58 (13)
S(1) - N(1)	162.5 (2)	S(1) - C(10)	176.0 (2)
N(1) - C(1)	142.4 (2)	C(1) - C(3)	138.7 (2)
C(1) - C(2)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	138.6 (2)
C(3) - C(2)#1	138.6 (2)	C(10) - C(15)	138.4 (3)
C(10) - C(11)	138.9 (3)	C(11) - C(12)	138.0 (3)
C(12) - C(13)	138.6 (4)	C(13) - C(14)	138.2 (4)
C(13) - C(16)	150.8 (4)	C(14) - C(15)	138.7 (3)
C(20) - C(22)#2	136.5 (4)	C(20) - C(21)	137.0 (3)
C(21) - C(22)	137.0 (4)	C(22) - C(20)#2	136.5 (4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.34 (8)	O(2) - S(1) - N(1)	108.68 (8)
O(1) - S(1) - N(1)	104.02 (8)	O(2) - S(1) - C(10)	108.14 (9)
O(1) - S(1) - C(10)	108.11 (9)	N(1) - S(1) - C(10)	108.06 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	125.70 (12)	C(3) - C(1) - C(2)	119.3 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	123.3 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	117.3 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.6 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.1 (2)
C(15) - C(10) - C(11)	120.6 (2)	C(15) - C(10) - S(1)	120.2 (2)
C(11) - C(10) - S(1)	119.2 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	119.1 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	121.6 (2)	C(14) - C(13) - C(12)	118.2 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	120.8 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	121.0 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.5 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	119.0 (2)
C(22)#2 - C(20) - C(21)	119.7 (2)	C(22) - C(21) - C(20)	120.2 (2)
C(20)#2 - C(22) - C(21)	120.1 (2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

9.6.14. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Furan

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ ·C ₄ H ₄ O, 484.75 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.50 · 0.35 mm, klare Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 44 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2Θ ≤ 35° a = 987.9 (1), b = 1745.4 (1), c = 750.7 (1) pm β = 109.49 (1)°, V = 1220.2 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.319 g/cm ³ , 508		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 61 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 1 °/min ; max. 60 °/min, (1.2 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 15 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.20 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0119, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0232		
Reflexe	3990 gemessene (mittleres I/σ = 21.2), 3460 unabhängige, 2911 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 23.1		
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 N-, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 2 C, 20 H, 1O-Atom(e) isotrope Auslenkungsparameter, 150 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoff-Positionen des N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamines erkennen. Alle Phenyl-Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2·Ueq(C _{phenyl}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5·Ueq(C _{methyl})] verfeinert. Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.26 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0633 · P) ² + 0.5654 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.48 ; Min.: -0.36 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0453, 0.0557
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.1214, 0.1300
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.062
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalls wurde durch Überprüfung von 44 Reflexprofilen im Bereich 18° ≤ 2Θ ≤ 33° kontrolliert. Das Furan-Molekül liegt um ein Inversionszentrum. Aufgrund der resultierenden Unordnung wurden die Nichtwasserstoffatome nur isotrop verfeinert und keine Wasserstoffe addiert.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	-89 (1)	6681 (1)	1386 (1)	27 (1)	O(1)	397 (2)	7457 (1)	1383 (2)	37 (1)
O(2)	258 (2)	6127 (1)	209 (2)	39 (1)	N(1)	616 (2)	6409 (1)	3588 (2)	27 (1)
C(1)	272 (2)	5690 (1)	4253 (2)	23 (1)	C(2)	121 (2)	5672 (1)	6018 (2)	29 (1)
C(3)	156 (2)	5015 (1)	3229 (2)	30 (1)	C(10)	-1958 (2)	6690 (1)	839 (2)	38 (1)
C(11)	-2605 (3)	7325 (2)	1327 (3)	56 (1)	C(12)	-4072 (3)	7325 (2)	939 (4)	81 (1)
C(13)	-4902 (3)	6705 (3)	88 (5)	93 (1)	C(14)	-4240 (3)	6076 (2)	-408 (5)	91 (1)
C(15)	-2764 (3)	6063 (1)	-46 (4)	60 (1)	C(16)	-6523 (4)	6704 (4)	-341 (9)	163 (3)
O(3)	-4990 (7)	5641 (4)	-5917 (9)	113 (2)	C(20)	-5997 (5)	5346 (3)	-5499 (7)	106 (1)
C(21)	-5987 (7)	4749 (4)	-4704 (9)	138 (2)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	143.8 (1)	S(1) - O(2)	142.7 (1)
S(1) - N(1)	163.6 (1)	S(1) - C(10)	175.2 (2)
N(1) - C(1)	143.2 (2)	C(1) - C(2)	138.3 (2)
C(1) - C(3)	139.0 (2)	C(2) - C(3)#1	139.0 (2)
C(3) - C(2)#1	139.0 (2)	C(10) - C(15)	138.6 (3)
C(10) - C(11)	138.9 (3)	C(11) - C(12)	138.0 (4)
C(12) - C(13)	137.9 (5)	C(13) - C(14)	139.1 (6)
C(13) - C(16)	152.5 (5)	C(14) - C(15)	139.1 (4)
O(3) - C(21)#2	114.6 (7)	O(3) - C(20)	124.9 (7)
C(20) - C(21)	119.9 (6)	C(20) - C(21)#2	192.2 (7)
C(21) - O(3)#2	114.6 (7)	C(21) - C(20)#2	192.2 (7)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.1 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.5 (1)
O(2) - S(1) - O(1)	119.25 (7)	O(2) - S(1) - N(1)	108.62 (7)
O(1) - S(1) - N(1)	104.21 (7)	O(2) - S(1) - C(10)	108.20 (9)
O(1) - S(1) - C(10)	108.55 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	107.44 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	122.4 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	119.6 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	117.9 (1)	C(3) - C(1) - N(1)	122.4 (1)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.5 (1)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.8 (1)
C(15) - C(10) - C(11)	121.0 (2)	C(15) - C(10) - S(1)	119.9 (2)
C(11) - C(10) - S(1)	119.1 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	119.2 (3)
C(13) - C(12) - C(11)	121.2 (3)	C(12) - C(13) - C(14)	118.9 (3)
C(12) - C(13) - C(16)	121.3 (4)	C(14) - C(13) - C(16)	119.8 (4)
C(13) - C(14) - C(15)	121.1 (3)	C(10) - C(15) - C(14)	118.6 (3)
C(21)#2 - O(3) - C(20)	106.7 (6)	C(21) - C(20) - O(3)	127.5 (6)
C(21) - C(20) - C(21)#2	92.7 (5)	O(3) - C(20) - C(21)#2	34.8 (3)
O(3)#2 - C(21) - C(20)	125.7 (7)	O(3)#2 - C(21) - C(20)#2	38.5 (4)
C(20) - C(21) - C(20)#2	87.3 (5)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

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

9.6.15. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · Dioxan

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₄ H ₆ O ₂ , 504.60 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.50 · 0.40 mm, farblose Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 96 Reflexen im Bereich 31° ≤ 2Θ ≤ 44° a = 982.1 (1), b = 1455.9 (2), c = 931.4 (1) pm β = 109.52 (1), V = 1255.3 · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.335 g/cm ³ , 532		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-II, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 53 °, ω-Θ-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s, (1.05 ° + Kα-Separierung)° + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 2 Stunden, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 4 Standards, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0. 17° wird mit 24 Reflexen nachzentriert.		
R _{int}	$R_{\text{int}} = \Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0084$		
Reflexe	2857 gemessene (mittleres I/σ = 37.3), 2596 unabhängige, 2476 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 14.1		
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 3O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 2 C, 14 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 176 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Methylen- und Methyl-Wasserstoffe) nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F (SHELXTL-PC XLS)		
Extinktionskorektur	$F^* = F_c / [1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25}$, x = 0.0079 (6)		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2)] + 0.00012 F_o^2$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.23 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0495, 0.0518
Rw (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$Rw = [\Sigma [w^{1/2} (F_o - F_c)] / \Sigma [w^{1/2} F_o]$	=	0.0487, 0.0517
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o - F_c)^2] / (M - N)]^{1/2}$	=	2.8676
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	9608 (1)	1381 (1)	1155 (1)	42 (1)	O(1)	10434 (2)	2120 (1)	2028 (2)	53 (1)
O(2)	9700 (2)	1186 (1)	-326 (2)	55 (1)	N(1)	10097 (2)	429 (1)	2090 (2)	48 (1)
C(1)	10027 (2)	238 (1)	3565 (2)	40 (1)	C(2)	9783 (2)	-665 (1)	3893 (2)	44 (1)
C(3)	10240 (2)	906 (1)	4687 (2)	45 (1)	C(10)	7790 (2)	1563 (1)	968 (2)	44 (1)
C(11)	7423 (3)	2219 (2)	1839 (3)	65 (1)	C(12)	5978 (3)	2345 (2)	1671 (4)	87 (1)
C(13)	4907 (3)	1835 (2)	649 (3)	79 (1)	C(14)	5301 (3)	1190 (2)	-196 (3)	77 (1)
C(15)	6730 (3)	1041 (2)	-60 (3)	64 (1)	C(16)	3327 (3)	1993 (3)	472 (5)	131 (2)
O(3)	4736 (3)	-147 (2)	3473 (3)	138 (1)	C(20)	5997 (4)	331 (4)	4394 (5)	99 (2)
C(21)	3641 (4)	-109 (4)	4061 (5)	122 (3)	C(22)	6050(21)	-446(13)	4579(23)	110 (5)
C(23)	4287(23)	786(15)	4146(24)	131 (6)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.7 (1)	S(1) - O(2)	144.1 (2)
S(1) - N(1)	162.1 (2)	S(1) - C(10)	175.5 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (3)	C(1) - C(2)	138.9 (3)
C(1) - C(3)	139.1 (3)	C(2) - C(3)#1	137.6 (3)
C(3) - C(2)#1	137.6 (3)	C(10) - C(11)	137.8 (3)
C(10) - C(15)	138.3 (3)	C(11) - C(12)	138.7 (4)
C(12) - C(13)	137.6 (4)	C(13) - C(14)	136.2 (5)
C(13) - C(16)	152.2 (4)	C(14) - C(15)	138.4 (4)
O(3) - C(21)	136.2 (6)	O(3) - C(22)	142.5 (17)
O(3) - C(20)	143.0 (5)	O(3) - C(23)	161.7 (23)
C(20) - C(21)#2	140.0 (6)	C(22) - C(23)#2	142.4 (34)
C(21) - C(20)#2	140.0 (6)	C(23) - C(22)#2	142.4 (34)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+2, -y, -z+1$ #2: $-x+1, -y, -z+1$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.2 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	109.2 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	104.1 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.0 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.8 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.0 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	125.7 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	117.7 (2)
N(1) - C(1) - C(3)	123.0 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	119.3 (2)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.8 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.9 (2)
S(1) - C(10) - C(11)	120.3 (1)	S(1) - C(10) - C(15)	119.4 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.3 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.9 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	121.6 (3)	C(12) - C(13) - C(14)	118.2 (3)
C(12) - C(13) - C(16)	120.6 (3)	C(14) - C(13) - C(16)	121.2 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	122.1 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	118.9 (2)
C(20) - O(3) - C(21)	112.4 (3)	C(22) - O(3) - C(23)	106.0 (11)
O(3) - C(20) - C(21)#2	112.1 (4)	O(3) - C(22) - C(23)#2	107.6 (17)
O(3) - C(21) - C(20)#2	116.2 (3)	O(3) - C(23) - C(22)#2	101.6 (15)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+2, -y, -z+1$ #2: $-x+1, -y, -z+1$

9.6.16. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 Morpholin

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · 2 C ₄ H ₉ NO ₂ , 590.74 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.40 · 0.40 mm, farblose Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 70 Reflexen im Bereich 21° ≤ 2θ ≤ 37° a = 724.2 (1), b = 1032.8 (1), c = 1065.3 (1) pm α = 102.71 (1), β = 98.89 (1), γ = 97.67 (1), V = 756.28 · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	293 (2) K, 1.297 g/cm ³ , 314		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-II, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω-θ-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min.: 0.4 s / max.: 2.0 s, (1.05 ° + Kα-Separierung)° + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 2 Stunden, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 4 Standards, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 30 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.17° wird mit 24 Reflexen nachzentriert.		
Reflexe	3540 gemessene (mittleres I/σ = 34.7), 3540 unabhängige, 3053 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 15.1		
Parameter in der asym. Einheit	14 C-, 2 N-, 3O-, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 202 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Methylen- und Methyl-Wasserstoffe) nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoffe an N1 und N2 wurden frei verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.22 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F (SHELXTL-PC XLS)		
Extinktionskorrektur	F* = F _c / ([1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2θ] ^{0.25}), x = 0.0185 (1)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²)] + 0.0001 F _o ²		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.29 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0398, 0.0467
Rw (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	Rw = [Σ[w ^{1/2} (F _o - F _c)] / Σ[w ^{1/2} F _o]	=	0.0412, 0.0482
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o - F _c) ²] / (M-N)] ^{1/2}	=	2.6669
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2θ ≤ 30° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1975 (1)	1937 (1)	2906 (1)	40 (1)	O(1)	1427 (2)	507 (1)	2386 (1)	53 (1)
O(2)	3832 (2)	2446 (1)	3699 (1)	53 (1)	N(1)	387 (2)	2366 (1)	3755 (1)	41 (1)
C(2)	1799 (2)	4725 (2)	4911 (2)	43 (1)	C(1)	245 (2)	3711 (1)	4372 (1)	35 (1)
C(3)	-1551 (2)	4001 (2)	4471 (2)	42 (1)	C(10)	1814 (2)	2728 (1)	1599 (2)	39 (1)
C(11)	3022 (2)	3926 (2)	1697 (2)	48 (1)	C(12)	2880 (3)	4519 (2)	657 (2)	54 (1)
C(13)	1583 (3)	3936 (2)	-503 (2)	51 (1)	C(14)	392 (3)	2742 (2)	-576 (2)	54 (1)
C(15)	488 (2)	2139 (2)	457 (2)	48 (1)	C(16)	1506 (3)	4558 (2)	-1654 (2)	69 (1)
N(2)	6949 (2)	441 (1)	3127 (2)	55 (1)	O(3)	5320 (2)	-2331 (1)	2026 (2)	73 (1)
C(20)	7173 (4)	-599 (2)	3836 (2)	74 (1)	C(21)	5564 (4)	-1770 (2)	3382 (2)	92 (1)
C(22)	4973 (3)	-1372 (2)	1306 (2)	67 (1)	C(23)	6547 (3)	-165 (2)	1721 (2)	63 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	143.5 (1)	S(1) - O(2)	143.6 (1)
S(1) - N(1)	161.8 (2)	S(1) - C(10)	175.9 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(2) - C(1)	138.4 (2)
C(2) - C(3)#1	138.3 (2)	C(1) - C(3)	138.7 (2)
C(3) - C(2)#1	138.3 (2)	C(10) - C(11)	139.0 (2)
C(10) - C(15)	139.0 (2)	C(11) - C(12)	137.6 (3)
C(12) - C(13)	139.1 (2)	C(13) - C(14)	138.6 (3)
C(13) - C(16)	150.1 (3)	C(14) - C(15)	137.6 (3)
N(2) - C(20)	145.5 (3)	N(2) - C(23)	145.8 (3)
O(3) - C(21)	140.7 (3)	O(3) - C(22)	140.4 (3)
C(20) - C(21)	149.9 (3)	C(22) - C(23)	150.7 (3)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

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

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	118.4 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	104.9 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	109.5 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.8 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	106.8 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	108.2 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	125.5 (1)	C(1) - C(2) - C(3)#1	120.2 (1)
N(1) - C(1) - C(2)	123.6 (1)	N(1) - C(1) - C(3)	117.8 (1)
C(2) - C(1) - C(3)	118.6 (1)	C(1) - C(3) - C(2)#1	121.2 (1)
S(1) - C(10) - C(11)	120.4 (1)	S(1) - C(10) - C(15)	119.6 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	120.0 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	119.3 (1)
C(11) - C(12) - C(13)	121.7 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	117.9 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	121.1 (2)	C(14) - C(13) - C(16)	120.9 (2)
C(13) - C(14) - C(15)	121.5 (1)	C(10) - C(15) - C(14)	119.6 (2)
C(20) - N(2) - C(23)	109.6 (1)	C(21) - O(3) - C(22)	111.5 (2)
N(2) - C(20) - C(21)	112.6 (2)	O(3) - C(21) - C(20)	111.3 (2)
O(3) - C(22) - C(23)	111.2 (2)	N(2) - C(23) - C(22)	113.5 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

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

9.6.17. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 N,N-Dimethylformamid

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ · 2 C ₃ H ₇ NO, 562.69 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.40 · 0.30 mm, farblose Prismen		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 77 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2Θ ≤ 33° a = 1391.1 (2), b = 1612.9 (2), c = 1430.0 (2) pm β = 117.79 (1), V = 2838.5 · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.315 g/cm ³ , 1192		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	2 - 50 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.1 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe oder, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0. 18° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int}	$R_{\text{int}} = \Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0207$		
Reflexe	5095 gemessene (mittleres I/σ = 15.4), 4683 unabhängige, 4529 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 11.6		
Parameter in der asym. Einheit	26 C-, 4 N-, 6O-, 2S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 3 C, 43 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 389 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Methylen- und Methyl-Wasserstoffe) nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoffe an N1 und N2 wurden frei verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.23 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F (SHELXTL-PC XLS)		
Extinktionskorrektur	$F^* = F_c / ([1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, x = 0.0003 (1)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²)] + 0.0002 F _o ²		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.20 ; Min.: -0.32 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0478, 0.0498
Rw (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R_w = [\Sigma [w^{1/2} (F_o - F_c)] / \Sigma [w^{1/2} F_o] =$		0.0421, 0.0456
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o - F_c)^2] / (M - N)]^{1/2} =$		1.4831
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich 10° ≤ 2Θ ≤ 30° überprüft. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Wirt-Moleküle um Inversionszentren und zwei Gast-Moleküle in allgemeiner Lage.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	2056 (1)	5425 (1)	2577 (1)	41 (1)	N(1)	3071 (1)	4778 (1)	3090 (1)	40 (1)
O(1)	1903 (1)	5771 (1)	3419 (1)	52 (1)	O(2)	1194 (1)	4979 (1)	1748 (1)	60 (1)
C(1)	4038 (2)	4918 (1)	4054 (1)	34 (1)	C(2)	4010 (2)	5025 (1)	5006 (2)	41 (1)
C(3)	5039 (2)	4891 (1)	4064 (2)	39 (1)	C(10)	2430 (1)	6243 (1)	1992 (1)	34 (1)
C(11)	2509 (2)	7041 (1)	2370 (2)	40 (1)	C(12)	2783 (2)	7684 (1)	1894 (2)	44 (1)
C(13)	2994 (2)	7541 (1)	1051 (2)	40 (1)	C(14)	2898 (2)	6734 (1)	677 (2)	41 (1)
C(15)	2624 (2)	6086 (1)	1140 (1)	39 (1)	C(16)	3325 (2)	8240 (1)	563 (2)	56 (1)
O(5)	3313 (1)	3886 (1)	1502 (1)	69 (1)	N(3)	4138 (1)	3330 (1)	614 (1)	43 (1)
C(41)	3938 (2)	3931 (1)	1116 (2)	55 (1)	C(42)	3603 (2)	2540 (1)	474 (2)	74 (2)
C(43)	4888 (2)	3431 (2)	181 (2)	63 (1)	S(2)	7729 (1)	9814 (1)	2652 (1)	45 (1)
O(3)	8362 (1)	9589 (1)	2139 (1)	59 (1)	O(4)	8270 (1)	10194 (1)	3673 (1)	68 (1)
N(2)	6785 (1)	10464 (1)	1919 (1)	41 (1)	C(21)	5893 (2)	10221 (1)	945 (1)	34 (1)
C(22)	4853 (2)	10430 (1)	752 (2)	39 (1)	C(23)	6035 (2)	9783 (1)	185 (2)	40 (1)
C(30)	7049 (2)	8916 (1)	2728 (1)	34 (1)	C(31)	6202 (2)	8986 (1)	2982 (1)	39 (1)
C(32)	5715 (2)	8278 (1)	3096 (2)	42 (1)	C(33)	6052 (2)	7498 (1)	2963 (2)	44 (1)
C(34)	6877 (2)	7446 (1)	2682 (2)	48 (1)	C(35)	7376 (2)	8148 (1)	2561 (2)	42 (1)
C(36)	5554 (2)	6726 (1)	3135 (2)	68 (1)	O(6)	6153 (2)	11648 (1)	2959 (1)	74 (1)
N(4)	5606 (1)	11955 (1)	4179 (1)	45 (1)	C(51A)	5971 (2)	11445 (2)	3695 (2)	55 (1)
C(52A)	5448 (3)	12826 (2)	3894 (3)	71 (2)	C(53A)	5410 (2)	11680 (2)	5040 (2)	72 (1)
C(51B)	5597(19)	12056(13)	3259(10)	83 (8)	C(52B)	5960(23)	11077(17)	4541(22)	75 (7)
C(53B)	5134(21)	12485(16)	4729(19)	65 (6)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - N(1)	163.0 (2)	S(1) - O(1)	142.9 (2)
S(1) - O(2)	142.7 (1)	S(1) - C(10)	176.6 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(1) - C(2)	139.1 (3)
C(1) - C(3)	138.7 (3)	C(2) - C(3)#1	137.7 (2)
C(3) - C(2)#1	137.7 (2)	C(10) - C(11)	138.0 (3)
C(10) - C(15)	138.8 (3)	C(11) - C(12)	138.8 (3)
C(12) - C(13)	138.6 (4)	C(13) - C(14)	138.9 (3)
C(13) - C(16)	150.8 (3)	C(14) - C(15)	138.3 (3)
S(2) - O(3)	143.0 (2)	S(2) - O(4)	143.1 (2)
S(2) - N(2)	162.5 (2)	S(2) - C(30)	176.1 (2)
N(2) - C(21)	142.3 (2)	C(21) - C(22)	138.2 (3)
C(21) - C(23)	138.5 (3)	C(22) - C(23)#2	137.7 (2)
C(23) - C(22)#2	137.7 (2)	C(30) - C(31)	138.9 (3)
C(30) - C(35)	137.9 (3)	C(31) - C(32)	137.7 (3)
C(32) - C(33)	138.6 (3)	C(33) - C(34)	138.5 (4)
C(33) - C(36)	149.9 (3)	C(34) - C(35)	138.1 (3)
O(5) - C(41)	123.0 (4)	N(3) - C(41)	131.1 (3)
N(3) - C(42)	144.2 (3)	N(3) - C(43)	145.0 (4)
O(6) - C(51A)	123.5 (4)	O(6) - C(51B)	123.6 (25)
N(4) - C(51A)	132.0 (4)	N(4) - C(52A)	145.1 (3)
N(4) - C(53A)	144.9 (4)	N(4) - C(51B)	132.0 (19)
N(4) - C(52B)	150.9 (27)	N(4) - C(53B)	150.4 (32)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+1, -y+1, -z+1$ #2: $-x+1, -y+2, -z$

Bindungswinkel [°]

N(1) - S(1) - O(1)	108.0 (1)	N(1) - S(1) - O(2)	105.4 (1)
O(1) - S(1) - O(2)	119.9 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.9 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.5 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	107.6 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	124.2 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	121.4 (2)
N(1) - C(1) - C(3)	119.7 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	118.7 (2)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.4 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	120.9 (2)
S(1) - C(10) - C(11)	119.8 (2)	S(1) - C(10) - C(15)	120.0 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	120.1 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	119.6 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	121.4 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.0 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	120.8 (2)	C(14) - C(13) - C(16)	121.2 (2)
C(13) - C(14) - C(15)	121.4 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	119.5 (2)
O(3) - S(2) - O(4)	118.4 (1)	O(3) - S(2) - N(2)	109.8 (1)
O(4) - S(2) - N(2)	105.3 (1)	O(3) - S(2) - C(30)	107.5 (1)
O(4) - S(2) - C(30)	109.3 (1)	N(2) - S(2) - C(30)	105.9 (1)
S(2) - N(2) - C(21)	121.8 (1)	N(2) - C(21) - C(22)	118.8 (2)
N(2) - C(21) - C(23)	122.0 (2)	C(22) - C(21) - C(23)	119.2 (2)
C(21) - C(22) - C(23)#2	120.9 (2)	C(21) - C(23) - C(22)#2	119.9 (2)
S(2) - C(30) - C(31)	119.7 (1)	S(2) - C(30) - C(35)	119.9 (2)
C(31) - C(30) - C(35)	120.5 (2)	C(30) - C(31) - C(32)	119.2 (2)
C(31) - C(32) - C(33)	121.4 (2)	C(32) - C(33) - C(34)	118.3 (2)
C(32) - C(33) - C(36)	121.3 (2)	C(34) - C(33) - C(36)	120.4 (2)
C(33) - C(34) - C(35)	121.4 (2)	C(30) - C(35) - C(34)	119.3 (2)
C(41) - N(3) - C(42)	120.1 (2)	C(41) - N(3) - C(43)	122.0 (2)
C(42) - N(3) - C(43)	117.9 (2)	O(5) - C(41) - N(3)	125.3 (2)
C(51A) - N(4) - C(52A)	120.0 (3)	C(51A) - N(4) - C(53A)	121.8 (2)
C(52A) - N(4) - C(53A)	118.1 (2)	C(51B) - N(4) - C(52B)	107.9 (16)
C(51B) - N(4) - C(53B)	130.3 (14)	C(52B) - N(4) - C(53B)	120.5 (18)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1: $-x+1, -y+1, -z+1$ #2: $-x+1, -y+2, -z$ **9.6.18. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 Pyridin**

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20}H_{20}N_2O_4 \cdot 2 C_5H_5N$, 574.70 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.50 · 0.40 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, $P2_1/n$ (IT-Nr. 14), $Z = 2$
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 84 Reflexen im Bereich $19^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ $a = 733.6$ (1), $b = 1647.4$ (1), $c = 1200.7$ (1) pm $\beta = 93.37$ (3)°, $V = 1431.79$ (13) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.333 g/cm ³ , 604
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 55 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 3 °/min ; max. 70 °/min, (1.2 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R_{int} , R_σ	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0215$, $R_\sigma = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0248$
Reflexe	3217 gemessene (mittleres $I/\sigma = 21.8$, 2876 unabhängige, 2419 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 14.3

Parameter in der asym. Einheit	15 C-, 2 N, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 198 Parameter
Wasserstoffatome	Die H-Atome wurden bis auf den Wasserstoff H1N an N1, welcher frei verfeinert wurde geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl})$, $U_{iso}(H_{methyl}) = 1.5 \cdot U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Methylwasserstoff wurden auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.5 ungeordnet verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur μ , Absorptionskorrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja $\mu = 0.23 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0267 \cdot P)^2 + 1.4078 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.34 ; Min.: -0.33 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0452, 0.0577$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.1148, 0.1281$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.250$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 84 Reflexen im Bereich $19^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	2418 (1)	43 (1)	2639 (1)	35 (1)	O(1)	796 (2)	218 (1)	1842 (2)	46 (1)
O(2)	2259 (2)	-398 (1)	3649 (2)	47 (1)	N(1)	3815 (3)	-495 (1)	2012 (2)	35 (1)
C(1)	3141 (3)	-163 (1)	-3 (2)	34 (1)	C(2)	4390 (3)	-221 (1)	996 (2)	30 (1)
C(3)	6246 (3)	-55 (1)	991 (2)	33 (1)	C(10)	3522 (3)	975 (1)	3022 (2)	32 (1)
C(11)	2967 (3)	1673 (1)	2424 (2)	39 (1)	C(12)	3782 (4)	2407 (2)	2761 (2)	42 (1)
C(13)	5155 (3)	2456 (1)	3705 (2)	37 (1)	C(14)	5720 (3)	1747 (2)	4282 (2)	38 (1)
C(15)	4928 (3)	1007 (2)	3947 (2)	37 (1)	C(16)	5979 (4)	3264 (2)	4093 (2)	50 (1)
N(2)	3272 (3)	1393 (1)	6612 (2)	45 (1)	C(20)	3650 (4)	2170 (2)	6843 (2)	49 (1)
C(21)	2751 (4)	2810 (2)	6258 (3)	61 (1)	C(22)	1386 (5)	2637 (2)	5379 (3)	68 (1)
C(23)	948 (4)	1849 (2)	5116 (3)	63 (1)	C(24)	1918 (4)	1234 (2)	5759 (2)	52 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	143.0 (2)	S(1) - O(2)	143.4 (2)
S(1) - N(1)	162.8 (2)	S(1) - C(10)	176.2 (2)
N(1) - C(2)	142.8 (3)	C(1) - C(3)#1	138.3 (3)
C(1) - C(2)	138.9 (3)	C(2) - C(3)	139.0 (3)
C(3) - C(1)#1	138.3 (3)	C(10) - C(11)	138.3 (3)
C(10) - C(15)	138.7 (3)	C(11) - C(12)	138.0 (3)
C(12) - C(13)	139.1 (3)	C(13) - C(14)	138.7 (3)
C(13) - C(16)	150.4 (3)	C(14) - C(15)	138.2 (3)
N(2) - C(20)	133.0 (4)	N(2) - C(24)	133.1 (3)
C(20) - C(21)	137.4 (4)	C(21) - C(22)	136.2 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y, -z$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.7 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.6 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	105.1 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	107.2 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.5 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.3 (1)
C(2) - N(1) - S(1)	121.3 (2)	C(3)#1 - C(1) - C(2)	119.9 (2)
C(1) - C(2) - C(3)	119.5 (2)	C(1) - C(2) - N(1)	121.0 (2)
C(3) - C(2) - N(1)	119.5 (2)	C(1)#1 - C(3) - C(2)	120.6 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.1 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.4 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.5 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	120.0 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	120.8 (2)	C(14) - C(13) - C(12)	118.4 (2)
C(14) - C(13) - C(16)	121.3 (2)	C(12) - C(13) - C(16)	120.3 (2)
C(15) - C(14) - C(13)	121.4 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.3 (2)
C(20) - N(2) - C(24)	117.0 (2)	N(2) - C(20) - C(21)	124.5 (3)
C(22) - C(21) - C(20)	117.9 (3)	C(21) - C(22) - C(23)	119.6 (3)
C(22) - C(23) - C(24)	118.9 (3)	N(2) - C(24) - C(23)	122.1 (3)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y, -z$

9.6.19. N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 Dimethylsulfoxid

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20}H_{20}N_2O_4S_2 \cdot 2 C_2H_6OS$, 572.76 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.50 · 0.20 · 0.30 mm, farblose Prismen
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 80 Reflexen im Bereich $32^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ a = 684.6 (1), b = 807.6 (1), c = 1274.1 (2) pm $\alpha = 89.99 (1), \beta = 83.09 (1), \gamma = 82.77 (1), V = 693.66 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.371 g/cm ³ , 302
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-II, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 52 °, ω - θ -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s, (1.05 ° + K α -Separierung)° + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 2 Stunden, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 4 Standards, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 30 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.17° wird mit 24 Reflexen nachzentriert.
Reflexe	2876 gemessene (mittleres $I/\sigma = 37.0$), 2876 unabhängige, 2600 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 14.3
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 1 N-, 3O-, 2S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 1 S, 16 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 182 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Alle Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Methyl-Wasserstoffe) nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.38 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F (SHELXTL-PC XLS)

Extinktionskorektur	$F^* = F_c / ([1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, $x = 0.0133$ (6)		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2)] + 0.00003 F_o^2$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.31 ; Min.: -0.27 e/Å ³		
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0336, 0.0373
Rw (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$Rw = [\Sigma [w^{1/2} (F_o - F_c)] / \Sigma [w^{1/2} F_o] =$		0.0343, 0.0411
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o - F_c)^2] / (M - N)]^{1/2} =$		3.1737
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 30^\circ$ überprüft. Das Schwefelatom des Dimethylsulfoxid-Moleküls ist auf zwei Positionen ungeordnet.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	4987 (1)	2807 (1)	2787 (1)	30 (1)	O(1)	2883 (2)	3255 (2)	2840 (1)	39 (1)
O(2)	5771 (2)	1286 (2)	3251 (1)	42 (1)	N(1)	5900 (2)	2616 (2)	1541 (1)	30 (1)
C(1)	5414 (2)	3873 (2)	791 (1)	27 (1)	C(2)	3506 (3)	4129 (2)	489 (1)	31 (1)
C(3)	6891 (2)	4742 (2)	299 (1)	30 (1)	C(10)	6000 (2)	4473 (2)	3324 (1)	28 (1)
C(11)	4824 (3)	5963 (2)	3619 (2)	36 (1)	C(12)	5650 (3)	7244 (2)	4054 (2)	38 (1)
C(13)	7643 (3)	7059 (2)	4201 (1)	33 (1)	C(14)	8795 (3)	5561 (2)	3886 (2)	37 (1)
C(15)	8004 (3)	4272 (2)	3452 (1)	36 (1)	C(16)	8537 (3)	8453 (3)	4682 (2)	43 (1)
S(2A)	677 (1)	-82 (1)	1896 (1)	38 (1)	S(2B)	988(12)	-510(10)	968 (6)	37 (2)
O(3)	-68 (2)	1400 (2)	1268 (1)	42 (1)	C(20)	3050 (3)	-833 (3)	1218 (2)	57 (1)
C(21)	-645 (3)	-1733 (3)	1526 (2)	54 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	143.4 (1)	S(1) - O(2)	143.4 (1)
S(1) - N(1)	163.5 (1)	S(1) - C(10)	176.3 (2)
N(1) - C(1)	143.0 (2)	C(1) - C(2)	139.6 (2)
C(1) - C(3)	139.1 (2)	C(2) - C(3)#1	138.4 (2)
C(3) - C(2) #1	138.4 (2)	C(10) - C(11)	138.5 (2)
C(10) - C(15)	139.0 (2)	C(11) - C(12)	138.6 (3)
C(12) - C(13)	138.9 (3)	C(13) - C(14)	138.9 (2)
C(13) - C(16)	151.1 (3)	C(14) - C(15)	137.7 (3)
S(2A) - S(2B)	121.8 (8)	S(2A) - O(3)	150.9 (1)
S(2A) - C(20)	178.0 (2)	S(2A) - C(21)	179.7 (2)
S(2B) - O(3)	164.4 (8)	S(2B) - C(20)	147.6 (8)
S(2B) - C(21)	167.9 (9)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	120.0 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.1 (1)
--------------------	-----------	--------------------	-----------

O(2) - S(1) - N(1)	104.3 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.2 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.4 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.1 (1)
S(1) - N(1) - C(1)	121.7 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	120.1 (2)
N(1) - C(1) - C(3)	119.6 (2)	C(2) - C(1) - C(3)	120.0 (2)
C(1) - C(2) - C(3A)	119.2 (2)	C(1) - C(3) - C(2A)	120.8 (2)
S(1) - C(10) - C(11)	120.8 (1)	S(1) - C(10) - C(15)	119.0 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	120.2 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	119.7 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	121.0 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.2 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	120.9 (2)	C(14) - C(13) - C(16)	120.9 (2)
C(13) - C(14) - C(15)	121.8 (2)	C(10) - C(15) - C(14)	119.2 (2)
O(3) - S(2A) - C(20)	104.7 (1)	O(3) - S(2A) - C(21)	104.8 (1)
C(20) - S(2A) - C(21)	98.2 (1)	O(3) - S(2B) - C(20)	113.5 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z$

9.6.20. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂ , 444.55 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.6 · 0.5 · 0.5 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 78 Reflexen im Bereich 29° ≤ 2Θ ≤ 34° a = 1109.9 (1), b = 674.4 (1), c = 1457.6 (1) pm β = 95.17 (1)°, V = 1086.6(2) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.359 g/cm ³ , 468
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.2 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0150, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0263
Reflexe	2708 gemessene (mittleres I/σ = 20.0), 2371 unabhängige, 2107 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 17.1
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 N-, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 10 H-, 2C -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 139 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} (H _{phenyl, methylen}) = 1.2*U _{eq} (C _{phenyl, methylen}), U _{iso} (H _{methyl}) = 1.5*U _{eq} (C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.28 mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0485 · P) ² + 0.8960 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3

Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.45 ; Min.: -0.42 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0415, 0.0476
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.1043, 0.1106
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.036
Bemerkungen	Das Atom C17 der Ethylgruppe ist auf zwei Positionen mit nahezu gleichen Besetzungsfaktoren ungeordnet. Beide Splitlagen wurden mit isotropen Auslenkungsparametern und einem SADI-Restraint zu Atom C16 verfeinert.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
S(1)	836 (1)	3202 (1)	2202 (1)	23 (1)	O(1)	1843 (1)	3916 (2)	2804 (1)	36 (1)
O(2)	30 (1)	4584 (2)	1726 (1)	32 (1)	N(1)	1455 (1)	1860 (2)	1438 (1)	23 (1)
C(1)	692 (1)	913 (2)	715 (1)	21 (1)	C(2)	289 (2)	2001 (2)	-60 (1)	24 (1)
C(3)	404 (2)	-1090 (3)	778 (1)	23 (1)	C(10)	-14 (2)	1612 (3)	2852 (1)	25 (1)
C(11)	-1225 (2)	1994 (3)	2932 (1)	34 (1)	C(12)	-1863 (2)	771 (4)	3481 (2)	42 (1)
C(13)	-1327 (2)	-809 (4)	3936 (2)	45 (1)	C(14)	-112 (2)	-1200 (4)	3835 (2)	56 (1)
C(15)	552 (2)	16 (4)	3301 (2)	43 (1)	C(16)	-2056 (3)	-2112 (5)	4534 (2)	67 (1)
C(17)	-1480 (4)	-4048 (7)	4862 (3)	49 (1)	C(17')	-1961 (6)	-4179 (8)	4342 (4)	57 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.9 (1)	S(1) - O(1)	144.0 (1)
S(1) - N(1)	163.3 (2)	S(1) - C(10)	176.0 (2)
N(1) - C(1)	144.0 (2)	C(1) - C(2)	138.8 (2)
C(1) - C(3)	139.2 (2)	C(2) - C(3)#1	138.5 (2)
C(3) - C(2)#1	138.5 (2)	C(10) - C(15)	138.1 (3)
C(10) - C(11)	138.4 (3)	C(11) - C(12)	138.7 (3)
C(12) - C(13)	136.3 (3)	C(13) - C(14)	139.5 (3)
C(13) - C(16)	152.1 (3)	C(14) - C(15)	138.8 (3)
C(16) - C(17')	142.8 (6)	C(16) - C(17)	151.2 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.7 (1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.3 (1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.5 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	108.4 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.4 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	107.9 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	119.3 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.5 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.1 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	120.4 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	119.8 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.7 (2)
C(15) - C(10) - C(11)	120.6 (2)	C(15) - C(10) - S(1)	119.1 (1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.21. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin · Aceton

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₃ H ₆ O, 502.63 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.40 · 0.45 · 0.60 mm, farblose Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 66 Reflexen im Bereich 17° ≤ 2Θ ≤ 28° a = 2537.60 (1), b = 1105.40 (1), c = 945.80 (1) pm β = 105.35 (1)°, V = 2558.3 (3) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.305 g/cm ³ , 1064		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 1 °/min ; max. 60 °/min, (1.3 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.1983, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0388		
Reflexe	2365 gemessene (mittleres I/σ = 11.5), 2181 unabhängige, 1711 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 13		
Parameter in der asym. Einheit	14 C-, 1 N-, 3 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 169 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt einen Teil der Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstoffatome wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0519 · P) ² + 3.96 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.28 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0482, 0.0660
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.1209, 0.1343
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.055
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 66 Reflexen im Bereich 17° ≤ 2Θ ≤ 28° überprüft. Der Methylrest der Ethylgruppe ist auf zwei Positionen (C17/C17') ungeordnet.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	1806 (1)	1792 (1)	851 (1)	46 (1)	O(1)	1505 (1)	860 (2)	1320 (2)	59 (1)
O(2)	1932 (1)	1671 (2)	-538 (2)	55 (1)	N(1)	2400 (1)	1911 (2)	2042 (2)	46 (1)
C(1)	2439 (1)	2216 (2)	3540 (3)	41 (1)	C(2)	2714 (1)	3258 (2)	4132 (3)	44 (1)
C(3)	2224 (1)	1458 (2)	4409 (3)	44 (1)	C(10)	1468 (1)	3171 (3)	878 (3)	48 (1)
C(11)	1034 (1)	3233 (4)	1474 (4)	73 (1)	C(12)	785 (2)	4336 (5)	1515 (6)	108 (2)
C(13)	964 (2)	5371 (4)	984 (6)	106 (2)	C(14)	1399 (2)	5283 (3)	374 (5)	82 (1)
C(15)	1651 (1)	4198 (3)	326 (4)	63 (1)	C(16)	693 (4)	6596 (7)	1012(13)	196 (4)
C(17)	894 (5)	7432(13)	1486(14)	127 (5)	C(17')	321 (7)	6684(14)	1855(27)	253(13)
O(3)	0	1872 (5)	2500	135 (2)	C(20)	0	772 (6)	2500	89 (2)
C(21)	484 (2)	104 (5)	3376 (7)	135 (2)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.2 (2)	S(1) - O(2)	143.8 (2)
S(1) - N(1)	163.0 (3)	S(1) - C(10)	175.4 (3)
N(1) - C(1)	143.3 (3)	C(1) - C(3)	138.3 (4)
C(1) - C(2)	138.6 (4)	C(2) - C(3)#1	138.4 (3)
C(3) - C(2)#1	138.4 (3)	C(10) - C(11)	136.4 (4)
C(10) - C(15)	138.1 (4)	C(11) - C(12)	137.9 (6)
C(12) - C(13)	137.4 (6)	C(13) - C(14)	137.7 (6)
C(13) - C(16)	152.3 (7)	C(14) - C(15)	136.6 (5)
C(16) - C(17)	109 (1)	C(16) - C(17')	139 (2)
O(3) - C(20)	121.6 (7)	C(20) - C(21)#2	148.3 (6)
C(20) - C(21)	148.3 (6)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome :

#1: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #2: $-x, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.0 (1)	O(1) - S(1) - N(1)	108.5 (1)
O(2) - S(1) - N(1)	104.6 (1)	O(1) - S(1) - C(10)	108.6 (1)
O(2) - S(1) - C(10)	108.7 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	106.7 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	120.8 (2)	C(3) - C(1) - C(2)	120.0 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	119.4 (2)
C(3)#1- C(2) - C(1)	120.3 (2)	C(1) - C(3) - C(2)#1	119.8 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	120.3 (3)	C(11) - C(10) - S(1)	120.1 (3)
C(15) - C(10) - S(1)	119.6 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.8 (4)
C(13) - C(12) - C(11)	121.8 (4)	C(12) - C(13) - C(14)	118.3 (4)
C(12) - C(13) - C(16)	122.6 (5)	C(14) - C(13) - C(16)	119.1 (5)
C(15) - C(14) - C(13)	120.7 (4)	C(14) - C(15) - C(10)	120.1 (3)
C(17) - C(16) - C(13)	127 (1)	C(17') - C(16) - C(13)	116.8 (9)
O(3) - C(20) - C(21)#2	119.9 (3)	O(3) - C(20) - C(21)	119.9 (3)
C(21)#2-C(20) - C(21)	120.3 (7)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome :

#1: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ #2: $-x, y, -z+1/2$

9.6.22. N,N'-Bis(4-ethyl-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin · Cyclopentanon

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₅ H ₈ O, 528.67 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.80 · 0.70 · 0.60 mm, farblose Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 68 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 32° a = 1884.75 (9), b = 920.39 (3), c = 1607.87 (8) pm β = 98.37 (4)°, V = 2795.5 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.273 g/cm ³ , 1120		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 52 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.2 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 600 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0234, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0328		
Reflexe	2829 gemessene (mittleres I/σ = 16.6), 2576 unabhängige, 2186 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 15		
Parameter in der asym. Einheit	17 C-, 1 N-, 4 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 169 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt einen Teil der Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstoffatome wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl, methylen}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl, methylen}), Uiso(H _{methyl}) = 1.5*Ueq(C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.23 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0659 · P) ² + 5.2118 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.61 ; Min.: -0.33 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R	=	Σ F _o - F _c / Σ F _o = 0.0552, 0.0652
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2	=	[Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] = 0.1402, 0.1501
Goodness of fit (alle Daten)	S	=	[Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2} = 1.055
Bemerkungen	Das Cyclopentanon-Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse und ist ungeordnet. Die isotrope Verfeinerung der Splitlagen mit 7 Restraints liefert ein zufriedenstellendes Modell der Unordnung.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	3444 (1)	4856 (2)	2515 (2)	57 (1)	C(1)	4220 (1)	4969 (2)	3748 (2)	44 (1)
C(2)	4397 (1)	3998 (2)	5587 (2)	48 (1)	C(3)	4840 (1)	5980 (2)	3181 (2)	49 (1)
C(4)	3239 (1)	5844 (2)	605 (3)	65 (1)	C(10)	2389 (1)	5436 (2)	-472 (2)	51 (1)
C(11)	2238 (1)	4322 (2)	-2188 (3)	67 (1)	C(12)	1454 (1)	3969 (3)	-3176 (3)	81 (1)
C(13)	814 (1)	4715 (3)	-2452 (3)	77 (1)	C(14)	952 (1)	5812 (2)	-762 (3)	71 (1)
C(15)	1730 (1)	6164 (2)	217 (3)	61 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(1)	140.3 (2)	N(1) - C(4)	143.6 (2)
C(1) - C(2)	138.7 (2)	C(1) - C(3)	139.0 (2)
C(2) - C(3)#1	138.2 (2)	C(3) - C(2)#1	138.2 (2)
C(4) - C(10)	150.3 (2)	C(10) - C(15)	137.7 (2)
C(10) - C(11)	138.3 (2)	C(11) - C(12)	138.0 (3)
C(12) - C(13)	136.8 (3)	C(13) - C(14)	136.2 (3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x+1, -y+1, -z+1

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(4)	121.2 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	117.6 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	119.6 (1)	C(3) - C(1) - N(1)	122.9 (1)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.7 (1)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.7 (1)
N(1) - C(4) - C(10)	110.9 (1)	C(15) - C(10) - C(11)	117.6 (2)
C(15) - C(10) - C(4)	121.0 (2)	C(11) - C(10) - C(4)	121.4 (2)
C(12) - C(11) - C(10)	120.9 (2)	C(13) - C(12) - C(11)	120.1 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	119.7 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.2 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x+1, -y+1, -z+1

9.6.23. N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	$\text{C}_{18} \text{H}_{14} \text{N}_4 \text{O}_8 \text{S}_2$, 478.45 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.50 · 0.20 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, C2/c (IT-Nr. 15), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 76 Reflexen im Bereich $19^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ a = 1287.7 (2), b = 512.3 (1), c = 3029.5 (4) pm $\beta = 104.27 (1)^\circ$, V = 1975.8 (6) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	293 (2) K, 1.608 g/cm ³ , 984
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 48 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.5° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.25 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.

$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	$R_{\text{int}} = \Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0223, \quad R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0306$
Reflexe	1802 gemessene (mittleres $I/\sigma = 18.5$), 1513 unabhängige, 1249 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 10.2
Parameter in der asym. Einheit	9 C-, 2 N-, 4 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 7 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 149 Parameter
Wasserstoffatome	Die H-Atome wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{phenyl}}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{phenyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.33 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0426 \cdot P)^2 + 8.7883 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.31 $\text{e}/\text{\AA}^3$
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0495, \quad 0.0648$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]] = 0.1257, \quad 0.1388$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.207$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 76 Reflexen im Bereich $19^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	4904 (1)	3510 (2)	923 (1)	32 (1)	O(1)	5937 (2)	2670 (6)	1095 (1)	41 (1)
O(2)	4706 (2)	6186 (6)	795 (1)	41 (1)	O(3)	993 (3)	1052 (8)	2047 (1)	65 (1)
O(4)	1966 (3)	-2318 (8)	2225 (1)	63 (1)	N(1)	4535 (3)	1738 (7)	475 (1)	33 (1)
N(2)	1798 (3)	-194 (8)	2043 (1)	43 (1)	C(1)	3493 (3)	2112 (8)	233 (1)	31 (1)
C(2)	3310 (3)	4183 (9)	-62 (1)	36 (1)	C(3)	2687 (3)	440 (9)	293 (1)	37 (1)
C(10)	4035 (3)	2651 (8)	1300 (1)	32 (1)	C(11)	3061 (3)	3786 (9)	1256 (2)	39 (1)
C(12)	2332 (4)	2882 (9)	1506 (1)	43 (1)	C(13)	2604 (3)	831 (8)	1796 (1)	35 (1)
C(14)	3586 (4)	-278 (9)	1855 (1)	43 (1)	C(15)	4312 (3)	639 (9)	1604 (1)	40 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.1 (3)	S(1) - O(2)	143.7 (3)
S(1) - N(1)	164.2 (4)	S(1) - C(10)	177.2 (4)
O(3) - N(2)	121.9 (5)	O(4) - N(2)	122.4 (5)
N(1) - C(1)	144.2 (5)	N(2) - C(13)	146.4 (6)
C(1) - C(3)	137.9 (6)	C(1) - C(2)	138.4 (6)
C(2) - C(3)#1	138.0 (6)	C(3) - C(2)#1	138.0 (6)
C(10) - C(11)	137.1 (6)	C(10) - C(15)	139.2 (6)
C(11) - C(12)	137.2 (6)	C(12) - C(13)	138.1 (6)
C(13) - C(14)	137.3 (6)	C(14) - C(15)	137.4 (6)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	120.4 (2)	O(1) - S(1) - N(1)	105.9 (2)
O(2) - S(1) - N(1)	106.7 (2)	O(1) - S(1) - C(10)	109.6 (2)
O(2) - S(1) - C(10)	107.9 (2)	N(1) - S(1) - C(10)	105.3 (2)
C(1) - N(1) - S(1)	118.6 (3)	O(3) - N(2) - O(4)	123.7 (4)
O(3) - N(2) - C(13)	119.1 (4)	O(4) - N(2) - C(13)	117.2 (4)
C(3) - C(1) - C(2)	120.2 (4)	C(3) - C(1) - N(1)	120.7 (4)
C(2) - C(1) - N(1)	119.0 (4)	C(3)#1- C(2) - C(1)	119.4 (4)
C(1) - C(3) - C(2)#1	120.4 (4)	C(11) - C(10) - C(15)	121.3 (4)
C(11) - C(10) - S(1)	119.3 (3)	C(15) - C(10) - S(1)	119.1 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	119.6 (4)	C(11) - C(12) - C(13)	118.6 (4)
C(14) - C(13) - C(12)	122.5 (4)	C(14) - C(13) - N(2)	119.7 (4)
C(12) - C(13) - N(2)	117.8 (4)	C(13) - C(14) - C(15)	118.5 (4)
C(14) - C(15) - C(10)	119.4 (4)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.24. N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 Cyclopentanon

Summenformel, Molekulargewicht	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₈ S ₂ · 2 C ₅ H ₈ O, 646.68 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.75 · 0.50 · 0.20 mm, hellbraune Platten
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 64 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2Θ ≤ 43° a = 634.7 (1), b = 982.9 (1), c = 1251.7 (1) pm α = 70.71 (1), β = 84.54 (1), γ = 88.87 (1) °, V = 733.6 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.464 g/cm ³ , 338
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 56 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.4 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0184, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0298
Reflexe	3712 gemessene (mittleres I/σ = 19.6), 3412 unabhängige, 2922 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 16.8
Parameter in der asym. Einheit	14 C-, 2 N-, 5 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 203 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl} , methylen) = 1.2*Ueq(C _{phenyl} , methylen)] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.25 mm ⁻¹ , keine

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)		
Extinktionskorektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0761 \cdot P)^2 + 0.2719 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.40 ; Min.: -0.37 e/Å ³		
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0456, 0.0544
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.1203, 0.1274
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.035
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 64 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$ überprüft. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 DMSO.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	2101 (1)	6315 (1)	2380 (1)	28 (1)	O(1)	1943 (2)	7514 (2)	2793 (1)	38 (1)
O(2)	4117 (2)	5700 (2)	2220 (1)	37 (1)	O(3)	-2784 (3)	357 (2)	5808 (1)	51 (1)
O(4)	-5345 (2)	1863 (2)	5689 (1)	51 (1)	N(1)	1013 (2)	6846 (2)	1192 (1)	27 (1)
N(2)	-3520 (3)	1569 (2)	5460 (1)	36 (1)	C(1)	510 (2)	5879 (2)	614 (1)	22 (1)
C(2)	-1461 (3)	5972 (2)	204 (1)	27 (1)	C(3)	1974 (3)	4899 (2)	410 (1)	27 (1)
C(10)	459 (3)	4899 (2)	3315 (1)	26 (1)	C(11)	-1649 (3)	5191 (2)	3561 (2)	33 (1)
C(12)	-2942 (3)	4093 (2)	4274 (2)	33 (1)	C(13)	-2099 (3)	2745 (2)	4725 (1)	29 (1)
C(14)	-15 (3)	2435 (2)	4494 (2)	33 (1)	C(15)	1276 (3)	3535 (2)	3766 (2)	31 (1)
O(5)	2340 (3)	1193 (2)	8925 (2)	51 (1)	C(20)	2751 (3)	183 (2)	8590 (2)	33 (1)
C(21)	4881 (3)	-504 (2)	8595 (2)	35 (1)	C(22)	4519 (4)	-1877 (2)	8347 (2)	43 (1)
C(23)	2609 (4)	-1566 (2)	7654 (2)	48 (1)	C(24)	1226 (3)	-574 (2)	8125 (2)	41 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.9 (1)	S(1) - O(1)	143.3 (1)
S(1) - N(1)	162.2 (1)	S(1) - C(10)	177.2 (2)
O(3) - N(2)	122.5 (2)	O(4) - N(2)	121.9 (2)
N(1) - C(1)	142.8 (2)	N(2) - C(13)	147.5 (2)
C(1) - C(2)	138.6 (2)	C(1) - C(3)	139.2 (2)
C(2) - C(3)#1	138.7 (2)	C(3) - C(2)#1	138.7 (2)
C(10) - C(15)	138.3 (2)	C(10) - C(11)	139.1 (2)
C(11) - C(12)	137.6 (3)	C(12) - C(13)	137.7 (2)
C(13) - C(14)	137.7 (2)	C(14) - C(15)	138.3 (3)
O(5) - C(20)	121.4 (2)	C(20) - C(21)	149.9 (2)
C(20) - C(24)	150.0 (3)	C(21) - C(22)	150.8 (3)
C(22) - C(23)	152.6 (3)	C(23) - C(24)	152.2 (3)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	120.18 (9)	O(2) - S(1) - N(1)	109.80 (8)
O(1) - S(1) - N(1)	105.20 (8)	O(2) - S(1) - C(10)	106.73 (8)
O(1) - S(1) - C(10)	108.30 (8)	N(1) - S(1) - C(10)	105.80 (8)
C(1) - N(1) - S(1)	122.5 (1)	O(4) - N(2) - O(3)	124.1 (2)
O(4) - N(2) - C(13)	118.1 (2)	O(3) - N(2) - C(13)	117.8 (2)
C(2) - C(1) - C(3)	119.6 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	118.6 (1)
C(3) - C(1) - N(1)	121.7 (1)	C(1) - C(2) - C(3)#1	120.4 (1)
C(2)#1- C(3) - C(1)	120.0 (2)	C(15) - C(10) - C(11)	121.6 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	120.0 (1)	C(11) - C(10) - S(1)	118.5 (1)
C(12) - C(11) - C(10)	118.9 (2)	C(11) - C(12) - C(13)	118.9 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	123.1 (2)	C(14) - C(13) - N(2)	118.6 (2)
C(12) - C(13) - N(2)	118.2 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	118.0 (2)
C(10) - C(15) - C(14)	119.6 (2)	O(5) - C(20) - C(21)	124.4 (2)
O(5) - C(20) - C(24)	125.7 (2)	C(21) - C(20) - C(24)	109.9 (2)
C(20) - C(21) - C(22)	105.2 (2)	C(21) - C(22) - C(23)	104.5 (2)
C(24) - C(23) - C(22)	105.1 (2)	C(20) - C(24) - C(23)	104.3 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.25. N,N'-Bis(4-nitro-benzosulfonyl)-p-phenylendiamin · 2 Cyclohexanon

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{18}H_{14}N_4O_8S_2 \cdot 2C_6H_{10}O$, 674.73 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.75 · 0.60 · 0.25 mm, farblose Platten
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 90 Reflexen im Bereich $17^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ a = 638.6 (1), b = 1018.3 (1), c = 1261.4 (1) pm $\alpha = 74.47 (1)$, $\beta = 86.43 (1)$, $\gamma = 88.39 (1)^\circ$, V = 784.8 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.428 g/cm ³ , 354
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.3 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0171$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0277$
Reflexe	3634 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 21.4$), 3329 unabhängige, 2835 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 15.7
Parameter in der asym. Einheit	15 C-, 2 N-, 5 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 17 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 212 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Die H-Atome wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl, methylen}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl, methylen})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja

μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.23 \text{ mm}^{-1}$, keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0435 \cdot P)^2 + 0.2885 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.27 e/Å ³		
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0354, 0.0450
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.0881, 0.0992
Goodness of fit (alle Daten)	$S = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n-p)^{1/2}}$	=	1.046
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 90 Reflexen im Bereich $17^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ überprüft. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 DMSO und N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 Cyclopentanon sowie N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 THF.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	1748 (1)	6798 (1)	739 (1)	35 (1)	S(1)	2124 (1)	6171 (1)	2459 (1)	27 (1)
O(1)	2034 (2)	7296 (1)	2930 (1)	38 (1)	O(2)	4099 (2)	5564 (1)	2263 (1)	36 (1)
O(3)	-2469 (3)	548 (1)	5656 (1)	56 (1)	O(4)	-5091 (2)	1956 (2)	5471 (1)	57 (1)
N(1)	951 (2)	6711 (1)	1307 (1)	26 (1)	N(2)	-3252 (3)	1685 (2)	5304 (1)	40 (1)
C(1)	478 (2)	5810 (1)	666 (1)	23 (1)	C(2)	-1556 (2)	5763 (2)	370 (1)	29 (1)
C(3)	2039 (2)	5042 (2)	300 (1)	30 (1)	C(10)	547 (2)	4841 (2)	3327 (1)	26 (1)
C(11)	-1523 (3)	5135 (2)	3587 (1)	33 (1)	C(12)	-2767 (3)	4096 (2)	4245 (1)	34 (1)
C(13)	-1899 (3)	2803 (2)	4632 (1)	31 (1)	C(14)	158 (3)	2497 (2)	4401 (1)	34 (1)
C(15)	1395 (3)	3537 (2)	3725 (1)	31 (1)	O(5)	2540 (2)	1466 (1)	8798 (1)	54 (1)
C(20)	2995 (3)	571 (2)	8359 (2)	36 (1)	C(21)	5123 (3)	-81 (2)	8428 (2)	37 (1)
C(22)	5060 (3)	-1633 (2)	8653 (2)	45 (1)	C(23)	3662 (4)	-2035 (2)	7869 (2)	50 (1)
C(24)	1477 (3)	-1466 (2)	7962 (2)	47 (1)	C(25)	1484 (3)	96 (2)	7682 (2)	43 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.8 (1)	S(1) - O(1)	143.1 (1)
S(1) - N(1)	162.3 (1)	S(1) - C(10)	177.3 (2)
O(3) - N(2)	122.1 (2)	O(4) - N(2)	121.8 (2)
N(1) - C(1)	143.3 (2)	N(2) - C(13)	147.5 (2)
C(1) - C(2)	138.0 (2)	C(1) - C(3)	138.7 (2)
C(2) - C(3)#1	138.6 (2)	C(3) - C(2)#1	138.6 (2)
C(10) - C(15)	138.7 (2)	C(10) - C(11)	138.7 (2)
C(11) - C(12)	138.0 (2)	C(12) - C(13)	138.1 (2)
C(13) - C(14)	137.4 (2)	C(14) - C(15)	138.7 (2)
O(5) - C(20)	121.4 (2)	C(20) - C(21)	149.3 (2)
C(20) - C(25)	150.3 (2)	C(21) - C(22)	152.5 (2)
C(22) - C(23)	151.8 (3)	C(23) - C(24)	150.6 (3)
C(24) - C(25)	152.9 (3)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	120.05 (8)	O(2) - S(1) - N(1)	109.63 (7)
O(1) - S(1) - N(1)	105.49 (7)	O(2) - S(1) - C(10)	106.77 (7)
O(1) - S(1) - C(10)	108.03 (7)	N(1) - S(1) - C(10)	106.10 (7)
C(1) - N(1) - S(1)	121.9 (1)	O(4) - N(2) - O(3)	124.0 (2)
O(4) - N(2) - C(13)	117.7 (2)	O(3) - N(2) - C(13)	118.3 (2)
C(2) - C(1) - C(3)	119.9 (1)	C(2) - C(1) - N(1)	118.8 (1)
C(3) - C(1) - N(1)	121.2 (1)	C(1) - C(2) - C(3)#1	120.2 (1)
C(2)#1- C(3) - C(1)	120.0 (1)	C(15) - C(10) - C(11)	121.5 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.7 (1)	C(11) - C(10) - S(1)	118.8 (1)
C(12) - C(11) - C(10)	118.9 (2)	C(11) - C(12) - C(13)	118.8 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	123.2 (2)	C(14) - C(13) - N(2)	118.2 (2)
C(12) - C(13) - N(2)	118.6 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	117.9 (2)
C(14) - C(15) - C(10)	119.6 (2)	O(5) - C(20) - C(21)	121.6 (2)
O(5) - C(20) - C(25)	122.1 (2)	C(21) - C(20) - C(25)	116.3 (2)
C(20) - C(21) - C(22)	113.1 (2)	C(23) - C(22) - C(21)	111.3 (2)
C(24) - C(23) - C(22)	110.4 (2)	C(23) - C(24) - C(25)	111.3 (2)
C(20) - C(25) - C(24)	111.3 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.26. N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 Tetrahydrofuran

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{18}H_{14}N_4O_8S_2 \cdot 2C_4H_8O$, 622.66 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.75 · 0.50 · 0.40 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 64 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ a = 654.0 (1), b = 877.5 (1), c = 1279.1 (1) pm $\alpha = 75.22 (1)$, $\beta = 83.70 (1)$, $\gamma = 88.81 (1)^\circ$, V = 705.5 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.466 g/cm ³ , 326
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.2 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.2 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \sum F^2 - (F^2)_{mean} / \sum F^2 = 0.0384$, $R_{\sigma} = \sum [\sigma(F_o^2)] / \sum [F_o^2] = 0.0377$
Reflexe	4245 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 21.8$), 2962 unabhängige, 2563 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 15.3
Parameter in der asym. Einheit	13 C-, 2 N-, 5 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 194 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl, methylen}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl, methylen})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0500 \cdot P)^2 + 0.4042 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.32 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0445, 0.0528$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.1111, 0.1258$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.046$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 74 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ überprüft. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu der Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin · 2 DMSO und N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 Cyclopentanon.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	2234 (1)	6313 (1)	2387 (1)	35 (1)	O(1)	2315 (3)	7646 (2)	2833 (1)	49 (1)
O(2)	4080 (2)	5493 (2)	2174 (1)	46 (1)	O(3)	-3145 (2)	330 (2)	5661 (1)	45 (1)
O(4)	-5451 (2)	2145 (2)	5530 (1)	43 (1)	N(1)	1174 (3)	6962 (2)	1265 (1)	34 (1)
N(2)	-3710 (2)	1686 (2)	5325 (1)	33 (1)	C(1)	591 (3)	5932 (2)	648 (1)	29 (1)
C(2)	-1368 (3)	6036 (3)	331 (2)	42 (1)	C(3)	1957 (3)	4887 (3)	316 (2)	42 (1)
C(10)	491 (3)	4925 (2)	3260 (1)	31 (1)	C(11)	-1543 (3)	5371 (2)	3441 (2)	36 (1)
C(12)	-2919 (3)	4305 (2)	4121 (2)	34 (1)	C(13)	-2221 (3)	2829 (2)	4622 (1)	29 (1)
C(14)	-210 (3)	2378 (2)	4463 (2)	37 (1)	C(15)	1160 (3)	3436 (2)	3760 (2)	37 (1)
O(5)	1559 (3)	628 (3)	8426 (2)	74 (1)	C(20)	3368 (4)	235 (3)	8904 (2)	57 (1)
C(21)	4312 (4)	-1131 (3)	8536 (2)	58 (1)	C(22)	2842 (5)	-1539 (3)	7821 (2)	59 (1)
C(23)	1093 (5)	-501 (4)	7880 (3)	75 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.9 (2)	S(1) - O(1)	143.0 (2)
S(1) - N(1)	162.7 (2)	S(1) - C(10)	176.5 (2)
O(3) - N(2)	122.1 (2)	O(4) - N(2)	122.4 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (2)	N(2) - C(13)	146.6 (2)
C(1) - C(3)	137.8 (3)	C(1) - C(2)	138.0 (3)
C(2) - C(3)#1	138.4 (3)	C(3) - C(2)#1	138.4 (3)
C(10) - C(15)	138.5 (3)	C(10) - C(11)	139.0 (3)
C(11) - C(12)	137.5 (3)	C(12) - C(13)	138.3 (3)
C(13) - C(14)	137.5 (3)	C(14) - C(15)	138.0 (3)
O(5) - C(20)	138.8 (3)	O(5) - C(23)	140.5 (3)
C(20) - C(21)	149.4 (3)	C(21) - C(22)	150.5 (4)
C(22) - C(23)	145.5 (4)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.8 (1)	O(2) - S(1) - N(1)	109.5 (1)
O(1) - S(1) - N(1)	105.0 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	107.4 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	108.1 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	106.1 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	122.0 (1)	O(3) - N(2) - O(4)	123.9 (2)
O(3) - N(2) - C(13)	118.1 (2)	O(4) - N(2) - C(13)	118.0 (2)
C(3) - C(1) - C(2)	119.1 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	121.9 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.0 (2)	C(1) - C(2) - C(3)#1	120.6 (2)
C(1) - C(3) - C(2)#1	120.3 (2)	C(15) - C(10) - C(11)	121.3 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	120.2 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	118.5 (1)
C(12) - C(11) - C(10)	119.2 (2)	C(11) - C(12) - C(13)	118.7 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	122.8 (2)	C(14) - C(13) - N(2)	118.9 (2)
C(12) - C(13) - N(2)	118.4 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	118.5 (2)
C(14) - C(15) - C(10)	119.5 (2)	C(20) - O(5) - C(23)	110.2 (2)
O(5) - C(20) - C(21)	108.4 (2)	C(20) - C(21) - C(22)	105.4 (2)
C(23) - C(22) - C(21)	105.4 (2)	O(5) - C(23) - C(22)	109.6 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.27. N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 N,N-Dimethylformamid

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{18}H_{14}N_4O_8S_2 \cdot 2C_3H_7NO$, 624.64 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.55 · 0.30 mm, farblose Platten
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 68 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$ a = 663.7 (1), b = 875.7 (1), c = 1233.6 (1) pm $\alpha = 98.15 (1)$, $\beta = 104.27 (1)$, $\gamma = 91.54 (1)^\circ$, V = 686.4 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.511 g/cm ³ , 326
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- θ -Bereich, Scantyp	3 - 58 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.4 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0191$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0257$
Reflexe	3738 gemessene (mittleres I/ σ = 24.4), 3437 unabhängige, 3074 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 17.2
Parameter in der asym. Einheit	12 C-, 3 N-, 5 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 14 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 200 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Die H-Atome wurden bis auf die Wasserstoffatome an N1 und C20, welche frei verfeinert wurden, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl, methylen}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl, methylen})$, $U_{iso}(H_{methyl}) = 1.5 \cdot U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Konformation der Methylgruppen C21 und C22 wurde ebenfalls frei verfeinert (HFIX 137).

Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.26 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0400 \cdot P)^2 + 0.2790 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.32 ; Min.: -0.40 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0331, 0.0387$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0857, 0.0985$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.053$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 68 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$ überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	2553 (1)	5866 (1)	2511 (1)	21 (1)	O(1)	4466 (2)	5696 (1)	2180 (1)	29 (1)
O(2)	1704 (2)	7349 (1)	2600 (1)	29 (1)	O(3)	-5753 (2)	1654 (2)	-759 (1)	48 (1)
O(4)	-3350 (2)	188 (1)	-1107 (1)	48 (1)	N(1)	2942 (2)	5234 (1)	3714 (1)	22 (1)
N(2)	-3927 (2)	1362 (1)	-644 (1)	33 (1)	C(1)	1409 (2)	5142 (1)	4337 (1)	19 (1)
C(2)	1558 (2)	3982 (1)	5009 (1)	22 (1)	C(3)	-165 (2)	6165 (1)	4334 (1)	23 (1)
C(10)	628 (2)	4566 (1)	1536 (1)	21 (1)	C(11)	1249 (2)	3235 (2)	985 (1)	26 (1)
C(12)	-249 (2)	2194 (2)	240 (1)	27 (1)	C(13)	-2320 (2)	2498 (2)	107 (1)	26 (1)
C(14)	-2958 (2)	3809 (2)	654 (1)	27 (1)	C(15)	-1457 (2)	4873 (2)	1373 (1)	25 (1)
O(5)	4875 (2)	2501 (1)	3624 (1)	35 (1)	N(3)	7404 (2)	930 (1)	3325 (1)	27 (1)
C(20)	6488 (2)	2254 (2)	3325 (1)	27 (1)	C(21)	6492 (3)	-372 (2)	3682 (2)	45 (1)
C(22)	9305 (2)	722 (2)	2954 (2)	41 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	143.0 (1)	S(1) - O(1)	143.2 (1)
S(1) - N(1)	162.0 (1)	S(1) - C(10)	177.6 (1)
O(3) - N(2)	122.4 (2)	O(4) - N(2)	122.2 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (2)	N(2) - C(13)	147.6 (2)
C(1) - C(2)	139.0 (2)	C(1) - C(3)	139.4 (2)
C(2) - C(3)#1	138.5 (2)	C(3) - C(2)#1	138.5 (2)
C(10) - C(15)	138.7 (2)	C(10) - C(11)	139.0 (2)
C(11) - C(12)	138.8 (2)	C(12) - C(13)	138.1 (2)
C(13) - C(14)	137.9 (2)	C(14) - C(15)	138.8 (2)
O(5) - C(20)	123.0 (2)	N(3) - C(20)	132.4 (2)
N(3) - C(21)	144.8 (2)	N(3) - C(22)	145.1 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.69 (6)	O(2) - S(1) - N(1)	109.78 (6)
O(1) - S(1) - N(1)	105.40 (6)	O(2) - S(1) - C(10)	107.31 (6)
O(1) - S(1) - C(10)	107.64 (6)	N(1) - S(1) - C(10)	106.28 (6)
C(1) - N(1) - S(1)	124.51 (9)	O(4) - N(2) - O(3)	124.2 (1)
O(4) - N(2) - C(13)	118.0 (1)	O(3) - N(2) - C(13)	117.9 (1)
C(2) - C(1) - C(3)	119.0 (1)	C(2) - C(1) - N(1)	117.0 (1)
C(3) - C(1) - N(1)	124.0 (1)	C(3)#1- C(2) - C(1)	120.8 (1)
C(2)#1- C(3) - C(1)	120.2 (1)	C(15) - C(10) - C(11)	121.6 (1)
C(15) - C(10) - S(1)	119.5 (1)	C(11) - C(10) - S(1)	118.9 (1)
C(12) - C(11) - C(10)	119.3 (1)	C(13) - C(12) - C(11)	118.4 (1)
C(14) - C(13) - C(12)	122.9 (1)	C(14) - C(13) - N(2)	118.3 (1)
C(12) - C(13) - N(2)	118.7 (1)	C(13) - C(14) - C(15)	118.7 (1)
C(10) - C(15) - C(14)	119.0 (1)	C(20) - N(3) - C(21)	120.1 (1)
C(20) - N(3) - C(22)	121.9 (1)	C(21) - N(3) - C(22)	118.1 (1)
O(5) - C(20) - N(3)	125.0 (1)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.28. N,N'-Bis(4-Nitro-benzosulfonyl)-p-phenyldiamin · 4 Pyridin

Summenformel, Molekulargewicht	C ₁₉ H ₁₇ N ₈ O ₈ S ₂ , 794.85 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.65 · 0.55 mm, klare Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 66 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2θ ≤ 37° a = 660.5 (1), b = 1222.7 (1), c = 1327.7 (1) pm α = 110.98 (1), β = 104.10 (1), γ = 90.78 (1)°, V = 965.0 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.368 g/cm ³ , 414
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 50°, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2°/min; max. 60°/min, (1.4° + Kα -Separierung) + 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20% sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0189, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0324
Reflexe	3222 gemessene (mittleres I/σ = 18.2), 2898 unabhängige, 2456 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 11.3
Parameter in der asym. Einheit	19 C-, 4 N-, 4 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 17 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 257 Parameter
Wasserstoffatome	Alle H-Atome bis auf den Wasserstoff an N1, welcher frei verfeinert wurde, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2 · Ueq(C _{phenyl})] verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.20 mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)

Extinktionskorektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0352 \cdot P)^2 + 0.5117 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.21 ; Min.: -0.24 e/Å ³		
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0377, 0.0509
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.0912, 0.1230
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.055
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 66 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
S(1)	2820 (1)	1620 (1)	8724 (1)	35 (1)	N(1)	3572 (3)	2700 (2)	8423 (1)	36 (1)
N(2)	9881 (3)	1618 (2)	12504 (2)	45 (1)	O(1)	2714 (3)	580 (1)	7758 (1)	45 (1)
O(2)	1006 (2)	1871 (1)	9134 (1)	44 (1)	O(3)	9717 (3)	2095 (2)	13458 (1)	59 (1)
O(4)	11423 (3)	1161 (2)	12270 (2)	65 (1)	C(1)	4279 (3)	3857 (2)	9236 (2)	33 (1)
C(2)	6007 (4)	4464 (2)	9193 (2)	43 (1)	C(3)	3265 (4)	4398 (2)	10052 (2)	44 (1)
C(10)	4875 (3)	1583 (2)	9855 (2)	31 (1)	C(11)	6737 (4)	1199 (2)	9644 (2)	37 (1)
C(12)	8377 (4)	1207 (2)	10518 (2)	38 (1)	C(13)	8094 (3)	1589 (2)	11576 (2)	33 (1)
C(14)	6251 (4)	1966 (2)	11803 (2)	39 (1)	C(15)	4604 (4)	1971 (2)	10927 (2)	37 (1)
N(3)	5410 (3)	2052 (2)	6598 (2)	47 (1)	C(20)	4389 (4)	1840 (2)	5536 (2)	51 (1)
C(21)	5267 (5)	1356 (2)	4661 (2)	56 (1)	C(22)	7265 (5)	1072 (2)	4876 (2)	59 (1)
C(23)	8346 (4)	1285 (2)	5956 (2)	59 (1)	C(24)	7356 (4)	1769 (2)	6783 (2)	53 (1)
N(4)	-1382 (6)	5909 (3)	7768 (3)	95 (1)	C(30)	-2706 (7)	5446 (4)	6791 (4)	118 (2)
C(31)	-2282 (8)	4629 (4)	5890 (3)	123 (2)	C(32)	-365 (9)	4256 (3)	6006 (3)	112 (2)
C(33)	1030 (7)	4712 (3)	7031 (3)	98 (1)	C(34)	422 (7)	5511 (3)	7868 (3)	81 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.6 (2)	S(1) - O(1)	143.2 (2)
S(1) - N(1)	161.5 (2)	S(1) - C(10)	177.7 (2)
N(1) - C(1)	142.3 (3)	N(2) - O(4)	122.1 (3)
N(2) - O(3)	122.2 (2)	N(2) - C(13)	147.4 (3)
C(1) - C(2)	137.8 (3)	C(1) - C(3)	138.3 (3)
C(2) - C(3)#1	138.6 (3)	C(3) - C(2)#1	138.6 (3)
C(10) - C(11)	137.8 (3)	C(10) - C(15)	138.7 (3)
C(11) - C(12)	137.8 (3)	C(12) - C(13)	137.4 (3)
C(13) - C(14)	137.0 (3)	C(14) - C(15)	138.8 (3)
N(3) - C(24)	132.3 (3)	N(3) - C(20)	133.5 (3)
C(20) - C(21)	137.2 (3)	C(21) - C(22)	135.7 (4)
C(22) - C(23)	136.6 (4)	C(23) - C(24)	137.0 (3)
N(4) - C(34)	128.8 (4)	N(4) - C(30)	129.5 (5)
C(30) - C(31)	135.0 (6)	C(31) - C(32)	134.3 (6)
C(32) - C(33)	135.8 (5)	C(33) - C(34)	134.2 (5)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#3: x+1, y, z+1

#4: x-1, y, z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.4 (1)	O(2) - S(1) - N(1)	109.9 (1)
O(1) - S(1) - N(1)	105.5 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	106.7 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	109.0 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	105.7 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	123.2 (1)	O(4) - N(2) - O(3)	124.4 (2)
O(4) - N(2) - C(13)	117.9 (2)	O(3) - N(2) - C(13)	117.7 (2)
C(2) - C(1) - C(3)	119.0 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	118.7 (2)
C(3) - C(1) - N(1)	122.2 (2)	C(1) - C(2) - C(3)#1	121.2 (2)
C(1) - C(3) - C(2)#1	119.8 (2)	C(11) - C(10) - C(15)	121.6 (2)
C(11) - C(10) - S(1)	118.5 (2)	C(15) - C(10) - S(1)	119.8 (2)
C(12) - C(11) - C(10)	119.3 (2)	C(13) - C(12) - C(11)	118.7 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	122.9 (2)	C(14) - C(13) - N(2)	119.2 (2)
C(12) - C(13) - N(2)	117.9 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	118.6 (2)
C(10) - C(15) - C(14)	118.8 (2)	C(24) - N(3) - C(20)	116.7 (2)
N(3) - C(20) - C(21)	123.1 (2)	C(22) - C(21) - C(20)	119.0 (2)
C(21) - C(22) - C(23)	119.1 (2)	C(22) - C(23) - C(24)	118.4 (2)
N(3) - C(24) - C(23)	123.8 (2)	C(34) - N(4) - C(30)	115.9 (3)
N(4) - C(30) - C(31)	124.5 (4)	C(32) - C(31) - C(30)	118.4 (4)
C(31) - C(32) - C(33)	117.9 (4)	C(34) - C(33) - C(32)	118.3 (4)
N(4) - C(34) - C(33)	124.8 (3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#3: x+1, y, z+1

#4: x-1, y, z

9.6.29. N,N'-Bis(4-methyl-benzoyl)-p-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ , 334.40 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.7 · 0.4 · 0.1 mm, farblose Platten
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 1
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 58 Reflexen im Bereich 22° ≤ 2θ ≤ 35° a = 532.4 (1), b = 694.9 (1), c = 1214.9 (1) pm α = 83.43 (1), β = 87.06 (1), γ = 71.91 (1) °, V = 424.4 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.348 g/cm ³ , 182
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	2 - 53 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 3 °/min ; max. 60 °/min, (1.4 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0294, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0314
Reflexe	1803 gemessene (mittleres I/σ = 18.5), 1609 unabhängige, 1340 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 10.9
Parameter in der asym. Einheit	11 C-, 1 N-, 1 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 10 H -Atome isotrope Auslenkungsparameter, 123 Parameter
Wasserstoffatome	Alle H-Atome bis auf das frei verfeinerte Wasserstoffatom an N1, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} (H _{phenyl}) = 1.2 · U _{eq} (C _{phenyl}), U _{iso} (H _{methyl}) = 1.5 · U _{eq} (C _{methyl})] verfeinert.

Atomformfaktoren, LP-Korrektur μ , Absorptionskorrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinert zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0510 \cdot P)^2 + 0.16 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.30 ; Min.: -0.18 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0399, 0.0512$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0940, 0.1017$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.053$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 66 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ überprüft. Die Methyl-Wasserstoffe an C16 sind in zwei Orientierungen ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
O(1)	5825 (2)	5552 (2)	1460 (1)	33 (1)	N(1)	1390 (3)	6206 (2)	1293 (1)	24 (1)
C(1)	771 (3)	8119 (2)	633 (1)	21 (1)	C(2)	2153 (3)	9495 (2)	695 (1)	23 (1)
C(3)	-1378 (3)	8634 (2)	-63 (1)	22 (1)	C(4)	3813 (3)	5068 (2)	1665 (1)	23 (1)
C(10)	3888 (3)	3119 (2)	2359 (1)	23 (1)	C(11)	1772 (3)	2861 (2)	3009 (1)	28 (1)
C(12)	1999 (3)	1016 (3)	3633 (1)	32 (1)	C(13)	4302 (3)	-612 (2)	3617 (1)	29 (1)
C(14)	6398 (3)	-329 (2)	2970 (1)	29 (1)	C(15)	6214 (3)	1514 (2)	2351 (1)	26 (1)
C(16)	4486 (4)	-2635 (3)	4268 (2)	41 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

O(1) - C(4)	122.5 (2)	N(1) - C(4)	135.6 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (2)	C(1) - C(2)	138.6 (2)
C(1) - C(3)	138.9 (2)	C(2) - C(3)#1	138.5 (2)
C(3) - C(2)#1	138.5 (2)	C(4) - C(10)	150.2 (2)
C(10) - C(15)	138.6 (2)	C(10) - C(11)	138.8 (2)
C(11) - C(12)	138.7 (2)	C(12) - C(13)	138.7 (2)
C(13) - C(14)	138.3 (2)	C(13) - C(16)	151.0 (2)
C(14) - C(15)	138.7 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y+2, -z

Bindungswinkel [°]

C(4) - N(1) - C(1)	126.33 (13)	C(2) - C(1) - C(3)	119.48 (13)
C(2) - C(1) - N(1)	122.67 (13)	C(3) - C(1) - N(1)	117.80 (13)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	119.72 (14)	C(2A) - C(3) - C(1)	120.80 (13)
O(1) - C(4) - N(1)	123.79 (13)	O(1) - C(4) - C(10)	121.17 (13)
N(1) - C(4) - C(10)	115.03 (13)	C(15) - C(10) - C(11)	118.93 (13)
C(15) - C(10) - C(4)	117.63 (14)	C(11) - C(10) - C(4)	123.43 (14)
C(12) - C(11) - C(10)	120.1 (2)	C(11) - C(12) - C(13)	121.4 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	117.84 (14)	C(14) - C(13) - C(16)	121.3 (2)

C(12) - C(13) - C(16)	120.9	(2)	C(13) - C(14) - C(15)	121.4	(2)
C(10) - C(15) - C(14)	120.3	(2)			

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y+2, -z

9.6.30. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin (Modifikation aus Lösung)

Summenformel, Molekulargewicht	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂ , 388.45 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.65 · 0.50 · 0.45 mm, farblose Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 90 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2Θ ≤ 41° a = 906.03 (11), b = 1061.09 (13), c = 946.13 (14) pm β = 101.893 (6)°, V = 890.1 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.449 g/cm ³ , 404		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 60 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.4 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / Σ F ² = 0.0143, R _σ = Σ [σ(F _o ²)] / Σ [F _o ²] = 0.0231		
Reflexe	2850 gemessene (mittleres I/σ = 24.3), 2571 unabhängige, 2214 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 20.9		
Parameter in der asym. Einheit	9 C-, 1 N-, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 123 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.33 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2Θ] ^{0.25}), x = 0.00757 (252)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0530 · P) ² + 0.4032 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.41 ; Min.: -0.33 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	=	0.0377, 0.0451
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]	=	0.1010, 0.01065
Goodness of fit (alle Daten)	S = [Σ[wF _o ² - F _c ²] / (n-p)] ^{1/2}	=	1.053
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 90 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2Θ ≤ 41° überprüft.		

Temperaturabhängigkeit der Zellparameter

T [K]	150 (2)	170 (2)	190 (2)	210 (2)	230 (2)	293 (2)
a [pm]	906.03 (11)	906.03 (11)	910.20 (9)	911.53 (9)	913.08 (10)	920.34 (9)
b [pm]	1061.09 (13)	1061.09 (13)	1062.62 (11)	1063.32 (11)	1064.10 (12)	1067.07 (11)
c [pm]	946.13 (14)	946.13 (14)	945.32 (13)	945.42 (12)	944.59 (13)	944.10 (12)
β [°]	101.8926(61)	101.8926(61)	101.6520 (65)	101.5582 (55)	101.4339 (69)	101.0260 (64)
V [10 ⁶ pm ³]	890.1 (3)	890.1 (3)	895.5 (2)	897.8 (2)	899.6 (2)	910.1 (2)

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
S(1)	1969 (1)	639 (1)	4054 (1)	26 (1)	N(1)	335 (1)	521 (1)	2963 (1)	28 (1)
O(1)	1616 (1)	795 (1)	5456 (1)	32 (1)	O(2)	2813 (1)	1588 (1)	3515 (1)	38 (1)
C(1)	209 (2)	247 (1)	1467 (1)	26 (1)	C(2)	831 (2)	1050 (1)	582 (2)	29 (1)
C(3)	-618 (2)	-796 (1)	882 (2)	29 (1)	C(10)	2890 (2)	-811 (1)	4015 (2)	30 (1)
C(11)	4110 (2)	-897 (2)	3357 (2)	49 (1)	C(12)	4795 (3)	-2062 (3)	3311 (3)	69 (1)
C(13)	4266 (3)	-3097 (2)	3931 (3)	64 (1)	C(14)	3069 (3)	-3001 (2)	4605 (3)	58 (1)
C(15)	2365 (2)	-1849 (2)	4649 (2)	45 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.18 (11)	S(1) - O(1)	143.67 (10)
S(1) - N(1)	162.59 (13)	S(1) - C(10)	175.5 (2)
N(1) - C(1)	142.6 (2)	C(1) - C(3)	138.6 (2)
C(1) - C(2)	139.2 (2)	C(2) - C(3)#1	138.6 (2)
C(3) - C(2)#1	138.6 (2)	C(10) - C(11)	137.8 (2)
C(10) - C(15)	138.4 (2)	C(11) - C(12)	138.8 (3)
C(12) - C(13)	137.7 (4)	C(13) - C(14)	137.1 (4)
C(14) - C(15)	138.3 (3)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.18 (7)	O(2) - S(1) - N(1)	108.29 (7)
O(1) - S(1) - N(1)	104.38 (7)	O(2) - S(1) - C(10)	108.68 (8)
O(1) - S(1) - C(10)	108.57 (7)	N(1) - S(1) - C(10)	107.11 (7)
C(1) - N(1) - S(1)	121.44 (10)	C(3) - C(1) - C(2)	120.08 (13)
C(3) - C(1) - N(1)	118.99 (12)	C(2) - C(1) - N(1)	120.83 (13)
C(3)#1- C(2) - C(1)	119.43 (13)	C(2)#1- C(3) - C(1)	120.49 (12)
C(11) - C(10) - C(15)	121.5 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	119.78 (14)
C(15) - C(10) - S(1)	118.73 (12)	C(10) - C(11) - C(12)	118.6 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	120.0 (2)	C(14) - C(13) - C(12)	121.1 (2)
C(13) - C(14) - C(15)	119.6 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.2 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.31. N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin (sublimierte Modifikation)

Summenformel, Molekulargewicht	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂ , 388.45 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.50 · 0.40 mm, farblose Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /n (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 65 Reflexen im Bereich 17° ≤ 2Θ ≤ 42° a = 1064.5 (1), b = 645.1 (1), c = 1310.6 (1) pm β = 83.81 (1)°, V = 894.8 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.442 g/cm ³ , 404		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.3 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	$R_{int} = \frac{\sum F^2 - (F^2)_{mean} }{\sum F^2} = 0.0172$, $R_{\sigma} = \frac{\sum [\sigma(F_o^2)]}{\sum [F_o^2]} = 0.0267$		
Reflexe	2241 gemessene (mittleres I/σ = 21.2), 1949 unabhängige, 1767 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 16.0		
Parameter in der asym. Einheit	9 C-, 1 N-, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 122 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [Uiso(H _{phenyl}) = 1.2*Ueq(C _{phenyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.32 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0460 \cdot P)^2 + 0.4378 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.41 ; Min.: -0.32 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0326, 0.0373
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.0849, 0.0886
Goodness of fit (alle Daten)	$S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n-p)^{1/2}}$	=	1.027
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 65 Reflexen im Bereich 17° ≤ 2Θ ≤ 42° überprüft. Mit einem β-Winkel von 83.81° wurde keine Standardaufstellung gewählt, da nur diese Aufstellung vergleichbare Atomkoordinaten zu den isotypen Kristallstrukturen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin und N,N'-Bis(4-Ethylsulfonyl)-p-phenylendiamin liefert.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	789 (1)	2625 (1)	2511 (1)	21 (1)	O(1)	1791 (1)	3225 (2)	3106 (1)	30 (1)
O(2)	-41 (1)	4165 (2)	2174 (1)	30 (1)	N(1)	1503 (1)	1481 (2)	1493 (1)	20 (1)
C(1)	729 (1)	711 (2)	739 (1)	18 (1)	C(2)	385 (1)	2056 (2)	-6 (1)	23 (1)
C(3)	347 (1)	-1352 (2)	752 (1)	22 (1)	C(10)	-114 (1)	706 (2)	3209 (1)	21 (1)
C(11)	-1420 (2)	686 (3)	3233 (1)	31 (1)	C(12)	-2088 (2)	-925 (3)	3752 (1)	39 (1)
C(13)	-1459 (2)	-2453 (3)	4228 (1)	40 (1)	C(14)	-151 (2)	-2406 (3)	4199 (1)	35 (1)
C(15)	529 (2)	-821 (2)	3690 (1)	27 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	143.0 (1)	S(1) - O(1)	143.9 (1)
S(1) - N(1)	163.9 (1)	S(1) - C(10)	176.1 (2)
N(1) - C(1)	144.1 (2)	C(1) - C(2)	138.5 (2)
C(1) - C(3)	139.1 (2)	C(2) - C(3)#1	139.0 (2)
C(3) - C(2)#1	139.0 (2)	C(10) - C(11)	138.8 (2)
C(10) - C(15)	138.9 (2)	C(11) - C(12)	139.4 (3)
C(12) - C(13)	137.8 (3)	C(13) - C(14)	138.9 (3)
C(14) - C(15)	138.2 (2)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.9 (1)	O(2) - S(1) - N(1)	108.0 (1)
O(1) - S(1) - N(1)	104.9 (1)	O(2) - S(1) - C(10)	109.1 (1)
O(1) - S(1) - C(10)	107.6 (1)	N(1) - S(1) - C(10)	106.6 (1)
C(1) - N(1) - S(1)	117.7 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	120.6 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	118.8 (1)	C(3) - C(1) - N(1)	120.6 (1)
C(1) - C(2) - C(3)#1	120.1 (1)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.3 (1)
C(11) - C(10) - C(15)	121.6 (1)	C(11) - C(10) - S(1)	120.5 (1)
C(15) - C(10) - S(1)	117.8 (1)	C(10) - C(11) - C(12)	118.4 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	120.5 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	120.5 (2)
C(15) - C(14) - C(13)	120.0 (2)	C(14) - C(15) - C(10)	119.1 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

9.6.32. N,N'-Di(benzosulfonyl)-p-phenylendiamin · Aceton

Summenformel, Molekulargewicht	$\text{C}_{21} \text{H}_{22} \text{N}_2 \text{O}_5 \text{S}_2$, 446.53 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.65 · 0.40 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	orthorhombisch, Pbcn (IT-Nr.), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 90 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 38^\circ$ a = 1750.31 (18), b = 773.10 (9), c = 1518.76 (18) pm V = 2055.1 (4) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.443 g/cm ³ , 936
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α (λ = 71.072 pm), Graphit
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 52 °, ω -Scan

Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.2 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.20 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	R _{int} = $\Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0202$, R _{σ} = $\Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0268$
Reflexe	3043 gemessene (mittleres I/ σ = 17.3), 2016 unabhängige, 1564 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 14.0
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 N-, 2 O, 1S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-, 2 C-, 2 O-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 144 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe des Wirtmoleküls erkennen. Diese wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde, geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} (H _{phenyl}) = 1.2*U _{eq} (C _{phenyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.30 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ^3 / sin 2 Θ] ^{0.25}), x = 0.0071 (7)
Wichtung	1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0446 \cdot P)^2 + 2.2606 \cdot P$] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.39 ; Min.: -0.33 e/Å ³
R1 (für F _o > 4 σ (F _o)), alle Daten	R = $\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0422, 0.0595$
wR2 (für F _o > 4 σ (F _o)), alle Daten	wR2 = $[\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]] = 0.1007, 0.1136$
Goodness of fit (alle Daten)	S = $[\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n-p)]^{1/2} = 1.040$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 92 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2 Θ ≤ 38° überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
S(1)	1655 (1)	1454 (1)	5003 (1)	24 (1)	O(1)	2418 (1)	1232 (2)	4683 (1)	34 (1)
O(2)	1089 (1)	208 (2)	4785 (1)	31 (1)	N(1)	1392 (1)	3334 (2)	4621 (1)	22 (1)
C(1)	681 (1)	4140 (3)	4830 (1)	20 (1)	C(2)	670 (1)	5911 (3)	4939 (2)	26 (1)
C(3)	4 (1)	3229 (3)	4891 (2)	28 (1)	C(10)	1696 (1)	1617 (3)	6154 (2)	31 (1)
C(11)	1123 (2)	894 (4)	6663 (2)	40 (1)	C(12)	1170 (2)	1018 (4)	7566 (2)	56 (1)
C(13)	1782 (2)	1838 (4)	7948 (2)	64 (1)	C(14)	2345 (2)	2552 (4)	7444 (2)	61 (1)
C(15)	2311 (2)	2443 (4)	6536 (2)	45 (1)	C(20)	5000	1442 (4)	7500	37 (1)
O(3)	5259 (7)	2894(11)	7307 (8)	43 (2)	C(21)	4197 (3)	1024 (8)	7301 (4)	49 (1)
O(3')	4786 (7)	2927(11)	7365 (8)	46 (3)	C(21')	4481 (4)	-29 (9)	7343 (5)	62 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.1	(2)	S(1) - O(1)	143.2	(2)
S(1) - N(1)	163.1	(2)	S(1) - C(10)	175.4	(3)
N(1) - C(1)	142.7	(3)	C(1) - C(2)	137.9	(3)
C(1) - C(3)	138.2	(3)	C(2) - C(3)#1	137.8	(3)
C(3) - C(2)#1	137.8	(3)	C(10) - C(15)	138.0	(4)
C(10) - C(11)	138.3	(4)	C(11) - C(12)	137.7	(4)
C(12) - C(13)	137.3	(5)	C(13) - C(14)	136.5	(5)
C(14) - C(15)	138.3	(4)	C(20) - O(3')#2	122.5	(9)
C(20) - O(3')	122.5	(9)	C(20) - O(3)	124.6	(9)
C(20) - O(3)#2	124.6	(9)	C(20) - C(21)	147.4	(6)
C(20) - C(21)#2	147.4	(6)	C(20) - C(21')	147.5	(7)
C(20) - C(21')#2	147.5	(7)			

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : -x, -y+1, -z+1 #2 : -x+1, y, -z+3/2

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	119.18	(7)	O(2) - S(1) - N(1)	108.29	(7)
O(2) - S(1) - O(1)	119.30	(10)	O(2) - S(1) - N(1)	108.87	(10)
O(1) - S(1) - N(1)	104.44	(10)	O(2) - S(1) - C(10)	108.05	(11)
O(1) - S(1) - C(10)	108.06	(11)	N(1) - S(1) - C(10)	107.59	(11)
C(1) - N(1) - S(1)	123.8	(2)	C(2) - C(1) - C(3)	119.0	(2)
C(2) - C(1) - N(1)	118.2	(2)	C(3) - C(1) - N(1)	122.7	(2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.0	(2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.0	(2)
C(15) - C(10) - C(11)	121.2	(3)	C(15) - C(10) - S(1)	118.9	(2)
C(11) - C(10) - S(1)	119.9	(2)	C(12) - C(11) - C(10)	119.0	(3)
C(13) - C(12) - C(11)	120.0	(3)	C(14) - C(13) - C(12)	120.9	(3)
C(13) - C(14) - C(15)	120.2	(3)	C(10) - C(15) - C(14)	118.7	(3)
O(3) - C(20) - C(21)	119.8	(7)	O(3)#2 - C(20) - C(21)#2	119.8	(7)
O(3') - C(20) - C(21')	120.5	(6)	O(3')#2 - C(20) - C(21')#2	120.5	(6)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : -x, -y+1, -z+1 #2 : -x+1, y, -z+3/2

9.6.33. N,N'-Di(benzosulfuryl)-p-phenylendiamin · 2 Dimethylsulfoxid

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₆ S ₄ , 544.70 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.80 · 0.60 · 0.45 mm, farblose Prismen
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 94 Reflexen im Bereich 17° ≤ 2θ ≤ 42° a = 842.77 (15), b = 1307.79 (14), c = 1340.09 (20) pm α = 116.5320 (62)°, β = 97.0956 (152)°, γ = 90.4248 (148)° V = 1308.1 (3) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.383 g/cm ³ , 572
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	5 - 58 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.4 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung

Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	$R_{\text{int}} = \Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0232$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [Fo^2] = 0.0243$
Reflexe	6714 gemessene (mittleres $I/\sigma = 25.0$), 6312 unabhängige, 5457 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 19.5
Parameter in der asym. Einheit	22 C-, 2 N-, 6 O, 4S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 28 H-, 2 S-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 144 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenz-Fouriersynthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffe des Wirtmoleküls erkennen. Alle Wasserstoffe bis auf die Wasserstoffatome an den Sockstoffzentren, welche frei verfeinert wurden, wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U(\text{H}_{\text{phenyl}}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{phenyl}})$, $U(\text{H}_{\text{methyl}}) = 1.5 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.40 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	$F^* = F_c / (k[1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, $x = 0.0070$ (17)
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0750 \cdot P)^2 + 1.2556 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.76 ; Min.: -0.49 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0508$, 0.0585
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]] = 0.1389$, 0.1470
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.031$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 94 Reflexen im Bereich $17^\circ \leq 2\Theta \leq 42^\circ$ überprüft. Die Schwefelzentren der DMSO-Moleküle sind auf zwei Positionen ungeordnet. Der höchste Peak in der Differenz-Fourier Synthese liegt nahe einer Methylgruppe eines DMSO-Moleküls.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}	X	Y	Z	U_{eq}	
S(1)	-992 (1)	2545 (1)	-709 (1)	29 (1)	O(1)	-1965 (2)	1701 (2)	-1685 (2)	40 (1)
O(2)	-1408 (2)	3707 (2)	-226 (2)	44 (1)	N(1)	-961 (2)	2163 (2)	295 (2)	29 (1)
C(1)	-483 (2)	1062 (2)	129 (2)	25 (1)	C(2)	840 (2)	987 (2)	817 (2)	27 (1)
C(3)	-1328 (3)	61 (2)	-692 (2)	28 (1)	C(10)	977 (3)	2505 (2)	-1029 (2)	29 (1)
C(11)	1902 (3)	3513 (2)	-675 (2)	43 (1)	C(12)	3451 (4)	3454 (3)	-930 (3)	56 (1)
C(13)	4067 (3)	2417 (3)	-1498 (2)	53 (1)	C(14)	3147 (3)	1415 (3)	-1846 (2)	47 (1)
C(15)	1582 (3)	1451 (2)	-1626 (2)	36 (1)	S(3)	382 (1)	4973 (1)	3033 (1)	46 (1)
S(3')	1856 (5)	4674 (3)	2857 (3)	52 (1)	O(5)	625 (3)	3734 (2)	2369 (2)	68 (1)
C(41)	1670 (4)	5458 (3)	4299 (2)	57 (1)	C(42)	1380 (6)	5717 (3)	2436 (3)	78 (1)
S(2)	-3987 (1)	6936 (1)	-5478 (1)	29 (1)	O(3)	-4117 (2)	6118 (2)	-5053 (2)	41 (1)
O(4)	-4423 (2)	6590 (2)	-6653 (1)	39 (1)	N(2)	-5100 (2)	7961 (2)	-4780 (2)	29 (1)
C(21)	-5034 (2)	8990 (2)	-4900 (2)	24 (1)	C(22)	-4272 (2)	9991 (2)	-4022 (2)	27 (1)

C(23)	-5762 (2)	9006 (2)	-5881 (2)	28 (1)	C(30)	-2023 (3)	7572 (2)	-5080 (2)	28 (1)
C(31)	-1203 (3)	7748 (2)	-4050 (2)	36 (1)	C(32)	294 (3)	8328 (3)	-3706 (2)	47 (1)
C(33)	951 (3)	8716 (2)	-4373 (3)	49 (1)	C(34)	127 (3)	8536 (2)	-5397 (3)	46 (1)
C(35)	-1371 (3)	7955 (2)	-5763 (2)	36 (1)	S(4)	-5935 (1)	7914 (1)	-2045 (1)	57 (1)
S(4')	-4746 (3)	7584 (2)	-2199 (2)	34 (1)	O(6)	-4925 (4)	8476 (2)	-2502 (2)	67 (1)
C(51)	-5116 (5)	8239 (5)	-712 (3)	92 (2)	C(52)	-5901(12)	6487 (5)	-2729 (6)	218 (6)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.6 (2)	S(1) - O(2)	142.7 (2)
S(1) - N(1)	162.8 (2)	S(1) - C(10)	176.0 (2)
N(1) - C(1)	142.5 (3)	C(1) - C(2)	139.0 (3)
C(1) - C(3)	139.1 (3)	C(2) - C(3)#1	137.7 (3)
C(3) - C(2)#1	137.7 (3)	C(10) - C(11)	138.0 (3)
C(10) - C(15)	138.8 (3)	C(11) - C(12)	138.4 (4)
C(12) - C(13)	136.9 (5)	C(13) - C(14)	137.2 (5)
C(14) - C(15)	138.4 (4)	S(3) - S(3')	132.1 (4)
S(3) - O(5)	149.0 (2)	S(3) - C(41)	174.1 (3)
S(3) - C(42)	177.3 (4)	S(3') - O(5)	145.2 (4)
S(3') - C(42)	172.6 (5)	S(3') - C(41)	176.5 (5)
S(2) - O(4)	142.7 (2)	S(2) - O(3)	142.8 (2)
S(2) - N(2)	163.3 (2)	S(2) - C(30)	175.6 (2)
N(2) - C(21)	142.6 (3)	C(21) - C(23)	138.9 (3)
C(21) - C(22)	139.1 (3)	C(22) - C(23)#2	137.6 (3)
C(23) - C(22)#2	137.6 (3)	C(30) - C(31)	138.2 (3)
C(30) - C(35)	138.7 (3)	C(31) - C(32)	138.1 (4)
C(32) - C(33)	137.4 (4)	C(33) - C(34)	137.7 (4)
C(34) - C(35)	138.2 (4)	S(4) - S(4')	110.1 (3)
S(4) - O(6)	147.0 (2)	S(4) - C(52)	167.4 (6)
S(4) - C(51)	169.1 (4)	S(4') - O(6)	140.0 (4)
S(4') - C(52)	155.2 (7)	S(4') - C(51)	185.3 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

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

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.84 (12)	O(1) - S(1) - N(1)	108.11 (11)
O(2) - S(1) - N(1)	105.29 (11)	O(1) - S(1) - C(10)	107.30 (11)
O(2) - S(1) - C(10)	108.63 (11)	N(1) - S(1) - C(10)	107.05 (10)
C(1) - N(1) - S(1)	120.60 (14)	C(2) - C(1) - C(3)	119.3 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.2 (2)	C(3) - C(1) - N(1)	121.5 (2)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	120.9 (2)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	119.8 (2)
C(11) - C(10) - C(15)	121.0 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	120.0 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	119.1 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.7 (3)
C(13) - C(12) - C(11)	120.7 (3)	C(12) - C(13) - C(14)	120.6 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	119.9 (3)	C(14) - C(15) - C(10)	119.2 (2)
S(3') - S(3) - O(5)	61.9 (2)	S(3') - S(3) - C(41)	68.8 (2)
O(5) - S(3) - C(41)	106.75 (14)	S(3') - S(3) - C(42)	66.0 (2)
O(5) - S(3) - C(42)	106.8 (2)	C(41) - S(3) - C(42)	97.8 (2)
S(3) - S(3') - O(5)	64.8 (2)	S(3) - S(3') - C(42)	69.7 (2)
O(5) - S(3') - C(42)	111.0 (3)	S(3) - S(3') - C(41)	66.9 (2)

O(5) - S(3') - C(41)	107.3 (3)	C(42) - S(3') - C(41)	98.7 (2)
S(3') - O(5) - S(3)	53.3 (2)	S(3) - C(41) - S(3')	44.3 (2)
S(3') - C(42) - S(3)	44.4 (2)	O(4) - S(2) - O(3)	119.72 (11)
O(4) - S(2) - N(2)	108.55 (11)	O(3) - S(2) - N(2)	105.39 (11)
O(4) - S(2) - C(30)	108.11 (11)	O(3) - S(2) - C(30)	109.08 (11)
N(2) - S(2) - C(30)	105.05 (10)	C(21) - N(2) - S(2)	118.7 (2)
C(23) - C(21) - C(22)	119.7 (2)	C(23) - C(21) - N(2)	120.3 (2)
C(22) - C(21) - N(2)	120.0 (2)	C(23)#2 - C(22) - C(21)	120.4 (2)
C(22)#2 - C(23) - C(21)	119.9 (2)	C(31) - C(30) - C(35)	121.5 (2)
C(31) - C(30) - S(2)	118.8 (2)	C(35) - C(30) - S(2)	119.5 (2)
C(32) - C(31) - C(30)	118.4 (2)	C(33) - C(32) - C(31)	120.7 (3)
C(32) - C(33) - C(34)	120.5 (2)	C(33) - C(34) - C(35)	119.9 (3)
C(34) - C(35) - C(30)	118.9 (2)	S(4') - S(4) - O(6)	64.1 (2)
S(4') - S(4) - C(52)	64.2 (3)	O(6) - S(4) - C(52)	111.0 (2)
S(4') - S(4) - C(51)	80.1 (2)	O(6) - S(4) - C(51)	108.9 (2)
C(52) - S(4) - C(51)	103.6 (4)	S(4) - S(4') - O(6)	70.9 (2)
S(4) - S(4') - C(52)	76.1 (3)	O(6) - S(4') - C(52)	123.0 (4)
S(4) - S(4') - C(51)	64.1 (2)	O(6) - S(4') - C(51)	103.8 (3)
C(52) - S(4') - C(51)	101.6 (3)	S(4') - O(6) - S(4)	45.03 (14)
S(4) - C(51) - S(4')	35.83 (12)	S(4') - C(52) - S(4)	39.7 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

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

9.6.34. N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin - Tieftemperatur-Modifikation (LT)

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ , 288.38 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.55 · 0.50 mm, hellbraune Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 84 Reflexen im Bereich 30° ≤ 2θ ≤ 41°
F(000)	748
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-2, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
Scantyp	ω-2θ-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 0.5 s; max. 2.0 s, 36 Schritte a 0.03° + 6 Schritte links und rechts zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 120 Minuten, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Nach jeder vierten Messung der Standards sowie bei einem Peak-Shift eines Standardreflexes um mehr als 0.16° wird mit 26 Reflexen nachzentriert.
Parameter in der asym. Einheit	20 C, 2 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 113 Parameter
Wasserstoffatome	Die Wasserstoffatome wurden bis auf das Wasserstoffatom an N1, welches frei verfeinert wurde geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [(Uiso(H) = 1.2 Ueq(C))] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.07 mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	F* = F _c / (k[1.0 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ /sin 2θ] ^{0.25})

Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 12 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\Theta \leq 25^\circ$ überprüft.

T [K]	160 (2)	200 (2)	240 (2)	280 (2)	320 (2)
a [pm]	1172.72 (14)	1176.57 (13)	1181.73 (13)	1187.63 (13)	1194.24 (14)
b [pm]	549.82 (06)	550.49 (05)	551.61 (05)	553.04 (05)	554.95 (06)
c [pm]	1187.12 (12)	1187.67 (11)	1188.32 (11)	1188.77 (11)	1188.73 (11)
β [°]	93.426 (10)	93.424 (10)	93.434 (10)	93.449 (10)	93.495 (10)
V [10 ⁶ pm ³]	764.07 (15)	767.87 (13)	773.22 (13)	779.38 (13)	786.36 (14)
ρ [g cm ⁻³]	1.253	1.247	1.239	1.229	1.218
$2\Theta_{\text{max}}$ [°]	58	55	53	52	52
R _{int}	0.0263	0.0326	0.0255	0.0283	0.0289
R _{σ}	0.0198	0.0252	0.0187	0.0200	0.0203
gem. Reflexe	2537	2577	2039	1874	1767
unab. Reflexe	2029	1754	1601	1518	1540
unab. F > 4 σ (F)	1733	1523	1375	1281	1240
Reflexe/Paramet.	18.0	15.5	14.2	13.4	13.6
Extinktion, x=	0.0194 (69)	0.0395 (56)	0.0563 (69)	0.0612 (68)	0.0557 (71)
Wichtung, A/B=	0.0713/0.1804	0.0412/0.2240	0.0518/0.1622	0.0484/0.1350	0.0528/0.0978
e ⁻ min./max.	0.35 / -0.19	0.26 / -0.15	0.20 / -0.13	0.16 / -0.11	0.17 / -0.10
R F > 4 σ (F)	0.0394	0.0362	0.0349	0.0339	0.0346
R alle Daten	0.0472	0.0425	0.0413	0.0420	0.0449
wR2 F > 4 σ (F)	0.1141	0.0942	0.0953	0.0922	0.0974
wR2 alle Daten	0.1211	0.0983	0.100	0.0977	0.1047
Goof alle Daten	1.046	1.050	1.036	1.046	1.070

T [K]	180 (2)	220 (2)	260 (2)	300 (2)
a [pm]	1174.56 (14)	1179.04 (14)	1184.54 (13)	1190.87 (14)
b [pm]	550.15 (06)	551.02 (06)	552.27 (05)	553.90 (06)
c [pm]	1187.38 (12)	1187.97 (11)	1188.54 (11)	1188.79 (11)
β [°]	93.421 (10)	93.430 (10)	93.440 (10)	93.461 (10)
V [10 ⁶ pm ³]	765.89	770.40	776.13	782.72

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] bei 160 K

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
N(1)	4419 (1)	2764 (2)	2901 (1)	25 (1)	C(1)	4661 (1)	3848 (2)	3964 (1)	21 (1)
C(2)	5529 (1)	2890 (2)	4687 (1)	23 (1)	C(3)	4134 (1)	5998 (2)	4296 (1)	23 (1)
C(4)	3273 (1)	2855 (2)	2344 (1)	26 (1)	C(10)	2408 (1)	1167 (2)	2833 (1)	24 (1)
C(11)	1879 (1)	-643 (2)	2169 (1)	31 (1)	C(12)	1111 (1)	-2255 (2)	2618 (1)	39 (1)
C(13)	875 (1)	-2101 (2)	3743 (1)	39 (1)	C(14)	1387 (1)	-301 (2)	4413 (1)	36 (1)
C(15)	2139 (1)	1336 (2)	3963 (1)	30 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm] bei 160 K

N(1) - C(1)	140.93	(12)	N(1) - C(4)	146.26	(13)
C(1) - C(2)	139.45	(13)	C(1) - C(3)	140.09	(13)
C(2) - C(3)#1	139.00	(13)	C(3) - C(2)#1	139.00	(13)
C(4) - C(10)	151.54	(14)	C(10) - C(11)	139.26	(14)
C(10) - C(15)	139.96	(14)	C(11) - C(12)	139.2	(2)
C(12) - C(13)	138.3	(2)	C(13) - C(14)	138.4	(2)
C(14) - C(15)	138.9	(2)			

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Bindungswinkel [°] bei 160 K

C(1) - N(1) - C(4)	121.44	(8)	C(2) - C(1) - C(3)	117.67	(8)
C(2) - C(1) - N(1)	119.46	(8)	C(3) - C(1) - N(1)	122.63	(9)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.80	(9)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.53	(9)
N(1) - C(4) - C(10)	115.05	(8)	C(11) - C(10) - C(15)	118.14	(10)
C(11) - C(10) - C(4)	120.43	(9)	C(15) - C(10) - C(4)	121.41	(9)
C(12) - C(11) - C(10)	120.98	(11)	C(13) - C(12) - C(11)	120.15	(11)
C(12) - C(13) - C(14)	119.61	(11)	C(13) - C(14) - C(15)	120.38	(11)
C(14) - C(15) - C(10)	120.71	(10)			

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] bei 200 K

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	4416 (1)	2769 (2)	2903 (1)	30 (1)	C(1)	4662 (1)	3851 (2)	3966 (1)	25 (1)
C(2)	5526 (1)	2894 (2)	4686 (1)	27 (1)	C(3)	4139 (1)	6000 (2)	4299 (1)	27 (1)
C(4)	3275 (1)	2862 (2)	2348 (1)	31 (1)	C(10)	2412 (1)	1177 (2)	2833 (1)	29 (1)
C(11)	1883 (1)	-625 (2)	2169 (1)	37 (1)	C(12)	1117 (1)	-2228 (3)	2615 (1)	47 (1)
C(13)	881 (1)	-2080 (2)	3736 (1)	46 (1)	C(14)	1392 (1)	-290 (3)	4407 (1)	43 (1)
C(15)	2141 (1)	1339 (2)	3961 (1)	36 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm] bei 200 K

N(1) - C(1)	141.01	(13)	N(1) - C(4)	146.06	(14)
C(1) - C(2)	139.25	(14)	C(1) - C(3)	140.15	(14)
C(2) - C(3)#1	138.62	(14)	C(3) - C(2)#1	138.62	(14)
C(4) - C(10)	151.5	(2)	C(10) - C(11)	139.1	(2)
C(10) - C(15)	139.7	(2)	C(11) - C(12)	138.8	(2)
C(12) - C(13)	137.9	(2)	C(13) - C(14)	138.2	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Bindungswinkel [°] bei 200 K

C(1) - N(1) - C(4)	121.53 (9)	C(2) - C(1) - C(3)	117.55 (9)
C(2) - C(1) - N(1)	119.58 (9)	C(3) - C(1) - N(1)	122.63 (9)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.85 (9)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.60 (9)
N(1) - C(4) - C(10)	115.21 (9)	C(11) - C(10) - C(15)	117.97 (11)
C(11) - C(10) - C(4)	120.55 (10)	C(15) - C(10) - C(4)	121.46 (10)
C(12) - C(11) - C(10)	121.07 (12)	C(13) - C(12) - C(11)	120.18 (12)
C(12) - C(13) - C(14)	119.56 (12)	C(13) - C(14) - C(15)	120.40 (12)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] bei 240 K

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	4414 (1)	2777 (2)	2905 (1)	36 (1)	C(1)	4661 (1)	3857 (2)	3967 (1)	30 (1)
C(2)	5520 (1)	2900 (2)	4686 (1)	33 (1)	C(3)	4143 (1)	5997 (2)	4302 (1)	33 (1)
C(4)	3279 (1)	2871 (2)	2350 (1)	37 (1)	C(10)	2417 (1)	1191 (2)	2833 (1)	35 (1)
C(11)	1890 (1)	-596 (2)	2169 (1)	46 (1)	C(12)	1125 (1)	-2191 (3)	2608 (1)	57 (1)
C(13)	887 (1)	-2046 (3)	3727 (1)	56 (1)	C(14)	1397 (1)	-274 (3)	4399 (1)	52 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm] bei 240 K

N(1) - C(1)	141.06 (13)	N(1) - C(4)	145.9 (2)
C(1) - C(2)	139.1 (2)	C(1) - C(3)	139.8 (2)
C(2) - C(3)#1	138.5 (2)	C(3) - C(2)#1	138.5 (2)
C(4) - C(10)	151.5 (2)	C(10) - C(11)	138.6 (2)
C(10) - C(15)	139.4 (2)	C(11) - C(12)	138.6 (2)
C(12) - C(13)	137.7 (2)	C(13) - C(14)	137.8 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Bindungswinkel [°] bei 240 K

C(1) - N(1) - C(4)	121.68 (9)	C(2) - C(1) - C(3)	117.49 (9)
C(2) - C(1) - N(1)	119.60 (9)	C(3) - C(1) - N(1)	122.69 (10)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.86 (10)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.66 (10)
N(1) - C(4) - C(10)	115.32 (9)	C(11) - C(10) - C(15)	117.85 (11)
C(11) - C(10) - C(4)	120.60 (10)	C(15) - C(10) - C(4)	121.54 (10)
C(12) - C(11) - C(10)	121.20 (12)	C(13) - C(12) - C(11)	120.14 (13)
C(12) - C(13) - C(14)	119.55 (13)	C(13) - C(14) - C(15)	120.35 (13)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] bei 280 K

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	4411 (1)	2789 (2)	2907 (1)	44 (1)	C(1)	4660 (1)	3863 (2)	3968 (1)	36 (1)
C(2)	5515 (1)	2909 (2)	4686 (1)	39 (1)	C(3)	4149 (1)	5997 (2)	4305 (1)	40 (1)
C(4)	3283 (1)	2880 (2)	2354 (1)	45 (1)	C(10)	2424 (1)	1210 (2)	2830 (1)	42 (1)
C(11)	1898 (1)	-564 (3)	2165 (1)	55 (1)	C(12)	1135 (1)	-2147 (3)	2600 (2)	69 (1)
C(13)	895 (1)	-2006 (3)	3711 (2)	68 (1)	C(14)	1402 (1)	-255 (3)	4387 (1)	63 (1)
C(15)	2150 (1)	1355 (3)	3951 (1)	52 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm] bei 280 K

N(1) - C(1)	141.01	(14)	N(1) - C(4)	145.7	(2)
C(1) - C(2)	138.9	(2)	C(1) - C(3)	139.7	(2)
C(2) - C(3)#1	138.2	(2)	C(3) - C(2)#1	138.2	(2)
C(4) - C(10)	151.1	(2)	C(10) - C(11)	138.5	(2)
C(10) - C(15)	139.2	(2)	C(11) - C(12)	138.3	(2)
C(12) - C(13)	137.1	(2)	C(13) - C(14)	137.4	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Bindungswinkel [°] bei 280 K

C(1) - N(1) - C(4)	121.81	(9)	C(2) - C(1) - C(3)	117.33	(10)
C(2) - C(1) - N(1)	119.72	(10)	C(3) - C(1) - N(1)	122.72	(10)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.95	(10)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.72	(10)
N(1) - C(4) - C(10)	115.65	(9)	C(11) - C(10) - C(15)	117.64	(12)
C(11) - C(10) - C(4)	120.67	(11)	C(15) - C(10) - C(4)	121.68	(11)
C(12) - C(11) - C(10)	121.23	(13)	C(13) - C(12) - C(11)	120.21	(14)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] bei 320 K

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	4407 (1)	2800 (2)	2907 (1)	53 (1)	C(1)	4660 (1)	3868 (2)	3970 (1)	43 (1)
C(2)	5508 (1)	2918 (2)	4684 (1)	47 (1)	C(3)	4154 (1)	5995 (2)	4308 (1)	48 (1)
C(4)	3289 (1)	2898 (2)	2355 (1)	54 (1)	C(10)	2430 (1)	1234 (2)	2825 (1)	49 (1)
C(11)	1908 (1)	-527 (3)	2158 (1)	66 (1)	C(12)	1147 (1)	-2097 (3)	2586 (2)	83 (1)
C(13)	903 (1)	-1959 (3)	3694 (2)	82 (1)	C(14)	1406 (1)	-226 (3)	4373 (1)	76 (1)
C(15)	2154 (1)	1371 (3)	3943 (1)	63 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm] bei 320 K

N(1) - C(1)	141.16	(14)	N(1) - C(4)	145.2	(2)
C(1) - C(2)	138.5	(2)	C(1) - C(3)	139.6	(2)
C(2) - C(3)#1	138.0	(2)	C(3) - C(2)#1	138.0	(2)
C(4) - C(10)	151.1	(2)	C(10) - C(11)	138.3	(2)
C(10) - C(15)	139.1	(2)	C(11) - C(12)	137.9	(2)
C(12) - C(13)	136.9	(2)	C(13) - C(14)	137.0	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

Bindungswinkel [°] bei 320 K

C(1) - N(1) - C(4)	121.99	(10)	C(2) - C(1) - C(3)	117.31	(10)
C(2) - C(1) - N(1)	119.83	(10)	C(3) - C(1) - N(1)	122.64	(11)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	122.00	(11)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.69	(11)
N(1) - C(4) - C(10)	115.83	(10)	C(11) - C(10) - C(15)	117.46	(13)
C(11) - C(10) - C(4)	120.83	(12)	C(15) - C(10) - C(4)	121.69	(11)
C(12) - C(11) - C(10)	121.3	(2)	C(13) - C(12) - C(11)	120.3	(2)
C(12) - C(13) - C(14)	119.6	(2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.3	(2)
C(14) - C(15) - C(10)	121.08	(14)			

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

9.6.35. N,N'-Dibenzyl-p-phenyldiamin - Hochtemperatur-Modifikation (HT)

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ , 288.38 g/mol		
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.40 · 0.40 mm, hellgelbe Blöcke		
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 2		
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 62 Reflexen im Bereich 22° ≤ 2Θ ≤ 38° a = 1675.4 (1), b = 754.8 (1), c = 649.6 (1) pm β = 100.28 (1)°, V = 808.27 (2) · 10 ⁶ pm ³		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	293 (2) K, 1.188 g/cm ³ , 308		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-2, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit		
2-Θ-Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω-θ-Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 1.0 s ; max. 5.0 s, Learn-Profile-Methode, 48 gelernte Profile, je 32 Punkte, Fit: 0.0445, Isotropic width parameters: A=1.0269 B=0.1473		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 120 min, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Nach jeder vierten Messung der Standards sowie bei einem Peak-Shift eines Standardreflexes um mehr als 0.17° wird mit 30 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _σ	$R_{int} = \frac{\sum F^2 - (F^2)_{mean} }{\sum F^2} = 0.0172$, $R_{\sigma} = \frac{\sum [\sigma(F_o^2)]}{\sum [F_o^2]} = 0.0267$		
Reflexe	1712 gemessene (mittleres I/σ = 20.2), 1410 unabhängige, 1130 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 13.4		
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 10 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 105 Parameter		
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den anisotropen Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffatompositionen erkennen. Diese wurden bis auf das H-Atom an N1, welches frei verfeinert wurde geometrisch ideal positioniert (HFIX 43, 23). Ihre isotropen Auslenkungsparameter wurden jeweils auf den 1.2-fachen Wert der isotropen Auslenkungsparameter der zugehörigen Kohlenstoffatome gesetzt.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja		
μ, Absorptionskorrektur	μ = 0.32 mm ⁻¹ , keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	$F^* = F_c / (k[1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, x = 0.009 (1)		
Wichtung	1/[σ ² (F _o ²) + (0.0492 · P) ² + 0.1569 · P] mit P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.13 ; Min.: -0.12 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0389, 0.0558
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.1032, 0.1178
Goodness of fit (alle Daten)	$S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n-p)^{1/2}}$	=	1.070
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 16 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2Θ ≤ 25° überprüft.		

T [K]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	V [10 ⁶ pm ³]
160	1661.13 (15)	741.79 (12)	651.79 (6)	99.780 (9)	791.5 (2)
180	1661.75 (16)	743.16 (12)	651.64 (7)	99.852 (10)	792.7 (2)
200	1663.30 (18)	744.77 (13)	651.38 (7)	99.916 (11)	794.9 (2)
220	1665.27 (15)	746.36 (12)	651.27 (6)	99.992 (9)	797.2 (2)
240	1667.22 (16)	748.33 (12)	650.96 (7)	100.067 (10)	799.7 (2)
260	1669.77 (15)	750.22 (12)	650.57 (6)	100.134 (9)	802.3 (2)
280	1672.55 (15)	752.43 (11)	650.24 (6)	100.211 (9)	805.3 (2)
300	1675.46 (15)	754.93 (11)	649.65 (6)	100.268 (9)	808.6 (2)
320	1678.93 (14)	757.63 (11)	648.74 (6)	100.326 (8)	811.8 (2)

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}		X	Y	Z	U _{eq}
N(1)	3444 (1)	4856 (2)	2515 (2)	57 (1)	C(1)	4220 (1)	4969 (2)	3748 (2)	44 (1)
C(2)	4397 (1)	3998 (2)	5587 (2)	48 (1)	C(3)	4840 (1)	5980 (2)	3181 (2)	49 (1)
C(4)	3239 (1)	5844 (2)	605 (3)	65 (1)	C(10)	2389 (1)	5436 (2)	-472 (2)	51 (1)
C(11)	2238 (1)	4322 (2)	-2188 (3)	67 (1)	C(12)	1454 (1)	3969 (3)	-3176 (3)	81 (1)
C(13)	814 (1)	4715 (3)	-2452 (3)	77 (1)	C(14)	952 (1)	5812 (2)	-762 (3)	71 (1)
C(15)	1730 (1)	6164 (2)	217 (3)	61 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(1)	140.3 (2)	N(1) - C(4)	143.6 (2)
C(1) - C(2)	138.7 (2)	C(1) - C(3)	139.0 (2)
C(2) - C(3)#1	138.2 (2)	C(3) - C(2)#1	138.2 (2)
C(4) - C(10)	150.3 (2)	C(10) - C(15)	137.7 (2)
C(10) - C(11)	138.3 (2)	C(11) - C(12)	138.0 (3)
C(12) - C(13)	136.8 (3)	C(13) - C(14)	136.2 (3)
C(14) - C(15)	137.0 (2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x+1, -y+1, -z+1

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(4)	121.2 (1)	C(2) - C(1) - C(3)	117.6 (1)
C(2) - C(1) - N(1)	119.6 (1)	C(3) - C(1) - N(1)	122.9 (1)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.7 (1)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.7 (1)
N(1) - C(4) - C(10)	110.9 (1)	C(15) - C(10) - C(11)	117.6 (2)
C(15) - C(10) - C(4)	121.0 (2)	C(11) - C(10) - C(4)	121.4 (2)
C(12) - C(11) - C(10)	120.9 (2)	C(13) - C(12) - C(11)	120.1 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x+1, -y+1, -z+1

9.6.36. p-Di(benzyloxy)-benzol

Summenformel, Molekulargewicht C₂₀ H₁₈ O₂, 290.34 g/mol

Kristallformat, Farbe, Habitus 0.80 · 0.60 · 0.50 mm, klare Blöcke

Kristallsystem, Raumgruppe, Z monoklin, P2₁/c (IT-Nr. 14), Z = 2

Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 96 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\Theta \leq 47^\circ$ a = 1763.89 (27), b = 568.47 (9), c = 769.33 (13) pm $\beta = 98.2371 (59)^\circ$, $V = 763.5 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$		
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.263 g/cm ³ , 308		
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072 \text{ pm}$), Graphit		
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω -Scan		
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.3 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung		
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards		
Nachorientierung	Alle 400 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.		
R _{int} , R _{σ}	$R_{\text{int}} = \Sigma F^2 - (F^2)_{\text{mean}} / \Sigma F^2 = 0.0142$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0216$		
Reflexe	1781 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 23.8$), 1648 unabhängige, 1419 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 16.5		
Parameter in der asym. Einheit	10 C-, 1 O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 9 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 100 Parameter		
Wasserstoffatome	Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{phenyl, methylen}}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{phenyl, methylen})$] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja		
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, keine		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (XS94), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)		
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable ließ keine signifikante Extinktion erkennen. In der letzten Verfeinerung wurde daher auf eine Extinktionskorrektur verzichtet.		
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0338 \cdot P)^2 + 0.2574 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte	Max.: 0.24 ; Min.: -0.16 e/Å ³		
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	=	0.0374, 0.0451
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]$	=	0.0878, 0.0930
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.088
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 30 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\Theta \leq 38^\circ$ überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}
O(1)	3464 (1)	5225 (2)	441 (1)	30 (1)	C(1)	4231 (1)	5019 (2)	261 (1)
C(2)	4708 (1)	3185 (2)	947 (2)	24 (1)	C(3)	4525 (1)	6816 (2)	-676 (2)
C(4)	3147 (1)	3492 (2)	1494 (2)	26 (1)	C(10)	2337 (1)	4225 (2)	1655 (1)
C(11)	1723 (1)	2781 (2)	994 (2)	28 (1)	C(12)	974 (1)	3428 (2)	1171 (2)
C(13)	835 (1)	5521 (3)	1997 (2)	35 (1)	C(14)	1444 (1)	6977 (2)	2654 (2)
C(15)	2192 (1)	6335 (2)	2484 (2)	29 (1)				

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

O(1) - C(1)	138.36	(13)	O(1) - C(4)	143.81	(14)
C(1) - C(3)	139.3	(2)	C(1) - C(2)	139.6	(2)
C(2) - C(3)#1	139.7	(2)	C(3) - C(2)#1	139.7	(2)
C(4) - C(10)	151.2	(2)	C(10) - C(11)	139.5	(2)
C(10) - C(15)	139.9	(2)	C(11) - C(12)	139.7	(2)
C(12) - C(13)	138.7	(2)	C(13) - C(14)	139.3	(2)
C(14) - C(15)	139.3	(2)			

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y+1, -z

Bindungswinkel [°]

C(1) - O(1) - C(4)	117.54	(9)	O(1) - C(1) - C(3)	115.57	(10)
O(1) - C(1) - C(2)	124.83	(10)	C(3) - C(1) - C(2)	119.59	(10)
C(1) - C(2) - C(3)#1	119.26	(10)	C(1) - C(3) - C(2)#1	121.15	(10)
O(1) - C(4) - C(10)	107.81	(9)	C(11) - C(10) - C(15)	119.21	(11)
C(11) - C(10) - C(4)	120.12	(11)	C(15) - C(10) - C(4)	120.67	(10)
C(10) - C(11) - C(12)	120.32	(12)	C(13) - C(12) - C(11)	120.16	(12)
C(12) - C(13) - C(14)	119.88	(11)	C(13) - C(14) - C(15)	120.12	(12)
C(14) - C(15) - C(10)	120.31	(11)			

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y+1, -z

9.6.37. Di(phenylamino)-p-xylol

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ , 288.38 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.75 · 0.55 · 0.50 mm, klare Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 76 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 35° a = 1568.00 (13), b = 617.57 (4), c = 1743.15 (12) pm β = 113.91 (38)°, V = 1543.1 (2) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.241 g/cm ³ , 616
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit
2-θ-Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω-Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.4 ° + Kα -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _σ	R _{int} = Σ F ² - (F ²) _{mean} / ΣF ² = 0.0167, R _σ = Σ[σ(F _o ²)] / Σ[F _o ²] = 0.0242
Reflexe	3070 gemessene (mittleres I/σ = 22.0), 2686 unabhängige, 2249 unabhängige mit I > 2σ(I), unabhängige pro Parameter : 13.0
Parameter in der asym. Einheit	20 C-, 2 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 207 Parameter
Wasserstoffatome	Alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} (H _{phenyl, methylen}) = 1.2 * U _{eq} (phenyl, methylen)] nach dem Reitermodell

	verfeinert. Die Wasserstoffe an N1 und N2 wurden mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anomalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable ließ keine signifikante Extinktion erkennen. In der letzten Verfeinerung wurde daher auf eine Extinktionskorrektur verzichtet.
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383 \cdot P)^2 + 0.3953 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.16 ; Min.: $-0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0338, 0.0442$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0811, 0.0875$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n-p)]^{1/2} = 1.043$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 21 Reflexen im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$ überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	-4 (1)	-1506 (1)	1220 (1)	38 (1)	S(2)	2010 (1)	1565 (1)	4681 (1)	27 (1)
N(1)	4875 (1)	5098 (2)	1155 (1)	39 (1)	C(1)	5258 (1)	1671 (2)	599 (1)	33 (1)
C(2)	5891 (1)	90 (2)	614 (1)	34 (1)	C(3)	4359 (1)	1553 (2)	-27 (1)	35 (1)
C(4)	5570 (1)	3482 (3)	1241 (1)	44 (1)	C(11)	4183 (1)	4847 (2)	1443 (1)	30 (1)
C(12)	3556 (1)	6540 (2)	1338 (1)	31 (1)	C(13)	2838 (1)	6324 (2)	1597 (1)	36 (1)
C(14)	2728 (1)	4431 (2)	1971 (1)	40 (1)	C(15)	3354 (1)	2774 (2)	2088 (1)	40 (1)
C(16)	4074 (1)	2950 (2)	1827 (1)	36 (1)	N(2)	2028 (1)	2093 (2)	4819 (1)	34 (1)
C(21)	881 (1)	4601 (2)	5004 (1)	27 (1)	C(22)	378 (1)	2952 (2)	5160 (1)	30 (1)
C(23)	494 (1)	6653 (2)	4845 (1)	30 (1)	C(24)	1854 (1)	4224 (2)	5047 (1)	33 (1)
C(31)	1744 (1)	1426 (2)	3999 (1)	27 (1)	C(32)	2062 (1)	-534 (2)	3822 (1)	33 (1)
C(33)	1772 (1)	-1251 (2)	3007 (1)	40 (1)	C(34)	1167 (1)	-38 (3)	2347 (1)	42 (1)
C(35)	854 (1)	1907 (3)	2515 (1)	39 (1)	C(36)	1133 (1)	2648 (2)	3329 (1)	34 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(11)	137.6 (2)	N(1) - C(4)	144.0 (2)
C(1) - C(2)	138.5 (2)	C(1) - C(3)	139.1 (2)
C(1) - C(4)	151.6 (2)	C(2) - C(3)#1	137.9 (2)
C(3) - C(2)#1	137.9 (2)	C(11) - C(16)	139.3 (2)
C(11) - C(12)	139.6 (2)	C(12) - C(13)	137.8 (2)
C(13) - C(14)	138.3 (2)	C(14) - C(15)	137.4 (2)
C(15) - C(16)	138.3 (2)	N(2) - C(31)	137.7 (2)
N(2) - C(24)	143.3 (2)	C(21) - C(22)	138.0 (2)
C(21) - C(23)	138.3 (2)	C(21) - C(24)	151.5 (2)
C(22) - C(23)#2	138.6 (2)	C(23) - C(22)#2	138.6 (2)
C(31) - C(32)	139.1 (2)	C(31) - C(36)	139.4 (2)

C(32) - C(33)	137.8 (2)	C(33) - C(34)	137.9 (2)
C(34) - C(35)	137.4 (2)	C(35) - C(36)	138.2 (2)
N1 - H1N	88.5 (1.7)	N2 - H2N	85.2 (1.6)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

Bindungswinkel [°]

C(11) - N(1) - C(4)	124.00 (13)	C(2) - C(1) - C(3)	117.87 (12)
C(2) - C(1) - C(4)	119.47 (11)	C(3) - C(1) - C(4)	122.63 (12)
C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.23 (12)	C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.90 (12)
N(1) - C(4) - C(1)	115.47 (11)	N(1) - C(11) - C(16)	122.54 (12)
N(1) - C(11) - C(12)	119.05 (12)	C(16) - C(11) - C(12)	118.41 (12)
C(13) - C(12) - C(11)	120.69 (12)	C(12) - C(13) - C(14)	120.66 (13)
C(15) - C(14) - C(13)	118.80 (12)	C(14) - C(15) - C(16)	121.44 (13)
C(15) - C(16) - C(11)	119.98 (13)	C(31) - N(2) - C(24)	123.01 (11)
C(22) - C(21) - C(23)	118.51 (11)	C(22) - C(21) - C(24)	121.37 (11)
C(23) - C(21) - C(24)	120.06 (11)	C(21) - C(22) - C(23)#2	120.63 (12)
C(21) - C(23) - C(22)#2	120.86 (12)	N(2) - C(24) - C(21)	115.44 (11)
N(2) - C(31) - C(32)	119.76 (11)	N(2) - C(31) - C(36)	122.10 (12)
C(32) - C(31) - C(36)	118.15 (12)	C(33) - C(32) - C(31)	120.70 (12)
C(32) - C(33) - C(34)	120.94 (13)	C(35) - C(34) - C(33)	118.74 (13)
C(34) - C(35) - C(36)	121.15 (13)	C(35) - C(36) - C(31)	120.33 (13)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

9.6.38. N,N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin / p-Di(benzyloxy)-benzol (Mischkristalle 1:1)

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20}H_{20}N_2 \cdot C_{20}H_{18}O_2$, 578.72 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.60 · 0.60 mm, klare Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, $P2_1/c$ (IT-Nr. 14), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 92 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 42^\circ$ a = 1694.2 (4), b = 750.7 (1), c = 629.0 (1) pm $\beta = 100.65 (1)^\circ$, V = 786.3 (3) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	293 (2) K, 1.222 g/cm ³ , 308
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 52 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 60 °/min, (1.8 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.30° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0223$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0264$
Reflexe	1741 gemessene (mittleres I/ σ = 17.5), 1372 unabhängige, 1020 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 13.2

Parameter in der asym. Einheit	20 C-, 1 N, 10-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 104 Parameter
Wasserstoffatome	Alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U(H_{\text{phenyl, methylen}}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{phenyl, methylen})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable ließ keine signifikante Extinktion erkennen. In der letzten Verfeinerung wurde daher auf eine Extinktionskorrektur verzichtet.
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0704 \cdot P)^2 + 0.1712 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.15 ; Min.: -0.17 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0518, 0.0727$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.1337, 0.1503$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}}{=} = 1.035$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 92 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ überprüft. Das N- und O-Atom wurden auf der gleichen Position und mit gleichen anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert (EXYZ und EADP).

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
N(1)	6537 (1)	5186 (2)	4082 (3)	59 (1)	O(1)	6537 (1)	5186 (2)	4082 (3)	59 (1)
C(1)	5770 (1)	5050 (2)	4496 (3)	47 (1)	C(2)	5590 (1)	5999 (2)	6223 (3)	51 (1)
C(3)	5165 (1)	4035 (2)	3277 (3)	52 (1)	C(4)	6740 (1)	4261 (3)	2288 (4)	67 (1)
C(10)	7596 (1)	4643 (2)	2124 (3)	56 (1)	C(11)	8219 (1)	3957 (3)	3607 (4)	70 (1)
C(12)	8999 (1)	4250 (3)	3427 (4)	80 (1)	C(13)	9173 (1)	5243 (3)	1759 (5)	83 (1)
C(14)	8566 (2)	5947 (4)	276 (5)	91 (1)	C(15)	7780 (1)	5650 (3)	463 (4)	75 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(1)	137.5 (2)	N(1) - C(4)	142.0 (3)
O(1) - C(1)	137.5 (2)	O(1) - C(4)	142.0 (3)
C(1) - C(2)	137.9 (2)	C(1) - C(3)	138.9 (2)
C(2) - C(3)#1	137.3 (2)	C(3) - C(2)#1	137.3 (2)
C(4) - C(10)	150.0 (3)	C(10) - C(15)	137.1 (3)
C(10) - C(11)	137.4 (3)	C(11) - C(12)	136.5 (3)
C(12) - C(13)	136.3 (3)	C(13) - C(14)	136.1 (3)
C(14) - C(15)	137.7 (3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x+1, -y+1, -z+1

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(4)	119.3 (1)	C(1) - O(1) - C(4)	119.3 (1)
O(1) - C(1) - C(2)	117.7 (1)	N(1) - C(1) - C(2)	117.7 (1)
O(1) - C(1) - C(3)	124.3 (2)	N(1) - C(1) - C(3)	124.3 (2)
C(2) - C(1) - C(3)	118.0 (2)	C(3)#1 - C(2) - C(1)	121.5 (1)
C(2)#1 - C(3) - C(1)	120.5 (2)	O(1) - C(4) - C(10)	109.9 (2)
N(1) - C(4) - C(10)	109.9 (2)	C(15) - C(10) - C(11)	118.0 (2)
C(15) - C(10) - C(4)	121.1 (2)	C(11) - C(10) - C(4)	120.9 (2)
C(12) - C(11) - C(10)	121.2 (2)	C(13) - C(12) - C(11)	120.2 (2)
C(14) - C(13) - C(12)	119.8 (2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.0 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$

9.6.39. N,N'-Ditosyl-m-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$, 416.50 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.60 · 0.30 · 0.20 mm, farblose Prismen
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	triklin, P-1 (IT-Nr. 2), Z = 2
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 110 Reflexen im Bereich $30^\circ \leq 2\Theta \leq 47^\circ$ a = 677.86 (9), b = 945.29 (13), c = 1630.17 (24) pm $\alpha = 82.60 (11)$, $\beta = 86.91 (11)$, $\gamma = 74.63 (11)^\circ$, V = 998.6 (1) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.385 g/cm ³ , 436
Gerät, Strahlung, Monochromator	Stoe AED-2, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω - θ -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 0.5 s; max. 2.0 s, 40 Schritte a 0.03° + 6 Schritte links und rechts zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 120 min, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Nach jeder fünften Messung der Standards sowie bei einem Peak-Shift eines Standardreflexes um mehr als 0.16° wird mit 34 Reflexen nachzentriert.
R_{int} , R_σ	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = -$, $R_\sigma = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0171$
Reflexe	4373 gemessene (mittleres I/ $\sigma = 31.8$), 4373 unabhängige, 3613 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 16.7
Parameter in der asym. Einheit	20 C-, 2 N-, 4 O-, 2S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 262 Parameter
Wasserstoffatome	Alle H-Atome bis auf den Wasserstoff an N1, welcher frei verfeinert wurde, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl})$, $U_{iso}(H_{methyl}) = 1.5 \cdot U_{eq}(C_{methyl})$] verfeinert.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.30$ mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorektur	$F^* = F_c / (k[1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, x = 0.00428 (1)
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0562 \cdot P)^2 + 0.3765 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 0.34 ; Min.: -0.31 e/Å ³

R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } =$	0.0341,	0.0452
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} =$	0.0984,	0.1043
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} =$		1.059
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 18 Reflexen im Bereich $12^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	-4 (1)	-1506 (1)	1220 (1)	38 (1)	S(2)	2010 (1)	1565 (1)	4681 (1)	27 (1)
O(1)	-979 (2)	-1879 (2)	1984 (1)	47 (1)	O(2)	-1051 (2)	-1391 (2)	455 (1)	48 (1)
O(3)	3923 (2)	1940 (1)	4625 (1)	35 (1)	O(4)	1338 (2)	936 (1)	5464 (1)	33 (1)
N(1)	405 (2)	125 (2)	1216 (1)	37 (1)	N(2)	2077 (2)	330 (1)	4053 (1)	29 (1)
C(1)	1737 (3)	388 (2)	1799 (1)	33 (1)	C(2)	1240 (2)	280 (2)	2640 (1)	30 (1)
C(3)	2541 (2)	559 (2)	3192 (1)	28 (1)	C(4)	4317 (3)	976 (2)	2910 (1)	38 (1)
C(5)	4751 (3)	1109 (2)	2071 (1)	47 (1)	C(6)	3491 (3)	807 (2)	1510 (1)	42 (1)
C(10)	2415 (3)	-2781 (2)	1171 (1)	40 (1)	C(11)	2963 (4)	-3947 (2)	1786 (1)	57 (1)
C(12)	4923 (5)	-4903 (3)	1761 (2)	73 (1)	C(13)	6295 (4)	-4717 (3)	1132 (2)	65 (1)
C(14)	5693 (4)	-3562 (3)	512 (2)	69 (1)	C(15)	3769 (4)	-2592 (3)	522 (2)	58 (1)
C(16)	8440 (5)	-5738 (4)	1129 (3)	100 (1)	C(20)	98 (2)	3150 (2)	4319 (1)	28 (1)
C(21)	-1928 (3)	3122 (2)	4397 (2)	52 (1)	C(22)	-3419 (3)	4384 (2)	4122 (2)	60 (1)
C(23)	-2941 (3)	5660 (2)	3765 (1)	39 (1)	C(24)	-907 (3)	5664 (2)	3695 (1)	42 (1)
C(25)	615 (3)	4416 (2)	3969 (1)	40 (1)	C(26)	-4587 (3)	7037 (2)	3484 (2)	53 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(1)	142.69 (13)	S(1) - O(2)	144.48 (13)
S(1) - N(1)	163.7 (2)	S(1) - C(10)	176.3 (2)
S(2) - O(3)	142.73 (12)	S(2) - O(4)	144.13 (12)
S(2) - N(2)	163.86 (14)	S(2) - C(20)	176.0 (2)
N(1) - C(1)	143.2 (2)	N(2) - C(3)	142.4 (2)
C(1) - C(2)	139.1 (2)	C(1) - C(6)	139.1 (3)
C(2) - C(3)	138.9 (2)	C(3) - C(4)	140.0 (2)
C(4) - C(5)	138.0 (3)	C(5) - C(6)	138.9 (3)
C(10) - C(11)	137.8 (3)	C(10) - C(15)	138.8 (3)
C(11) - C(12)	139.7 (4)	C(12) - C(13)	137.3 (4)
C(13) - C(14)	138.0 (4)	C(13) - C(16)	151.7 (4)
C(14) - C(15)	138.2 (3)	C(20) - C(21)	137.9 (2)
C(20) - C(25)	138.1 (2)	C(21) - C(22)	138.5 (3)
C(22) - C(23)	138.0 (3)	C(23) - C(24)	137.8 (3)

Bindungswinkel [°]

O(1) - S(1) - O(2)	119.14 (8)	O(1) - S(1) - N(1)	109.11 (9)
O(2) - S(1) - N(1)	103.92 (8)	O(1) - S(1) - C(10)	107.98 (9)
O(2) - S(1) - C(10)	109.17 (9)	N(1) - S(1) - C(10)	106.89 (8)
O(3) - S(2) - O(4)	119.33 (7)	O(3) - S(2) - N(2)	109.06 (7)
O(4) - S(2) - N(2)	104.30 (7)	O(3) - S(2) - C(20)	108.17 (7)
O(4) - S(2) - C(20)	108.68 (7)	N(2) - S(2) - C(20)	106.61 (7)
C(1) - N(1) - S(1)	121.28 (12)	C(3) - N(2) - S(2)	122.82 (11)
C(2) - C(1) - C(6)	120.5 (2)	C(2) - C(1) - N(1)	120.4 (2)
C(6) - C(1) - N(1)	119.1 (2)	C(3) - C(2) - C(1)	119.3 (2)
C(2) - C(3) - C(4)	120.7 (2)	C(2) - C(3) - N(2)	118.08 (14)
C(4) - C(3) - N(2)	121.1 (2)	C(5) - C(4) - C(3)	118.8 (2)
C(4) - C(5) - C(6)	121.4 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	119.2 (2)

C(11) - C(10) - C(15)	120.3 (2)	C(11) - C(10) - S(1)	119.7 (2)
C(15) - C(10) - S(1)	120.0 (2)	C(10) - C(11) - C(12)	118.9 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	121.5 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	118.5 (2)
C(12) - C(13) - C(16)	120.7 (3)	C(14) - C(13) - C(16)	120.8 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.4 (3)	C(14) - C(15) - C(10)	119.3 (2)
C(21) - C(20) - C(25)	120.2 (2)	C(21) - C(20) - S(2)	119.37 (13)
C(25) - C(20) - S(2)	120.41 (13)	C(20) - C(21) - C(22)	118.8 (2)
C(23) - C(22) - C(21)	122.1 (2)	C(24) - C(23) - C(22)	118.1 (2)
C(24) - C(23) - C(26)	120.4 (2)	C(22) - C(23) - C(26)	121.5 (2)
C(23) - C(24) - C(25)	120.9 (2)	C(20) - C(25) - C(24)	119.9 (2)

9.6.40. N,N'-Ditosyl-o-phenylendiamin

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{20} H_{20} N_2 O_4 S_2$, 416.50 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.70 · 0.40 · 0.30 mm, farblose Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	orthorhombisch, Pccn (IT-Nr. 56), Z = 8
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 88 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 36^\circ$ a = 3687.79 (28), b = 833.42 (6), c = 1294.58 (11) pm V = 3978.9 (5) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.391 g/cm ³ , 1744
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α (λ = 71.072 pm), Graphit
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 50 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.3 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 20 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R _{int} , R _{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0208$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0230$
Reflexe	4272 gemessene (mittleres I/ σ = 23.7), 3245 unabhängige, 2798 unabhängige mit I > 2 σ (I), unabhängige pro Parameter : 12.2
Parameter in der asym. Einheit	20 C-, 2 N-, 4O-, 2S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 20 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 264 Parameter
Wasserstoffatome	Alle H-Atome bis auf die frei verfeinerten Wasserstoffe an N1 und N2, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso}(H_{phenyl}) = 1.2 \cdot U_{eq}(C_{phenyl})$, $U_{iso}(H_{methyl}) = 1.5 \cdot U_{eq}(C_{methyl})$] verfeinert. Die Torsionwinkel der Methyl-Wasserstoffe an C16 und C26 wurden in die Verfeinerung mit einbezogen.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.30 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F ² (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	$F^* = F_c / (k[1.0 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\Theta]^{0.25})$, x = 0.00197 (1)
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0281 \cdot P)^2 + 5.2728 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte	Max.: 0.38 ; Min.: -0.38 e/Å ³
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } = 0.0390, 0.0498$
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} = 0.0940, 0.1246$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.157$
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 90 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2θ ≤ 36° überprüft.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}		X	Y	Z	U _{eq}
S(1)	1687 (1)	2296 (1)	314 (1)	29 (1)	S(2)	824 (1)	1761 (1)	3091 (1)	28 (1)
N(1)	1321 (1)	1205 (3)	335 (2)	28 (1)	N(2)	1184 (1)	1194 (3)	2468 (2)	27 (1)
O(1)	1790 (1)	2526 (3)	1369 (1)	39 (1)	O(2)	1599 (1)	3638 (2)	-318 (2)	39 (1)
O(3)	739 (1)	594 (2)	3852 (1)	39 (1)	O(4)	907 (1)	3373 (2)	3409 (1)	33 (1)
C(1)	1302 (1)	-282 (3)	888 (2)	26 (1)	C(2)	1212 (1)	-278 (3)	1929 (2)	27 (1)
C(3)	1164 (1)	-1723 (3)	2445 (2)	39 (1)	C(4)	1207 (1)	-3149 (4)	1917 (3)	50 (1)
C(5)	1305 (1)	-3158 (4)	893 (3)	51 (1)	C(6)	1355 (1)	-1724 (4)	382 (2)	39 (1)
C(10)	2033 (1)	1212 (3)	-293 (2)	27 (1)	C(11)	2049 (1)	1204 (4)	-1354 (2)	41 (1)
C(12)	2329 (1)	412 (4)	-1831 (2)	51 (1)	C(13)	2598 (1)	-363 (3)	-1272 (2)	37 (1)
C(14)	2571 (1)	-363 (4)	-214 (2)	40 (1)	C(15)	2291 (1)	421 (4)	281 (2)	38 (1)
C(16)	2915 (1)	-1136 (4)	-1803 (3)	55 (1)	C(20)	465 (1)	1816 (3)	2194 (2)	29 (1)
C(21)	163 (1)	880 (4)	2359 (2)	41 (1)	C(22)	-119 (1)	944 (4)	1653 (3)	48 (1)
C(23)	-101 (1)	1910 (4)	791 (2)	42 (1)	C(24)	207 (1)	2839 (4)	646 (2)	40 (1)
C(25)	490 (1)	2796 (4)	1339 (2)	35 (1)	C(26)	-409 (1)	1974 (5)	27 (3)	61 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - O(2)	142.2 (2)	S(1) - O(1)	143.1 (2)
S(1) - N(1)	162.7 (2)	S(1) - C(10)	175.2 (3)
S(2) - O(3)	142.0 (2)	S(2) - O(4)	143.7 (2)
S(2) - N(2)	162.3 (2)	S(2) - C(20)	176.1 (3)
N(1) - C(1)	143.3 (3)	N(2) - C(2)	141.6 (3)
C(1) - C(6)	138.2 (4)	C(1) - C(2)	138.8 (4)
C(2) - C(3)	138.8 (4)	C(3) - C(4)	138.0 (4)
C(4) - C(5)	137.4 (5)	C(5) - C(6)	137.9 (4)
C(10) - C(15)	137.5 (4)	C(10) - C(11)	137.5 (4)
C(11) - C(12)	137.4 (4)	C(12) - C(13)	138.7 (4)
C(13) - C(14)	137.4 (4)	C(13) - C(16)	150.1 (4)
C(14) - C(15)	138.0 (4)	C(20) - C(21)	137.6 (4)
C(20) - C(25)	137.8 (4)	C(21) - C(22)	138.6 (4)

Bindungswinkel [°]

O(2) - S(1) - O(1)	120.20 (13)	O(2) - S(1) - N(1)	105.18 (12)
O(1) - S(1) - N(1)	106.21 (11)	O(2) - S(1) - C(10)	108.23 (12)
O(1) - S(1) - C(10)	107.64 (12)	N(1) - S(1) - C(10)	108.98 (12)
O(3) - S(2) - O(4)	119.21 (12)	O(3) - S(2) - N(2)	109.05 (12)
O(4) - S(2) - N(2)	103.93 (12)	O(3) - S(2) - C(20)	107.99 (12)
O(4) - S(2) - C(20)	108.95 (12)	N(2) - S(2) - C(20)	107.09 (11)
C(1) - N(1) - S(1)	122.1 (2)	C(2) - N(2) - S(2)	123.9 (2)
C(6) - C(1) - C(2)	119.7 (3)	C(6) - C(1) - N(1)	120.6 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	119.6 (2)	C(1) - C(2) - C(3)	119.7 (2)
C(1) - C(2) - N(2)	119.9 (2)	C(3) - C(2) - N(2)	120.3 (2)
C(4) - C(3) - C(2)	119.6 (3)	C(5) - C(4) - C(3)	120.8 (3)

C(4) - C(5) - C(6)	119.6 (3)	C(5) - C(6) - C(1)	120.5 (3)
C(15) - C(10) - C(11)	120.6 (3)	C(15) - C(10) - S(1)	120.6 (2)
C(11) - C(10) - S(1)	118.7 (2)	C(12) - C(11) - C(10)	118.8 (3)
C(11) - C(12) - C(13)	121.8 (3)	C(14) - C(13) - C(12)	117.9 (3)
C(14) - C(13) - C(16)	120.9 (3)	C(12) - C(13) - C(16)	121.2 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	121.2 (3)	C(10) - C(15) - C(14)	119.6 (2)
C(21) - C(20) - C(25)	120.9 (3)	C(21) - C(20) - S(2)	119.4 (2)
C(25) - C(20) - S(2)	119.7 (2)	C(20) - C(21) - C(22)	119.0 (3)
C(23) - C(22) - C(21)	121.2 (3)	C(22) - C(23) - C(24)	118.5 (3)
C(22) - C(23) - C(26)	120.9 (3)	C(24) - C(23) - C(26)	120.6 (3)
C(25) - C(24) - C(23)	121.1 (3)	C(24) - C(25) - C(20)	119.3 (3)

9.6.41. Pivaloylanilid

Summenformel, Molekulargewicht	$C_{11}H_{15}NO$, 177.24 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.80 · 0.80 · 1.80 mm, farblose Nadeln
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	orthorhombisch, $Pca2_1$ (IT-Nr. 29), $Z = 4$
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 53 Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ $a = 999.5$ (1), $b = 1011.1$ (1), $c = 1044.3$ (1) pm $V = 1055.31$ (1) · 10^6 pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	200 (2) K, 1.116 g/cm ³ , 384
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-K α ($\lambda = 71.072$ pm), Graphit
2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 60 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 3 °/min ; max. 70 °/min, (1.3 ° + K α -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	3 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 10 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.22 ° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R_{int} , R_σ	$R_{int} = \sum F^2 - (F^2)_{mean} / \sum F^2 = 0.0199$, $R_\sigma = \sum [\sigma(F_o^2)] / \sum [F_o^2] = 0.0281$
Reflexe	2677 gemessene (mittleres $I/\sigma = 19.1$), 2337 unabhängige, 2163 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 16.0
Parameter in der asym. Einheit	11C-, 1N-, 1O-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 133 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden für Methyl-Wasserstoffe auf den 1.5fachen Wert, für Phenyl-Wasserstoffe auf den 1.2fachen Wert der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der zugehörigen Kohlenstoffe gesetzt.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.07$ mm ⁻¹ , keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0247 \cdot P)^2 + 0.39 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte	Max.: 0.19 ; Min.: -0.14 e/Å ³		
R1 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	=	0.0449, 0.0509
wR2 (für F _o > 4σ(F _o)), alle Daten	$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}$	=	0.1137 0.1295
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\sum [wF_o^2 - F_c^2] / (n-p)]^{1/2}$	=	1.293
Bemerkungen	Die Qualität des Einkristalles wurde anhand der Profile von 70 Reflexen im Bereich 15° ≤ 2θ ≤ 40° überprüft.		

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U _{eq}	X	Y	Z	U _{eq}	
N(1)	1835 (2)	7396 (2)	-837 (2)	35 (1)	O(1)	2342 (2)	7299 (2)	1341 (1)	47 (1)
C(1)	604 (2)	8066 (2)	-756 (2)	34 (1)	C(2)	-247 (2)	7948 (2)	321 (3)	45 (1)
C(3)	-1460 (2)	8590 (3)	321 (3)	62 (1)	C(4)	-1835 (3)	9334 (2)	-733 (4)	71 (1)
C(5)	-993 (3)	9454 (2)	-1808 (3)	62 (1)	C(6)	229 (2)	8820 (2)	-1826 (2)	45 (1)
C(7)	2621 (2)	7040 (2)	194 (2)	33 (1)	C(8)	3898 (2)	6304 (2)	-181 (2)	39 (1)
C(9)	4546 (2)	5784 (3)	1072 (2)	56 (1)	C(10)	3557 (3)	5185 (2)	-1105 (2)	57 (1)
C(11)	4865 (2)	7230 (3)	-861 (3)	61 (1)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

N(1) - C(7)	135.7 (2)	N(1) - C(1)	141.8 (2)
O(1) - C(7)	122.2 (2)	C(1) - C(2)	138.6 (3)
C(1) - C(6)	139.0 (3)	C(2) - C(3)	138.6 (3)
C(3) - C(4)	137.1 (5)	C(4) - C(5)	138.1 (5)
C(5) - C(6)	138.9 (3)	C(7) - C(8)	153.7 (3)
C(8) - C(9)	152.3 (3)	C(8) - C(11)	153.0 (3)
C(8) - C(10)	153.5 (3)		

Bindungswinkel [°]

C(7) - N(1) - C(1)	126.4 (2)	C(2) - C(1) - C(6)	119.8 (2)
C(2) - C(1) - N(1)	122.2 (2)	C(6) - C(1) - N(1)	117.9 (2)
C(3) - C(2) - C(1)	119.6 (2)	C(4) - C(3) - C(2)	120.9 (3)
C(3) - C(4) - C(5)	119.8 (2)	C(4) - C(5) - C(6)	120.2 (2)
C(5) - C(6) - C(1)	119.8 (2)	O(1) - C(7) - N(1)	122.4 (2)
O(1) - C(7) - C(8)	122.3 (2)	N(1) - C(7) - C(8)	115.3 (2)
C(9) - C(8) - C(11)	109.3 (2)	C(9) - C(8) - C(10)	109.2 (2)
C(11) - C(8) - C(10)	110.3 (2)	C(9) - C(8) - C(7)	109.0 (2)

9.6.42. Bis(2,5-di-tert.butylphenyl)disulfid

Summenformel, Molekulargewicht	C ₂₈ H ₄₂ S ₂ , 442.74 g/mol
Kristallformat, Farbe, Habitus	0.45 · 0.50 · 0.70 mm, gelbe Blöcke
Kristallsystem, Raumgruppe, Z	monoklin, P2 ₁ /c (IT-Nr. 14), Z = 4
Gitterkonstanten	Least-Squares Verf. mit 84 Reflexen im Bereich 19° ≤ 2θ ≤ 39° a = 1691.40 (1), b = 1176.60 (1), c = 1444.90 (1) pm β = 114.00 (1)°, V = 2626.9 (3) · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur, Dichte, F(000)	150 (2) K, 1.119 g/cm ³ , 968
Gerät, Strahlung, Monochromator	Siemens P4, Mo-Kα (λ = 71.072 pm), Graphit

2- Θ -Bereich, Scantyp	3 - 54 °, ω -Scan
Meßzeit pro Reflex, Scanbreite	min. 2 °/min ; max. 70 °/min, (1.4 ° + $K\alpha$ -Separierung) + 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung
Intensitätskontrolle, -korrektur	4 Standardreflexe alle 100 Reflexe, Skalierung anhand der Standards
Nachorientierung	Alle 500 Reflexe, bei Intensitätsverlust eines Standardreflexes um mehr als 15 % sowie bei einem Peak-Shift um mehr als 0.23° wird mit 6 Reflexen nachzentriert.
R_{int} , R_{σ}	$R_{int} = \Sigma F^2 - (F^2)_{mean} / \Sigma F^2 = 0.0498$, $R_{\sigma} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2] = 0.0374$
Reflexe	6226 gemessene (mittleres $I/\sigma = 17.8$), 5194 unabhängige, 4408 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, unabhängige pro Parameter : 19.2
Parameter in der asym. Einheit	28 C-, 2 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 42 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter, 271 Parameter
Wasserstoffatome	Eine Differenzfourier-Synthese nur mit den Lagen der Nichtwasserstoffatome läßt einen Teil der Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden für Methyl-Wasserstoffe auf den 1.5fachen Wert, für Phenyl-Wasserstoffe auf den 1.2fachen Wert der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der zugehörigen Kohlenstoffe gesetzt.
Atomformfaktoren, LP-Korrektur	Für Neutralatome; Berücksichtigung der anormalen Dispersion, Ja
μ , Absorptionskorrektur	$\mu = 0.22 \text{ mm}^{-1}$, keine
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden (SHELXS87), Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
Extinktionskorrektur	Eine zunächst mitgeführte Extinktionsvariable verfeinerte zu Null
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0942 \cdot P)^2 + 2.8593 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift / Error	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	Max.: 1.71 ; Min.: -0.66 e/Å ³
R1 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0591, 0.0694$
wR2 (für $F_o > 4\sigma(F_o)$), alle Daten	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]] = 0.1577, 0.1686$
Goodness of fit (alle Daten)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.031$
Bemerkungen	Der höchste Peak in der Differenz-Fourier-Synthese der letzten Verfeinerung beträgt 1.71 eÅ ⁻³ und ist 115 pm von H26 sowie 211 pm von S1 entfernt. Eine chemisch sinnvolle Zuordnung eines Atoms oder einer Splitlage zu diesem Peak ist auch bei Einführung von Restraints nicht möglich.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$]

	X	Y	Z	U_{eq}		X	Y	Z	U_{eq}
S(1)	3210 (1)	1774 (1)	1165 (1)	24 (1)	S(2)	2849 (1)	388 (1)	1766 (1)	29 (1)
C(1)	3633 (1)	2723 (2)	2221 (2)	22 (1)	C(2)	4514 (1)	2791 (2)	2905 (2)	23 (1)
C(3)	4682 (2)	3516 (2)	3720 (2)	28 (1)	C(4)	4051 (2)	4160 (2)	3858 (2)	28 (1)
C(5)	3197 (1)	4138 (2)	3163 (2)	21 (1)	C(6)	3008 (2)	3395 (2)	2351 (2)	23 (1)
C(7)	5257 (2)	2143 (2)	2775 (2)	29 (1)	C(8)	5271 (2)	2422 (3)	1743 (2)	40 (1)
C(9)	6140 (2)	2508 (3)	3582 (2)	42 (1)	C(10)	5178 (2)	862 (2)	2896 (2)	39 (1)
C(11)	2478 (2)	4858 (2)	3254 (2)	24 (1)	C(12)	2055 (2)	5589 (3)	2296 (2)	38 (1)
C(13)	2833 (2)	5651 (2)	4168 (2)	32 (1)	C(14)	1792 (2)	4080 (2)	3359 (2)	35 (1)

C(21)	1881 (2)	829 (2)	1882 (2)	26 (1)	C(22)	1750 (2)	685 (2)	2780 (2)	28 (1)
C(23)	937 (2)	1023 (2)	2712 (2)	36 (1)	C(24)	308 (2)	1486 (2)	1848 (2)	35 (1)
C(25)	442 (2)	1642 (2)	971 (2)	26 (1)	C(26)	1236 (2)	1281 (2)	1012 (2)	27 (1)
C(27)	2430 (2)	180 (2)	3767 (2)	36 (1)	C(28)	2096 (2)	153 (3)	4613 (2)	53 (1)
C(29)	2623 (2)	-1053 (3)	3572 (3)	50 (1)	C(30)	3257 (2)	899 (3)	4175 (2)	43 (1)
C(31)	-222 (2)	2224 (2)	25 (2)	29 (1)	C(32)	-170 (2)	1790 (3)	-944 (2)	42 (1)
C(33)	-1149 (2)	2028 (3)	-77 (3)	45 (1)	C(34)	-23 (2)	3504 (2)	138 (3)	44 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Bindungsabstände [pm]

S(1) - C(1)	178.9 (2)	S(1) - S(2)	205.3 (1)
S(2) - C(21)	179.1 (2)	C(1) - C(6)	139.3 (3)
C(1) - C(2)	141.6 (3)	C(2) - C(3)	138.7 (3)
C(2) - C(7)	154.5 (3)	C(3) - C(4)	138.8 (3)
C(4) - C(5)	138.4 (3)	C(5) - C(6)	139.2 (3)
C(5) - C(11)	152.9 (3)	C(7) - C(10)	152.9 (4)
C(7) - C(8)	153.6 (4)	C(7) - C(9)	153.7 (4)
C(11) - C(13)	152.7 (3)	C(11) - C(14)	153.4 (3)
C(11) - C(12)	153.6 (3)	C(21) - C(26)	139.2 (4)
C(21) - C(22)	141.2 (4)	C(22) - C(23)	139.5 (4)
C(22) - C(27)	154.1 (4)	C(23) - C(24)	138.1 (4)
C(24) - C(25)	138.8 (4)	C(25) - C(26)	138.7 (3)
C(25) - C(31)	153.4 (4)	C(27) - C(30)	153.2 (4)
C(27) - C(29)	153.8 (4)	C(27) - C(28)	154.1 (4)
C(31) - C(32)	152.6 (4)	C(31) - C(33)	153.2 (3)
C(31) - C(34)	153.6 (4)		

Bindungswinkel [°]

C(1) - S(1) - S(2)	102.7 (1)	C(21) - S(2) - S(1)	104.5 (1)
C(6) - C(1) - C(2)	121.0 (2)	C(6) - C(1) - S(1)	114.0 (2)
C(2) - C(1) - S(1)	125.0 (2)	C(3) - C(2) - C(1)	114.9 (2)
C(3) - C(2) - C(7)	120.8 (2)	C(1) - C(2) - C(7)	124.3 (2)
C(2) - C(3) - C(4)	123.7 (2)	C(5) - C(4) - C(3)	121.5 (2)
C(4) - C(5) - C(6)	115.9 (2)	C(4) - C(5) - C(11)	124.0 (2)
C(6) - C(5) - C(11)	120.1 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	122.9 (2)
C(10) - C(7) - C(8)	111.0 (2)	C(10) - C(7) - C(9)	107.0 (2)
C(8) - C(7) - C(9)	106.4 (2)	C(10) - C(7) - C(2)	111.1 (2)
C(8) - C(7) - C(2)	110.3 (2)	C(9) - C(7) - C(2)	110.9 (2)
C(13) - C(11) - C(5)	111.5 (2)	C(13) - C(11) - C(14)	109.0 (2)
C(5) - C(11) - C(14)	109.7 (2)	C(13) - C(11) - C(12)	108.2 (2)
C(5) - C(11) - C(12)	109.2 (2)	C(14) - C(11) - C(12)	109.2 (2)
C(26) - C(21) - C(22)	121.3 (2)	C(26) - C(21) - S(2)	115.8 (2)
C(22) - C(21) - S(2)	122.8 (2)	C(23) - C(22) - C(21)	114.8 (2)

10. Anhang: Verzeichnis weiterer Kristallstrukturen

10.1. Allgemeines

Für weitere Projekte der Frankfurter Gruppe wurden Kristallstruktur-Bestimmungen durchgeführt, welche nicht im Experimentellen Teil verzeichnet sind. Dieser Anhang gibt eine kurze Übersicht über die verschiedenen Projekte und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen. Um den Umfang der Dissertation in einem vernünftigen Rahmen zu halten, wurden die wichtigsten Ergebnisse jeder Kristallstrukturbestimmung auf je einer Seite zusammengefaßt. Die Kristallstrukturen sind nach folgenden Themenbereichen gegliedert:

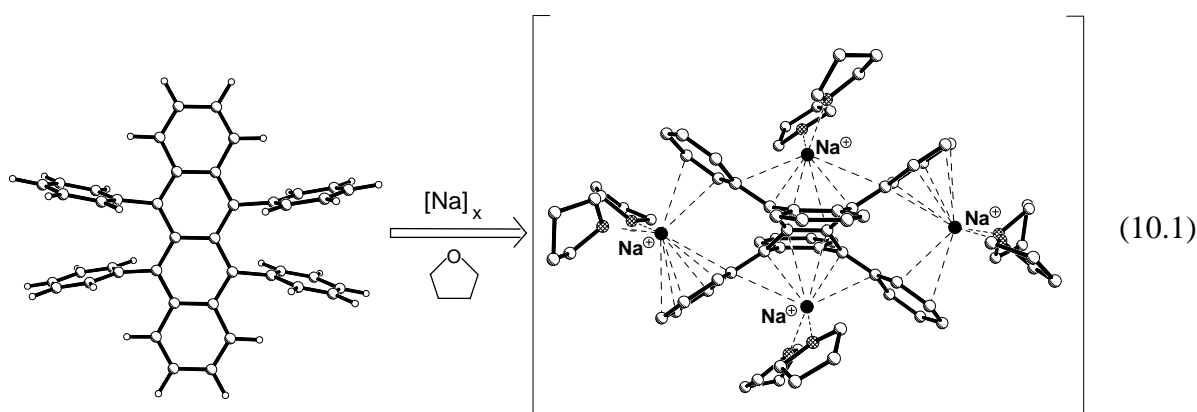
- Salze polycyclischer π -Kohlenwasserstoffe
- Lipophil umhüllte Polyionenaggregate mit Organosilicium-Liganden
- Lipophil umhüllte Polyionenaggregate mit Imidodiphosphat-Liganden
- Weitere Salze mit organischen Kat- oder Anionen
- Donor/Akzeptor-Komplexe von Organoschwefel-Verbindungen mit Iod
- Neutralstrukturen

Ein Teil dieser Arbeiten ist bereits publiziert, ein weiterer Teil gehört zu derzeit noch andauernden Forschungsprojekten, welche in der Arbeitsgruppe fortgeführt und zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden sollen. Die jeweilige Diplomarbeit, Dissertation oder Publikation läßt sich dem angefügten Literaturzitat entnehmen.

10.2. Übersicht weiterer Projekte

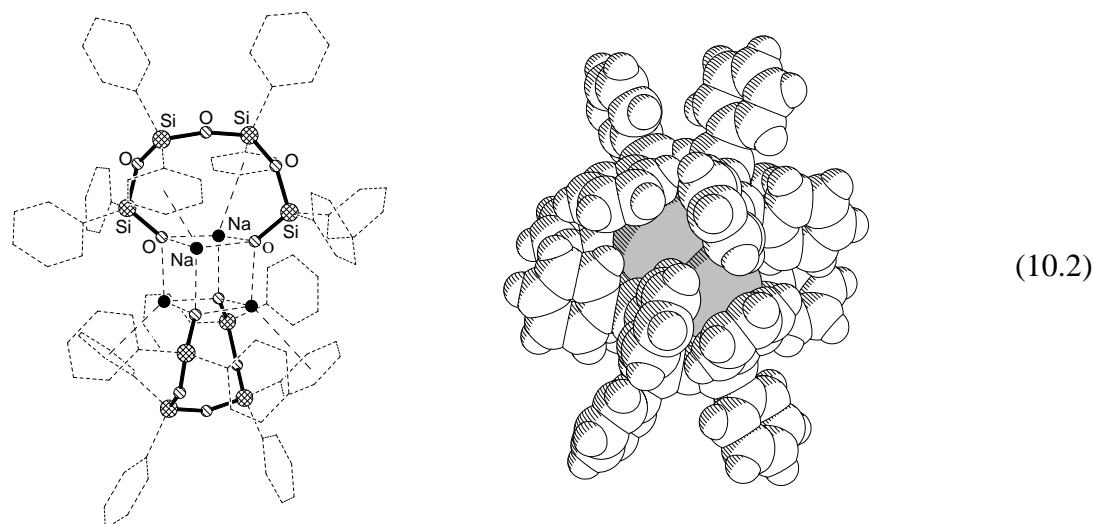
Als illustrierende Beispiele weiterer Projekte der Frankfurter Gruppe, seien aufgeführt:

- Das Rubren⁴⁻-Tetraanion [393] (10.1), welches das erste strukturell charakterisierte Tetraanion eines cyclischen π -Kohlenwasserstoffes ist:



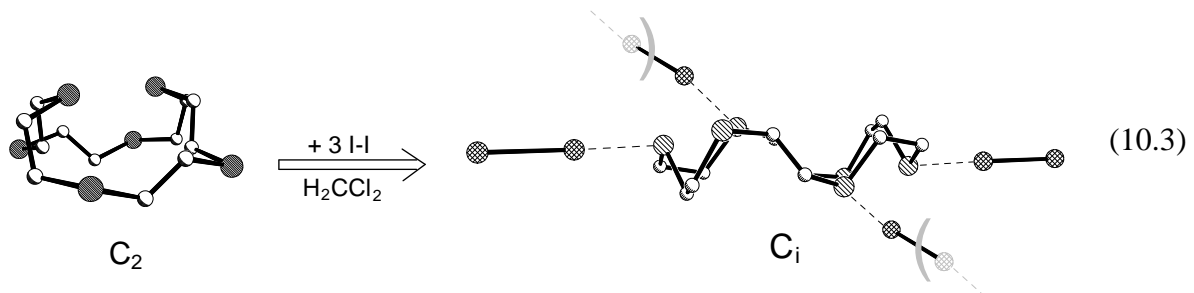
Von zahlreichen weiteren, teils organosilicium-substituierten [106,394,395] π -Kohlenwasserstoffen konnten trotz ihrer Luftempfindlichkeit Kristallstruktur-Bestimmungen durchgeführt werden (Anhang 10.3.).

- Das Cuban Na_4O_4 mit zwei 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyltetrasiloxandiolt-Liganden [396] (10.2) kristallisiert nach spontaner Kondensation der eingesetzten Diphenyldihydroxysilan-Liganden bei der Umsetzung mit Na-Metall.



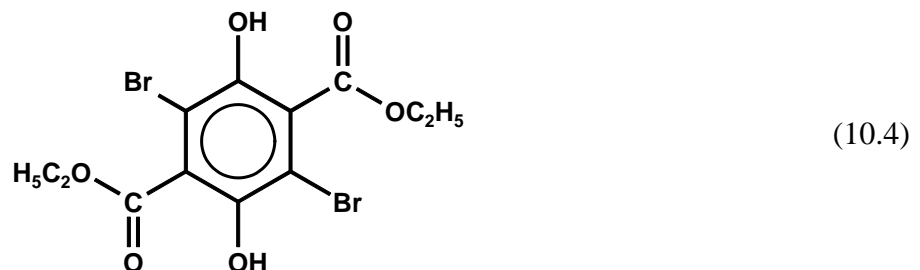
Es ist eines der unterdessen zahlreichen lipophil umhüllten Polyionen-Aggregaten mit Organosilicium- oder Imidodiphosphat-Liganden, deren Darstellung und Strukturbestimmung (Anhang 10.4. und 10.5.) ein weiteres Selbstorganisations-Prinzip illustrieren [397,398].

- Der Donor/Akzeptor-Komplex der Thiokrone 18-S-6 mit drei Äquivalenten Iod [399] (10.3) belegt, daß auch schwache I-I...S Wechselwirkungen die Konformationen hinreichend flexibler Moleküle beeinflussen können.



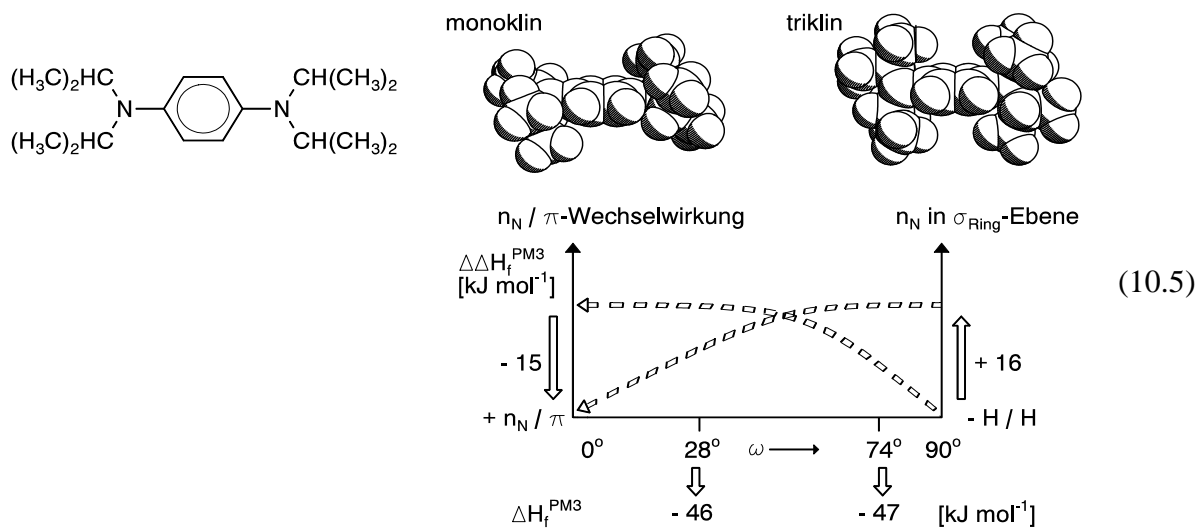
Zugleich repräsentiert er eine Vielzahl weiterer untersuchter Donor/Akzeptor-Komplexe zwischen Organoschwefel-Verbindungen und Iod (Anhang 10.7.).

- Verschiedenartige Modifikationen von Molekülen liefern eine Vielzahl interessanter Informationen [301,305]. Gemeinsame Untersuchungen betreffen beispielsweise den 3,6-Dibrom-2,5-dihydroxy-terephthalsäure-diethylester (10.4) (Anhang 10.8.), welcher in zwei monoklinen Modifikationen und als triklines Solvat aus Ethanol kristallisiert [337].



Neben den Kristallstruktur-Bestimmungen wurden weitere Informationen über thermodynamische und kinetische Aspekte der Dimorphie aus zusätzlichen Kristallisationsexperimenten in Kombination mit Pulverdiffraktometrie und thermochemischen Messungen gewonnen.

- N,N,N'N'-Tetraisopropyl-p-phenylendiamin sei als weiteres Beispiel einer dimorphen Verbindung mit einem direkten Bezug zu dieser Arbeit vorgestellt: Das Tetraalkylierte p-Phenylendiamin kann verschiedene Konformationen vergleichbarer Energie annehmen, da sich einander entgegengerichtete bindende n_N/π - und abstoßende H/H-Wechselwirkungen annähernd kompensieren. Die unterschiedlichen Konformerer finden sich in einer triklinen und monoklinen Modifikation (10.5) [146].



Zugleich ist es das erste einer Reihe von der Frankfurter Gruppe aufgefundener Polymorphe [146,301,332,337,338,400], welche von H-Brücken-Trimorphen bis zu metallorganischen Komplexen [401] reichen.

10.3. Salze polycyclischer π -Kohlenwasserstoffe

Rubren-Tetra(bis(THF)Natrium)

(K. Gharagozloo-Hubmann, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996)

(H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.*, 108(6), 720-722, 1996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35(6), 631-632, 1996)

$C_{74}H_{92}O_8Na_4$

$M = 1201.44 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.208 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$

$a = 1139.4 (1)$, $b = 1295.8 (1)$, $c = 1301.9 (1) \text{ pm}$

$V = 1650.9 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$

ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 54^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0241$, $R_{\sigma} = 0.0363$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

436 Parameter, 15.8 Fo/Parameter

wR2 (für alle 6885 Fo) = 0.1627

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0717 \cdot P)^2 + 1.0156 \cdot P)]$

schwarzer Block, $0.80 \cdot 0.65 \cdot 0.60 \text{ mm}$

triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 1$, $F(000) = 644$

$\alpha = 99.02 (1)$, $\beta = 108.07 (1)$, $\gamma = 109.31 (1)^\circ$

Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

7233 gemessene, 6885 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

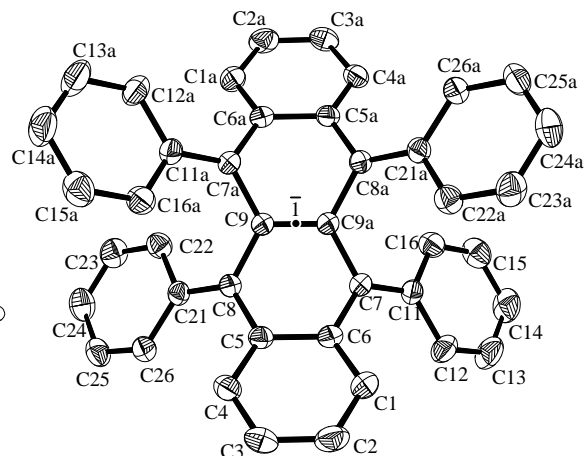
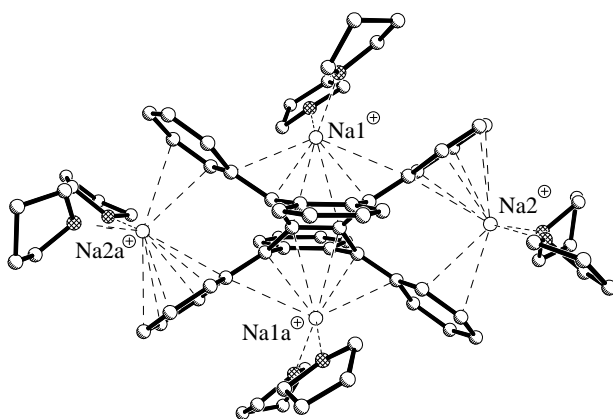
Extinktionskorrektur: keine

$R1$ (für 5066 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0588

S (für alle 6885 Fo) = 1.023

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.29 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.26 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$

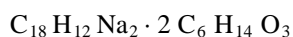


Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

Na(1) - O(1)	226.8	(2)	Na(1) - O(2)	227.4	(2)
Na(1) - C(7)	259.9	(2)	Na(1) - C(8)	263.1	(2)
Na(1) - C(9)#1	271.9	(2)	Na(1) - C(9)	273.0	(2)
Na(1) - C(11)	290.2	(2)	Na(1) - C(21)	296.6	(2)
Na(2) - O(3)	229.5	(2)	Na(2) - O(4)	232.7	(2)
Na(2) - C(16)#1	274.5	(2)	Na(2) - C(22)	277.3	(2)
Na(2) - C(21)	279.7	(2)	Na(2) - C(15)#1	283.7	(3)
Na(2) - C(23)	284.8	(2)	Na(2) - C(26)	286.2	(2)
Na(2) - C(25)	293.5	(2)	Na(2) - C(24)	294.2	(3)
C(9) - C(9)#1	138.6	(3)	C(8) - C(9)	147.7	(2)
C(4) - C(5)	139.7	(3)	C(5) - C(8)	147.1	(3)

C(21) - C(8) - C(9)	122.9	(2)	C(5) - C(8) - C(9)	112.1	(2)
C(9)#1 - C(9) - C(8)	118.4	(2)	C(9)#1 - C(9) - C(7)#1	117.7	(2)
C(8) - C(9) - C(7)#1	123.9	(2)	C(7) - C(11) - C(12)	124.1	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y, -z+1$

Tetracen-Dinatrium-bis(Diglyme)(K. Gharagozloo-Hubmann, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996)

$$M = 542.6 \text{ g/mol}, \rho_{\text{ber}} = 1.304 \text{ g/cm}^3, \mu = 0.12 \text{ mm}^{-1}$$

$$a = 840.0 (1), b = 850.6 (1), c = 1962.5 (2) \text{ pm}$$

$$V = 1381.9 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3, T = 150 (2) \text{ K}$$

$$\omega\text{-Scan}, 2\theta_{\text{Max}} = 49^\circ, R_{\text{int}} = 0.0252, R_{\sigma} = 0.0371$$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

344 Parameter, 12.2 Fo/Parameter

$$wR2 \text{ (für alle 4207 Fo)} = 0.0971$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0373 \cdot P)^2 + 0.6585 \cdot P)]$$

schwarze Platte, 0.75 · 0.65 · 0.20 mm

triklin, P-1 (Nr.2), Z = 2, F(000) = 580

$$\alpha = 93.14 (1), \beta = 99.13 (1), \gamma = 91.05 (1)^\circ$$

Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4548 gemessene, 4207 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F² (SHELXL93)

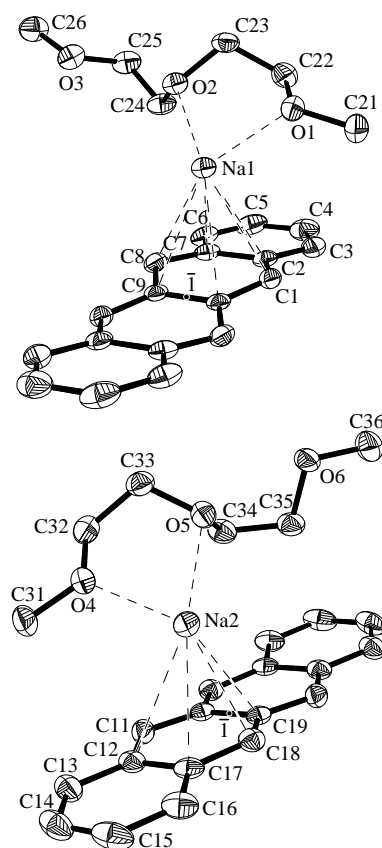
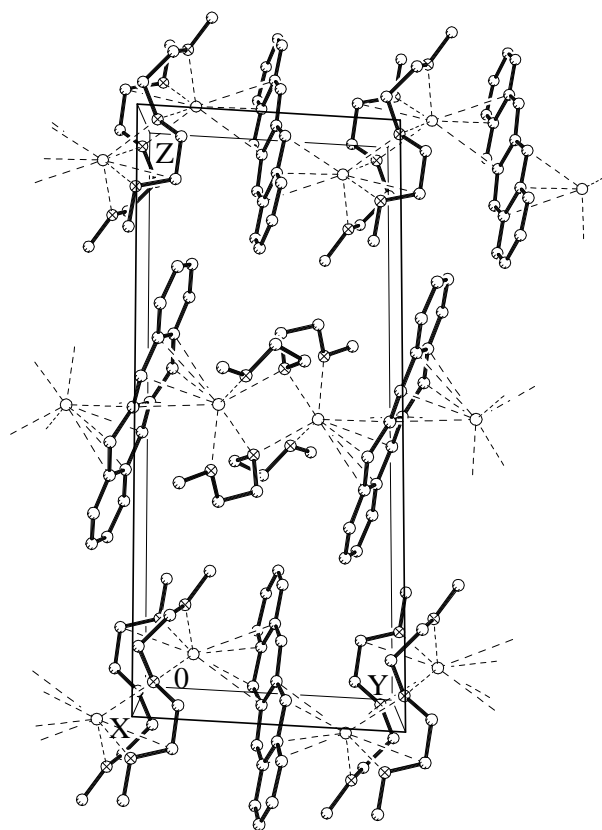
Extinktionskorrektur: x = 0.005 (2)

$$R1 \text{ (für 3259 Fo} > 4\sigma(\text{Fo})) = 0.0362$$

$$S \text{ (für alle 4207 Fo)} = 1.016$$

$$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.25 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\text{Min}} = -0.17 \text{ e/\AA}^3$$

$$\text{mit } P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(1)	233.1	(2)	Na(1) - O(2)	255.9	(2)
Na(1) - O(2)#1	247.7	(2)	Na(1) - O(3)#1	242.0	(2)
Na(1) - C(1)	277.2	(2)	Na(1) - C(2)	297.3	(2)
C(1) - C(9)#1	140.2	(3)	C(1) - C(2)	142.3	(3)
C(2) - C(3)	140.5	(3)	C(2) - C(7)	143.0	(3)

C(9)#1 - C(1) - C(2)	123.6	(2)	C(3) - C(2) - C(1)	124.1	(2)
C(3) - C(2) - C(7)	118.0	(2)	C(1) - C(2) - C(7)	117.9	(2)
C(4) - C(3) - C(2)	121.8	(2)	C(5) - C(4) - C(3)	120.0	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y, -z+1

Pentacen-bis(Natrium · 3 DME)(K. Gharagozloo-Hubmann, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung) $M = 865.03 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.191 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1755.6 (1)$, $b = 2002.2 (2)$, $c = 1991.0 (1) \text{ pm}$ $V = 2413.0 (4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 45^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0229$, $R_{\sigma} = 0.0300$

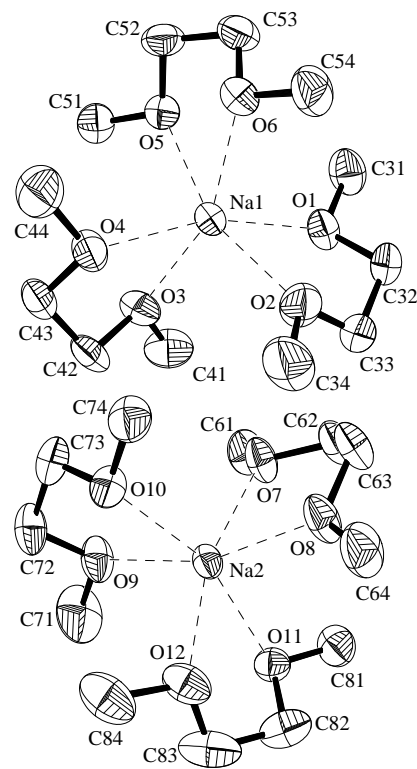
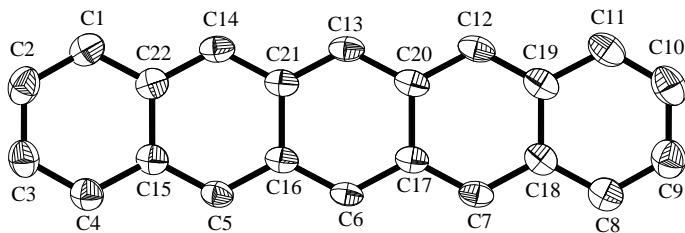
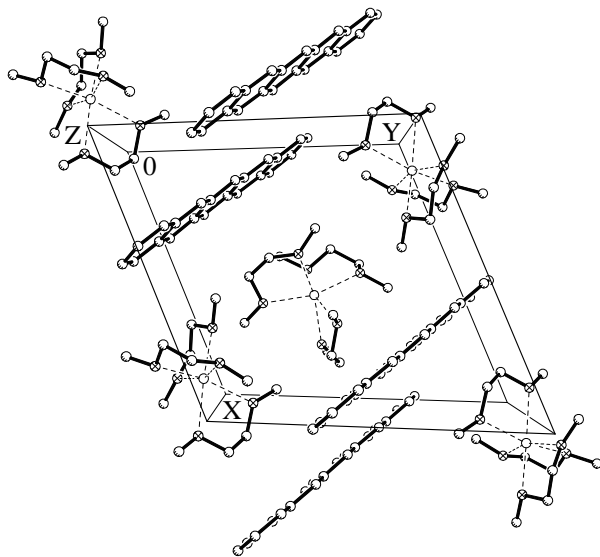
Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

542 Parameter, 10.8 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 5869 Fo) = 0.1144 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0475 \cdot P)^2 + 1.2801 \cdot P)]$ violetter Block, $0.75 \cdot 0.55 \cdot 0.45 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 936$ $\alpha = 65.72 (56)$, $\beta = 85.07 (62)$, $\gamma = 67.58 (69)^\circ$ Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

6190 gemessene, 5869 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $\chi = 0.00225 (133)$ $R1$ (für 4617 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0407 S (für alle 5869 Fo) = 1.033 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.28 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.23 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(1)	236.7	(2)	Na(1) - O(2)	233.7	(2)
Na(1) - O(3)	235.0	(2)	Na(1) - O(4)	236.8	(2)
Na(1) - O(5)	237.8	(2)	Na(1) - O(6)	238.6	(2)
Na(2) - O(7)	234.4	(2)	Na(2) - O(8)	230.3	(2)
Na(2) - O(9)	234.0	(2)	Na(2) - O(10)	234.6	(2)
Na(2) - O(11)	243.8	(2)	Na(2) - O(12)	235.7	(2)
C(1) - C(2)	138.1	(4)	C(1) - C(22)	139.8	(3)
C(2) - C(3)	139.4	(4)	C(3) - C(4)	137.8	(4)

C(2) - C(1) - C(22)	122.5	(2)	C(1) - C(2) - C(3)	119.8	(2)
C(4) - C(3) - C(2)	119.6	(2)	C(3) - C(4) - C(15)	122.3	(2)
C(16) - C(5) - C(15)	123.9	(2)	C(16) - C(6) - C(17)	124.2	(2)

Phenantren-[2.2.1]Kryptand-Natrium

(U. Endruschat, Universität Frankfurt/Main, 1996)

 $C_{30}H_{42}N_2O_5Na$ $M = 533.65 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.263 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1342.42 (12)$, $b = 1237.61 (11)$, $c = 1700.23 (13) \text{ pm}$ $V = 2806.4 (4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 54^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0307$, $R_\sigma = 0.0356$

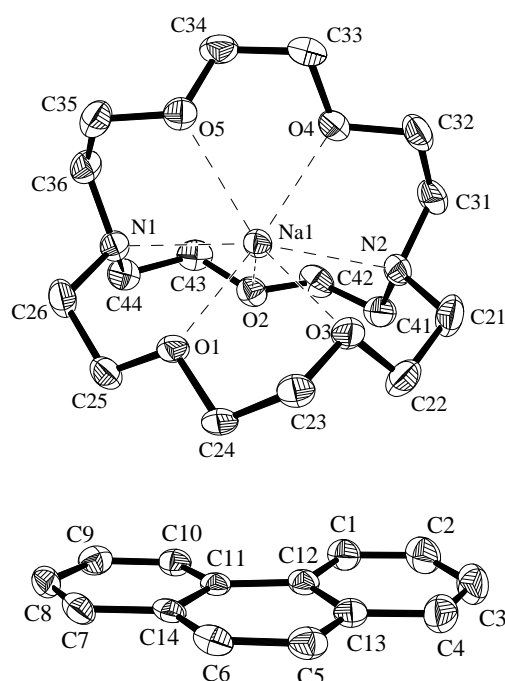
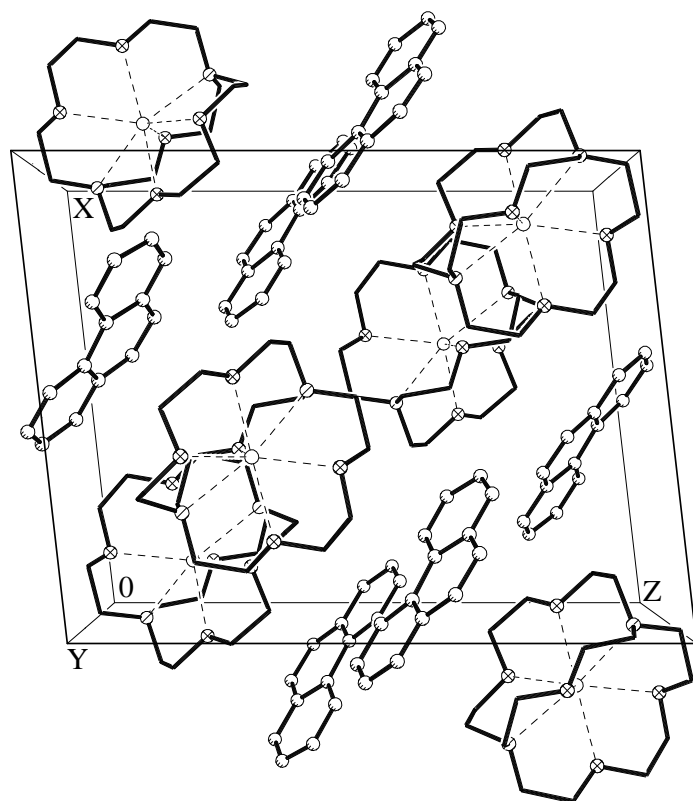
Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

344 Parameter, 17.5 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 6003 Fo) = 0.0942 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0385 \cdot P)^2 + 0.7760 \cdot P)]$ violetter Block, $0.80 \cdot 0.60 \cdot 0.40 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 1148$ $\beta = 96.536 (55)^\circ$ Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

7274 gemessene, 6003 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $\chi = 0.00223 (117)$ $R1$ (für 4491 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0384 S (für alle 6003 Fo) = 1.029 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.22 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.19 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(4)	240.54 (11)	Na(1) - O(1)	243.83 (11)
Na(1) - O(2)	246.27 (12)	Na(1) - O(3)	253.64 (11)
Na(1) - O(5)	255.67 (12)	Na(1) - N(1)	263.63 (13)
Na(1) - N(2)	265.75 (13)	C(6) - C(14)	140.2 (2)
C(1) - C(12)	139.6 (2)	C(2) - C(3)	139.1 (3)
C(3) - C(4)	136.5 (3)	C(4) - C(13)	142.5 (2)
C(5) - C(6)	139.4 (2)	C(5) - C(13)	139.7 (2)
C(3) - C(4) - C(13)	121.9 (2)	C(6) - C(5) - C(13)	121.07 (14)
C(5) - C(6) - C(14)	121.48 (14)	C(8) - C(7) - C(14)	122.16 (14)
C(7) - C(8) - C(9)	120.63 (14)	C(8) - C(9) - C(10)	118.67 (14)

1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol-Natrium-tris-Dimethoxyethan(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998)(H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.*, 499, 63-71, 1995) $C_{18}H_{38}Si_4 \cdot Na \cdot 3 C_4H_{10}O_2$ $M = 660.19 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.038 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.18 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1295.2(1)$, $b = 1526.8(1)$, $c = 2136.5(1) \text{ pm}$ $V = 4224.79(59) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150(2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 53^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0656$, $R_\sigma = 0.0393$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

338 Parameter, 11.3 Fo/Parameter

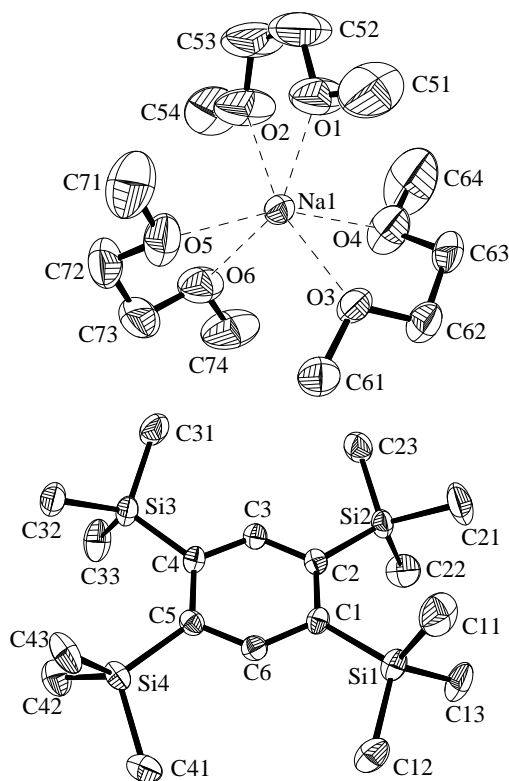
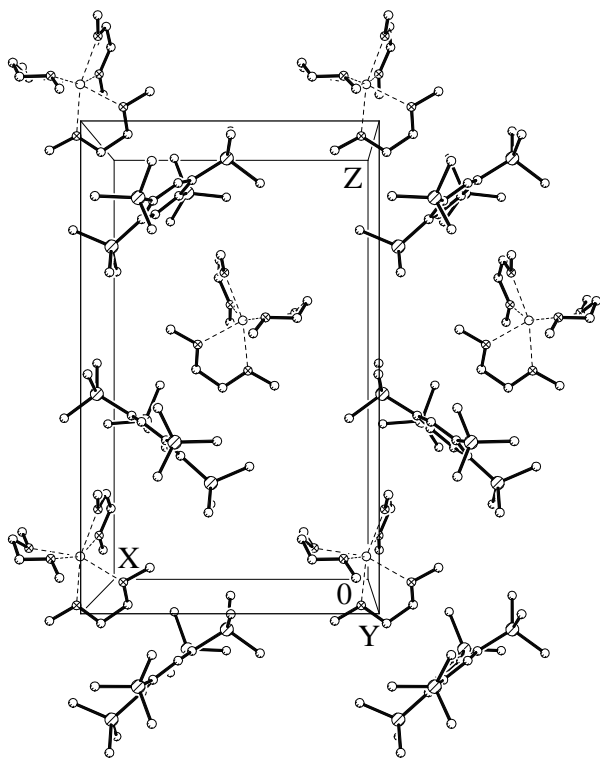
wR2 (für alle 4378 Fo) = 0.0928

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$, Flack-x-Parameter: $x = 0.0(1)$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0533 \cdot P)^2 + 0.7326 \cdot P)]$ braune Nadel, $0.70 \cdot 0.50 \cdot 0.80 \text{ mm}$ orthorhombisch, $Pca2_1$ (Nr.29), $Z = 4$, $F(000)=1452$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4767 gemessene, 4378 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 3775 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0395 S (für alle 4378 Fo) = 1.050 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.34 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.15 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(1)	232.6	(3)	Na(1) - O(4)	236.7	(3)
Na(1) - O(2)	231.1	(3)	Na(1) - O(5)	241.6	(3)
Na(1) - O(3)	233.8	(3)	Na(1) - O(6)	234.1	(3)
C(1) - C(2)	146.6	(4)	C(2) - Si(2)	185.8	(3)
C(2) - C(3)	140.3	(4)	Si(1) - C(11)	188.5	(4)
C(3) - C(4)	140.1	(4)	Si(1) - C(12)	186.5	(4)

C(2) - C(1) - C(6)	115.5	(3)	C(2) - C(1) - Si(1)	128.8	(2)
C(1) - C(2) - C(3)	116.8	(3)	C(1) - C(2) - Si(2)	127.7	(2)
C(2) - C(3) - C(4)	127.2	(3)	C(6) - C(1) - Si(1)	115.6	(2)

9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen-Natrium-tris-Dimethoxyethan(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998)(H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R.F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 501, 53-60, 1995) $C_{32}H_{56}O_6Si_2Na$ $M = 615.94 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.112 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1013.0(1)$, $b = 1202.2(1)$, $c = 1632.2(2) \text{ pm}$ $V = 1839.4(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 130(2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 48^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0355$, $R_\sigma = 0.0402$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

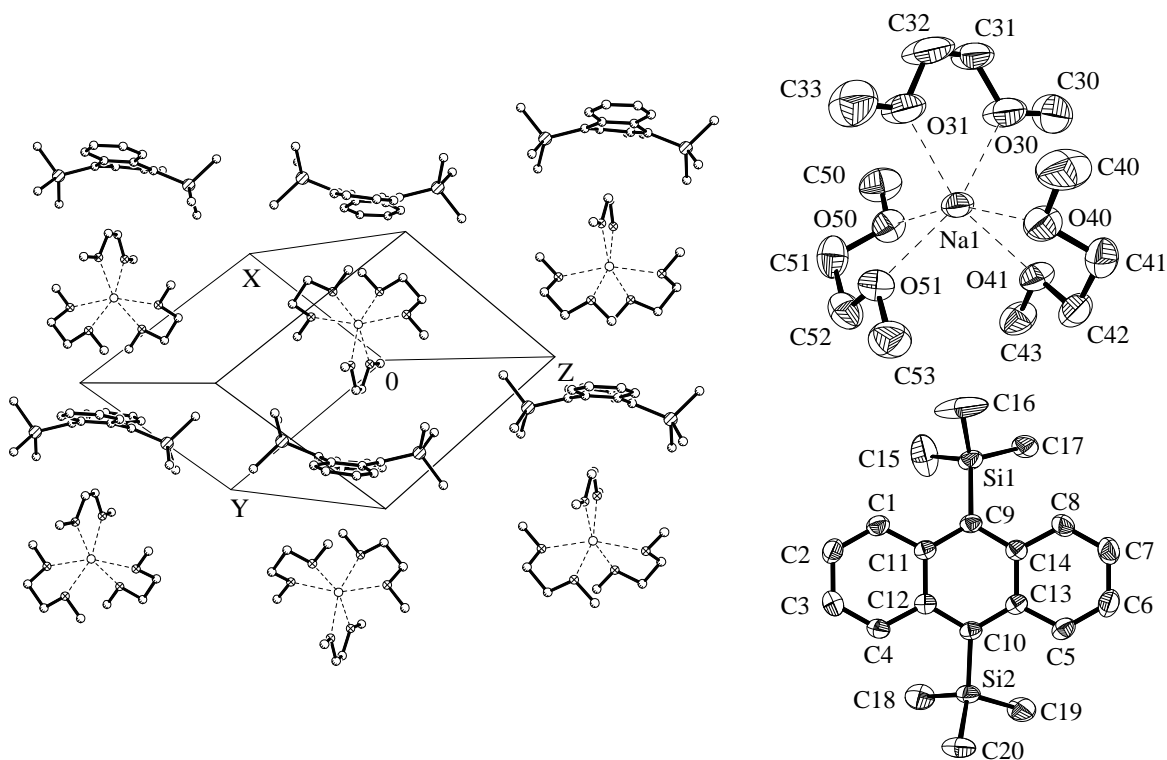
376 Parameter, 12.4 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 5699 Fo) = 0.1417 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0582 \cdot P)^2 + 1.3945 \cdot P)]$ schwarzer Block, $0.70 \cdot 0.70 \cdot 0.80 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 670$ $\alpha = 85.16(1)$, $\beta = 87.96(1)$, $\gamma = 68.24(1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

6064 gemessene, 5699 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 4656 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0519 S (für alle 5699 Fo) = 1.065 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.37 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.33 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Si(1) - C(9)	186.7	(2)	C(9) - C(11)	143.3	(3)
Si(2) - C(10)	186.6	(2)	C(1) - C(11)	141.5	(3)
Si(2) - C(18)	187.7	(3)	C(1) - C(2)	137.5	(4)
Si(2) - C(19)	187.7	(3)	C(2) - C(3)	138.7	(4)
Si(2) - C(20)	197.9	(3)	C(11) - C(12)	144.4	(3)

Si(1) - C(9) - C(11)	120.5	(2)	C(1) - C(11) - C(12)	117.3	(2)
C(9) - Si(1) - C(15)	111.0	(2)	C(9) - C(11) - C(12)	120.0	(2)
C(11) - C(9) - C(14)	117.4	(2)	C(1) - C(2) - C(3)	119.3	(2)

9,10-Bis(diisopropylsilyl)anthracen-Lithium-tetrakis-Tetrahydrofuran(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998)(H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R.F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 521, 51-63, 1996) $C_{42}H_{70}O_4Si_2Li$ $M = 702.10 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.119 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1048.0(1)$, $b = 1788.6(1)$, $c = 2230.5(2) \text{ pm}$ $V = 4168.8(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 130(2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 48^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0323$, $R_\sigma = 0.0508$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

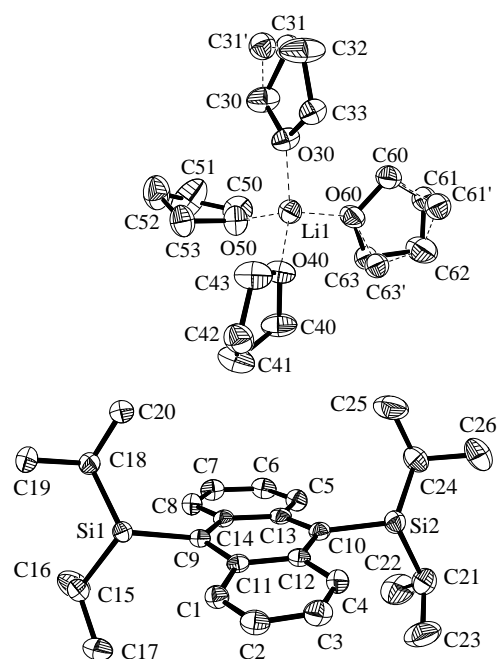
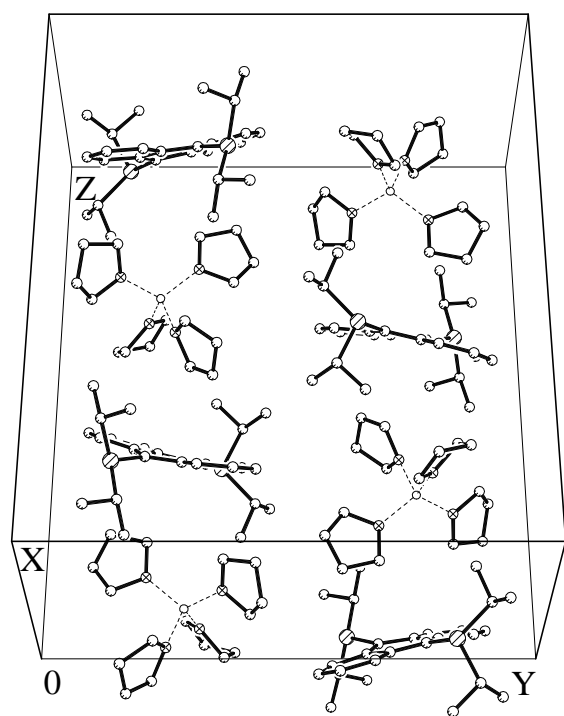
447 Parameter, 14.5 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 6480 Fo) = 0.1445 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0547 \cdot P)^2 + 5.0705 \cdot P)]$ dunkelblauer Block, $0.70 \cdot 0.60 \cdot 0.45 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 1540$
 $\beta = 94.37(1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

7128 gemessene, 6480 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 4556 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0553 S (für alle 6480 Fo) = 1.021 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.50 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.33 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Li(1) - O(30)	192.8	(6)	Li(1) - O(40)	191.9	(6)
Li(1) - O(50)	192.5	(6)	Li(1) - O(60)	191.5	(6)
Si(1) - C(9)	186.1	(3)	Si(1) - C(15)	189.5	(3)
Si(1) - C(18)	189.7	(3)	Si(2) - C(10)	187.3	(3)
Si(2) - C(21)	188.8	(4)	Si(2) - C(24)	189.3	(3)
C(1) - C(2)	137.9	(4)	C(1) - C(11)	141.9	(4)
C(2) - C(3)	137.9	(5)	C(3) - C(4)	137.7	(4)

C(9) - Si(1) - C(15)	116.3	(1)	C(9(1) - Si(1) - C(18)	116.5	(1)
C(15) - Si(1) - C(18)	107.5	(1)	C(10) - Si(2) - C(21)	112.5	(2)
C(10) - Si(2) - C(24)	118.2	(1)	C(21) - Si(2) - C(24)	108.9	(2)
C(2) - C(1) - C(11)	123.3	(3)	C(3) - C(2) - C(1)	119.3	(3)

10.4. Lipophil umhüllte Polyionenaggregate mit Organosilicium-Liganden

Tetrakis(1,1,3,3-tetraphenyl-1-hydroxy-disiloxanat-Lithium)

(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998)

$C_{96}H_{84}O_{12}Si_8Li_4$

$M = 1682.11 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.257 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.18 \text{ mm}^{-1}$

$a = 2222.1 (2)$, $b = 1729.6 (1)$, $c = 1574.7 (1) \text{ pm}$

$V = 4445.6 (6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$

ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 58^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0212$, $R_{\sigma} = 0.0389$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

549 Parameter, 17.6 Fo/Parameter

wR2 (für alle 6821 Fo) = 0.1246

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$, Flack-x-Parameter: 0.16(9)

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0538 \cdot P)^2 + 2.6289 \cdot P)]$

farbloser Block, $0.75 \cdot 0.60 \cdot 0.55 \text{ mm}$

monoklin, C2 (Nr.5), $Z = 2$, $F(000) = 1760$

$\beta = 106.69 (1)^\circ$

Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

7021 gemessene, 6821 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

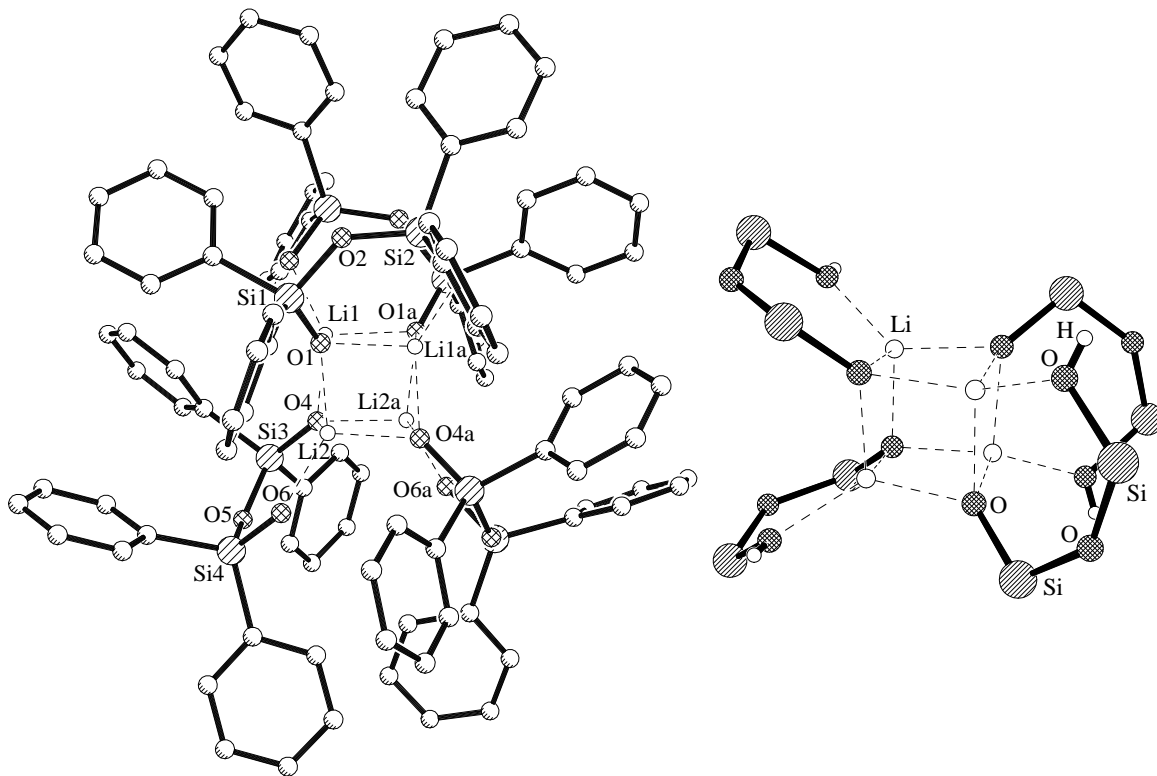
Extinktionskorrektur: keine

R_1 (für 5871 Fo $> 4\sigma(F_o)$) = 0.0410

S (für alle 6821 Fo) = 1.013

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.43 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.29 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

O(1) - Li(2)	192.7	(6)	O(1) - Li(1)	196.0	(5)
O(1) - Li(1)#1	198.4	(5)	O(3) - Li(1)#1	194.3	(5)
O(4) - Li(1)	191.8	(5)	O(4) - Li(2)#1	192.4	(5)
O(6) - Li(2)	196.6	(5)	Si(3) - O(5)	164.6	(2)
Si(1) - O(1)	158.5	(2)	Si(1) - C(1)	187.8	(3)

O(1) - Si(1) - O(2)	110.6	(1)	O(1) - Si(1) - C(11)	112.7	(1)
O(2) - Si(1) - C(11)	106.1	(1)	O(1) - Si(1) - C(1)	112.9	(1)
O(2) - Si(1) - C(1)	106.6	(1)	Si(2) - O(2) - Si(1)	136.3	(1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, y, -z+1$

Bis[(1,1,3,3-tetraphenyldisiloxandiolat-Dilithium) · DME · THF](M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{64}H_{76}O_{12}Si_4Li_4$ $M = 1177.36 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.238 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1067.0 (1)$, $b = 1250.9 (1)$, $c = 1281.7 (1) \text{ pm}$ $V = 1579.0 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 52^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0289$, $R_{\sigma} = 0.0336$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

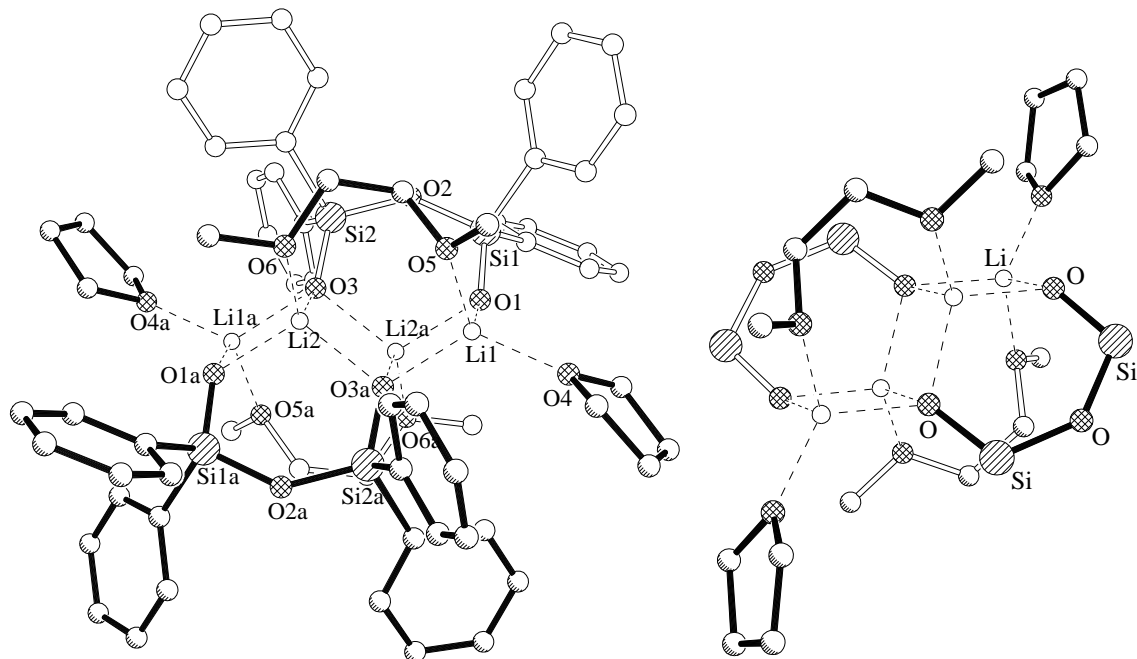
379 Parameter, 15.3 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 5810 Fo) = 0.1281 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0694 \cdot P)^2 + 0.9765 \cdot P)]$ klarer Block, $0.80 \cdot 0.70 \cdot 0.60 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 1$, $F(000) = 624$ $\alpha = 102.90 (1)$, $\beta = 106.69 (1)$, $\gamma = 94.40 (1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

6152 gemessene, 5810 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 4749 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0432 S (für alle 5810 Fo) = 1.025 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.51 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.29 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Li(1) - O(1)	187.8	(4)	Li(1) - O(3)#1	195.4	(4)
Li(1) - O(4)	200.0	(4)	Li(1) - O(5)	201.7	(4)
Li(1) - Li(2)#1	250.5	(5)	Li(1) - Li(2)	321.9	(5)
Li(2) - O(1)#1	192.5	(4)	Li(2) - O(3)	194.4	(4)
Li(2) - O(3)#1	198.3	(4)	Li(2) - O(6)	202.2	(4)
Li(2) - Li(2)#1	253.2	(7)	Si(1) - C(1)	189.2	(2)
Si(1) - O(1)	157.7	(1)	Si(1) - O(2)	163.9	(1)
Si(1) - C(11)	187.8	(2)	Si(2) - O(3)	159.2	(1)

O(1) - Si(1) - O(2)	113.4	(1)	O(1) - Si(1) - C(11)	113.4	(1)
O(2) - Si(1) - C(11)	104.8	(1)	O(1) - Si(1) - C(1)	113.2	(1)
O(2) - Si(1) - C(1)	104.7	(1)	C(11) - Si(1) - C(1)	106.6	(1)
O(3) - Si(2) - O(2)	113.5	(1)	Si(2) - O(2) - Si(1)	138.1	(1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y+1, -z$

Bis[(1,1,3,3-tetraphenyldisiloxandiolat-Dilithium) · Diglyme](M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{60}H_{68}O_{12}Si_4Li_4$ $M = 1121.26 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.257 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.16 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1632.61 (13)$, $b = 1736.61 (17)$, $c = 2090.40 (20) \text{ pm}$ $V = 5926.7 (9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 56^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0373$, $R_\sigma = 0.0402$

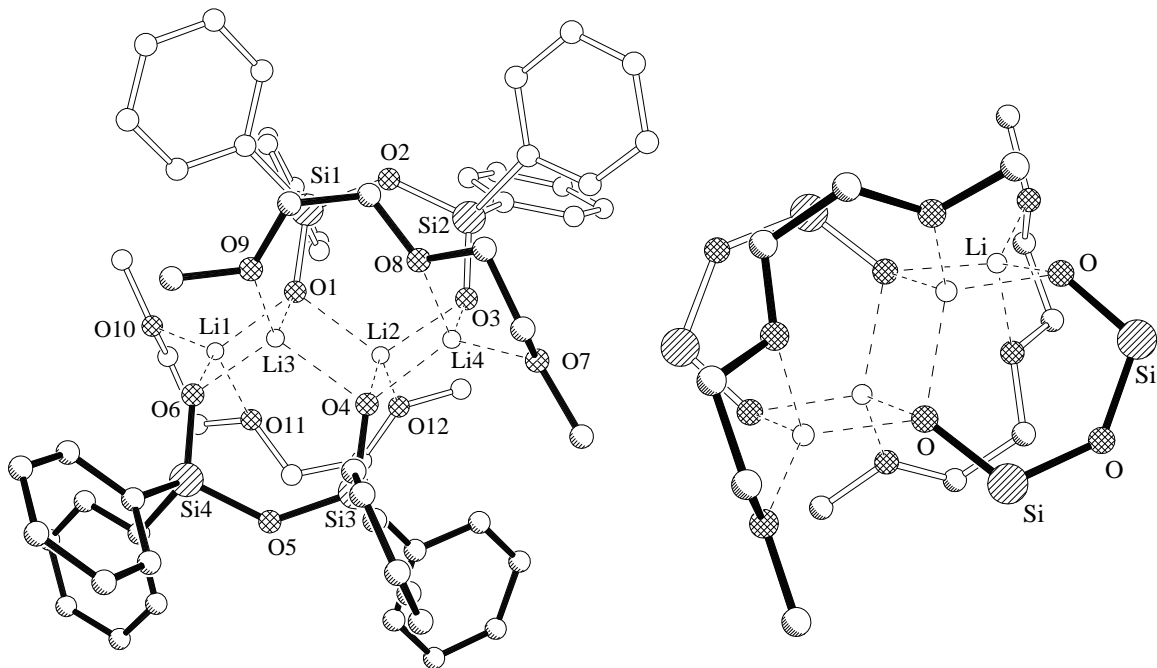
Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

694 Parameter, 12.4 Fo/Parameter

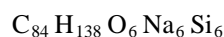
 $wR2$ (für alle 8617 Fo) = 0.2005 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$; Flack-x-Parameter 0.0119 (2243) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0098 \cdot P)^2 + 20.6000 \cdot P)]$ klarer Block, $0.80 \cdot 0.75 \cdot 0.60 \text{ mm}$ orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (19), $Z = 4$, $F(000) = 2368$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

8757 gemessene, 8617 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $\chi = 0.00087 (7)$ $R1$ (für 6572 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0733 S (für alle 8617 Fo) = 1.069 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.54 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.61 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Li(1) - O(6)	188.8 (12)	Li(1) - O(1)	192.6 (11)
Li(1) - O(10)	197.4 (14)	Li(1) - O(21)	203 (2)
Li(1) - O(11)	203 (2)	Li(1) - O(20)	218.3 (14)
Li(2) - O(3)	192.8 (11)	Li(2) - O(4)	195.1 (11)
Li(2) - O(22)	196.1 (13)	Li(2) - O(1)	196.1 (12)
Li(2) - O(12)	203.7 (14)	Li(4) - O(3)	186.6 (11)
Li(3) - O(6)	188.6 (11)	Li(4) - O(8)	206.9 (13)
Li(3) - O(1)	195.4 (11)	Li(4) - O(4)	192.0 (11)
Li(3) - O(4)	200.0 (13)	Li(3) - O(9)	207.8 (13)
Li(4) - O(7)	200.4 (14)		

O(1) - Si(1) - O(2)	113.6 (2)	O(1) - Si(1) - C(11)	111.7 (3)
O(2) - Si(1) - C(11)	104.6 (3)	O(1) - Si(1) - C(21)	110.8 (2)
O(2) - Si(1) - C(21)	105.0 (2)	C(11) - Si(1) - C(21)	110.7 (3)

Hexakis[di(n-butyl)-phenyl-silanolat-Natrium](M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $M = 1550.42 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.047 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.165 \text{ mm}^{-1}$ $a = 2501.51 (22)$, $b = 2501.51 (22)$, $c = 1276.64 (12) \text{ pm}$ $V = 6918.40 (11) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 56^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0287$, $R_{\sigma} = 0.0386$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

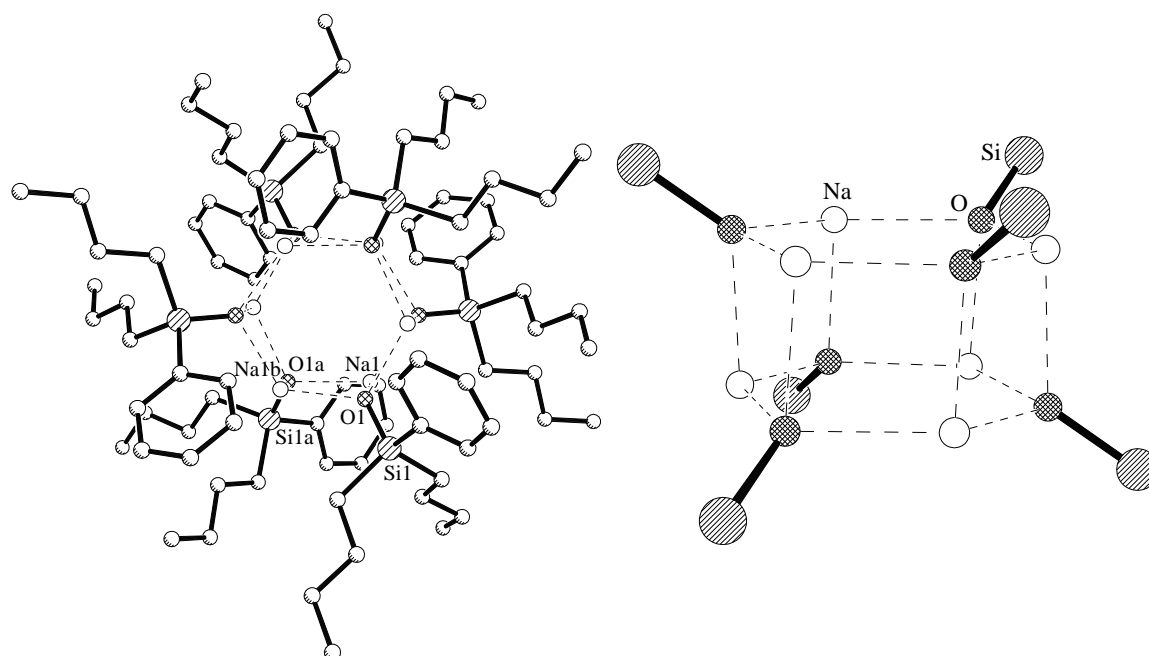
154 Parameter, 23.6 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 3639 Fo) = 0.1386 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0562 \cdot P)^2 + 6.8161 \cdot P)]$ klarer Block, $0.70 \cdot 0.65 \cdot 0.50 \text{ mm}$ rhomboedrisch, R-3 (Nr.148), $Z = 3$, $F(000) = 2376$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4701 gemessene, 3639 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 2630 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0448 S (für alle 3639 Fo) = 1.035 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.36 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.26 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(1)#1	222.2	(2)	Na(1) - O(1)#2	224.7	(2)
Na(1) - O(1)	227.8	(2)	Na(1) - Na(1)#1	307.68	(12)
Na(1) - Na(1)#2	307.68	(12)	Na(1) - Na(1)#3	373.47	(14)
Na(1) - Na(1)#4	373.47	(13)	O(1) - Si(1)	159.23	(13)
O(1) - Na(1)#2	222.2	(2)	O(1) - Na(1)#1	224.7	(2)
Si(1) - C(21)	186.7	(2)	Si(1) - C(11)	187.3	(2)
Si(1) - C(1)	189.0	(2)			

O(1)#1 - Na(1) - O(1)#2	126.38	(7)	O(1)#1 - Na(1) - O(1)	93.99	(5)
O(1)#2 - Na(1) - O(1)	93.32	(5)	Si(1) - O(1) - Na(1)#2	121.65	(7)
Si(1) - O(1) - Na(1)#1	115.20	(7)	Si(1) - O(1) - Na(1)	127.12	(8)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : $x-y+1/3$, $x+2/3$, $-z-1/3$ #2 : $y-2/3$, $-x+y-1/3$, $-z-1/3$ #3 : $-x+y-1$, $-x$, z #4 : $-y$, $x-y+1$, z

Tetrakis(triphenylsilanolat-Natrium)(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{72}H_{60}O_4Si_4Na_4$ $M = 1193.52 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.248 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1451.60 (2)$, $b = 1485.90 (2)$, $c = 1522.30 (2) \text{ pm}$ $V = 3177.00 (7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 46^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0225$, $R_\sigma = 0.0296$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

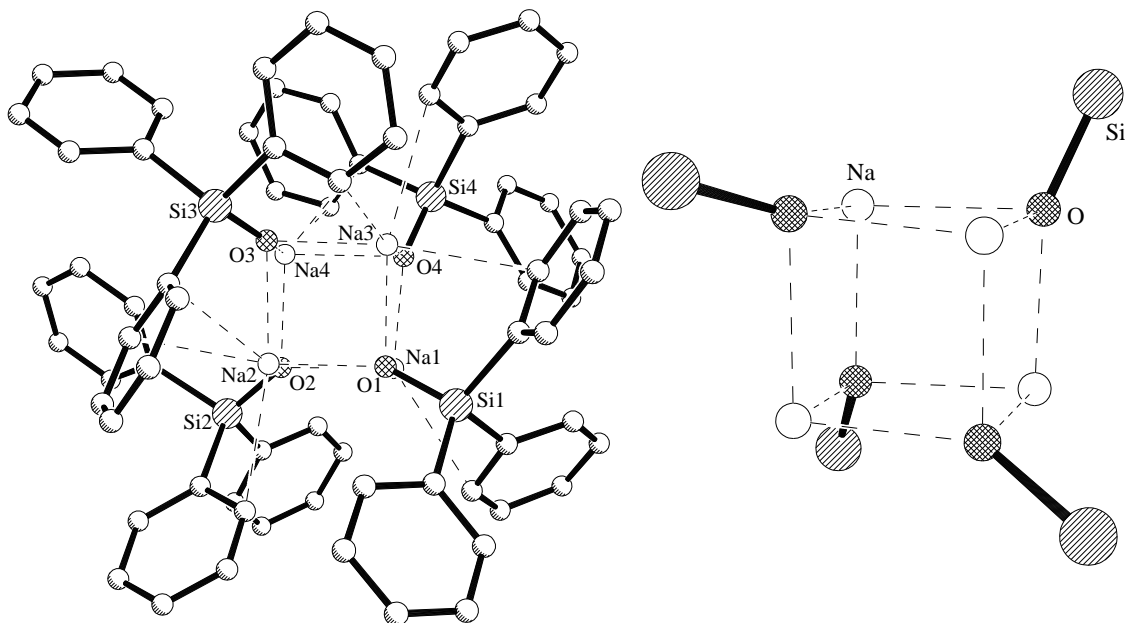
757 Parameter, 11.4 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 8659 Fo) = 0.0962 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0364 \cdot P)^2 + 1.746 \cdot P)]$ klarer Block, $0.70 \cdot 0.60 \cdot 0.40 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 1248$ $\alpha = 79.55 (1)$, $\beta = 81.43 (1)$, $\gamma = 82.87 (1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

9057 gemessene, 8659 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 7204 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0326 S (für alle 8659 Fo) = 1.038 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.27 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.22 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(4)	220.8	(2)	Na(1) - O(2)	222.9	(2)
Na(1) - O(1)	233.1	(2)	Na(2) - O(1)	219.4	(2)
Na(2) - O(2)	230.4	(2)	Na(2) - O(3)	230.7	(2)
Na(3) - O(4)	225.1	(2)	Na(3) - O(3)	226.0	(2)
Na(3) - O(1)	227.4	(2)	Na(4) - O(3)	223.3	(2)
Na(4) - O(2)	223.9	(2)	Na(4) - O(4)	235.0	(2)
Na(1) - C(11)	296.8	(2)	Na(1) - C(12)	287.1	(2)
Na(1) - C(13)	353.3	(3)	Na(2) - C(32)	294.3	(2)
Na(2) - C(61)	298.5	(2)	Na(2) - C(62)	282.0	(2)
Na(2) - C(63)	351.4	(3)	Na(3) - C(1)	329.2	(2)
Na(3) - C(2)	292.3	(2)	Na(3) - C(71)	336.0	(2)
O(4) - Na(1) - O(2)	94.61	(6)	O(4) - Na(1) - O(1)	91.56	(6)
O(2) - Na(1) - O(1)	92.02	(6)	O(4) - Na(1) - C(12)	140.89	(7)
O(1) - Na(2) - O(2)	93.68	(6)	O(1) - Na(2) - O(3)	92.63	(6)
O(2) - Na(2) - O(3)	89.36	(6)	O(4) - Na(3) - O(3)	94.01	(6)

Tetrakis(triphenylsilanolat-Natrium) · 3 H₂O · Toluol(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998)C₇₉H₇₄O₇Na₄Si₄M = 1339.70 g/mol, ρ_{ber} = 1.240 g/cm³, μ = 0.16 mm⁻¹

a = 1536.01 (21), b = 1536.01 (21), c = 2634.27 (40) pm

V = 5382.40 (13) · 10⁶ pm³, T = 150 (2) Kω-Scan, 2θ_{Max} = 60°, R_{int} = 0.0176, R_σ = 0.0273

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

289 Parameter, 20.9 Fo/Parameter

wR2 (für alle 6031 Fo) = 0.1057

(Δ/σ)_{Max} ≤ 0.001w = 1/[σ²(F_o² + (0.0522 · P)² + 2.0391 · P]

klarer Block, 0.75 · 0.45 · 0.30 mm

rhomboedrisch, R-3 (Nr.146), Z = 3, F(000) = 2112

Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-Kα

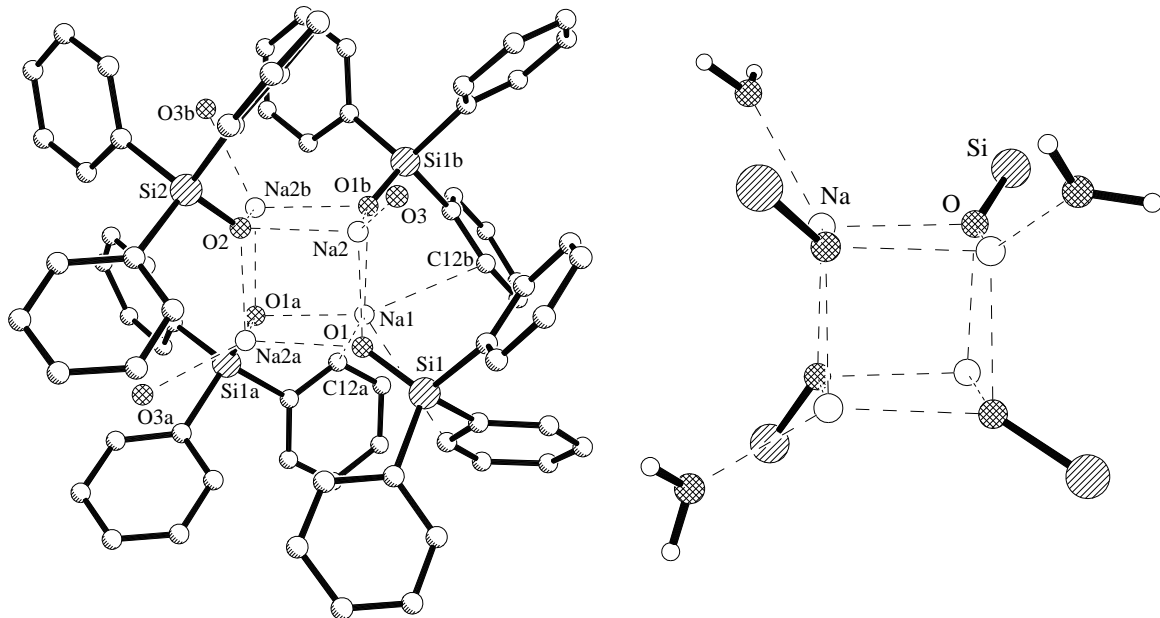
6612 gemessene, 6031 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F² (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

R1 (für 5433 Fo > 4σ(Fo)) = 0.0372

S (für alle 6031 Fo) = 1.035

Δρ_{Max} = 0.22 e/Å³, Δρ_{Min} = -0.24 e/Å³mit P = (F_o² + 2 · F_c²)/3**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(1)	225.89	(14)	Na(1) - O(1)#1	225.89	(14)
Na(1) - O(1)#2	225.89	(14)	Na(1) - C(12)	310.1	(2)
Na(1) - C(12)#2	310.1	(2)	Na(1) - C(12)#1	310.1	(2)
Na(1) - Na(2)#2	314.15	(12)	Na(1) - Na(2)#1	314.15	(12)
Na(1) - Na(2)	314.15	(12)	Na(2) - O(2)	226.91	(13)
Na(2) - O(1)	229.57	(14)	Na(2) - O(1)#2	229.60	(14)
Na(2) - O(3)	232.2	(2)	Na(2) - Na(2)#2	311.63	(12)
Na(2) - Na(2)#1	311.63	(12)	O(1) - Na(2)#1	229.60	(14)
O(2) - Na(2)#1	226.91	(13)	O(2) - Na(2)#2	226.91	(13)
<hr/>					
O(1) - Na(1) - O(1)#1	93.62	(5)	O(1) - Na(1) - O(1)#2	93.62	(5)
O(1)#1 - Na(1) - O(1)#2	93.62	(5)	O(2) - Na(2) - O(1)	93.84	(5)
O(2) - Na(2) - O(1)#2	93.83	(5)	O(1) - Na(2) - O(1)#2	91.67	(7)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:

#1 : -y, x-y, z

#2 : -x+y, -x, z

#3 : -x+y, -x+1, z

#4 : -y+1, x-y+1, z

Bis[(1,1,3,3,5,5,7,7-octaphenyltetrasiloxandiolat-Dinatrium) · 2.5 Toluol](M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{96}H_{80}O_{10}Si_8Na_4 \cdot 2.5 C_7H_8$ $M = 1940.6 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.271 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.18 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1746.2 (1)$, $b = 1769.0 (2)$, $c = 1961.3 (2) \text{ pm}$ $V = 5071.6 (8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 46^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0221$, $R_{\sigma} = 0.0328$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

1218 Parameter, 11.4 Fo/Parameter

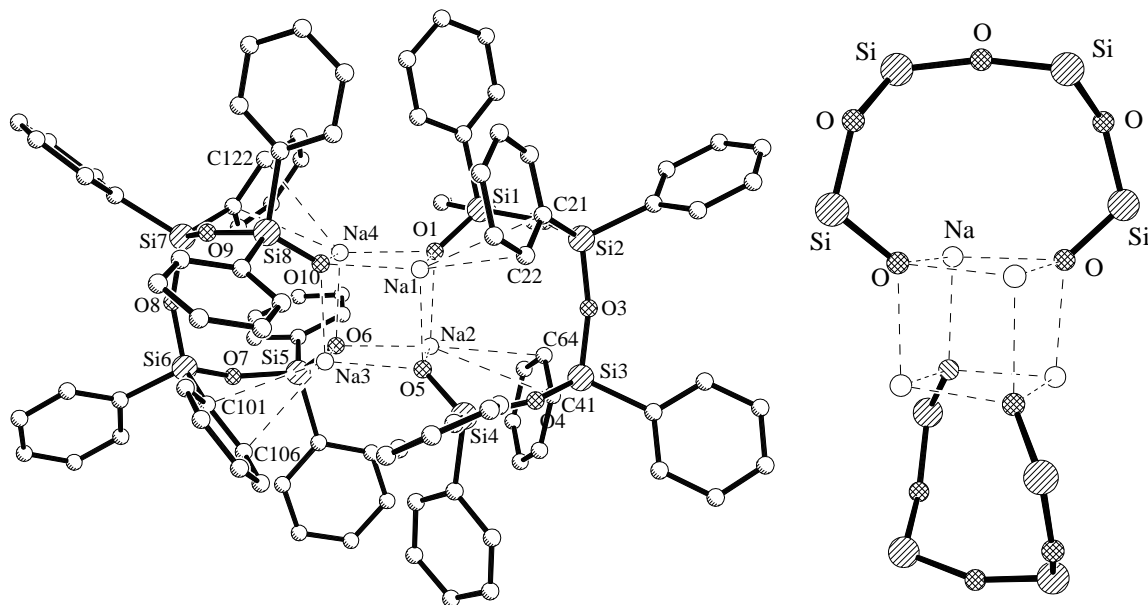
wR2 (für alle 13883 Fo) = 0.1371

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0619 \cdot P)^2 + 6.7514 \cdot P)]$ klarer Block, $0.80 \cdot 0.75 \cdot 0.60 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 2034$ $\alpha = 102.57 (1)$, $\beta = 91.93 (1)$, $\gamma = 119.57 (1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

14411 gemessene, 13883 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 R_1 (für 11354 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0479 S (für alle 13883 Fo) = 1.030 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.66 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.44 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Na(1) - O(10)	226.9	(2)	Na(1) - O(1)	230.0	(2)
Na(1) - O(5)	231.1	(2)	Na(1) - C(22)	281.7	(3)
Na(1) - C(21)	306.6	(3)	Na(4) - O(1)	227.7	(2)
Na(2) - O(6)	229.6	(2)	Na(2) - O(1)	229.9	(2)
Na(2) - O(5)	230.4	(2)	Na(2) - C(46)	295.3	(3)
Na(2) - C(45)	330.5	(4)	Na(3) - O(5)	226.7	(2)
Na(3) - O(10)	229.4	(2)	Na(3) - O(6)	236.6	(2)
Na(3) - C(106)	283.8	(3)	Na(3) - C(101)	292.0	(3)
Na(4) - O(6)	229.7	(2)	Na(4) - O(10)	236.1	(2)
Na(4) - C(121)	286.4	(3)	Na(4) - C(122)	288.4	(4)

O(1) - Si(1) - O(2)	113.4	(1)	O(1) - Si(1) - C(11)	114.5	(1)
O(2) - Si(1) - C(11)	103.6	(1)	O(1) - Si(1) - C(1)	112.1	(1)
O(2) - Si(1) - C(1)	106.4	(1)	C(11) - Si(1) - C(1)	106.1	(1)
O(2) - Si(2) - O(3)	110.5	(1)	O(2) - Si(2) - C(31)	108.1	(1)
O(3) - Si(2) - C(31)	110.1	(1)	O(2) - Si(2) - C(21)	110.3	(1)
O(3) - Si(2) - C(21)	107.3	(1)	C(31) - Si(2) - C(21)	110.6	(1)

Tetrakis(tribenzylsilanolat-Kalium) · Toluol(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{84}H_{84}O_4Si_4K_4 \cdot C_7H_8$ $M = 1518.41 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.143 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.30 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1559.23 (18)$, $b = 1559.23 (18)$, $c = 6286.66 (73) \text{ pm}$ $V = 1326.40 (27) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0226$, $R_\sigma = 0.0349$

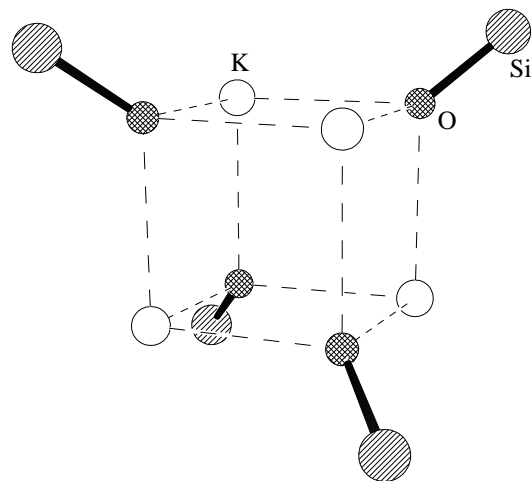
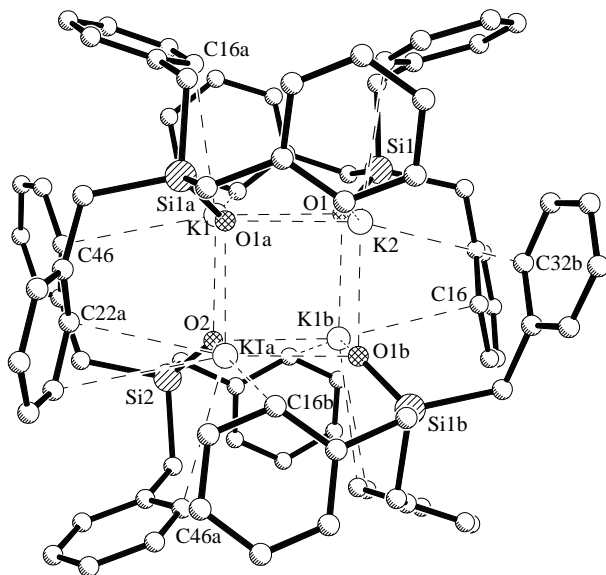
Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

314 Parameter, 22.7 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 5057 Fo) = 0.2339 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.1239 \cdot P)^2 + 38.1598 \cdot P)]$ klarer Block, $0.80 \cdot 0.75 \cdot 0.60 \text{ mm}$ rhomboedrisch, R-3 (Nr.148), $Z = 6$, $F(000) = 4812$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

8137 gemessene, 5057 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $\chi = 0.00059 (20)$ $R1$ (für 3726 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0616 S (für alle 5057 Fo) = 1.138 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.11 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.34 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

K(1) - O(1)#1	266.8	(3)	K(1) - O(2)	267.9	(3)
K(1) - O(1)	269.3	(3)	K(1) - C(22)	319.1	(5)
K(1) - C(16)#1	326.2	(5)	K(1) - C(46)	339.3	(5)
K(1) - C(23)	352.5	(5)	K(2) - O(1)#2	269.5	(3)
K(2) - O(1)#1	269.5	(3)	K(2) - O(1)	269.5	(3)
K(2) - C(32)#1	333.6	(6)	K(2) - C(32)#2	333.6	(6)
K(2) - C(32)	333.6	(6)	O(1) - K(1)#2	266.8	(3)
O(2) - K(1)#1	267.9	(3)	O(2) - K(1)#2	267.9	(3)
Si(1) - O(1)	159.2	(3)	Si(1) - C(30)	190.5	(5)
Si(1) - C(20)	191.3	(4)	Si(1) - C(10)	191.6	(4)
Si(2) - O(2)	159.5	(5)	Si(2) - C(40)#1	191.6	(4)
<hr/>					
O(1) - Si(1) - C(30)	114.0	(2)	O(1) - Si(1) - C(20)	113.7	(2)
C(30) - Si(1) - C(20)	105.3	(2)	O(1) - Si(1) - C(10)	113.8	(2)
C(30) - Si(1) - C(10)	104.6	(2)	C(20) - Si(1) - C(10)	104.6	(2)
O(2) - Si(2) - C(40)#1	114.21	(13)	O(2) - Si(2) - C(40)	114.21	(13)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -y, x-y+1, z #2 : -x+y-1, -x, z

Bis[tris(triphenylsiloxy)-silanolat-Kalium] · 2 Toluol(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{122}H_{106}O_8Si_8K_2 \cdot 2C_7H_8$ $M = 2002.98 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.281 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1296.67 (25)$, $b = 1414.56 (15)$, $c = 1577.98 (17) \text{ pm}$ $V = 2596.1 (6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 130 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0305$, $R_\sigma = 0.0573$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

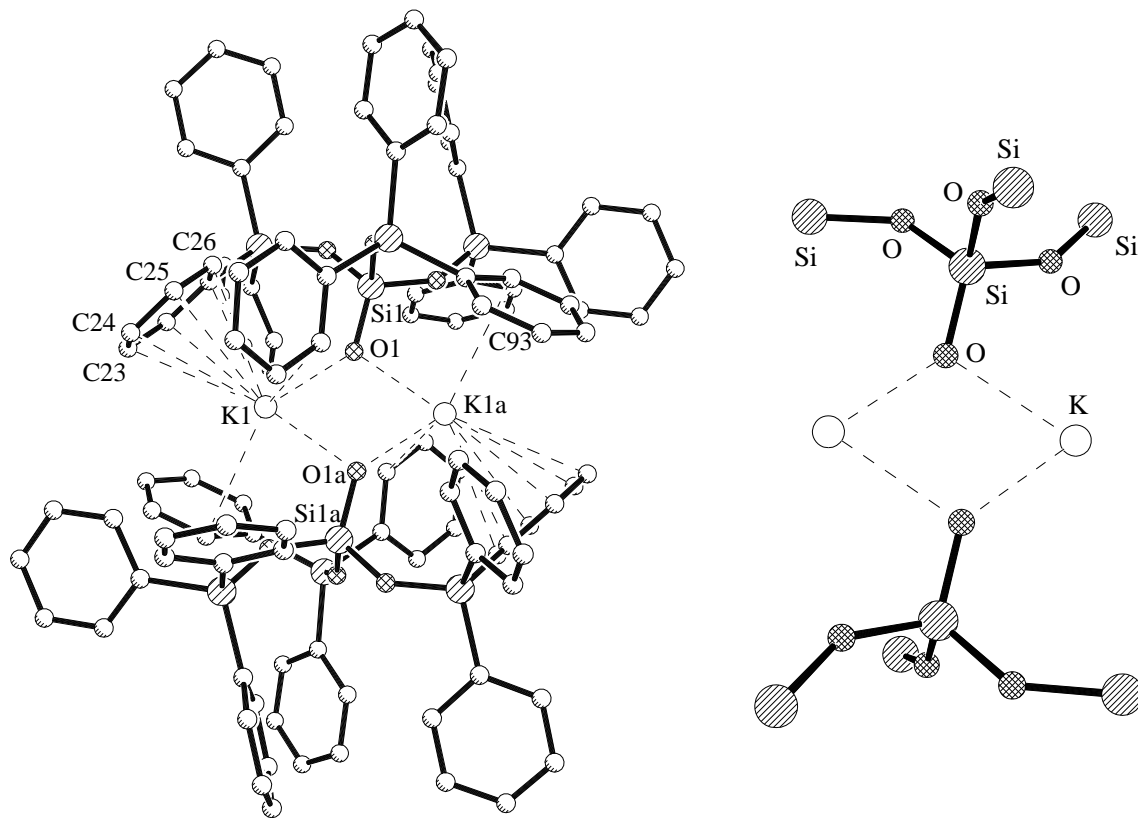
631 Parameter, 13.6 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 8580 Fo) = 0.1498 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0479 \cdot P)^2 + 2.4403 \cdot P)]$ klarer Block, $0.60 \cdot 0.60 \cdot 0.50 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 1$, $F(000) = 1052$ $\alpha = 68.570 (3)$, $\beta = 80.469 (10)$, $\gamma = 75.167 (10)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

9001 gemessene, 8580 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 5588 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0527 S (für alle 8580 Fo) = 1.025 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.47 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.28 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

K(1) - O(1)	250.5	(3)	K(1) - O(1)#1	257.5	(3)
Si(3) - C(51)	186.6	(4)	Si(1) - O(1)	153.4	(3)
Si(1) - O(3)	163.4	(3)	Si(2) - O(2)	161.3	(2)
Si(2) - C(31)	185.3	(4)	Si(2) - C(11)	185.6	(4)
Si(2) - C(21)	187.4	(4)	Si(3) - O(3)	160.9	(3)

O(1) - Si(1) - O(3)	113.8	(2)	O(2) - Si(1) - O(3)	104.12	(13)
O(4) - Si(1) - O(3)	105.06	(13)	O(2) - Si(2) - C(31)	109.0	(2)
O(2) - Si(2) - C(11)	106.1	(2)	C(31) - Si(2) - C(11)	113.9	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y+1, -z+1

10.5. Lipophil umhüllte Polyionenaggregate mit Imidodiphosphat-Liganden

Lithium-tetraphenylimidodiphosphat Hexamer

(E. Heigel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996)

$C_{144}H_{120}Li_6N_6O_{36}P_{12}$

$M = 2923.74 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.403 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.23 \text{ mm}^{-1}$

$a = 1755.6 (1)$, $b = 2002.2 (2)$, $c = 1991.0 (1) \text{ pm}$

$V = 6922.0 (1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$

ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0208$, $R_{\sigma} = 0.0448$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

919 Parameter, 13.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 11968 Fo) = 0.1030

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0379 \cdot P)^2 + 4.3231 \cdot P)]$

klarer Block, $0.70 \cdot 0.65 \cdot 0.55 \text{ mm}$

monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 2$, $F(000) = 3024$

$\beta = 98.48 (1)^\circ$

Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

12775 gemessene, 11968 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

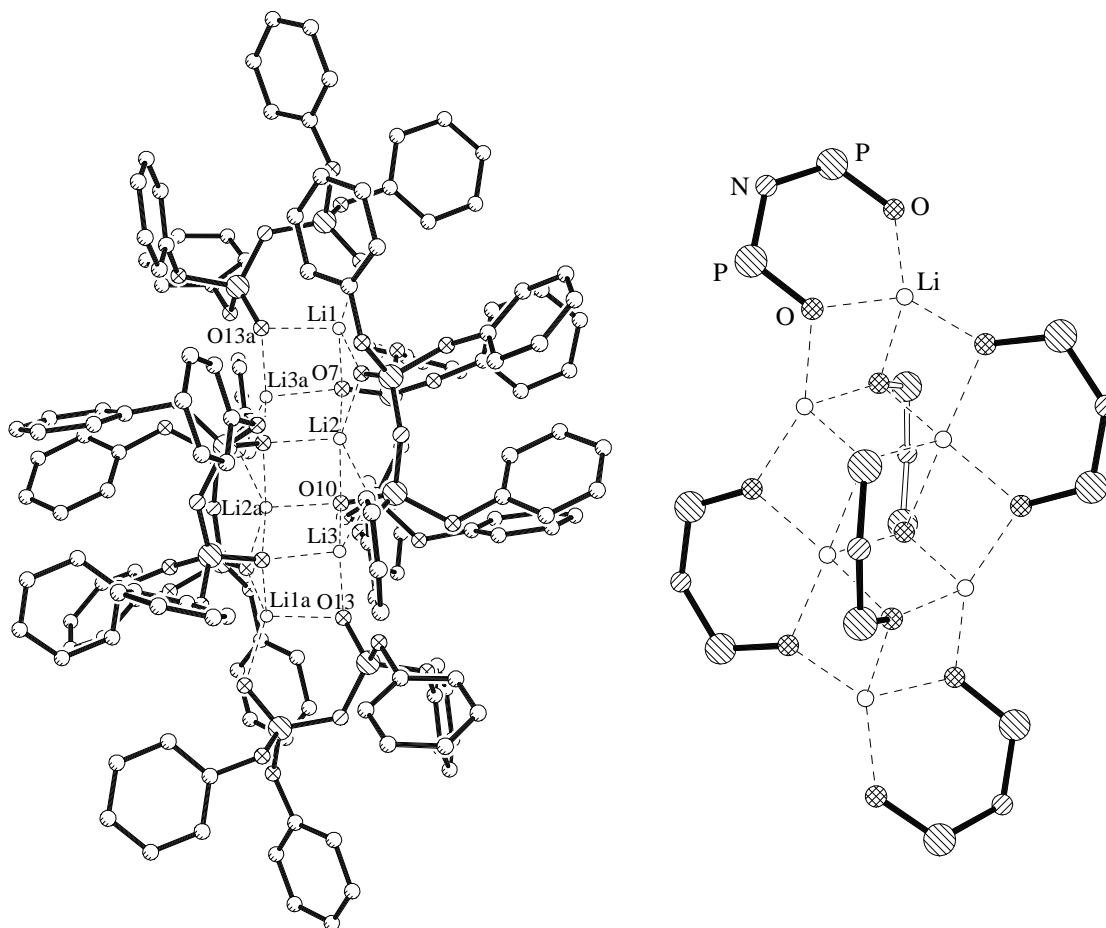
Extinktionskorrektur: keine

$R1$ (für 9056 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0388

S (für alle 11968 Fo) = 1.021

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.25 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.36 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm]

Li(1)	-	O(16)#1	190.7	(4)	Li(1)	-	O(1)	192.6	(4)
Li(1)	-	O(13)#1	200.9	(4)	Li(1)	-	O(7)	203.3	(4)
Li(2)	-	O(10)#1	195.0	(4)	Li(2)	-	O(4)	195.1	(4)
Li(2)	-	O(1)	200.9	(4)	Li(2)	-	O(7)	214.9	(4)
Li(2)	-	O(10)	239.7	(4)	Li(3)	-	O(4)	193.2	(4)
Li(3)	-	O(13)	197.6	(4)	Li(3)	-	O(7)#1	198.6	(4)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y, -z

Rubidium-tetra(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat(E. Heigel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996) $C_{32}H_{36}NO_6P_2Rb$ $M = 678.03 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.422 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1.71 \text{ mm}^{-1}$ $a = 741.25 (1)$, $b = 1401.89 (2)$, $c = 1552.25 (1) \text{ pm}$ $V = 1584.0 (4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$ ω - θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0153$, $R_{\sigma} = 0.0276$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

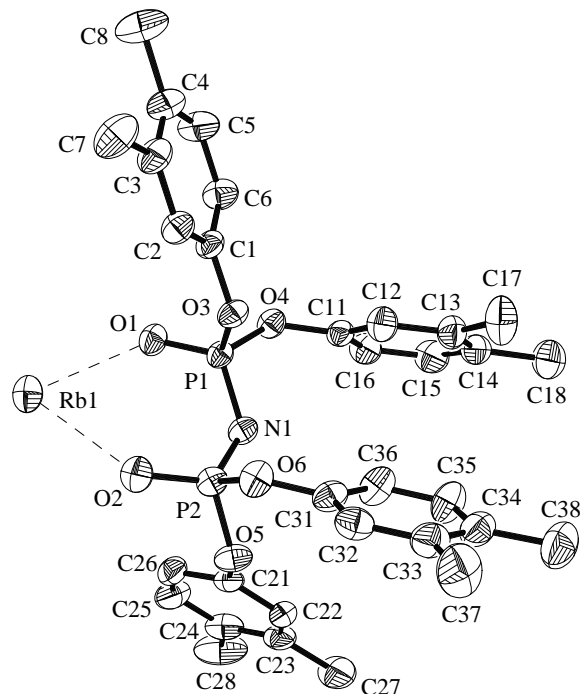
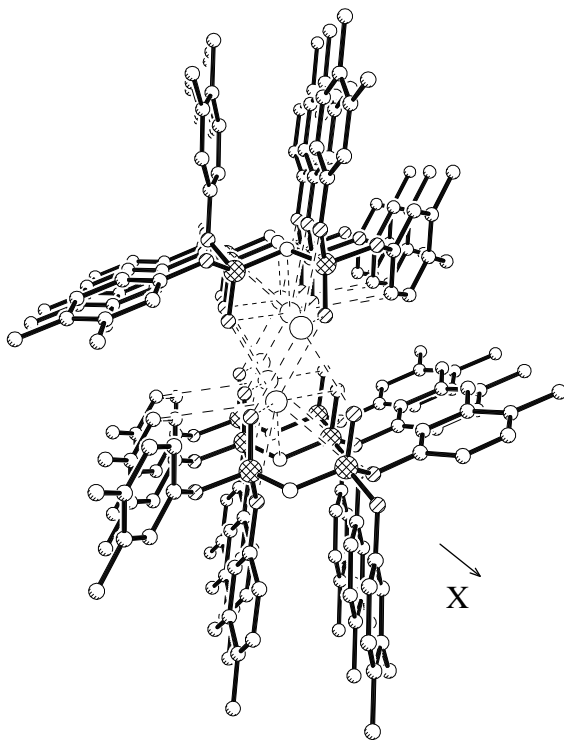
387 Parameter, 14.0 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 5436 Fo) = 0.0895 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0433 \cdot P)^2 + 0.9783 \cdot P)]$ farblose Nadel, $0.60 \cdot 0.20 \cdot 0.20 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 700$ $\alpha = 88.12 (13)$, $\beta = 81.43 (10)$, $\gamma = 83.31 (11)^\circ$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

6024 gemessene, 5436 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 4563 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0318 S (für alle 5436 Fo) = 1.061 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.38 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.38 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Rb(1) - O(2)#1	284.2	(2)	Rb(1) - O(1)	285.2	(2)
Rb(1) - O(2)	287.5	(2)	Rb(1) - O(1)#2	300.9	(2)
Rb(1) - O(6)#1	326.2	(2)	Rb(1) - O(4)#2	358.5	(2)
Rb1 - C25#1	346.7	(3)	Rb1 - C26#1	337.1	(3)
P(1) - O(1)	147.1	(2)	P(1) - N(1)	157.8	(2)
P(1) - O(4)	160.1	(2)	P(1) - O(3)	161.1	(2)

O(1) - P(1) - O(4)	105.15	(10)	N(1) - P(1) - O(4)	106.89	(10)
O(1) - P(1) - O(3)	111.45	(10)	N(1) - P(1) - O(3)	105.81	(10)
O(4) - P(1) - O(3)	106.26	(10)	O(2) - P(2) - N(1)	118.81	(11)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 : $-x, -y+1, -z+1$

Cäsium-tetra(3,4-dimethylphenyl)-imidodiphosphat(E. Heigel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996) $C_{32}H_{36}N_2O_6P_2Cs$ $M = 725.47 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.503 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1.30 \text{ mm}^{-1}$ $a = 744.93 (7)$, $b = 1364.97 (22)$, $c = 1603.59 (22) \text{ pm}$ $V = 1602.59 (22) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$ ω - θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 57^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0671$, $R_{\sigma} = 0.0225$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: Ψ -Scans (XEMP), $\Delta\Psi = 10^\circ$

379 Parameter, 21 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 8041 Fo) = 0.0843 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0473 \cdot P)^2 + 1.0917 \cdot P)]$

farbloser Block, 0.40 · 0.20 · 0.15 mm

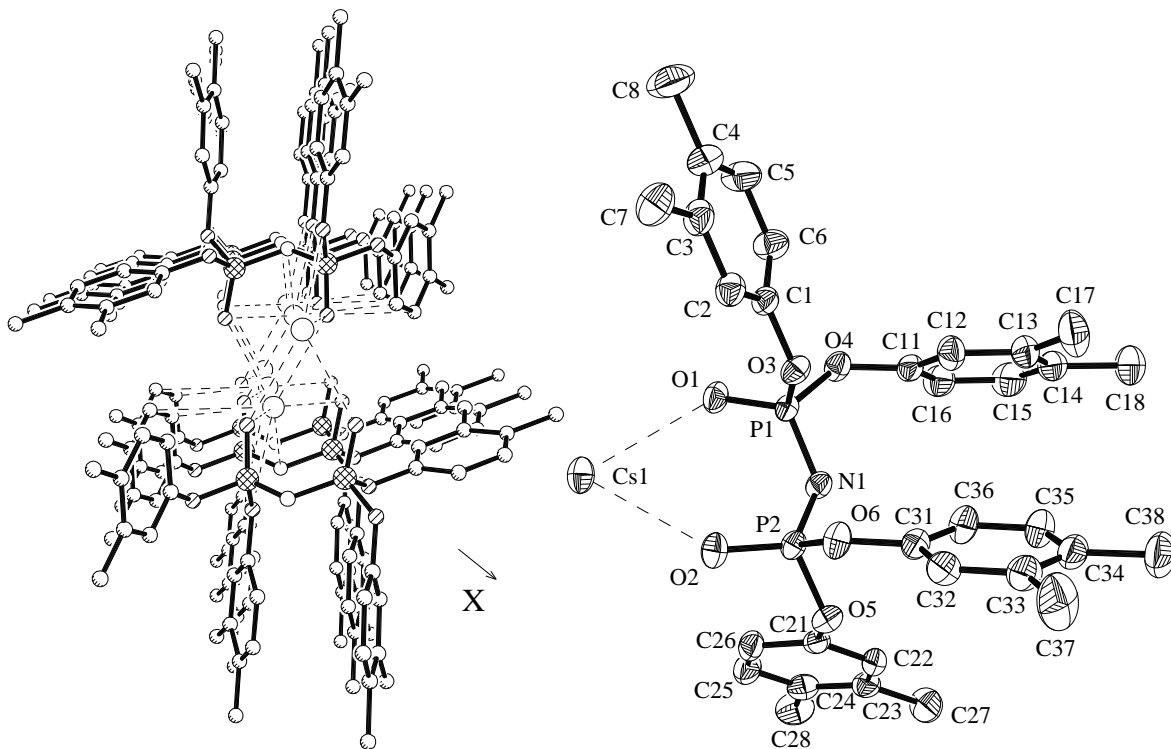
triklin, P-1 (Nr.2), Z = 2, F(000) = 736

 $\alpha = 88.267 (14)$, $\beta = 82.626 (11)$, $\gamma = 82.365 (10)^\circ$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

8739 gemessene, 8041 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 6974 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0291 S (für alle 8041 Fo) = 1.053 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.98 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.65 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Cs(1) - O(2)#1	298.6	(2)	Cs(1) - O(1)	304.1	(2)
Cs(1) - O(2)	306.1	(2)	Cs(1) - O(1)#2	317.1	(2)
Cs(1) - O(6)#1	339.3	(2)	P(1) - O(1)	148.1	(2)
Cs(1) - C(25)#1	350.3	(3)	Cs(1) - C(26)#1	345.5	(3)
P(1) - N(1)	158.1	(2)	P(1) - O(4)	160.2	(2)
P(1) - O(3)	161.3	(2)	P(2) - O(2)	148.1	(2)
<hr/>					
O(1) - P(1) - N(1)	120.54	(10)	O(1) - P(1) - O(4)	105.39	(9)
N(1) - P(1) - O(4)	106.59	(9)	O(1) - P(1) - O(3)	111.35	(9)
N(1) - P(1) - O(3)	105.92	(9)	O(4) - P(1) - O(3)	106.14	(9)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y+1, -z+1 #2 : -x, -y+1, -z+1

10.6. Weitere Salze mit organischen Kat- oder Anionen

1,1', 3,3'-Tetramethyl-2,2'-biimidazolium-Dibromid

(K. Ono, Postdoktorand, 1995)



$M = 352.09 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.728 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 5.97 \text{ mm}^{-1}$

$a = 898.7 (1)$, $b = 1458.5 (2)$, $c = 1603.0 (1) \text{ pm}$

$V = 1353.5 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$

θ - 2θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0193$, $R_{\sigma} = 0.0237$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 8 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

150 Parameter, 16.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 2399 Fo) = 0.0783

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0373 \cdot P)^2 + 0.9268 \cdot P)]$

klares Prisma, $0.60 \cdot 0.30 \cdot 0.25 \text{ mm}$

monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14), $Z = 2$, $F(000) = 696$

$\beta = 103.73 (1)^\circ$

Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

2894 gemessene, 2399 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

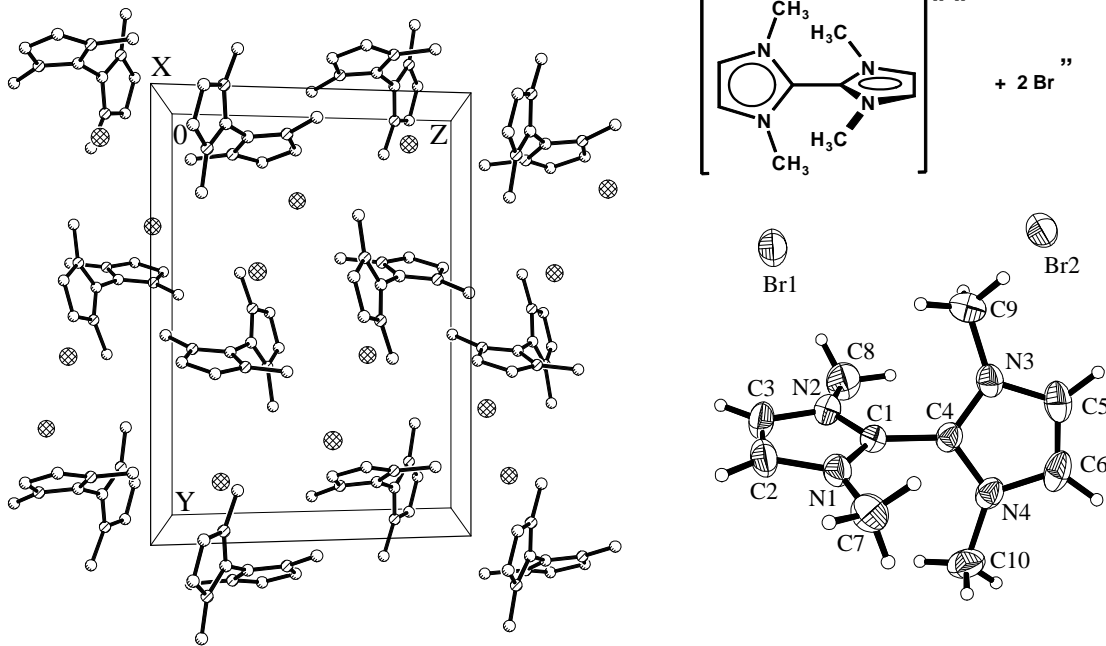
Extinktionskorrektur: $x = 0.0181 (9)$

R_1 (für 2011 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0273

S (für alle 2399 Fo) = 1.092

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.51 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.40 \text{ e}/\text{\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

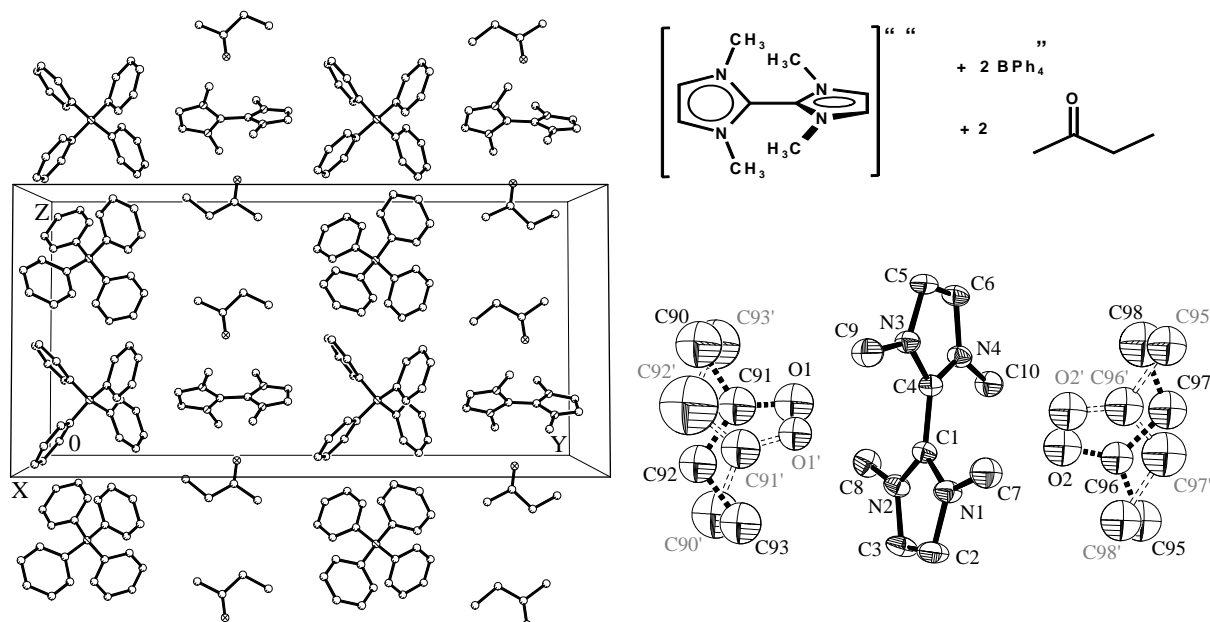
N(1) - C(1)	134.0 (4)	N(1) - C(2)	137.2 (4)
N(1) - C(7)	146.7 (4)	N(2) - C(1)	133.9 (4)
N(2) - C(3)	136.9 (4)	N(2) - C(8)	146.7 (4)
N(3) - C(4)	133.4 (4)	N(3) - C(5)	137.0 (4)
N(3) - C(9)	145.4 (4)	N(4) - C(4)	134.3 (4)
N(4) - C(6)	137.2 (4)	N(4) - C(10)	146.7 (4)
C(1) - C(4)	146.1 (4)	C(2) - C(3)	134.2 (5)
<hr/>			
C(1) - N(1) - C(2)	108.2 (3)	C(1) - N(1) - C(7)	126.8 (2)
C(2) - N(1) - C(7)	124.9 (3)	C(1) - N(2) - C(3)	108.1 (3)
C(1) - N(2) - C(8)	126.1 (3)	C(3) - N(2) - C(8)	125.5 (3)
C(4) - N(3) - C(5)	108.2 (3)	C(4) - N(3) - C(9)	127.1 (3)

1,1', 3,3'-Tetramethyl-2,2'-biimidazolium-bis(Tetraphenylborat)·bis(Ethyl-methylketon)

(K. Ono, Postdoktorand, 1995)

$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4]^{2+} + 2[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
 $M = 974.90 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.151 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$
 $a = 1293.4 (1)$, $b = 2980.3 (2)$, $c = 1461.2 (1) \text{ pm}$
 $V = 5626.5 (7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$
 ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0252$, $R_{\sigma} = 0.0561$
 Direkte Methoden (SHELXS87),
 Absorptionskorrektur: keine
 658 Parameter, 14.9 Fo/Parameter
 $wR2$ (für alle 9822 Fo) = 0.1529
 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0593 \cdot P)^2 + 3.9990 \cdot P)]$

klarer Block, $0.78 \cdot 0.65 \cdot 0.60 \text{ mm}$
 monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 2088$
 $\beta = 92.65 (1)^\circ$
 Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α
 10518 gemessene, 9822 unabhängige Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
 Extinktionskorrektur: $x = 0.0065 (7)$
 $R1$ (für 6539 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0564
 S (für alle 9822 Fo) = 1.011
 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.37 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.36 \text{ e/\AA}^3$
 mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

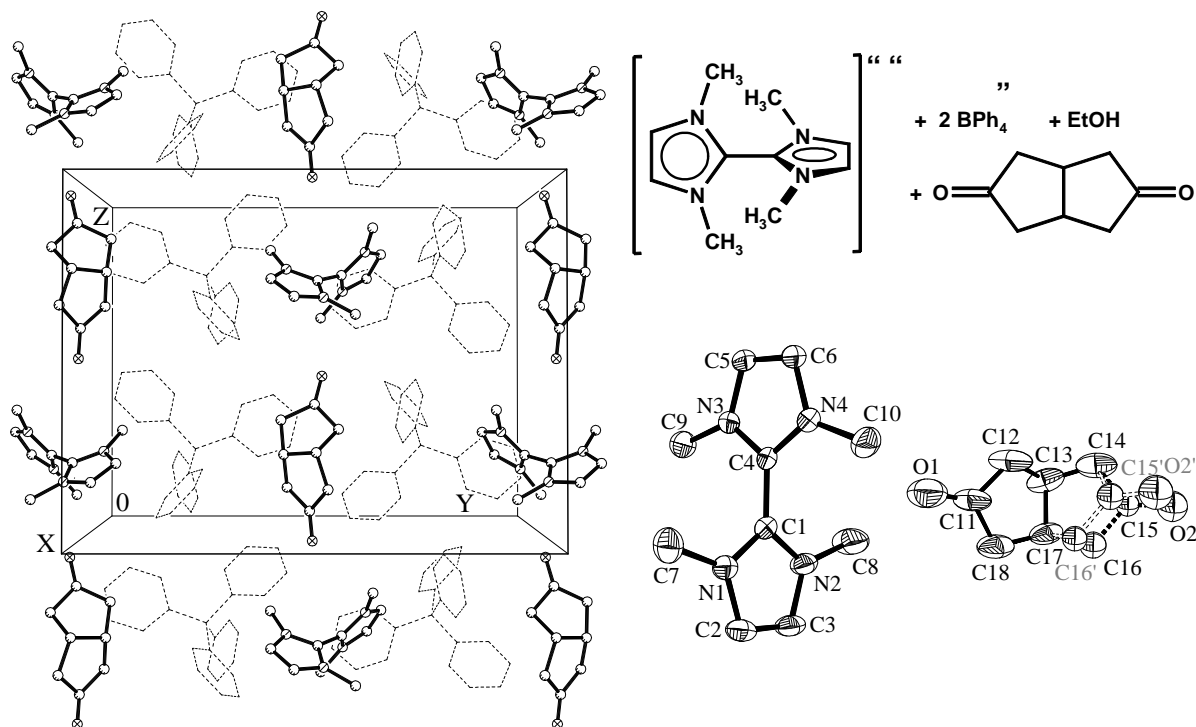
N(1) - C(1)	133.6 (3)	N(1) - C(2)	136.7 (3)
N(1) - C(7)	145.8 (3)	N(2) - C(1)	133.5 (3)
N(2) - C(3)	136.7 (3)	N(2) - C(8)	146.3 (3)
N(3) - C(4)	133.5 (3)	N(3) - C(5)	137.0 (3)
N(3) - C(9)	146.5 (3)	N(4) - C(4)	133.7 (3)
C(1) - C(4)	145.1 (3)	C(2) - C(3)	133.4 (4)
C(5) - C(6)	134.6 (3)	O(1) - C(91)	121.4 (6)
C(90) - C(91)	153.5 (8)	C(91) - C(92)	148.1 (7)
C(92) - C(93)	155.6 (8)	O(1') - C(91')	121 (1)
C(90') - C(91')	149 (2)	C(91') - C(92')	146 (2)
C(92') - C(93')	155 (2)	O(2) - C(96)	120.6 (5)
<hr/>			
C(1) - N(1) - C(2)	108.4 (2)	C(1) - N(1) - C(7)	125.9 (2)
C(2) - N(1) - C(7)	125.7 (2)	C(1) - N(2) - C(3)	108.3 (2)
C(1) - N(2) - C(8)	126.2 (2)	C(3) - N(2) - C(8)	125.5 (2)

1,1', 3,3'-Tetramethyl-2,2'-biimidazolium-bis(Tetraphenylborat) · cis-Bicyclo[3.3.0]oc-tan-3,7-dion · Ethanol

(K. Ono, Postdoktorand, 1996)

$[C_{10}H_{16}N_4]^{2+} + 2[C_{24}H_{20}B]^- \cdot C_8H_{10}O_2$
 $M = 1000.98 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.218 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$
 $a = 1973.22 (14)$, $b = 1905.67 (13)$, $c = 1451.2 (11) \text{ pm}$
 $V = 5457.6 (7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 130 (2) \text{ K}$
 ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 46^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0221$, $R_\sigma = 0.0449$
 Direkte Methoden (SHELXS87),
 Absorptionskorrektur: keine
 680 Parameter, 10.6 Fo/Parameter
 $wR2$ (für alle 7239 Fo) = 0.1527
 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0666 \cdot P)^2 + 4.9800 \cdot P)]$

klarer Block, $0.70 \cdot 0.55 \cdot 0.50 \text{ mm}$
 monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 2136$
 $\beta = 91.5234 (43)^\circ$
 Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α
 7848 gemessene, 7239 unabhängige Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)
 Extinktionskorrektur: keine
 $R1$ (für 5124 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0546
 S (für alle 7239 Fo) = 1.030
 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.48 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.36 \text{ e/\AA}^3$
 mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

N(1) - C(1)	134.1 (4)	N(1) - C(2)	136.4 (4)
N(1) - C(7)	146.6 (4)	N(2) - C(1)	133.5 (4)
N(2) - C(3)	136.2 (4)	N(2) - C(8)	147.0 (4)
N(3) - C(4)	133.1 (4)	N(3) - C(5)	137.1 (4)
N(3) - C(9)	146.6 (4)	N(4) - C(4)	133.4 (4)
N(4) - C(6)	136.5 (4)	N(4) - C(10)	146.5 (4)
C(1) - C(4)	145.2 (4)	C(2) - C(3)	133.7 (5)
<hr/>			
C(1) - N(1) - C(2)	108.5 (2)	C(1) - N(1) - C(7)	124.8 (3)
C(2) - N(1) - C(7)	126.8 (3)	C(1) - N(2) - C(3)	109.1 (3)
C(1) - N(2) - C(8)	125.4 (3)	C(3) - N(2) - C(8)	125.5 (3)

Tri(cäsium)-Cyclohexan-1,3,5-trimethyl-1,3,5-tricarboxylat · 3 Ethanol · 2 H₂O(U. Endruschat, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996)C₁₈H₃₇O₁₁Cs₃M = 828.21 g/mol, ρ_{ber} = 1.932 g/cm³, μ = 3.87 mm⁻¹

a = 1248.84 (15), b = 1420.76 (17), c = 1608.83 (19) pm

V = 2847.5 (6) · 10⁶ pm³, T = 150 (2) Kω-Scan, 2θ_{Max} = 57°, R_{int} = 0.0317, R_σ = 0.0349

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: empirische

286 Parameter, 24.8 Fo/Parameter

wR2 (für alle 7095 Fo) = 0.1398

(Δ/σ)_{Max} ≤ 0.001w = 1/[σ²(F_o² + (0.0724 · P)² + 5.9795 · P]

klarer Block, 0.55 · 0.35 · 0.30 mm

monoklin, P2₁/c (Nr.14), Z = 4, F(000) = 1592

β = 94.037 (8)°

Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-Kα

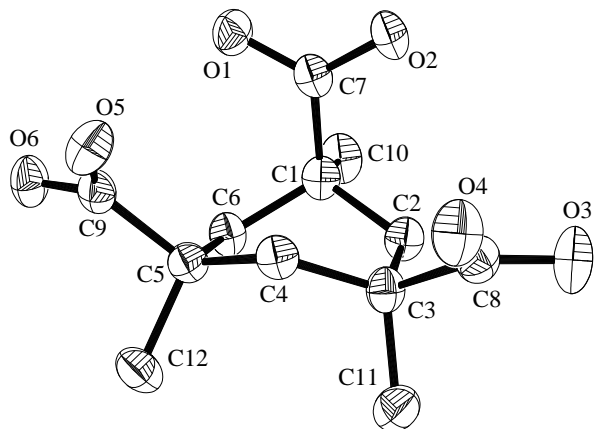
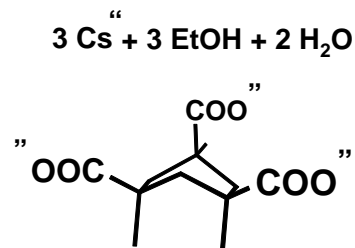
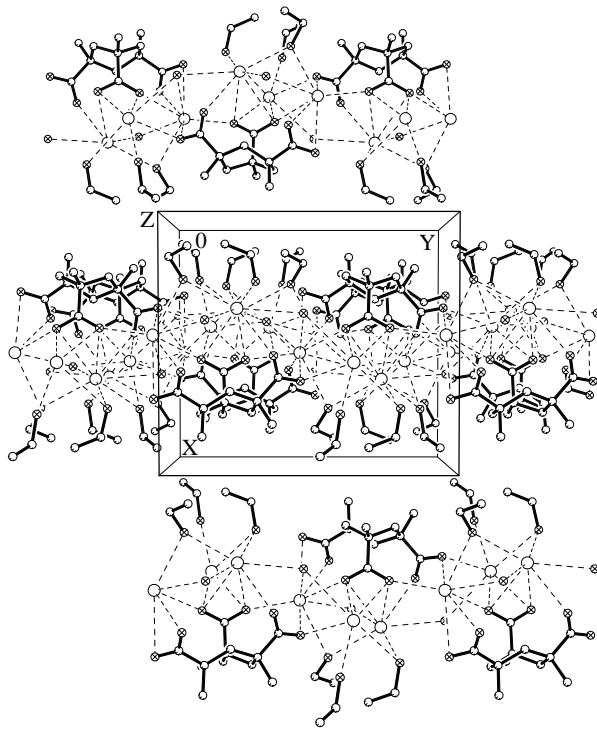
9391 gemessene, 7095 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F² (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: x = 0.00139 (24)

R1 (für 5812 Fo > 4σ(Fo)) = 0.0463

S (für alle 7095 Fo) = 1.062

Δρ_{Max} = 3.89 e/Å³, Δρ_{Min} = -1.26 e/Å³mit P = (F_o² + 2 · F_c²)/3**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Cs(1) - O(2)	322.7	(4)	Cs(1) - O(1)	335.4	(4)
Cs(2) - O(2)	298.6	(4)	Cs(2) - O(3)	329.1	(5)
Cs(3) - O(2)	330.6	(4)	Cs(3) - O(5)	323.7	(4)
O(1) - C(7)	125.4	(7)	O(2) - C(7)	126.2	(6)
O(3) - C(8)	125.9	(7)	O(4) - C(8)	125.8	(7)
O(5) - C(9)	125.1	(7)	O(6) - C(9)	126.3	(6)
C(1) - C(2)	152.8	(7)	C(1) - C(6)	152.8	(7)
C(1) - C(7)	153.3	(8)	C(1) - C(10)	153.8	(7)
C(3) - C(11)	153.6	(8)	C(3) - C(8)	153.9	(7)
<hr/>					
C(2) - C(1) - C(6)	108.9	(4)	C(2) - C(1) - C(7)	112.5	(4)
C(6) - C(1) - C(7)	112.1	(4)	C(2) - C(1) - C(10)	109.2	(4)
C(6) - C(1) - C(10)	109.6	(4)	C(7) - C(1) - C(10)	104.4	(4)

10.7. Donor/Akzeptor-Komplexe von Organoschwefelverbindungen mit Iod

1,3,5-Trithian · Iod

(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung)

(H. Bock, N. Nagel, A. Seibel, *Liebigs Ann./Recueil*, 2151-2159, **1997**)

$C_3H_6S_3 \cdot I_2$

$M = 392.06 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 2.760 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 7.25 \text{ mm}^{-1}$

$a = 439.3(1)$, $b = 1660.4(2)$, $c = 665.2(1) \text{ pm}$

$V = 471.8(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$

θ - 2θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0462$, $R_\sigma = 0.0303$

Patterson Methode (XS94),

Absorptionskorrektur: 15 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

41 Parameter, 35.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 1422 Fo) = 0.2067

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.123 \cdot P)^2 + 2.06 \cdot P)]$

braunes Prisma, $0.50 \cdot 0.30 \cdot 0.30 \text{ mm}$

monoklin, $P2_1/m$ (Nr.11), $Z = 2$, $F(000) = 356$

$\beta = 103.51(1)^\circ$

Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

2474 gemessene, 1422 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

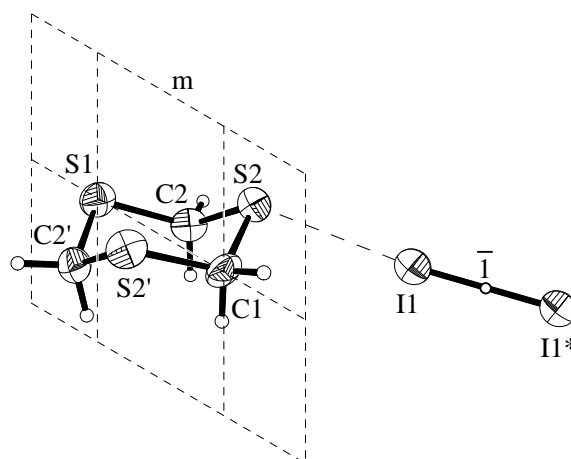
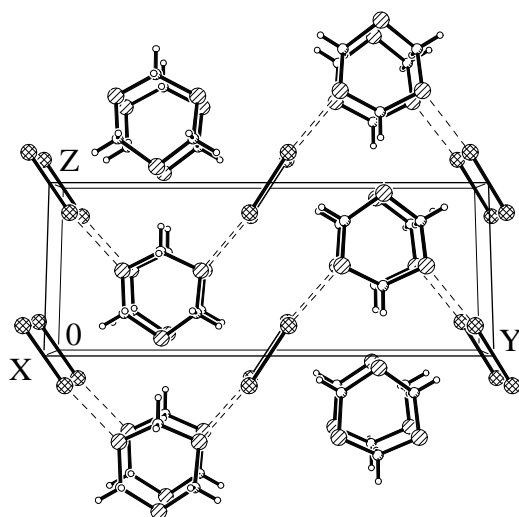
Extinktionskorrektur: $x = 0.13(1)$

$R1$ (für 1255 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0533

S (für alle 1422 Fo) = 1.182

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 2.10 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -1.99 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

I(1) - S(2)	314.7	(2)	I(1) - I(1)#4	439.3	(1)
I(1) - I(1)#1	276.0	(1)	S(1) - C(2)	181.5	(9)
S(1) - C(2)#2	181.5	(9)	S(2) - C(1)	180.3	(6)
S(2) - C(2)	180.6	(8)	C(1) - S(2)#2	180.3	(6)
C(2) - S(1) - C(2)#2	99.4	(5)	C(1) - S(2) - C(2)	99.0	(4)
S(2)#2 - C(1) - S(2)	114.6	(5)	S(2) - C(2) - S(1)	113.4	(4)
I(1)#1 - I(1) - S(2)	168.59	(5)	I(1)#1 - I(1) - I(1)#4	103.78	(2)
I(1) - S(2) - C(1)	95.2	(3)	I(1) - S(2) - C(2)	121.1	(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 : $-x+2, -y+1, -z+2$

#2 : $x, -y+1/2, z$

#3 : $x, y, z-1$

#4 : $x-1, y, z$

Tetrathia-14-Krone-4 · Iod(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung)(H. Bock, N. Nagel, A. Seibel, *Liebigs Ann./Recueil*, 2151-2159, **1997**) $C_{10}H_{20}S_4 \cdot I_2$ $M = 522.30 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 2.079 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 4.25 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1756.9(2)$, $b = 974.3(1)$, $c = 1949.2(2) \text{ pm}$ $V = 3336.6(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 55^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0199$, $R_\sigma = 0.0239$

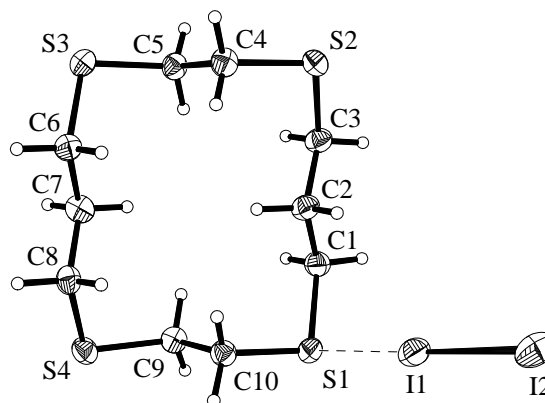
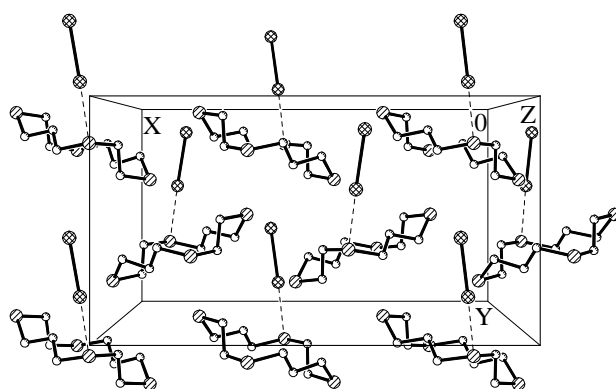
Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 13 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

146 Parameter, 26.0 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 3033 Fo) = 0.0837 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0468 \cdot P)^2 + 3.65 \cdot P)]$ rot-brauner Block, $0.15 \cdot 0.20 \cdot 0.30 \text{ mm}$ orthorhombisch, Pbc_a (Nr.61), $Z = 8$, $F(000) = 2000$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4859 gemessene, 3840 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.00060(6)$ $R1$ (für 3033 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0298 S (für alle 3033 Fo) = 1.056 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.35 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -1.10 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - S(1)	287.6	(1)	I(1) - S(1)#1	394.4	(1)
I(2) - S(3)#2	364.6	(1)	C(9) - C(10)	153.1	(5)
I(1) - I(2)	280.83	(5)	S(1) - C(10)	181.1	(4)
S(1) - C(1)	181.6	(4)	S(2) - C(3)	180.9	(4)
S(2) - C(4)	182.1	(4)	S(3) - C(5)	181.1	(4)
S(3) - C(6)	181.7	(4)	S(4) - C(8)	181.3	(4)
S(4) - C(9)	181.3	(4)	C(1) - C(2)	151.7	(5)
C(2) - C(3)	151.8	(5)	C(4) - C(5)	152.2	(5)
C(6) - C(7)	152.5	(5)	C(7) - C(8)	152.0	(5)

C(10) - S(1) - C(1)	102.6	(2)	C(3) - S(2) - C(4)	103.2	(2)
C(5) - S(3) - C(6)	102.5	(2)	C(8) - S(4) - C(9)	101.6	(2)
C(2) - C(1) - S(1)	115.9	(3)	C(1) - C(2) - C(3)	110.9	(3)
C(2) - C(3) - S(2)	115.2	(3)	C(5) - C(4) - S(2)	112.9	(2)
C(4) - C(5) - S(3)	113.5	(2)	C(7) - C(6) - S(3)	114.7	(3)
C(8) - C(7) - C(6)	110.9	(3)	C(7) - C(8) - S(4)	114.8	(3)
C(10) - C(9) - S(4)	113.4	(2)	I(1) - I(2) - S(3)#2	168.52	(2)
I(2) - I(1) - S(1)	178.50	(2)	I(2) - I(1) - S(1)#1	79.76	(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 : $x, -y+1/2, z+1/2$

Hexathia-18-Krone-6 · Tri-Iod(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung)(H. Bock, N. Nagel, A. Seibel, *Liebigs Ann./Recueil*, 2151-2159, **1997**) $C_{12}H_{24}S_6 \cdot 3 I_2$ $M = 1122.07 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 2.617 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 6.98 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1431.9(2)$, $b = 1256.2(4)$, $c = 1708.8(2) \text{ pm}$ $V = 2848.0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$ ω - θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0310$, $R_{\sigma} = 0.0211$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 12 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

110 Parameter, 37.0 Fo/Parameter

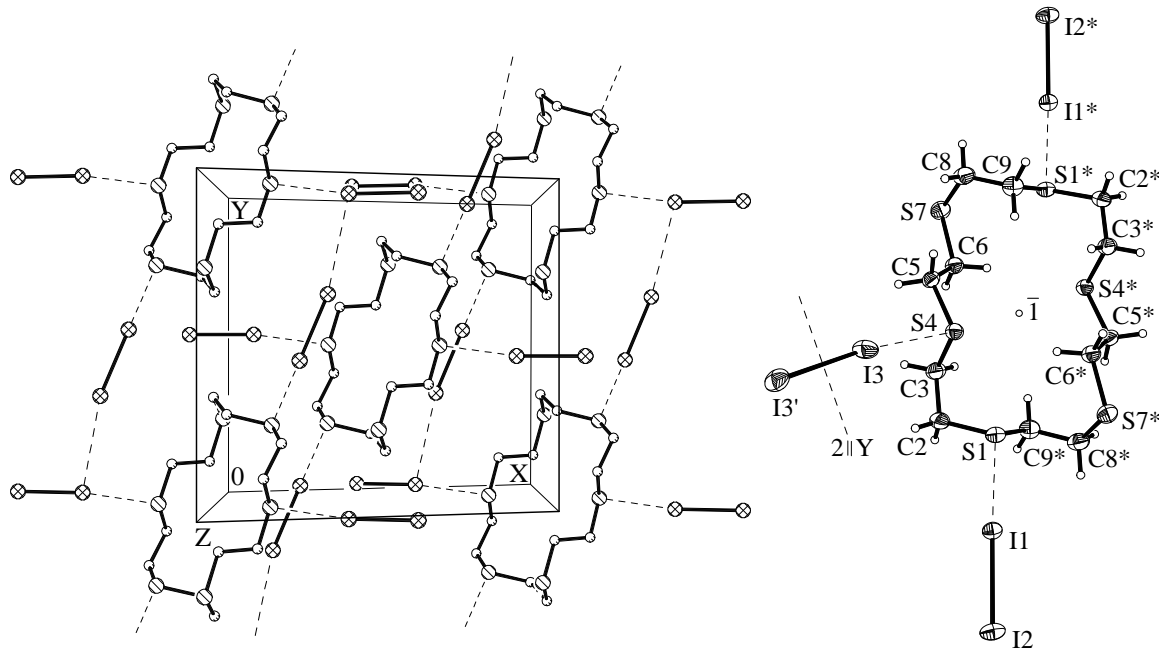
 $wR2$ (für alle 4090 Fo) = 0.0840 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0471 \cdot P)^2 + 10.6793 \cdot P)]$

rot-brauner Block, 0.15 · 0.30 · 0.50 mm

monoklin, C2/c (Nr.15), Z = 4, F(000) = 2040

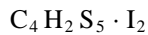
 $\beta = 112.09(2)^\circ$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4798 gemessene, 4090 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.00084(6)$ $R1$ (für 3409 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0298 S (für alle 4090 Fo) = 1.148 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.29 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.87 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - S(1)	274.7	(1)	I(1) - S(1)#3	406.8	(1)
I(1) - S(4)#3	379.2	(1)	I(1) - S(7)#4	413.8	(2)
I(2) - S(4)#5	402.8	(1)	I(3) - S(4)	312.3	(1)
I(3) - S(7)#4	389.1	(1)	I(2) - I(3)#6	410.5	(1)
I(1) - I(2)	282.52	(9)	I(3) - I(3)#1	277.25	(9)
S(1) - C(2)	181.3	(5)	S(1) - C(9)#2	181.4	(4)
S(4) - C(5)	181.2	(4)	S(4) - C(3)	181.2	(4)
S(7) - C(8)	181.6	(5)	S(7) - C(6)	181.7	(4)
<hr/>					
C(2) - S(1) - C(9)#2	101.2	(2)	C(5) - S(4) - C(3)	100.1	(2)
C(8) - S(7) - C(6)	101.5	(2)	C(3) - C(2) - S(1)	112.8	(3)
C(2) - C(3) - S(4)	111.3	(3)	C(6) - C(5) - S(4)	113.6	(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : -x, y, -z+1/2 #2 : -x+1, -y+1, -z+1
 #3 : -x+1/2, -y+1/2, -z+1 #4 : x-1/2, y-1/2, z #5 : -x+1/2, -y+1/2, -z+1 #6 : x, y-1, z
 #7 : -x, y-1, -z+1/2

Methylen-4,5-dithio-1,3-dithiol-2-thion · Iod(A. Seibel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1994)

$M = 464.16 \text{ g/mol}, \rho_{\text{ber}} = 2.793 \text{ g/cm}^3, \mu = 6.58 \text{ mm}^{-1}$

$a = 554.6 (1), b = 2538.5 (3), c = 805.3 (1) \text{ pm}$

$V = 1103.34 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3, T = 220 (2) \text{ K}$

θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 63^\circ, R_{\text{int}} = 0.0291, R_{\sigma} = 0.0149$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: numerisch

102 Parameter, 30.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 3072 Fo) = 0.0746

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0325 \cdot P)^2 + 3.1262 \cdot P)]$

braune Platte, 0.25 · 0.20 · 0.05 mm

monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14), $Z = 4, F(000) = 848$

$\beta = 103.29 (2)^\circ$

Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3884 gemessene, 3072 unabhängige Reflexe

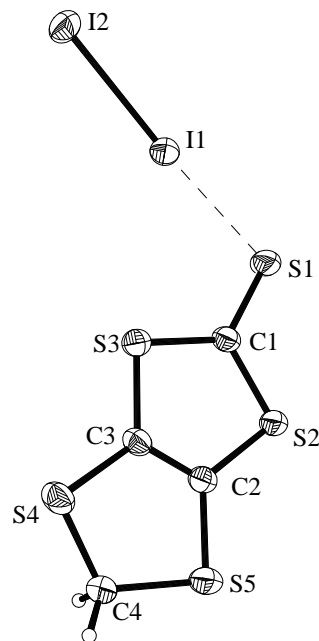
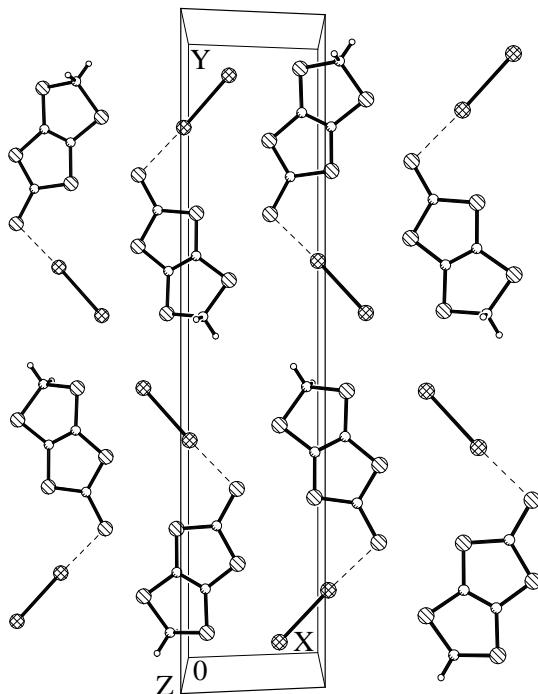
Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.0032 (3)$

$R1$ (für 3071 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0277

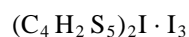
S (für alle 3072 Fo) = 1.130

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.27 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\text{Min}} = -0.82 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - S(1)	272.9	(1)	I(1) - I(2)	282.7	(1)
S(1) - C(1)	169.2	(4)	S(2) - C(1)	171.0	(4)
S(2) - C(2)	172.8	(4)	S(3) - C(1)	171.4	(4)
S(3) - C(3)	173.5	(4)	S(4) - C(3)	175.0	(4)
S(4) - C(4)	182.0	(5)	S(5) - C(2)	174.3	(4)
S(5) - C(4)	180.6	(4)	C(2) - C(3)	135.5	(5)
<hr/>					
S(1) - I(1) - I(2)	176.49	(2)	C(1) - S(1) - I(1)	104.2	(1)
C(1) - S(2) - C(2)	96.4	(2)	C(1) - S(3) - C(3)	95.5	(2)
C(3) - S(4) - C(4)	92.9	(2)	C(2) - S(5) - C(4)	93.3	(2)
S(1) - C(1) - S(2)	119.5	(2)	S(1) - C(1) - S(3)	125.1	(2)
S(2) - C(1) - S(3)	115.3	(2)	C(3) - C(2) - S(2)	115.8	(3)
C(3) - C(2) - S(5)	118.3	(3)	S(2) - C(2) - S(5)	125.9	(2)

Methylen-4,5-dithio-1,3-dithiol-2-thion-Iodonium-Triiodid(A. Seibel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1994)

$M = 428.34 \text{ g/mol}, \rho_{\text{ber}} = 2.868 \text{ g/cm}^3, \mu = 6.76 \text{ mm}^{-1}$

$a = 1592.2(2), b = 1495.5(2), c = 903.2(1) \text{ pm}$

$V = 2150.3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3, T = 200 \text{ K}$

$\omega\text{-}\theta\text{-Scan}, 2\theta_{\text{Max}} = 65^\circ, R_{\text{int}} = 0.03339, R_{\sigma} = 0.0184$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 10 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

103 Parameter, 35.6 Fo/Parameter

$wR2 \text{ (für alle 3670 Fo)} = 0.1084$

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0519 \cdot P)^2 + 10.66 \cdot P)]$

grau-grüne Nadel, $0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.30 \text{ mm}$

monoklin, C2/c (Nr.15), Z = 4, F(000) = 1696

$\beta = 90.73(2)^\circ$

Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3949 gemessene, 3670 unabhängige Reflexe

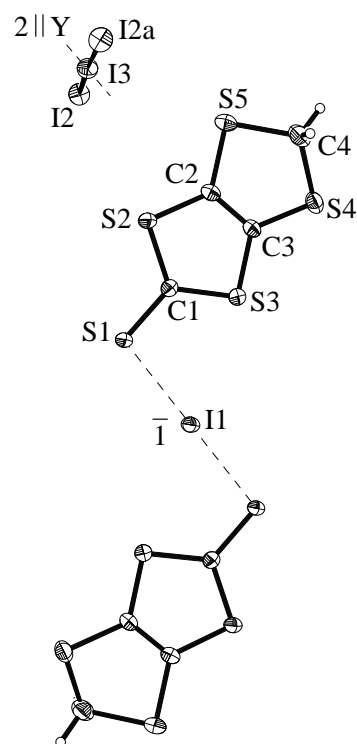
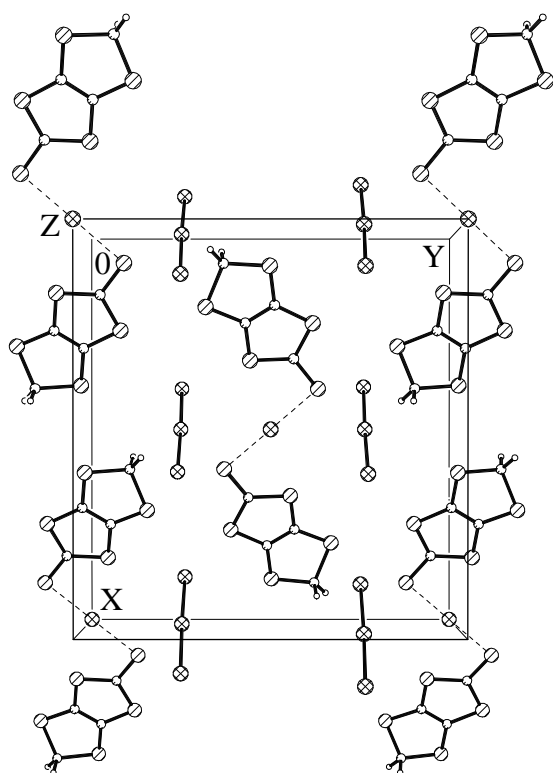
Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.0010(1)$

$R1 \text{ (für 3265 Fo} > 4\sigma(\text{Fo})) = 0.0331$

$S \text{ (für alle 3670 Fo)} = 1.198$

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.88 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\text{Min}} = -1.44 \text{ e/\AA}^3$

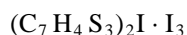
mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - S(1)	264.2	(1)	I(1) - S(1)#1	264.2	(1)
I(2) - I(3)	292.4	(1)	I(3) - I(2)#2	292.4	(1)
S(1) - C(1)	169.2	(4)	S(2) - C(1)	172.1	(4)
S(2) - C(2)	172.7	(4)	S(3) - C(1)	170.8	(4)
S(3) - C(3)	172.0	(4)	S(4) - C(3)	175.0	(4)
S(4) - C(4)	180.4	(5)	S(5) - C(2)	175.9	(4)
S(5) - C(4)	183.4	(5)	C(2) - C(3)	135.5	(5)

S(1) - I(1) - S(1)#1	180.0		I(2)#2 - I(3) - I(2)	178.32	(2)
C(1) - S(1) - I(1)	100.3	(1)	C(1) - S(2) - C(2)	95.5	(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y+1, -z-1$ #2 : $-x, y, -z-1/2$

Bis(benzo-1,3-dithiol-2-thion)-Iodonium-Triiodid(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung)

$M = 876.16 \text{ g/mol}, \rho_{\text{ber}} = 2.680 \text{ g/cm}^3, \mu = 6.32 \text{ mm}^{-1}$

$a = 743.4 (2), b = 842.0 (2), c = 1029.1 (2) \text{ pm}$

$V = 542.78 \cdot 10^6 \text{ pm}^3, T = 200 (2) \text{ K}$

$\omega\text{-}\theta\text{-Scan}, 2\theta_{\text{Max}} = 66^\circ, R_{\text{int}} = 0.0275, R_\sigma = 0.0164$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: numerisch

117 Parameter, 33.8 Fo/Parameter

$wR2 \text{ (für alle 3957 Fo)} = 0.0490$

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0180 \cdot P)^2 + 0.4662 \cdot P)]$

brauner Block, 0.32 · 0.28 · 0.06 mm

triklin, P-1 (Nr.2), Z = 1, F(000) = 400

$\alpha = 69.82 (1), \beta = 79.28 (1), \gamma = 63.96 (1)^\circ$

Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

4359 gemessene, 3957 unabhängige Reflexe

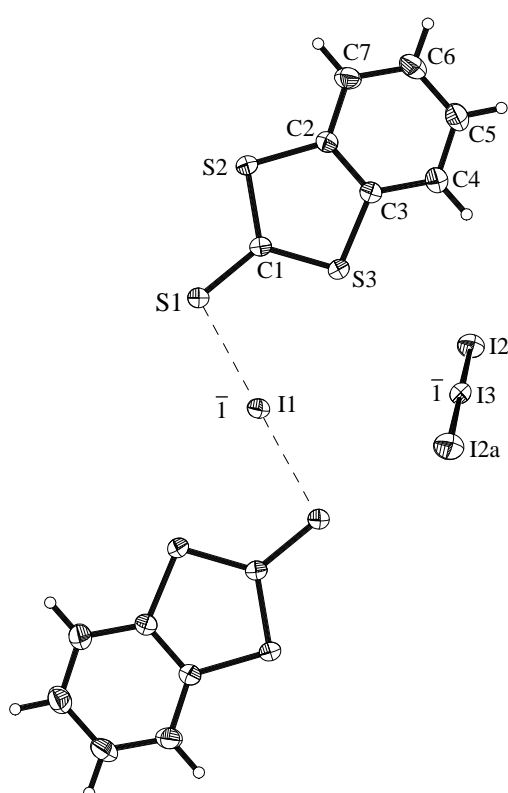
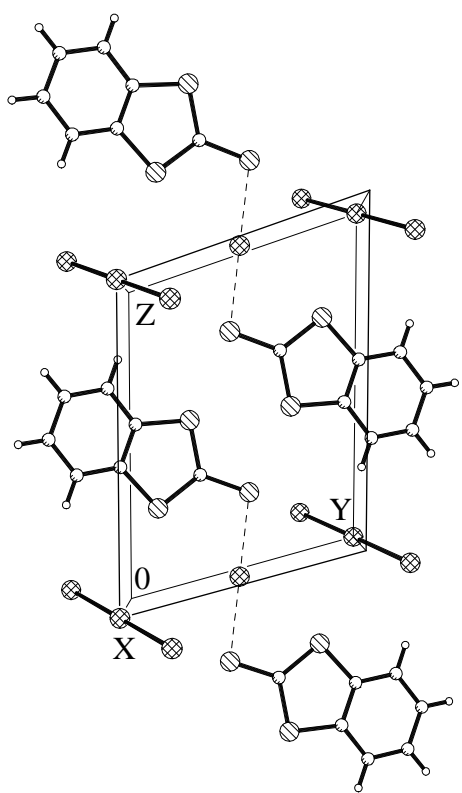
Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $\chi = 0.0067 (3)$

$R1 \text{ (für 2365 Fo} > 4\sigma(\text{Fo})) = 0.0185$

$S \text{ (für alle 3957 Fo)} = 1.112$

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.74 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\text{Min}} = -0.65 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - S(1)#1	263.26	(7)	I(1) - S(1)	263.26	(7)
I(2) - I(3)	291.55	(6)	I(3) - I(2)#2	291.55	(6)
S(1) - C(1)	168.6	(2)	S(2) - C(1)	171.9	(2)
S(2) - C(2)	174.4	(2)	S(3) - C(1)	170.2	(2)
S(3) - C(3)	173.9	(2)	C(2) - C(3)	139.6	(3)
C(2) - C(7)	140.2	(3)	C(3) - C(4)	139.6	(3)
C(4) - C(5)	138.6	(3)	C(5) - C(6)	139.8	(4)

S(1)#1 - I(1) - S(1)	180.0		I(2) - I(3) - I(2)#2	180.0	
C(1) - S(1) - I(1)	101.00	(7)	C(1) - S(2) - C(2)	96.6	(1)
C(1) - S(3) - C(3)	96.5	(1)	S(1) - C(1) - S(3)	124.3	(1)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1, -y-1, -z+2 #2 : -x, -y, -z+2

10.8. Neutralstrukturen

cis-Aconitsäure

(U. Endruschat, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, 1996)

(N. Nagel, U. Endruschat, H. Bock, *Acta Crystallogr. C*, 52, 2912-2915, 1996)

$C_6H_6O_6$

$M = 174.11 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.664 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$

$a = 760.3 (1)$, $b = 1363.4 (2)$, $c = 1340.5 (2) \text{ pm}$

$V = 1389.6 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$

ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0150$, $R_\sigma = 0.0235$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

125 Parameter, 16.1 Fo/Parameter

wR2 (für alle 2012 Fo) = 0.0995

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0492 \cdot P)^2 + 0.5385 \cdot P)]$

klarer Block, $0.75 \cdot 0.65 \cdot 0.40 \text{ mm}$

orthorhombisch, Pbcn (Nr.61), $Z = 8$, $F(000) = 720$

Siemens P-4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3005 gemessene, 2012 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

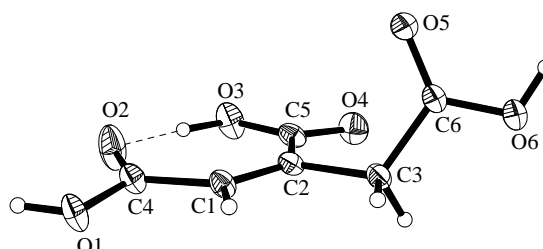
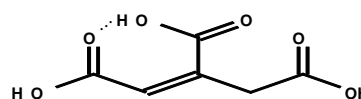
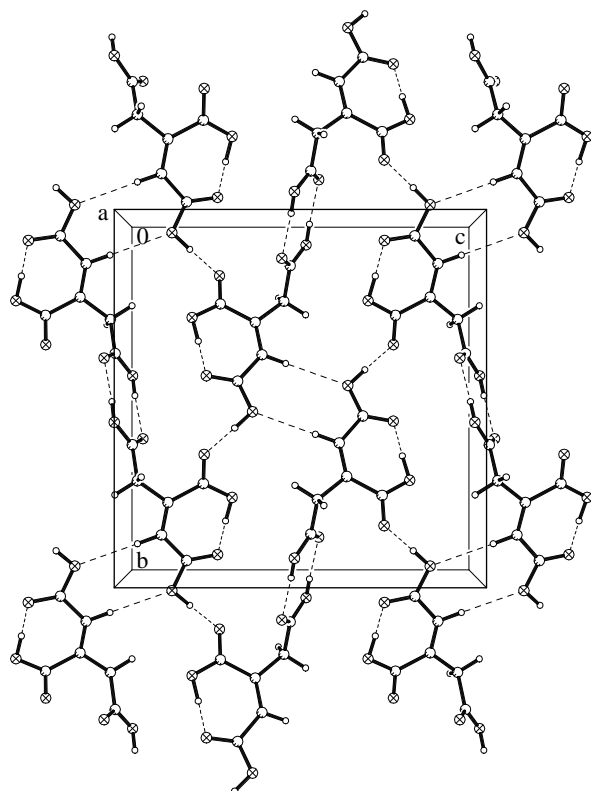
Extinktionskorrektur: keine

$R1$ (für 1637 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0375

S (für alle 2012 Fo) = 1.029

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.41 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.16 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

O(1) - C(4)	130.0 (1)	O(2) - C(4)	122.8 (2)
O(3) - C(5)	129.9 (2)	O(4) - C(5)	122.1 (2)
O(5) - C(6)	123.6 (2)	O(6) - C(6)	128.3 (1)
C(1) - C(2)	134.3 (2)	C(1) - C(4)	148.4 (2)
C(2) - C(3)	150.4 (2)	C(2) - C(5)	150.4 (2)
C(3) - C(6)	151.0 (2)	O(2) - O(3)	244.3 (1)
<hr/>			
C(2) - C(1) - C(4)	129.2 (1)	C(1) - C(2) - C(3)	119.5 (1)
C(1) - C(2) - C(5)	128.0 (1)	C(3) - C(2) - C(5)	112.4 (1)

9,10-Diiodanthracen(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1998) $C_{14}H_8I_2$ $M = 430.00 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 2.435 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 5.33 \text{ mm}^{-1}$ $a = 434.6(1)$, $b = 905.3(1)$, $c = 1570.2(2) \text{ pm}$ $V = 586.5(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$ θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0127$, $R_\sigma = 0.0147$

Patterson Methode (XS94),

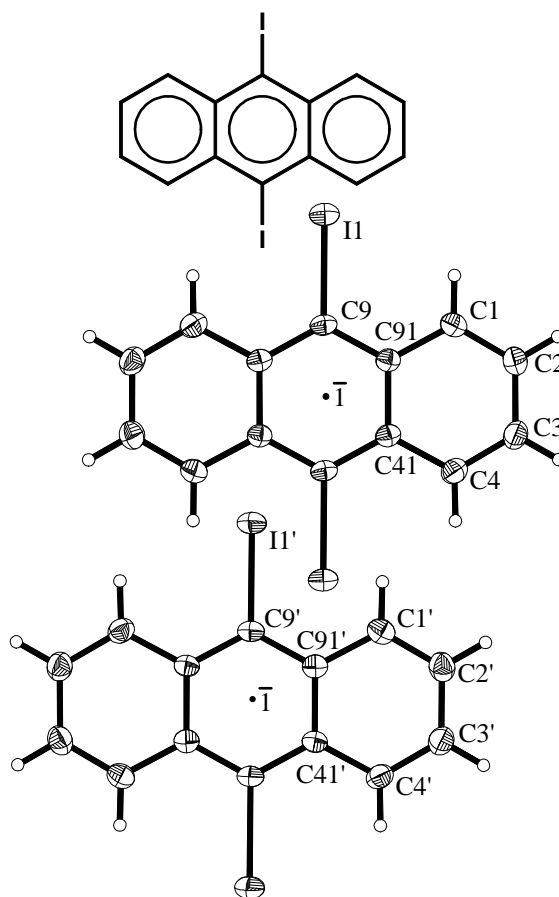
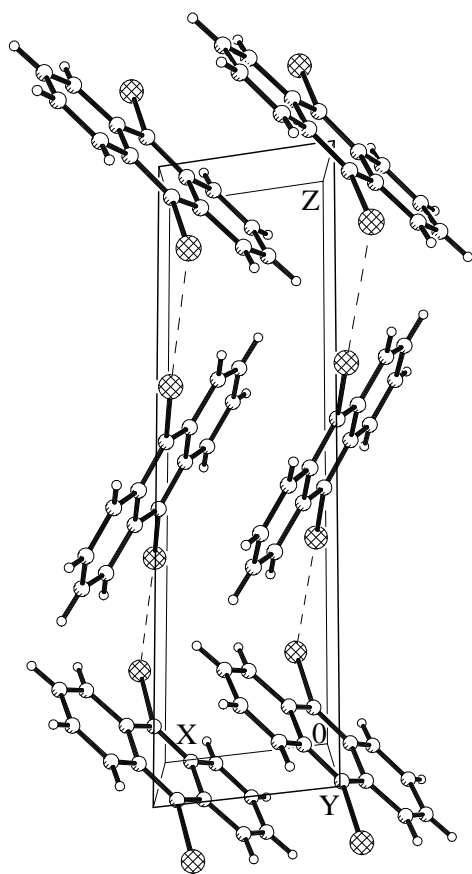
Absorptionskorrektur: 12 ψ -Scans (XEMP), $\Delta\psi = 10^\circ$

154 Parameter, 22.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 3420 Fo) = 0.0729

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0262 \cdot P)^2 + 1.843 \cdot P)]$ gelbes Prisma, $0.60 \cdot 0.25 \cdot 0.20 \text{ mm}$ triklin, P-1 (Nr.2), $Z = 2$, $F(000) = 396$ $\alpha = 104.82(1)$, $\beta = 95.16(1)$, $\gamma = 97.90(1)^\circ$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3838 gemessene, 3420 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.0134(7)$ $R1$ (für 3017 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0243 S (für alle 3420 Fo) = 1.195 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.90 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -1.04 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

I(1) - C(9)	210.9	(3)	C(9) - C(41)#1	140.4	(5)
C(9) - C(91)	140.9	(5)	C(91) - C(1)	142.9	(5)
C(91) - C(41)	144.6	(5)	C(1) - C(2)	137.2	(5)
C(2) - C(3)	142.2	(6)	C(3) - C(4)	136.3	(5)
<hr/>					
C(9) - C(91) - C(41)	118.7	(3)	C(1) - C(91) - C(41)	118.2	(3)
C(2) - C(1) - C(91)	121.4	(3)	C(1) - C(2) - C(3)	120.3	(4)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y+1, -z+1

9,10-Bis(diisopropylsilyl)anthracen(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1998**)(H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R.F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 521, 51-63, **1996**) $C_{26}H_{38}Si_2$ $M = 406.74 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.090 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.15 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1181.2(1)$, $b = 823.6(1)$, $c = 1282.6(1) \text{ pm}$ $V = 1239.0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = \text{RT}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 51^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0197$, $R_\sigma = 0.0277$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

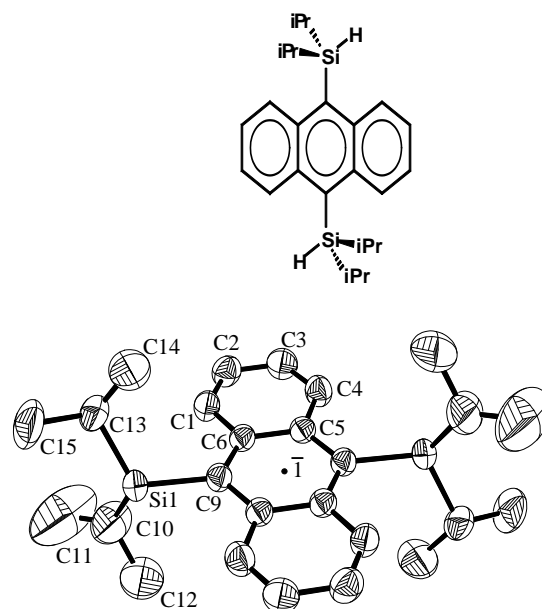
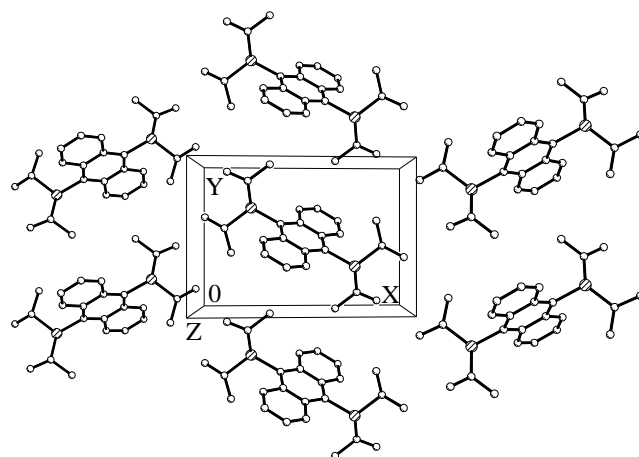
131 Parameter, 17.3 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 2272 Fo) = 0.1755 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0846 \cdot P)^2 + 0.7870 \cdot P)]$ farbloser Block, $0.55 \cdot 0.45 \cdot 0.40 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14), $Z = 2$, $F(000) = 444$ $\beta = 96.81(1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

2566 gemessene, 2272 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1882 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0609 S (für alle 2272 Fo) = 1.060 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.39 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.38 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Si(1) - C(10)	188.3	(4)	Si(1) - C(13)	188.8	(3)
Si(1) - C(9)	190.4	(2)	C(1) - C(2)	135.0	(4)
C(1) - C(6)	143.0	(3)	C(2) - C(3)	140.1	(4)
C(3) - C(4)	135.4	(4)	C(4) - C(5)	142.9	(3)
C(5) - C(9)#1	141.3	(3)	C(5) - C(6)	144.4	(3)
C(6) - C(9)	141.5	(3)	C(9) - C(5)#1	141.3	(3)

C(10) - Si(1) - C(13)	114.2	(2)	C(10) - Si(1) - C(9)	110.3	(2)
C(13) - Si(1) - C(9)	113.4	(1)	C(2) - C(1) - C(6)	123.2	(2)
C(1) - C(2) - C(3)	119.7	(2)	C(4) - C(3) - C(2)	120.1	(2)
C(3) - C(4) - C(5)	122.8	(2)	C(9)#1 - C(5) - C(4)	122.5	(2)
C(9)#1 - C(5) - C(6)	120.3	(2)	C(4) - C(5) - C(6)	117.2	(2)
C(9) - C(6) - C(1)	121.4	(2)	C(9) - C(6) - C(5)	121.6	(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y, -z$

1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1998**)(H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.*, 499, 63-71, **1995**) $C_{18}H_{38}Si_4$ $M = 366.84 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.002 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1076.7(1)$, $b = 1204.0(1)$, $c = 1876.4(1) \text{ pm}$ $V = 2432.50(24) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 53^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0209$, $R_\sigma = 0.0373$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

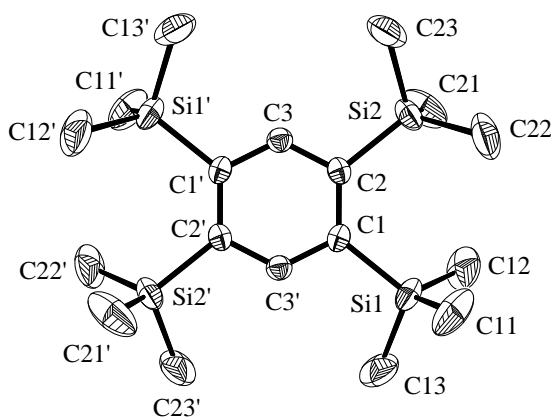
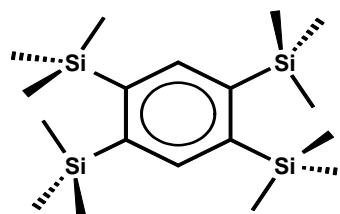
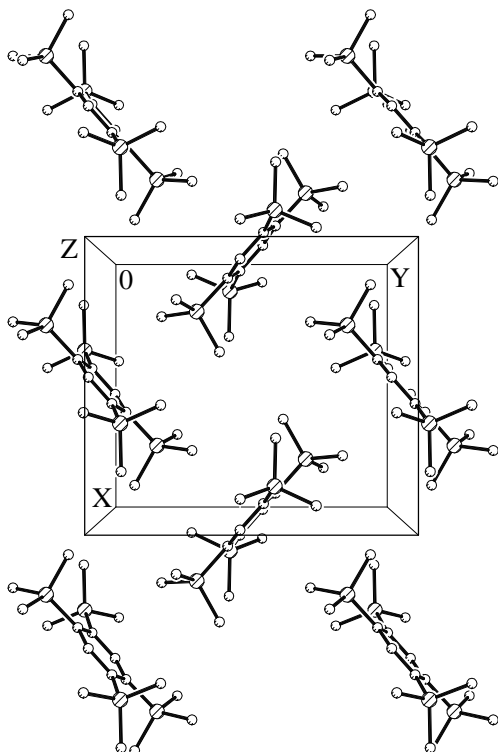
113 Parameter, 22 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 2486 Fo) = 0.1115 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0576 \cdot P)^2 + 0.5479 \cdot P)]$ farbloser Block, $0.6 \cdot 0.4 \cdot 0.4 \text{ mm}$ orthorhombisch, Pbc_a (Nr.61), $Z = 4$, $F(000) = 808$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3431 gemessene, 2486 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1867 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0405 S (für alle 2486 Fo) = 1.032 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.30 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.16 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Si(1) - C(13)	187.0 (3)	Si(1) - C(11)	187.1 (3)
Si(1) - C(12)	187.4 (3)	Si(1) - C(1)	189.7 (2)
Si(2) - C(21)	186.1 (3)	Si(2) - C(22)	186.2 (3)
Si(2) - C(23)	186.7 (3)	Si(2) - C(2)	189.3 (2)
C(1) - C(3)#1	140.3 (2)	C(1) - C(2)	141.4 (2)
C(2) - C(3)	140.4 (2)	C(3) - C(1)#1	140.3 (2)

C(13) - Si(1) - C(11)	107.3 (1)	C(13) - Si(1) - C(12)	104.5 (1)
C(11) - Si(1) - C(12)	111.6 (1)	C(13) - Si(1) - C(1)	109.2 (1)
C(11) - Si(1) - C(1)	110.1 (1)	C(12) - Si(1) - C(1)	113.8 (1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x, -y+1, -z+1

1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol(M.M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1998**)(N. Nagel, M. Ansari, H. Bock, *Acta Crystallogr. C*, 53, 1329-1331, **1997**) $C_{22}H_{46}Si_4$ $M = 422.95 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.017 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.22 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1622.3(1)$, $b = 1787.6(2)$, $c = 1904.5(2) \text{ pm}$ $V = 5522.9(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150(2) \text{ K}$ ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 55^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0246$, $R_{\sigma} = 0.0311$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

68 Parameter, 23 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 1572 Fo) = 0.0925 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0389 \cdot P)^2 + 7.9784 \cdot P)]$

farbloser Block, 0.6 · 0.4 · 0.4 mm

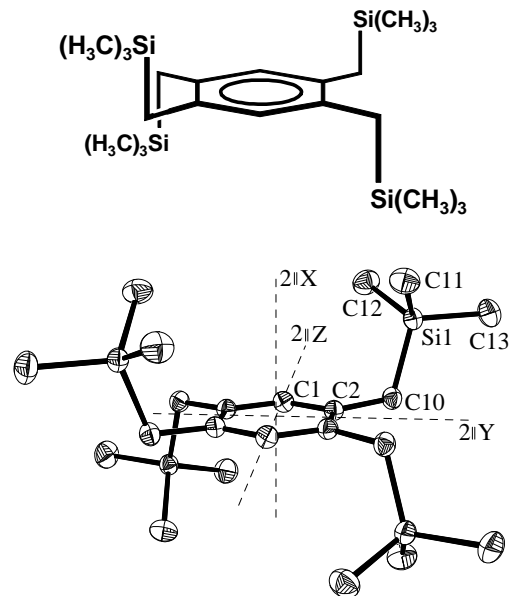
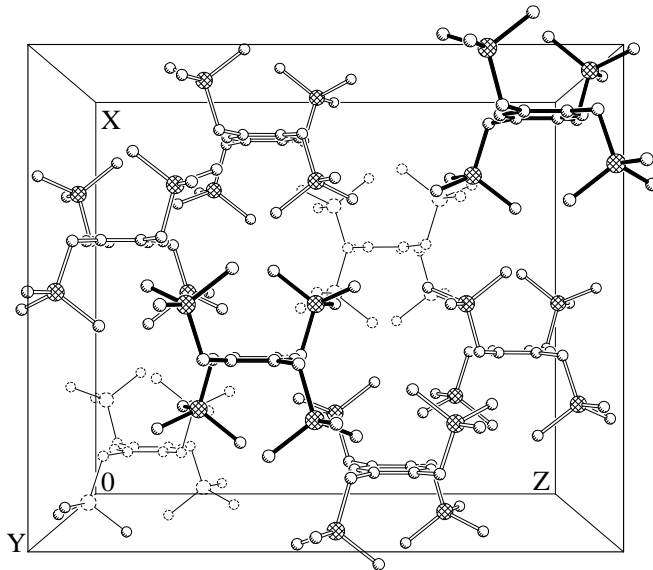
orthorhombisch, Fddd (Nr.70), Z=8, F(000) = 1872

Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

1812 gemessene, 1572 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1298 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0356 S (für alle 1572 Fo) = 1.089 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.26 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.20 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Si(1) - C(11)	186.2	(2)	Si(1) - C(12)	186.4	(2)
Si(1) - C(13)	186.8	(2)	Si(1) - C(10)	188.7	(2)
C(1) - C(2)	139.4	(2)	C(1) - C(2)#1	139.4	(2)
C(2) - C(2)#2	140.9	(3)	C(2) - C(10)	150.9	(2)

C(11) - Si(1) - C(12)	108.45	(9)	C(11) - Si(1) - C(13)	110.48	(9)
C(12) - Si(1) - C(13)	109.06	(9)	C(11) - Si(1) - C(10)	110.06	(7)
C(12) - Si(1) - C(10)	109.96	(8)	C(13) - Si(1) - C(10)	108.82	(8)
C(2) - C(1) - C(2)#1	124.1	(2)	C(1) - C(2) - C(2)#2	117.95	(9)
C(1) - C(2) - C(10)	119.3	(1)	C(2)#2 - C(2) - C(10)	122.69	(8)
C(2) - C(10) - Si(1)	113.2	(1)			

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1/4,-y+5/4,z #2 : -x+1/4,y,-z+5/4

Methylen-4,5-dithio-1,3-dithiol-2-thion(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung) $C_4H_2S_5$ $M = 210.36 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.930 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 1.50 \text{ mm}^{-1}$ $a = 609.6 (1)$, $b = 911.0 (1)$, $c = 1303.7 (1) \text{ pm}$ $V = 724.04 (9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$ θ - 2θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 70^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0228$, $R_\sigma = 0.0209$

Direkte Methoden (SHELXS87),

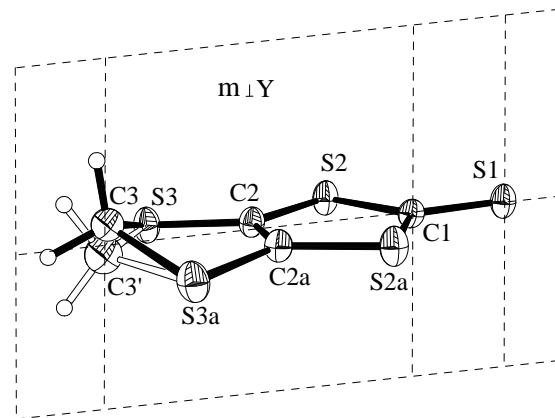
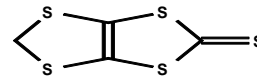
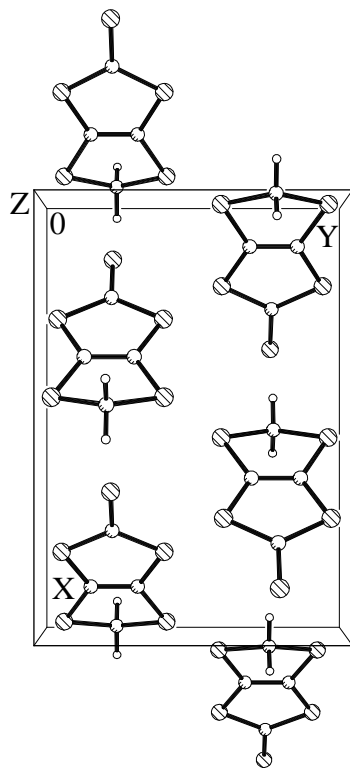
Absorptionskorrektur: keine

48 Parameter, 27.0 Fo/Parameter

wR2 (für alle 1314 Fo) = 0.1138

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0699 \cdot P)^2 + 0.35 \cdot P)]$ orange Platte, $0.20 \cdot 0.50 \cdot 0.50 \text{ mm}$ orthorhombisch, Pnma(Nr.62), $Z = 4$, $F(000) = 348$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

1574 gemessene, 1314 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.0128 (8)$ $R1$ (für 1157 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0388 S (für alle 1314 Fo) = 1.098 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.66 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.58 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

S(1) - C(1)	166.0	(2)	S(2) - C(1)	173.0	(1)
S(2) - C(2)	173.4	(2)	S(3) - C(2)	174.9	(2)
S(3) - C(3')	179.5	(7)	S(3) - C(3)	182.5	(3)
C(1) - S(2)#1	173.0	(1)	C(2) - C(2)#1	135.2	(3)
C(3) - S(3)#1	182.5	(3)	C(3') - S(3)#1	179.5	(7)

C(1) - S(2) - C(2)	96.1	(1)	C(2) - S(3) - C(3')	95.2	(3)
C(2) - S(3) - C(3)	91.8	(1)	S(1) - C(1) - S(2)#1	122.8	(1)
S(1) - C(1) - S(2)	122.8	(1)	S(2)#1 - C(1) - S(2)	114.5	(1)
C(2)#1 - C(2) - S(2)	116.7	(1)	C(2)#1 - C(2) - S(3)	118.0	(1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $x, -y+1/2, z$

Benzo-1,3-dithiol-2-thion(A. Seibel, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, in Vorbereitung) $C_7H_4S_3$ $M = 184.28 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.655 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.91 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1120.2 (1)$, $b = 1024.8 (1)$, $c = 756.5 (1) \text{ pm}$ $V = 739.40 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$ ω - θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 63^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0274$, $R_\sigma = 0.0154$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

49 Parameter, 25.2 Fo/Parameter

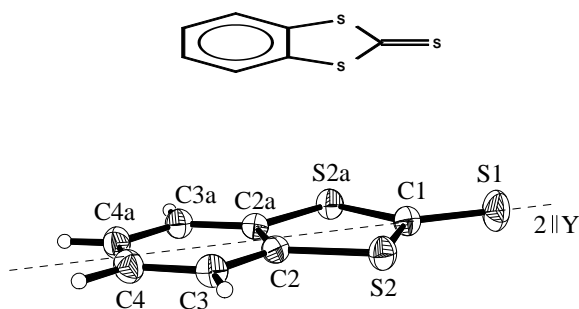
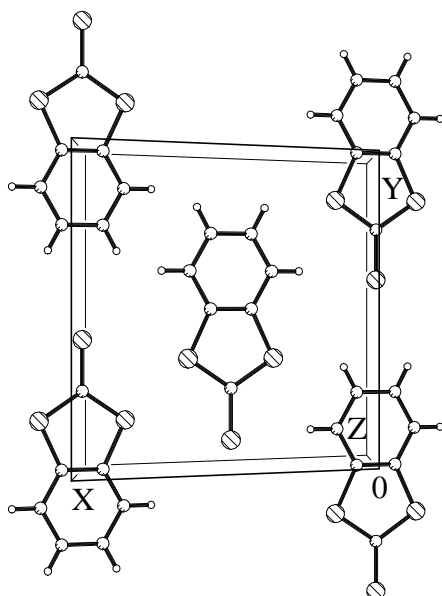
wR2 (für alle 1237 Fo) = 0.0954

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0580 \cdot P)^2 + 0.4381 \cdot P)]$ gelber Block, $0.70 \cdot 0.50 \cdot 0.40 \text{ mm}$ monoklin, C2/c (Nr.15), $Z = 4$, $F(000) = 376$ $\beta = 121.63 (1)^\circ$ Stoe AED-2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

1646 gemessene, 1237 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1079 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0333 S (für alle 1237 Fo) = 1.106 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.64 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.57 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

S(1) - C(1)	164.6 (2)	S(2) - C(1)	173.0 (1)
S(2) - C(2)	174.3 (1)	C(1) - S(2)#1	173.0 (1)
C(2) - C(3)	139.4 (2)	C(2) - C(2)#1	140.1 (2)
C(3) - C(4)	138.7 (2)	C(4) - C(4)#1	139.8 (3)
C(1) - S(2) - C(2)	97.71 (7)	S(1) - C(1) - S(2)#1	123.15 (5)
S(1) - C(1) - S(2)	123.15 (5)	S(2)#1 - C(1) - S(2)	113.7 (1)
C(3) - C(2) - C(2)#1	120.55 (7)	C(3) - C(2) - S(2)	124.02 (9)
C(2)#1 - C(2) - S(2)	115.43 (4)	C(4) - C(3) - C(2)	118.7 (1)
C(3) - C(4) - C(4)#1	120.79 (7)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, y, -z+1/2$

Tricyanovinylbenzol(W. Seitz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1995)(H. Bock, W. Seitz, N. Nagel, R. Baur, R.F.C. Claridge, *Z. Naturforsch.*, 52b, 1125-38, 1997) $C_{11}H_5N_3$ $M = 179.18 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.315 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ $a = 673.9 (1)$, $b = 751.4 (1)$, $c = 1799.6 (1) \text{ pm}$ $V = 905.0 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 150 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 53^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0115$, $R_\sigma = 0.0264$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

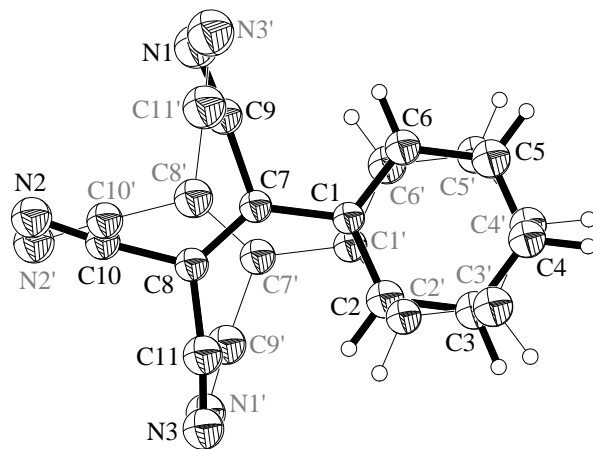
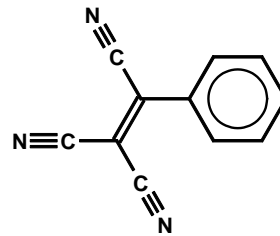
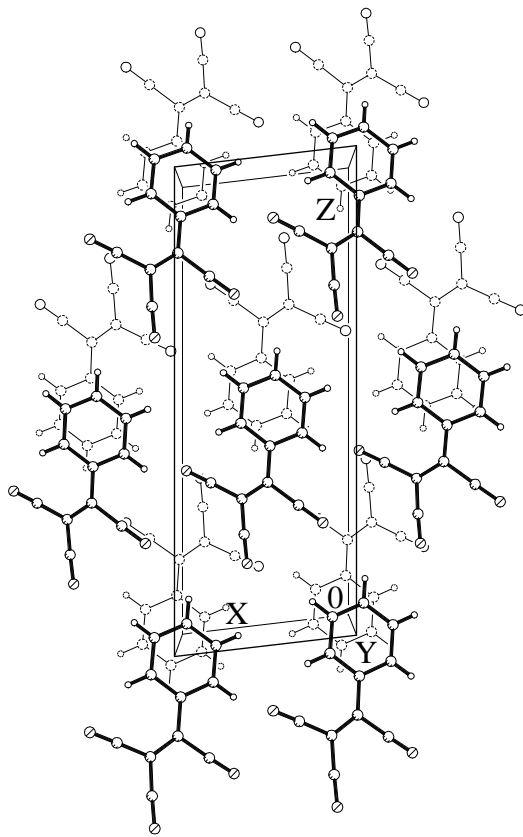
113 Parameter, 16.0 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 1821 Fo) = 0.1529 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0493 \cdot P)^2 + 0.6924 \cdot P)]$ hellgelber Block, $0.65 \cdot 0.50 \cdot 0.40 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 368$ $\beta = 96.72 (1)^\circ$ Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

2134 gemessene, 1821 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1492 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0625 S (für alle 1821 Fo) = 1.056 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.31 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.26 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

C(7) - C(9)	147.7	(4)	C(8) - C(11)	143.0	(5)
C(8) - C(10)	143.1	(4)	C(9) - N(1)	115.7	(5)
C(10) - N(2)	116.2	(3)	C(11) - N(3)	114.0	(5)
C(1) - C(7)	146.2	(3)	C(2) - C(3)	139.6	(5)
C(7') - C(9')	147.7	(4)	C(8') - C(11')	142.6	(5)

C(2) - C(1) - C(6)	118.4	(2)	C(2) - C(1) - C(7)	121.1	(3)
C(6) - C(1) - C(7)	120.4	(3)	C(1) - C(2) - C(3)	121.1	(3)
C(1) - C(7) - C(9)	116.1	(3)	C(7) - C(8) - C(11)	125.3	(3)

2,5-Dihydroxy-terephthalsäure-diethylester(W. Seitz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1995)(C. Näther, H. Bock, W. Seitz, N. Nagel, *Acta Crystallogr. C*, 52, 2631-2633, 1996) $C_{12}H_{14}O_6$ $M = 254.23 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.415 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$ $a = 1668.0 (1)$, $b = 888.6 (1)$, $c = 805.4 (1) \text{ pm}$ $V = 1193.8 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 200 (2) \text{ K}$ ω -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0123$, $R_{\sigma} = 0.0167$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

89 Parameter, 19.6 Fo/Parameter

 $wR2$ (für alle 1747 Fo) = 0.1185 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0681 \cdot P)^2 + 0.2061 \cdot P)]$

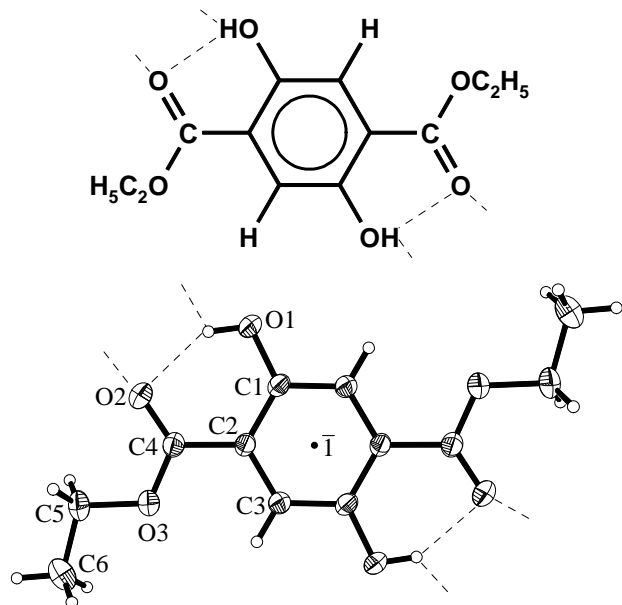
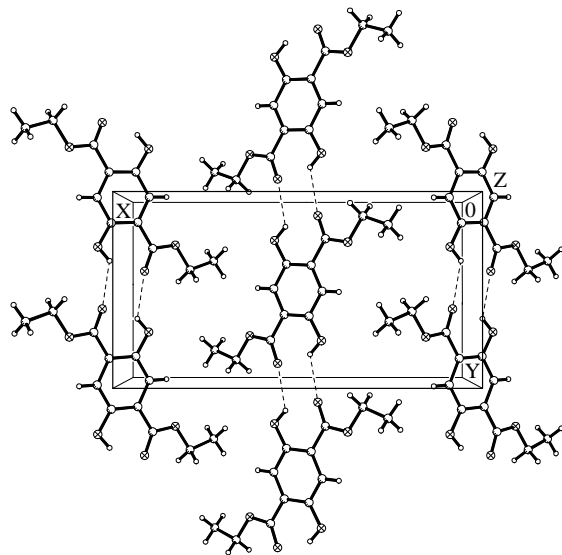
gelb-grüne Platte, 0.60 · 0.40 · 0.25 mm

orthorhombisch, Pbcn (60), $Z = 4$, $F(000) = 536$ Stoe AED-II Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3174 gemessene, 1747 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 1292 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0377 S (für alle 1747 Fo) = 1.040 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.43 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.19 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

O(1) - C(1)	135.8 (1)	O(2) - C(4)	121.7 (1)
O(3) - C(4)	132.9 (1)	O(3) - C(5)	145.7 (1)
C(1) - C(3)#1	138.6 (1)	C(1) - C(2)	141.1 (1)
C(2) - C(3)	139.6 (1)	C(2) - C(4)	148.0 (1)
C(3) - C(1)#1	138.6 (1)	C(5) - C(6)	149.9 (2)

C(4) - O(3) - C(5)	116.0 (1)	O(1) - C(1) - C(3)#1	117.2 (1)
O(1) - C(1) - C(2)	124.3 (1)	C(3)#1 - C(1) - C(2)	118.5 (1)
C(3) - C(2) - C(1)	119.9 (1)	C(3) - C(2) - C(4)	120.5 (1)
C(1) - C(2) - C(4)	119.7 (1)	C(1)#1 - C(3) - C(2)	121.7 (1)
O(2) - C(4) - O(3)	122.8 (1)	O(2) - C(4) - C(2)	123.4 (1)
O(3) - C(4) - C(2)	113.8 (1)	O(3) - C(5) - C(6)	106.9 (1)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x+1,-y+1,-z

3,6-Dibrom-2,5-dihydroxy-terephthalsäure-diethylester (Modifikation I)(W. Seitz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1995)(C. Näther, N. Nagel, H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, *Acta Crystallogr. B*, 52, 697-706, 1996) $C_{12}H_{12}O_6Br_2$ $M = 412.04 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.915 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 5.69 \text{ mm}^{-1}$ $a = 826.7 (1)$, $b = 2503.7 (4)$, $c = 752.6 (1) \text{ pm}$ $V = 1429.2 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = \text{RT}$ ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0197$, $R_{\sigma} = 0.0271$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 14 Ψ -Scans ($\Delta\Psi = 10^\circ$)

189 Parameter, 21.8 Fo/Parameter

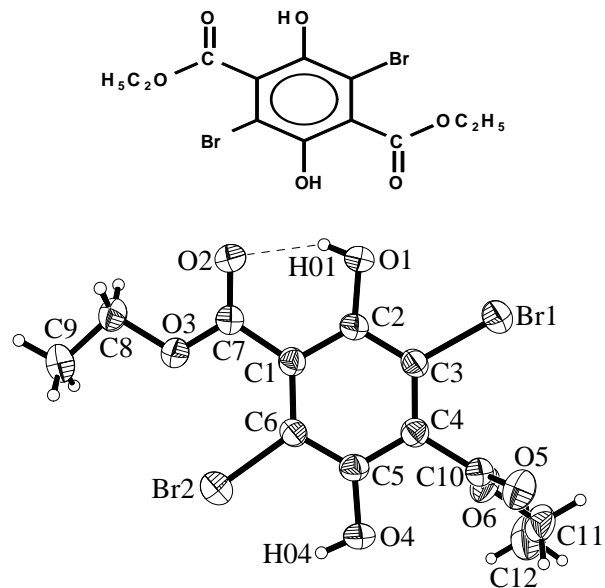
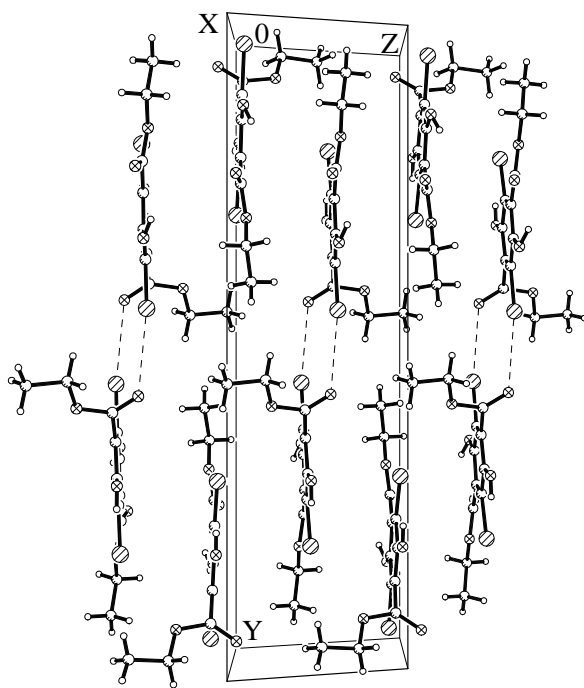
wR2 (für alle 4124 Fo) = 0.1353

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0792 \cdot P)^2 + 0.8800 \cdot P)]$ farbloser Quader, $0.50 \cdot 0.40 \cdot 0.30 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 808$ $\beta = 113.44 (1)^\circ$ Stoe AED-II Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

7088 gemessene, 4124 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

Extinktionskorrektur: keine

 $R1$ (für 2850 Fo > 4 σ (Fo)) = 0.0393 S (für alle 4124 Fo) = 1.050 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.55 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.93 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Br(1) - C(3)	188.1 (3)	Br(2) - C(6)	188.2 (3)
O(1) - C(2)	134.8 (4)	O(2) - C(7)	122.0 (4)
O(3) - C(7)	130.4 (4)	O(3) - C(8)	146.6 (4)
O(4) - C(5)	136.0 (4)	O(5) - C(10)	118.8 (4)
O(6) - C(10)	132.7 (4)	O(6) - C(11)	146.0 (4)
C(1) - C(6)	141.2 (4)	C(1) - C(2)	141.4 (4)

C(7) - O(3) - C(8)	118.0 (3)	C(10) - O(6) - C(11)	116.7 (3)
C(6) - C(1) - C(2)	118.2 (3)	C(6) - C(1) - C(7)	125.0 (3)
C(2) - C(1) - C(7)	116.8 (3)	O(1) - C(2) - C(3)	116.7 (3)
O(1) - C(2) - C(1)	123.7 (3)	C(3) - C(2) - C(1)	119.5 (3)

3,6-Dibrom-2,5-dihydroxy-terephthalsäure-diethylester (Modifikation II)

(W. Seitz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1995)(C. Näther, N. Nagel, H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, *Acta Crystallogr. B*, 52, 697-706, 1996) $C_{12}H_{12}O_6Br_2$ $M = 412.04 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.899 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 5.64 \text{ mm}^{-1}$ $a = 962.2 (1)$, $b = 785.3 (1)$, $c = 1910.3 (1) \text{ pm}$ $V = 1441.3 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = \text{RT}$ ω -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 50^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0140$, $R_{\sigma} = 0.0220$

Direkte Methoden (SHELXS87),

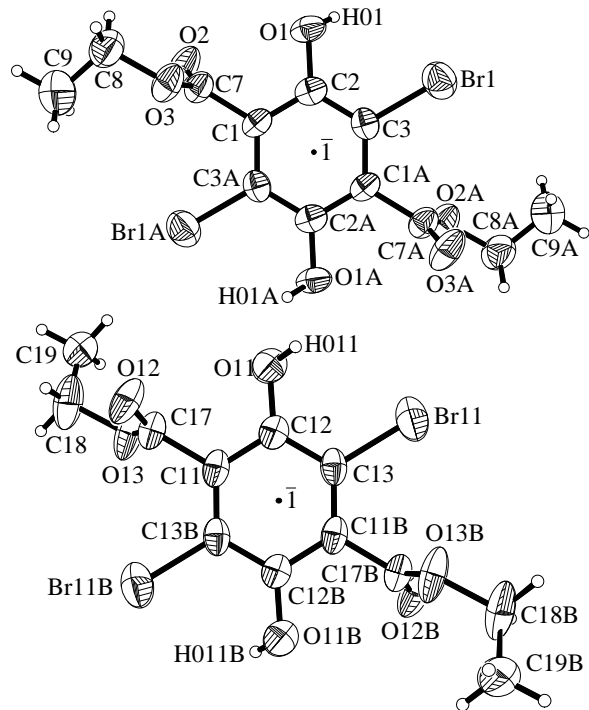
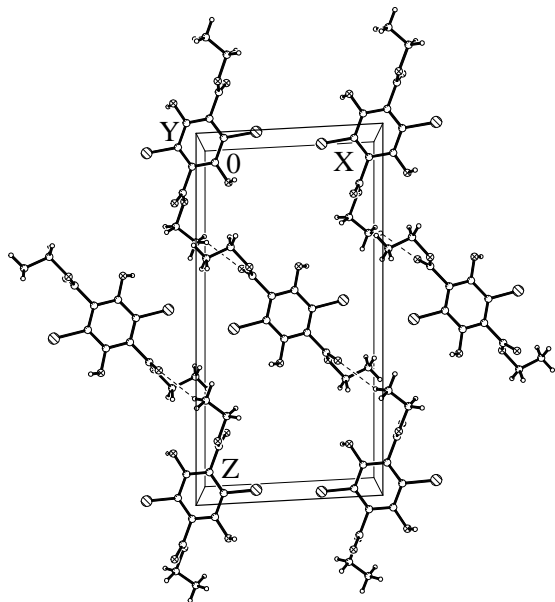
Absorptionskorrektur: 10 Ψ -Scans ($\Delta\Psi = 10^\circ$)

184 Parameter, 13.9 Fo/Parameter

wR2 (für alle 2546 Fo) = 0.1545

 $(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0804 \cdot P)^2 + 3.0400 \cdot P)]$ hellgelber Block, $0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.30 \text{ mm}$ monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$, $F(000) = 808$ $\beta = 93.11 (1)^\circ$ Stoe AED-II Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

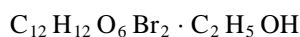
3103 gemessene, 2546 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)Extinktionskorrektur: $x = 0.0016(6)$ R_1 (für 1892 $F_o > 4\sigma(F_o)$) = 0.0489 S (für alle 2546 Fo) = 1.082 $\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.02 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.91 \text{ e/\AA}^3$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$ **Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Br(1) - C(3)	188.3 (5)	O(1) - C(2)	136.3 (6)
O(2) - C(7)	119.3 (7)	O(3) - C(7)	131.9 (7)
O(3) - C(8)	146.5 (8)	C(1) - C(2)	137.8 (8)
C(1) - C(3A)	139.2 (7)	C(1) - C(7)	150.8 (7)
C(2) - C(3)	139.2 (7)	C(3) - C(1A)	139.2 (7)

C(7) - O(3) - C(8)	118.0 (5)	C(2) - C(1) - C(3A)	120.6 (5)
C(2) - C(1) - C(7)	117.8 (5)	C(3A) - C(1) - C(7)	121.5 (5)
O(1) - C(2) - C(1)	117.9 (5)	O(1) - C(2) - C(3)	123.6 (5)
C(1) - C(2) - C(3)	118.4 (5)	C(2) - C(3) - C(1A)	120.9 (5)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1, -y-1, -z+1$ **3,6-Dibrom-2,5-dihydroxy-terephthalsäure-diethylester · bis(Ethanol)**

(W. Seitz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1995)(C. Näther, N. Nagel, H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, *Acta Crystallogr. B*, 52, 697-706, 1996)

$$M = 504.17 \text{ g/mol}, \rho_{\text{ber}} = 1.671 \text{ g/cm}^3, \mu = 4.08 \text{ mm}^{-1}$$

$$a = 800.2 (2), b = 823.2 (2), c = 896.6 (3) \text{ pm}$$

$$V = 501.0 (2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3, T = 150 (2) \text{ K}$$

$$\omega\text{-}2\theta\text{-Scan}, 2\theta_{\text{Max}} = 65^\circ, R_{\text{int}} = 0.0527, R_{\sigma} = 0.0217$$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: 10 Ψ -Scans ($\Delta\Psi = 10^\circ$)

120 Parameter, 27.7 Fo/Parameter

$$wR2 \text{ (für alle 3318 Fo)} = 0.1291$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0830 \cdot P)^2 + 0.7700 \cdot P)]$$

farbloser Block, 0.50 · 0.40 · 0.30 mm

triklin, P-1 (Nr.2), Z = 4, F(000) = 254

$$\alpha = 116.83 (3), \beta = 96.10 (3), \gamma = 102.29 (3)^\circ$$

Stoe AED-II Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α

3556 gemessene, 3318 unabhängige Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

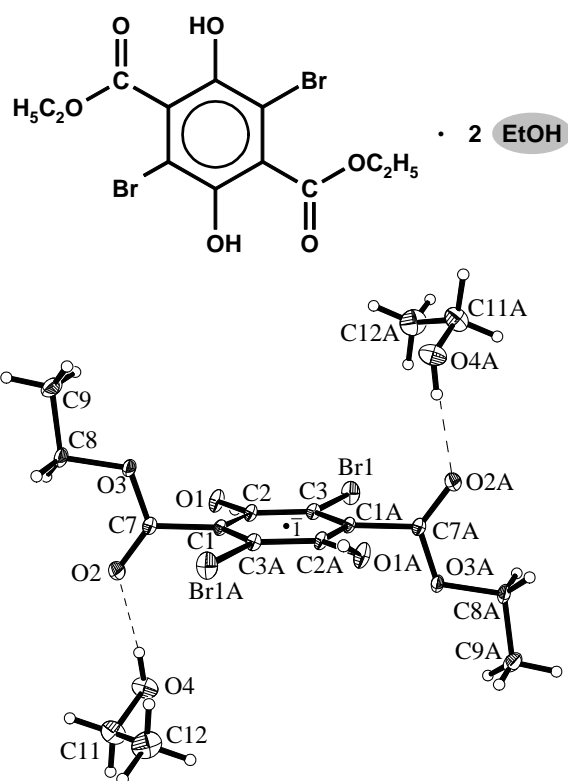
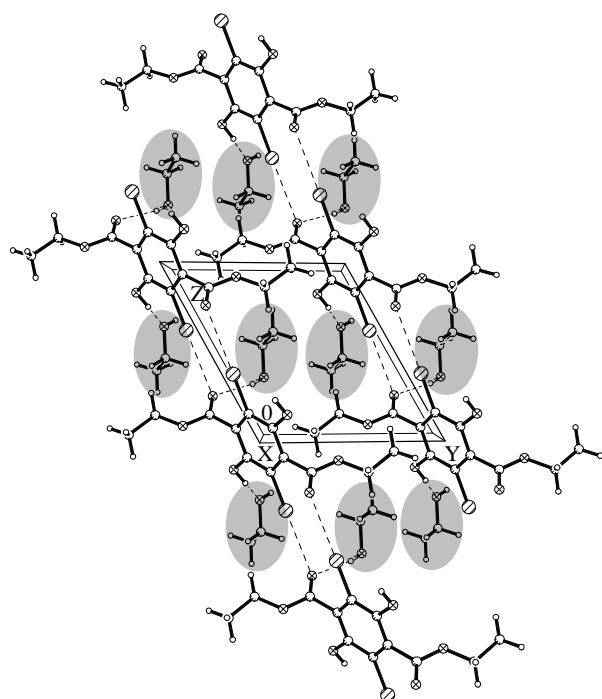
Extinktionskorrektur: keine

$$R1 \text{ (für 2993 Fo} > 4\sigma(\text{Fo})) = 0.0429$$

$$S \text{ (für alle 3318 Fo)} = 1.097$$

$$\Delta\rho_{\text{Max}} = 1.04 \text{ e/\AA}^3, \Delta\rho_{\text{Min}} = -2.60 \text{ e/\AA}^3$$

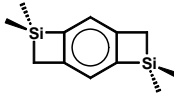
$$\text{mit } P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$$

**Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]**

Br(1) - C(3)	1.874 (2)	O(1) - C(2)	1.356 (3)
O(2) - C(7)	1.216 (3)	O(3) - C(7)	1.321 (3)
O(3) - C(8)	1.465 (3)	C(1) - C(3A)	1.393 (3)
C(1) - C(2)	1.396 (3)	C(1) - C(7)	1.511 (3)
C(2) - C(3)	1.397 (3)	C(3) - C(1A)	1.393 (3)

C(7) - O(3) - C(8)	117.5 (2)	C(3A) - C(1) - C(2)	121.2 (2)
C(3A) - C(1) - C(7)	121.0 (2)	C(2) - C(1) - C(7)	117.7 (2)
O(1) - C(2) - C(1)	117.0 (2)	O(1) - C(2) - C(3)	125.2 (2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : -x,-y,-z



(Professor Dr. N. Auner, Universität Frankfurt/Main, 1998)

$C_{12}H_{18}Si_2$

$M = 218.44 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.142 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$
 $a = 1578.63 (28)$, $b = 916.40 (11)$, $c = 1073.48 (18) \text{ pm}$

$V = 1270.6 (5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $T = 100 (5) \text{ K}$

θ - 2θ -Scan, $2\theta_{\text{Max}} = 80^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.1087$, $R_\sigma = 0.1098$

Direkte Methoden (SHELXS87),

Absorptionskorrektur: keine

66 Parameter, 50.1 Fo/Parameter

$wR2$ (für alle 3308 Fo) = 0.1066

$(\Delta/\sigma)_{\text{Max}} \leq 0.001$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.0542 \cdot P)^2 + 0.4214 \cdot P)]$

farbloser Block, $1.00 \cdot 0.70 \cdot 0.30 \text{ mm}$

monoklin, C2/c (Nr.15), $Z = 4$, $F(000) = 472$
 $\beta = 128.7518 (93)^\circ$

Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α
 6962 gemessene, 3308 unabhängige Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93)

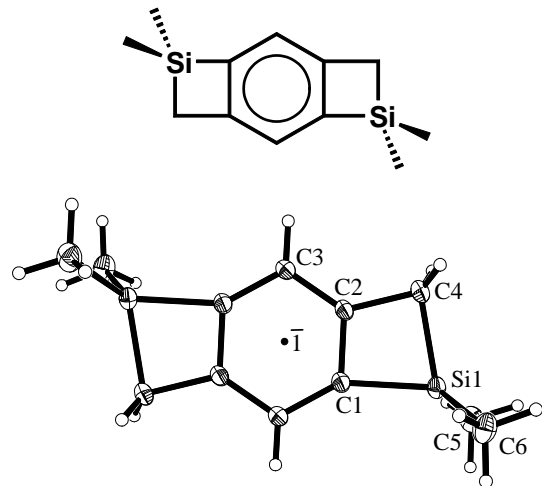
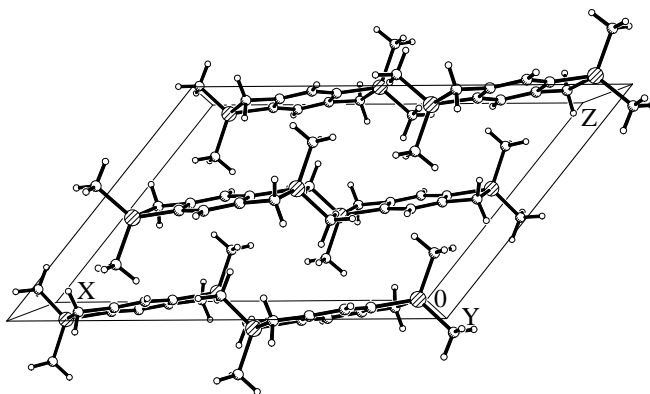
Extinktionskorrektur: keine

$R1$ (für 2981 Fo > $4\sigma(F_o)$) = 0.0356

S (für alle 3308 Fo) = 1.047

$\Delta\rho_{\text{Max}} = 0.52 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{Min}} = -0.39 \text{ e/\AA}^3$

mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$



Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

Si(1) - C(5)	185.76	(8)	Si(1) - C(6)	185.87	(8)
Si(1) - C(1)	186.57	(7)	Si(1) - C(4)	189.98	(8)
Si(1) - C(2)	234.93	(7)	C(1) - C(3)#1	139.40	(9)
C(1) - C(2)	141.55	(9)	C(2) - C(3)	139.35	(9)
C(2) - C(4)	152.42	(9)	C(3) - C(1)#1	139.40	(9)

C(5) - Si(1) - C(6)	110.20	(4)	C(5) - Si(1) - C(1)	118.67	(4)
C(6) - Si(1) - C(1)	114.94	(4)	C(5) - Si(1) - C(4)	116.41	(4)
C(6) - Si(1) - C(4)	116.07	(4)	C(1) - Si(1) - C(4)	77.38	(3)
C(5) - Si(1) - C(2)	126.71	(3)	C(6) - Si(1) - C(2)	123.08	(3)
C(1) - Si(1) - C(2)	37.05	(3)	C(4) - Si(1) - C(2)	40.33	(3)
C(3)#1 - C(1) - C(2)	121.15	(6)	C(3)#1 - C(1) - Si(1)	148.41	(5)
C(2) - C(1) - Si(1)	90.37	(4)	C(3) - C(2) - C(1)	121.93	(5)
C(3) - C(2) - C(4)	131.72	(6)	C(1) - C(2) - C(4)	106.34	(5)
C(3) - C(2) - Si(1)	174.27	(4)	C(1) - C(2) - Si(1)	52.58	(3)
C(4) - C(2) - Si(1)	53.77	(3)	C(2) - C(3) - C(1)#1	116.92	(6)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: #1 : $-x+1/2, -y+3/2, -z$

11. Literatur

- [1] G.R. Desiraju (Ed.), *The Crystal as a Supramolecular Entity*, in *Perspectives in Supramolecular Chemistry* (Series Editor J.M. Lehn), Volume 2, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1996**.
- [2] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1995**.
- [3] H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz (Eds.), *Structure Correlation*, Vol. 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [4] G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [5] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, **1994**.
- [6] Y. Ohashi (Ed.), *Reactivity in Molecular Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1993**.
- [7] J.D. Dunitz, *Thoughts on Crystals as Supermolecules*, in *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Ed. G.R. Desiraju, *Perspectives in Supramolecular Chemistry* (Series Editor J.M. Lehn), Vol. 2, Kapitel 1, S. 1-29, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1996**.
- [8] H. Bock, *Was kristallisiert wie und warum?*, Abhandlung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse, Akademie der Wissenschaften und Natur, Mainz, Nr.1, Franz Steiner Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1995**.
- [9] G.M. Whitesides, *Selbstorganisation als Konstruktionsprinzip*, in *Spektrum der Wissenschaft: Schlüsseltechnologien*, Spezial 4, 94-97, **1995**.
- [10] D. Philp, J.F. Stoddard, *Angew. Chem.*, 108, 1242-1286, **1996**.
- [11] J. Bernstein, *Crystal Forces and Molecular Conformation in X-ray crystallography and drug action*, Kap.2, 23-44, Eds. A.S. Horn & C.J. De Ranter, Clarendon Press, Oxford, England, **1994**.
- [12] G. Hills, *Chemistry in Britain*, 201, **1995**.
- [13] Ausgewählte Kristallstruktur-Datenbanken im Überblick:
- Organische und metallorganische Verbindungen: *Cambridge Structural Database*, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, > **160000 Einträge**.
 - Proteinstrukturen: *Protein Data Bank*, Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA, > **6000 Einträge**.
 - Anorganische Verbindungen: *Inorganic Crystal Structure Database*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn, Deutschland, > **38000 Einträge**.
 - Metalle und intermetallische Phasen: *Metals Crystallographic Data File*, Canadian Institute of Scientific and Technical Information (CISTI), National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0S2, > **12000 Einträge**.

- [14] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Stauffer, O.D. Häberlein, *Angew. Chem.*, 107, 1439-1441, **1995**.
- [15] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Sterically Overcrowded Organosilicon Compounds and their Properties*, S. 11-19, Eds. N. Auner, J. Weis, Organosilicon Chemistry (From Molecules to Materials), Verlag Chemie Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [16] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.*, 105, 413-415, **1993**.
- [17] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 445, 19-28, **1993**.
- [18] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.*, 98, 100-101, **1986**.
- [19] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch. B*, 44, 1075-1086, **1988**.
- [20] H. Bock, J. Meuret, H. Schödel, *Chem. Ber.*, 126, 2227-2235, **1993**.
- [21] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 462, 31-37, **1993**.
- [22] J. Arnold, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S.G. Geib, *Inorg. Chem.*, 26, 2106-2109, **1987**.
- [23] H. Bock, J. Meuret, R. Baur, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 446, 113-122, **1993**.
- [24] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Material Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [25] G.R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 1475-1482, **1997**.
- [26] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.*, 107, 2541-2558, **1995**.
- [27] C.B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.*, B53, 569-586, **1997**.
- [28] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1792-1793, **1993**.
- [29] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiseowitz, *Acta Crystallogr. B*, 40, 159-165, **1984**.
- [30] V.R. Pedireddi, G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 988-990, **1992**.
- [31] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 24, 290-296, **1991**.
- [32] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 29, 441-449, **1996**.
- [33] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 99, 9747-9754, **1995**.
- [34] T. Steiner, J.A. Kanters, J. Kroon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1277-1278, **1996**.
- [35] T. Steiner, *Chem. Commun.*, 727-734, **1997**.
- [36] H. Bock, M. Sievert, H. Schödel, M. Kleine, *Z. Naturforsch. B*, 51, 1521-1537, **1996**.
- [37] H. Bock, K. Ziemer, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *Z. Naturforsch. B*, 51, 1538-1553, **1996**.
- [38] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J.W. Bats, *Angew. Chem.*, 108, 2382-2383, **1996**.
- [39] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, J. W. Bats, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 115, 51-83, **1996**.
- [40] H. Bock, Z. Havlas, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1592-1530, **1996**.
- [41] F.H. Allen, O. Kennard, *Chemical Automation News*, 8, 31-37, **1993**.
- [42] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, *Crystallographic Databases: Search and Retrieval of Information from the Cambridge Structural Database*, in *Structure Correlation*, Eds.

- H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, Vol. 1, S.71-110, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [43] A.J. Pertsin, A.I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method in Springer Series in Chemical Physics* (Eds. V.I. Goldanskii, F.P. Schäfer, J.P. Toennies), Vol. 43, Springer Verlag, Berlin, Deutschland, **1986**.
- [44] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.*, 105, 1823-1825, **1993**.
- [45] N. Nagel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt/Main, **1993**.
- [46] H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 204, 155-168, **1994**.
- [47] H. Bock, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 87, 23-39, **1994**.
- [48] N. Nagel, C. Näther, H. Bock, *Acta Crystallogr. C*, 51, 1935-1937, **1995**.
- [49] C. Näther, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1994**.
- [50] H. Kwart, S. Alekman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4482-4483, **1968**.
- [51] H.-B. Bürgi, W.D. Hounshell, R.B. Nachbar Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1427-1438, **1983**.
- [52] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, 9, 26, 26-33, **1976**.
- [53] R.T. Edidin, J.R. Norton, K. Mislow, *Organometallics*, 1, 561-562, **1982**.
- [54] B.E.R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3456-3467, **1979**.
- [55] B.E.R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6274, **1978**.
- [56] D.R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.*, 33, 1514-1518, **1960**.
- [57] T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1291-1294, **1972**.
- [58] D.M. Grant, R.J. Pugmire, R.C. Livingston, K.A. Strong, H.L. McMurray, R.M. Brugger, *J. Chem. Phys.*, 52, 4424-4436, **1970**.
- [59] J.R. Durig, P. Groner, M.G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, 66, 3061-3065, **1977**.
- [60] E. Hirota, C. Matsumura, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1124, **1967**.
- [61] L. Radom, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4786-4795, **1970**.
- [62] J.R. Hoyland, *J. Chem. Phys.*, 49, 1908-1912, **1968**.
- [63] L.S. Bartell, W.F. Bradfords, *J. Mol. Struct.*, 37, 113-126, **1977**.
- [64] O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Chem. Ber.*, 114, 652-659, **1981**.
- [65] R.B. Nachbar Jr., C.A. Johnson, K. Mislow, *J. Org. Chem.*, 47, 4829-4833, **1982**.
- [66] A. Guenzi, C.A. Johnson, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1438-1448, **1983**.
- [67] F. Cozzi, A. Guenzi, C.A. Johnson, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 957-958, **1981**.
- [68] C.A. Johnson, A. Guenzi, R.B. Nachbar, Jr., J.F. Blount, O. Wennerström, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5163-5168, **1982**.
- [69] J. Handal, J.G. White, R.W. Franck, Y.H. Yuh, N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3345-3349, **1977**.
- [70] J. Handal, J.G. White, R.W. Franck, Y.H. Yuh, N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5456, **1979**.
- [71] R. Sooriyakumaran, P. Boudjouk, R.G. Garvey, *Acta Crystallogr. C*, 41, 1348-1350, **1985**.

- [72] J.F. Blount, F. Cozzi, J.R. Damewood, Jr., L.D. Iroff, U. Sjöstrand, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 99-103, **1980**.
- [73] F.A.L. Anet, D. Donovan, U. Sjöstrand, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1748-1749, **1980**.
- [74] J.E. Anderson, R.W. Franck, W.L. Mandella, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4608-4614, **1972**.
- [75] D. Seyferth, S.C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, 141, 173-187, **1977**.
- [76] M.G. Hutchings, I. Watt, *J. Organomet. Chem.*, 177, 329-332, **1979**.
- [77] W. Weissensteiner, I.I. Schuster, J.F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6664-6668, **1986**.
- [78] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1799-1803, **1990**.
- [79] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1464-1465, **1991**.
- [80] L.A. Chetkina, A.N. Sobolev, *Acta Crystallogr. B*, 33, 2751-2756, **1977**.
- [81] J. Siegel, A. Gutierrez, W.B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1569-1575, **1986**.
- [82] B. Kahr, S.E. Biali, W. Schäfer, A.B. Buda, K. Mislow, *J. Org. Chem.*, 52, 3713-3717, **1987**.
- [83] I.I. Schuster, W. Weissensteiner, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6661-6663, **1986**.
- [84] J.M. Chance, B. Kahr, A.B. Buda, J.P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.*, 52, 3226-3232, **1988**.
- [85] K. Ebata, T. Inada, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3595-3596, **1994**.
- [86] P.G. Harvey, F. Smith, M. Stacey, J.C. Tatlow, *J. Appl. Chem.*, 319-325, **1954**.
- [87] R. Belcher, A. Sykes, J.C. Tatlow, *Analyt. Chim. Acta*, 10, 34-47, **1954**.
- [88] A.E. Kretov, A.D. Syrovatko, *Chem. Abstr.*, 55, 16455, **1960**.
- [89] E.T. McBee, H.B. Hass, P.E. Weimer, G.M. Rothrock, R.M. Robb, A.R. van Dyken, *Chem. Abstr.*, 2513, **1952**.
- [90] P. Riegger, K.-D. Steffen, *Chemiker-Zeitung*, 103, 1-17, **1979**.
- [91] H.C. Brown, K.L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 24-28, **1953**.
- [92] A.S. Elina, I.S. Mustatova, *Chem. Abstr.*, 63, 7011, **1965**.
- [93] S.F. Torf, N.V. Khromov-Borisov, *Chem. Abstr.*, 7326, **1961**.
- [94] J.D. Dunitz, H.-B. Bürgi, *Symmetry Aspects of Structure Correlation*, in *Structure Correlation*, Eds. H.-B. Bürgi & J.D. Dunitz, Vol. 1, Kapitel 2, S. 49-70, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [95] H.C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.*, 6, 445-460, **1963**.
- [96] P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr. A*, 35, 703-713, **1979**.
- [97] J.D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Kapitel 10., S. 447-494, Cornell University Press, Ithaca, England, **1979**.
- [98] A.W. Burgstrahler, M.O. Abdel-Rahman, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 173-180, **1963**.
- [99] H.A. Clark, A.F. Gordon, C.W. Young, M.J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**.
- [100] J. Schramel, V. Chvalovský, *J. Organomet. Chem.*, 120, 41-47, **1976**.
- [101] C.D. Schaeffer, Jr., J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 99, 407-420, **1975**.

- [102] H.J. Kroth, H. Schumann, H.G. Kuivila, C.D. Schaeffer Jr., J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1754-1760, **1975**.
- [103] D. Seyferth, D.L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3132-3138, **1972**.
- [104] J.J. Eisch, M.R. Tsai, *J. Organomet. Chem.*, 225, 5-23, **1982**.
- [105] C.H. Stam, *Acta Crystallogr. B*, 28, 2715-2720, **1972**.
- [106] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.*, 499, 63-71, **1995**.
- [107] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7081-7082, **1991**.
- [108] T. Hahn (Ed.), *The 17 plane groups in International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. A, Kapitel 2, S. 81-99, Kynoch Press, Birmingham, England, **1983**.
- [109] J.D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, S. 364, S.325-390, S.474, Cornell University Press, Ithaca, **1974**.
- [110] H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, 12, 2321-2325, **1973**.
- [111] H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.*, 87, 461-475, **1975**.
- [112] N. Nagel, P. Eller, H. Bock, *Acta Crystallogr. B*, 52, 562-568, **1996**.
- [113] A.J. Kirby, *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry: The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Ed. K. Hafner, C.W. Rees, J.-M. Lehn, P. von Raugé, Vol. 15, Springer Verlag, Berlin, Deutschland, **1983**.
- [114] H. Yokoyama, Y. Koyama, Y. Masuda, *Chem. Lett.*, 1453-1456, **1988**.
- [115] A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, C.H. Stam, G. Kreuning, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (Rec. J. R. Neth. Chem. Soc.)*, 106, 142-150, **1987**.
- [116] P. Hobza, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *Chem. Rev.*, 94, 1767-1785, **1994**.
- [117] C.A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.*, 101-109, **1994**.
- [118] C.A. Hunter, J. Singh, J.M. Thornton, *J. Mol. Biol.*, 218, 837-846, **1991**.
- [119] C.A. Hunter, K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5525-5534, **1990**.
- [120] M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron*, 51, 8665-8701, **1995**.
- [121] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D.A. Pearlman, P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11217-11224, **1996**.
- [122] A.G. Orpen, L. Brammer, F.A. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *Structure Correlation*, Eds. H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, Vol. 2, Appendix A, 751-784, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [123] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 441-451, **1964**.
- [124] D. Gust, P. Finocchiaro, K. Mislow, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 70, 3445-3449, **1973**.
- [125] K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R.J. Boettcher, *Top. Curr. Chem., Stereochem. I*, 47, 1-28, **1974**.
- [126] G.R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8725-26, **1989**.
- [127] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4308-4314, **1986**.
- [128] S.L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R.S. Rowland, A.E. Thorneley, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4910-4918, **1994**.
- [129] I.V. Izmetev, *Opt. Spectrosc.*, 30, 557-558, **1971**. Engl. Übersetzung von *Opt. Spektrosk.*, 30, 1038-1040, **1971**.

- [130] V.S. Grechishkin, I.V. Izmestyev, G.B. Soifer, *Opt. Spectrosc.*, 24, 244-245, **1968**. Engl. Übersetzung von *Opt. Spektrosk.*, 24, 465-466, **1968**.
- [131] J.D. Dunitz, *Thoughts on Crystals as Supermolecules: 3. Force Fields; Atom-Atom Potentials in The Crystal as a Supramolecular Entity*, Ed. G.R. Desiraju, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 2, Ser. Ed. J.-M. Lehn, S.18-23, John Wiley & Sons, Chichester, England, **1996**.
- [132] A. Gavezzotti, G. Filippini, *OPEC*, Programm zur Berechnung von Packungsenergien und Packungskoeffizienten organischer Molekülkristalle, Universität Mailand, Italien, **1994**.
- [133] Refcodes: HMENAG, HMENSI, HXMENI, MEENAG, VEHMEA, VIZZIN, YIHVOA, YIHVUG und YUVKOP.
- [134] A. Gavezzotti, G.R. Desiraju, *Acta Crystallogr. B*, 44, 427-434, **1988**.
- [135] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering, Materials Science Monographs*, Vol. 54, Kap. 4.2.2, S. 92ff, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdamm, Niederlande, **1989**.
- [136] G.R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 621-623, **1989**.
- [137] A. Rauck, L.C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem.*, 82, 453-468, **1970**
- [138] J.M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 15, 311-377, **1970**.
- [139] T.R. Kelly, I. Tellitu, J.P. Sestelo, *Angew. Chem.*, 109, 1969-1972, **1997**.
- [140] A.P. Davis, *Angew. Chem.*, 110, 953-954, **1998**.
- [141] K. Dimroth, C. Reichardt, *Fortschr. d. chem. Forsch.*, 11, 1-73, **1996**.
- [142] C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 77, 30-40, **1965**.
- [143] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.*, 721-743, **1983**.
- [144] A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, USA, 106-110, **1961**.
- [145] A. Gavezzotti, *Molecular Packing and Correlations between Molecular and Crystal Properties*, in *Structure Correlation*, Kap. 12, S. 509-542, (Eds. H.-B. Bürgi & J.D. Dunitz), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, **1994**.
- [146] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.*, 105, 1823-1825, **1993**.
- [147] R.D. Bindal, J.T. Golab, J.A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7861-7868, **1990**.
- [148] G. Klebe, *Habilitationsschrift*, Universität Heidelberg, Deutschland, S. 202-203 und A32, **1990**.
- [149] M. Haridas, R.K. Tiwari, T.P. Singh, *Acta Crystallogr. C*, 40, 658-660, **1984**.
- [150] G. Klebe, *Habilitationsschrift*, Universität Heidelberg, Deutschland, A17, **1990**.
- [151] A. Kálmán, M. Czugler, G. Argay, *Acta Crystallogr. B*, 37, 868-877, **1981**.
- [152] G.R. Desiraju, *Polymorphism - The Nemesis of Crystal Design ?*, in *Crystal Engineering - The Design of Organic Solids*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdamm, Holland, Kapitel 10., **1989**.
- [153] F.A. Cotton, P.F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 294-302, **1970**.
- [154] G. Dauphin, A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. France*, 3, 486, **1961**.

- [155] R.C. Weast, M.J. Astle (Eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Auflage, CRC Press Inc., Boca Raton, USA, **1982**.
- [156] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B*, 37, 775-802, **1976**.
- [157] G.R. Desiraju, *Some Structures based on Hydrogen Bonding*, in *Crystal Engineering - The Design of Organic Solids*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holland, Kapitel 5., **1989**.
- [158] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7677-7690, **1980**.
- [159] A.T. Hagler, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5879-5887, **1978**.
- [160] S. Weinstein, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B*, 36, 1406-1418, **1980**.
- [161] S. Weinstein, L. Leiserowitz, E. Gil-Av, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2768-2772, **1980**.
- [162] J. Bernstein, R.E. Davies, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.*, 107, 1689-1708, **1995**.
- [163] J. Bernstein, *Acta Crystallogr. B*, 47, 1004-1010, **1991**.
- [164] M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. B*, 46, 256-262, **1990**.
- [165] Refcode: JODGIS, in P. Magnus, J. Lacour, W. Bauta, B. Mugrage, V. Lynch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1362-1364, **1991**.
- [166] V. Lynch, *persönliche Mitteilung*, Manager X-ray Diffraction Laboratory, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas, Austin, TX 78712, **1997**.
- [167] G. Malewski, R. Køkig, *Spectrochim. Acta*, 20, 565, **1964**.
- [168] D.J. Cram, J.M. Cram, *Science*, 183, 803-809, **1974**.
- [169] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering and Molecular Recognition - Twin Facets of Supramolecular Chemistry*, in *The Crystal as a Supramolecular Entity*, (Ed. G.R. Desiraju), John Wiley & Sons, Chichester, England, **1995**.
- [170] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.*, 107, 2505-2539, **1995**.
- [171] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit*, 29, 42-52, **1995**.
- [172] K.N. Trueblood, *Molecular interactions in host-guest complexes*, in *X-ray crystallography and drug action*, (Ed. A.S. Horn & C.J. De Ranter), Clarendon Press, Oxford, England, **1984**.
- [173] E. Weber, *Clathrate Chemistry Today - Some Problems and Reflections*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 3-20, **1987**.
- [174] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, B.G. Teubner, Stuttgart, Deutschland, **1992**.
- [175] E. Weber, F. Vögtle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 35, 1149-1152, **1987**.
- [176] D.J. Cram, *Angew. Chem.*, 98, 1041-1060, **1986**.
- [177] D.J. Cram, *Science*, 240, 760-767, **1988**.
- [178] J.-M. Lehn, *Science*, 227, 849-856, **1985**.
- [179] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, 100, 91-116, **1988**.
- [180] D.J. Cram, *Angew. Chem.*, 100, 1041-1052, **1988**.
- [181] C.J. Pedersen, *Angew. Chem.*, 100, 1053-1059, **1988**.
- [182] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.*, 1, 79-92, **1983**.

- [183] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 61-73, **1948**.
- [184] E. Weber, M. Czugler, *Functional Group Assisted Clathrate Formation - Scissor-Like and Roof-Shaped Host-Molecules*, in *Top. Curr. Chem.*, 149, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates II*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 45-135, **1988**.
- [185] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande, Kapitel 9, 261-283, **1989**.
- [186] D. Worsch, F. Vögtle, *Separation of Enantiomers by Clathrate Formation*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 21-41, **1987**.
- [187] F. Toda, *Isolation and Optical Resolution of Materials Utilizing Inclusion Crystallization*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 43-69, **1987**.
- [188] F. Toda, *Acc. Chem. Res.*, 28, 480-486, **1995**.
- [189] G. Tsoucaris, *Clathrates*, in *Organic Solid State Chemistry*, (Ed. G.R. Desiraju), Studies in Organic Chemistry, 32, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, Kapitel 7, 207-270, **1987**.
- [190] R. Gerdil, *Tri-o-Thymotide Clathrates*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 71-105, **1987**.
- [191] S. Latschat, *Chemie in unser Zeit*, 31, 140-145, **1997**.
- [192] F. Toda, *Reaction Control of Guest Compounds in Host-Guest Inclusion Complexes*, in *Top. Curr. Chem.*, 149, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates II*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 45-135, **1988**.
- [193] J.F. Brown, D.M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5671-5678, **1960**.
- [194] D.M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5678-5685, **1960**.
- [195] J.M. Thomas, K.D.M. Harris, *Organic Molecules in Constrained Environments*, in *Organic Solid State Chemistry*, (Ed. G.R. Desiraju), Studies in Organic Chemistry, 32, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande, Kapitel 6, 179-203, **1987**.
- [196] A. Gavezzotti, M. Simonetta, *Molecular Motions in Organic Crystals: The Structural Point of View*, in *Organic Solid State Chemistry*, (Ed. G.R. Desiraju), Studies in Organic Chemistry, 32, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, Kapitel 11, 391-432, **1987**.
- [197] J.E.D. Davies, *J. Mol. Struct.*, 75, 1, **1981**.
- [198] R. Bishop, *Chem. Soc. Rev.*, 311-319, **1996**.
- [199] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, 27, 309-314, **1994**.
- [200] A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, USA, **1961**.
- [201] A.I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, USA, **1973**.
- [202] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande, Kapitel 2.3, 42-47, **1989**.
- [203] O. Kratky, G. Giacomello, *Monatsh. Chem.*, 69, 427-436, **1936**.
- [204] A.P. Dianin, *Chem. Zentralbl.*, I, 1063, **1915**.

- [205] W. Baker, A.J. Floyd, J.F.W. McOmie, G. Pope, A.S. Weaving, J.H. Wild, *J. Chem. Soc.*, 2010-2017, **1956**.
- [206] W. Baker, J.F.W. McOmie, A.S. Weaving, *J. Chem. Soc.*, 2018-2020, **1956**.
- [207] J.L. Flippen, J. Karle, I.L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3749-3755, **1970**.
- [208] A.D.U. Hardy, J.J. McKendrick, D.D. MacNicol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 972-793, **1974**.
- [209] F. Toda, *Isolation and Optical Resolution of Materials Utilizing Inclusion Crystallization*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 43-69, **1987**.
- [210] F. Toda, K. Akagi, *Tetrahedron Lett.*, 3695-3698, **1968**.
- [211] F. Toda, D.L. Ward, H. Hart, *Tetrahedron Lett.*, 22, 3865-3868, **1981**.
- [212] H. Hart, L.T.W. Lin, D.L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4043-4045, **1984**.
- [213] F. Toda, K. Tanaka, T. Omata, K. Nakamura, T. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5151-5152, **1983**.
- [214] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, *Tetrahedron Lett.*, 22, 4669-4673, **1981**.
- [215] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, T. Oshima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 743-744, **1983**.
- [216] F. Toda, *Pure Appl. Chem.*, 62, 417-422, **1990**.
- [217] K. Tanaka, F. Toda, K. Hirotsu, *Role of MeOH in Chiral Combination of Host-Guest Molecules in the Inclusion Crystal*, in *Crystal growth of organic materials*, (Eds. A.S. Myerson, D.A.Green, P. Meenan), American Chemical Society, 246-248, **1996**.
- [218] F. Toda, K. Tanaka, T. Fujiwara, *Angew. Chem.*, 102, 688-689, **1990**.
- [219] R. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.*, 235, 150-229 (insbesondere S.209), **1887**.
- [220] H. Hartley, N.G. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1013-1033, **1908**.
- [221] J.F. Norris, K.E. Rooney, J.S. Murphey, *J. Am. Chem. Soc.*, 702-711, **1916**.
- [222] J.E. Driver, S.F. Mok, *J. Chem. Soc.*, 3914-3918, **1955**.
- [223] J.E. Driver, T.F. Lai, *J. Chem. Soc.*, 3219-3220, **1958**.
- [224] G.B. Barlow, A.C. Clamp, *J. Chem. Soc.*, 393-396, **1961**.
- [225] R. Bishop, I.G. Dance, *New Types of Helical Canal Inclusion Networks* in *Top. Curr. Chem.*, 149, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates II*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 137-188, **1988**.
- [226] W. Baker, B. Gilbert, W.D. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 1443-1446, **1952**.
- [227] D.J. Williams, D. Lawton, *Tetrahedron Lett.*, 111-114, **1975**.
- [228] A.C.D. Newman, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 3747-3751, **1952**.
- [229] R. Arad-Yellin, B.S. Green, M. Knossow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1157-1158, **1980**.
- [230] R. Arad-Yellin, S. Brunie, B.S. Green, M. Knossow, G. Tsoucaris, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7529-7537, **1979**.
- [231] F.H. Herbstein, *Acta Crystallogr. B*, 53, 168-175, **1997**.
- [232] A.P. Yakubov, Y.K. Sudarushkin, L.I. Belenkii, Y.L. Gold'farb, *Zh. Org. Khim.*, 9, 1521-1525, **1973**, engl. Übersetzung: *J. Org. Chem. (USSR)*, 9, 1549-1552, **1973**.
- [233] H.M. Roos, J.L.M. Dillen, *Acta Crystallogr. C*, 48, 1882-1884, **1992**.

- [234] L. Pang, F. Brisse, *Acta Crystallogr. C*, 50, 1947-1950, **1994**.
- [235] L. Pang, F. Brisse, *Can. J. Chem.*, 72, 2318-2325, **1994**.
- [236] L. Bin Din, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 741-742, **1977**.
- [237] F.H. Herbstein, *Structural Parsimony and Structural Variety Among Inclusion Compounds*, in *Top. Curr. Chem.*, 140, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 107-139, **1987**.
- [238] J.E.D. Davies, P. Finocchiaro, F.H. Herbstein, *Inclusion Compounds*, (Hrsg. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol), Academic Press, New York, USA, Vol. 2, S.407ff, **1984**.
- [239] D.J. Duchamp, R.E. Marsh, *Acta Crystallogr. B*, 25, 5-19, **1969**.
- [240] F.H. Herbstein, R.E. Marsh, *Acta Crystallogr. B*, 33, 2358-2367, **1977**.
- [241] F.H. Herbstein, M. Kapon, S. Wasserman, *Acta Crystallogr. B*, 34, 1613-1617, **1978**.
- [242] F.H. Herbstein, M. Kapon, G.M. Reisner, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 376, 301-318, **1981**.
- [243] F.H. Herbstein, M. Kapon, G.M. Reisner, *Acta Crystallogr. B*, 41, 348-354, **1985**.
- [244] I. Goldberg, *The Significance of Molecular Type, Shape and Complementary in Clathrate Inclusion*, in *Top. Curr. Chem.*, 149, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates II*, (Ed. E. Weber), Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 1-44, **1988**.
- [245] J. Flinter, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 180, 1093, **1979**.
- [246] V.K. Bhagwat, D.K. Moore, F.L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, 443, **1931**.
- [247] M. Farina, G. Allegra, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 516-518, **1964**.
- [248] M. Farina, G. Silvestro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 842-843, **1976**.
- [249] M. Farina, *Tetrahedron Lett.*, 2097-2100, **1963**.
- [250] G. Allegra, M. Farina, A. Immirzi, A. Colombo, U. Rossi, R. Broggi, G. Natta, *J. Chem. Soc. (B)*, 1020-1028, **1967**.
- [251] O. König, H.-B. Bürgi, T. Armbruster, J. Hulliger, T. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10632-10640, **1997**.
- [252] D.E. Palin, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 208-222, **1947**.
- [253] D.E. Palin, H.M. Powell, *Nature*, 156, 334-335, **1945**.
- [254] D.E. Palin, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 571-574, **1948**.
- [255] D.E. Palin, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 815-821, **1948**.
- [256] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 298-300, **1950**.
- [257] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 300-301, **1950**.
- [258] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 468-469, **1950**.
- [259] D.D. MacNicol, J.J. McKendrick, D.R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, 7, 65-87, **1978**.
- [260] D.D. MacNicol, D.R. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 494-495, **1976**.
- [261] D.D. MacNicol, A.D.U. Hardy, D.R. Wilson, *Nature*, 266, 611-612, **1977**.
- [262] D.D. MacNicol, A.D.U. Hardy, D.R. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1011-1019, **1979**.

- [263] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, Deutschland, S.376, **1985**.
- [264] W. Schlenk Jr., *Chemie in unserer Zeit*, 3, 120-130, **1969**.
- [265] K.P.M. Harris, *Chem. Soc. Rev.*, 26, 279-289, **1997**.
- [266] H. Bengen, *Angew. Chemie*, 63, 207-208, **1951**.
- [267] W. Schlenk Jr., *Liebigs Ann. Chem.*, 1145-1155, **1973**.
- [268] W. Schlenk, Jr., *Liebigs Ann. Chem.*, 565, 204-240, **1949**.
- [269] W. Schlenk, Jr., *Angew. Chem.*, 62, 299-301, **1950**.
- [270] W. Schlenk, Jr., *Fortschr. Chem. Forsch.*, 2, 92-145, **1951**.
- [271] A. Allerhand, P.v. Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1715-1723, **1963**.
- [272] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5063-5070, **1982**.
- [273] F.H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, 16, 146-153, **1983**.
- [274] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.*, 17, 320-326, **1984**.
- [275] J.R.P. Sarma, G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 19, 222-228, **1986**.
- [276] A. Gavezzotti, *J. Phys. Chem.*, 95, 8948-8955, **1991**.
- [277] G.R. Desiraju, S. Kashino, M.M. Coombs, J.P. Glusker, *Acta Crystallogr. B*, 49, 880-892, **1993**.
- [278] T. Steiner, G. Koellner, K. Gessler, W. Saenger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 511-512, **1995**.
- [279] F.H. Allen, V.J. Hoy, J.K.A. Howard, V.R. Thalladi, G.R. Desiraju, C.C. Wilson, G.J. McIntyre, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3477-3480, **1997**.
- [280] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5220-5225, **1983**.
- [281] G.E. Bacon, N.A. Curry, S.A. Wilson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 279, 98-113, **1964**.
- [282] R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr. B*, 27, 1275-1276, **1971**.
- [283] C. Glidewell, G. Ferguson, A.L. Lough, C.M. Zakaria, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1971-1982, **1994**.
- [284] R.H. Baughman, *J. Org. Chem.*, 29, 964-965, **1964**.
- [285] I. Csoregh, O. Gallardo, E. Weber, S.A. Bourne, N. Dorpinghaus, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 3111-3120, **1995**.
- [286] I.D. Blackburne, A.R. Katritzky, Y. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.*, 8, 300-306, **1975**.
- [287] P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth*, 97, 645-656, **1989**.
- [288] T.P. Martin, *Mater. Sci.*, 6, 2-7, **1988**.
- [289] T.P. Martin, *The Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, (Hrsg. P. Jena, S.N. Khanna, B.K. Rao), Vol. I, II, Plenum Press, New York, USA, **1991/92**.
- [290] J. Hulliger, *Angew. Chem.*, 106, 151-171, **1994**.
- [291] V. Benghiat, L. Leiserowitz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1763-1768, **1972**.
- [292] A. Gavezzotti, G. Filippini, J. Kroon, B.P. van Eijck, P. Klewinghaus, *Chem. Eur. J.*, 3, 893-899, **1997**.

- [293] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol (Eds.), *Inclusion Compounds*, Vol. 2, 1ff, Academic Press, London, England, **1984**.
- [294] N. Nagel, C. Näther, H. Bock, *Acta Crystallogr. C*, 53, 79-81, **1997**.
- [295] Duden Fremdwörterbuch, Duden Band 5, 5. Auflage, Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim, Deutschland, **1990**.
- [296] Brockhaus Enzyklopädie in 20 Bänden, 14. Band, S. 783, F.A. Brockhaus, Wiesbaden, **1972**.
- [297] Römpp Chemie Lexikon, Band 5, Georg Thime Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1990**.
- [298] J.D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.*, 28, 193-200, **1995**.
- [299] J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B*51, 619-631, **1995**.
- [300] J. Bernstein, A.T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 673-681, **1978**.
- [301] J. Bernstein, *Conformational Polymorphism*, Kapitel 13, in *Organic Solid State Chemistry*, (Ed. G.R. Desiraju), Studies in Organic Chemistry 32, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holland, **1987**.
- [302] J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, Kapitel 15, VCH Publishers, New York, USA, **1994**.
- [303] A.R. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, **1966**.
- [304] M.J. Buerger, M.C. Bloom, *Z. Krist.*, 96, 182-200, **1937**.
- [305] J. Bernstein, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, B66-B76, **1993**.
- [306] J.K. Habelian, W.C. McCrone, *J. Pharm. Sci.*, 58, 911-929, **1969**.
- [307] J.K. Habelian, *J. Pharm. Sci.*, 64, 1269-1288, **1975**.
- [308] J.A. Clements, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 21, **1976**.
- [309] M.S. Walker, R.L. Miller, C.H. Griffiths, P. Goldstein, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 16, 203-209, **1972**.
- [310] C.H. Griffiths, A.R. Monahan, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 33, 175-181, **1976**.
- [311] M.C. Etter, R.B. Kress, J. Bernstein, D.C. Cash, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6921-6927, **1984**.
- [312] M. Tristani-Kendra, C.J. Eckhardt, E. Goldstein, J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.*, 98, 57-62, **1983**.
- [313] D.L. Morel, E.L. Stogryn, A.K. Gosh, T. Feng, P.E. Purwin, R.F. Shaw, C. Fishman, G.R. Bird, A.P. Piechowski, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 88, 923, **1984**.
- [314] R.J. Krapowicz, S.T. Sergio, T.B. Brill, *I & EC Prod. Res. Dev.*, 22, 363, **1983**.
- [315] M. Kuhnert-Brandstätter, *Thermomicroscopy in the Analysis of Pharmaceuticals*, Pergamon Press, New York, USA, **1971**.
- [316] S.R. Byrn, *Solid State Chemistry of Drugs*, Academic Press, New York, USA, **1983**.
- [317] K. Sato, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, B77-B84, **1993**.
- [318] S. Kkoshkhoo, J. Anwar, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, B90-B93, **1993**.
- [319] A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12299-12305, **1995**.
- [320] A. Gavezzotti, G. Filippini, *Chem. Comm.*, 287-294, **1998**.

- [321] M.A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M.A. Paver, P.R. Raithby, C.A. Russell, A. Steiner, D.S. Wright, *Chem. Commun.*, 109-110, **1997**.
- [322] I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.*, B51, 115-148, **1995**.
- [323] M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, B22-B31, **1993**.
- [324] M. Gavish, J-L. Wang, M. Eisenstein, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science*, 256, 815-818, **1992**.
- [325] M. Lahav, L. Leiserowitz, L. Addadi, D. Zbaida, I. Weissbuch, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1869-1871, **1987**.
- [326] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, J. van Mil, L.J.W. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.*, 97, 476-496, **1983**.
- [327] S.J. Bonafede, M.D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7853-7861, **1995**.
- [328] R.J. Davey, N. Blagden, G.D. Potts, R. Docherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1767-1772, **1997**.
- [329] J.E. Johnson, R.A. Jacobson, *Acta Crystallogr.* B29, 1669-1674, **1973**.
- [330] G.J. Pyrka, A.A. Pinkerton, *Acta Crystallogr.*, C48, 91-94, **1992**.
- [331] H. Schödel, C. Näther, H. Bock, F. Butenschön, *Acta Crystallogr.*, B52, 842-853, **1996**.
- [332] H. Bock, H. Schödel, C. Näther, F. Butenschön, *Helv. Chim. Acta*, 80, 593-605, **1997**.
- [333] A. Hantzsch, *Chem. Ber.*, 48, 797-816, **1915**.
- [334] S.R. Byrn, D.Y. Curtin, I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 890-989, **1972**.
- [335] Q. Young, M.R. Richardson, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5535-5537, **1985**.
- [336] Q. Young, M.R. Richardson, J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr.*, B45, 312-323, **1989**.
- [337] C. Näther, N. Nagel, H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, *Acta Crystallogr.*, B52, 697-706, **1996**.
- [338] C. Näther, H. Bock, W. Seitz, N. Nagel, *Acta Crystallogr.*, C52, 2631-2633, **1996**.
- [339] V.N. Nesterov, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, V.A. Sergeev, V.I. Nedel'kin, S.A. Arnautov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 7, 1548-1552, **1985**.
- [340] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 22, 289-330, insbesondere S. 306-309, **1897**.
- [341] Römpp Chemie-Lexikon, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, 9. Auflage, Band 4, S. 3154, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1991**.
- [342] I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Crystallization Technology Handbook*, Kap. 6, 401-457, Ed. A. Mersmann, Marcel Dekker Inc., New York, USA, **1995**.
- [343] R.W. Cahn, *Nature*, 375, 363-364, **1995**.
- [344] S.J. Bonafede, M.D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7853-7861, **1995**.
- [345] P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, 122, 110-119, **1992**.
- [346] J.R. Bourne, R.J. Davey, *J. Cryst. Growth*, 36, 278-286, **1976**.
- [347] M. Elwenspock, P. Bennema, J.P. von Eerden, *J. Cryst. Growth*, 83, 297-305, **1987**.
- [348] F.C. Wireko, L.J.W. Shimon, F. Frolow, Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Phys. Chem.*, 91, 472-481, **1987**.
- [349] Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8239-8253, **1985**.

- [350] R.J. Davey, *J. Cryst. Growth*, 76, 637, **1986**.
- [351] R.J. Davey, B. Milisavljevic, J.R. Bourne, *J. Phys. Chem.*, 92, 2032-2036, **1988**.
- [352] S. Takagi, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. B*, 34, 2551-2555, **1978**.
- [353] R.C.G. Killean, J.L. Lawrence, V.C. Sharma, *Acta Crystallogr. B*, 27, 1707-1710, **1971**.
- [354] L.J.W. Shimon, M. Vaida, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Solvent Effect*, University Press, Oxford, England, **1991**.
- [355] Y. Weissinger-Lewin, F. Frolow, R.K. McMullan, T.F. Koetzle, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1035-1040, **1989**.
- [356] J.L. Wang, Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B*, 41, 341-348, **1985**.
- [357] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, N. Domb, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature*, 296, 21-26, **1982**.
- [358] E. Staab, L. Addadi, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Adv. Mater.*, 2, 40-43, **1990**.
- [359] I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Adv. Mater.*, 6, 953-956, **1994**.
- [360] R.J. Davey, N. Bladgen, G.D. Potts, R. Docherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1767-1772, **1997**.
- [361] O. Scherer, W. Schumacher, F.Müller, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, 25, 116-118, **1942**.
- [362] H.Z. Sommer, H.J. Lipp, L.L. Jackson, *J. Org. Chem.*, 36, 824-828, **1971**.
- [363] H.Z. Sommer, L.L. Jackson, *J. Org. Chem.*, 35, 1558-1562, **1970**.
- [364] J. Nakayama, S. Yamaoka, T. Nakanishi, M. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6598-6599 **1988**.
- [365] J. Nakayama, A. Hirashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7648-7653, **1990**.
- [366] J. Nakayama, S. Yamaoka, M. Hoshino, *Tetrahedron*, 29, 10, 1161-1164, **1988**.
- [367] J. Nakayama, H. Machida, M. Hoshino, *Tetrahedron*, 26, 16, 1981-1982, **1985**.
- [368] M. Jack, M. Kienk, B. Fishburn, B. Tullar, S. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2884-2886, **1948**.
- [369] H.J. Backer, J. Strating, *Rec. trav. Chim.*, 56, 1069-1092, **1937**.
- [370] J. Nakayama, H. Machido, R. Saito, M. Hoshino, *Tetrahedron*, 26, 16, 1983-1984, **1985**.
- [371] J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, Supplementary Material, 110, 6598-6599, **1988**.
- [372] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.*, 87, 566-571, **1954**.
- [373] R. Willstätter, A. Pfannenstiel, *Chem. Ber.*, 38, 2244-2251, **1905**.
- [374] F. Reverdin, P. Crepieux, *Chem. Ber.*, 35, 314-315, **1902**.
- [375] H. Stetter, *Chem. Ber.*, 86, 161-167, **1953**.
- [376] G.W.H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, 3, 3308-3310, **1955**.
- [377] R.C. Elderfield, V.B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1887-1891, **1954**.
- [378] R. Adams, J.F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5154-5157, **1950**.
- [379] F. Klages, E. Mergenthaler, H. Haury, *Chem. Ber.*, 81, 400-410, **1948**.
- [380] J.S. Bengelsdorf, *J. Org. Chem.*, 23, 242-246, **1958**.
- [381] R. Anschütz, A. Haslam, *Liebigs Ann. Chem.*, 253, 129-138, **1889**.
- [382] W.M. Degnau, C.J. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 104-105, **1946**.

- [383] F.H. Allen, J.E. Davies, J.J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrae, E.M. Mitchell, J.M. Smith, D.G. Watson, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 31, 187, **1991**.
- [384] GAUSSIAN94, Version B.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Lahan, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Ciolowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayla, W. Chen, M.W. Wing, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Steward, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople, *Gaussian Inc., Pittsburgh PA*, **1995**.
- [385] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, 209-221, **1989**.
- [386] A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.*, 98, 4831-4837, **1994**.
- [387] G. Filippini, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. B*, 49, 868-880, **1993**.
- [388] A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. A*, 31, 645-654, **1975**.
- [389] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 962-967, **1985**.
- [390] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 46, 467-473, **1990**.
- [391] G.M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Deutschland, **1993**.
- [392] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PC XLS, Revision 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Winconsin, USA, **1990**.
- [393] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.*, 108, 720-722, **1996**.
- [394] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 501, 53-60, **1995**.
- [395] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 521, 51-63, **1996**.
- [396] M. Ansari, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1998**.
- [397] H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herrmann, *Angew. Chem.*, 107, 1441-1443, **1995**.
- [398] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9367-9368, **1995**.
- [399] H. Bock, N. Nagel, A. Seibel, *Liebigs Ann./Recueil*, 2151-2159, **1997**.
- [400] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.*, 107, 120-121, **1995**.
- [401] C. Näther, H. Bock, R.F.C. Claridge, *Helv. Chim. Acta*, 79, 84-91, **1997**.

Lebenslauf

Norbert Nagel

22.11.1967 geboren in Offenbach
ledig

Flughafenstr. 50, 64546 Mörfelden-Walldorf

Schule

08/1978 - 05/1987 Gymnasium (Schillerschule) in Frankfurt/Main

Studium

09/1987 - 10/1993 Chemie-Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main

04/1993 - 10/1993 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main bei Professor Dr. Drs. h.c. H. Bock mit dem Titel "Kristallisation und Strukturbestimmung isotyper und pseudopolymorpher Modifikationen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin"

11/1993 Teilnahme an der Tagung des KSAM-Arbeitskreises der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) in Dresden zu dem Thema "Praktische Aspekte der Kristallstruktur-Analyse"

02/1994 - 08/1998 Dissertation in der gleichen Frankfurter Arbeitsgruppe mit dem Titel "Modelluntersuchungen an Molekülkristallen: Substituenten-Wechselwirkungen in *ortho*-Benzol-Derivaten und isostrukturelle Wirt/Gast-Verbindungen sowie konformationelle Polymorphe N,N'-disubstituierter *para*-Phenylendiamine"

07/1994 Zweiwöchiger Aufenthalt an der Universität Mailand bei Professor Dr. A. Gavezzotti zur Einarbeitung in das Programm OPEC, mit dem die Packungsenergien sowie die Raumerfüllung von Molekülkristallen berechnet werden können

08/1995 - 09/1995 Teilnahme am *NATO Advanced Research Workshop* zu dem Thema "Crystals: Supramolecular Materials" in Sestri Levante (Italien)

09/1996 - 10/1996 Teilnahme am Workshop des KSAM-Arbeitskreises der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie zu dem Thema "Strukturbestimmung an Einkristallen und Kristallpulvern, Flächendetektion und Software" an der Technischen Universität München/Garching

Walldorf, 28.08.1998

Norbert Nagel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit
nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und ohne fremde Hilfe erstellt habe.

Walldorf, den 28.08.1998

Norbert Nagel

Information zu dieser pdf-Datei

Die hier vorliegende elektronische Version der Dissertation wurde im April 2011 aus den etwa 50 einzelnen MS-Word-Dateien des Jahres 1998 erstellt.

Diese wurden zunächst in eine aktuelle MS-Word Version importiert.

Anschließend musste der Seitenumbruch stellenweise angepasst bzw. geringfügig verändert werden. Einige Plus- und Minus-Zeichen im Text und auch in einigen Abbildungen waren nach dem Import in die neue MS-Word Version durch Anführungszeichen ersetzt. Dies konnte im Text, jedoch nicht in den wenigen, betroffenen Abbildungen korrigiert werden (Abbildung 2.5, 2.6 sowie einige Abbildungen im Anhang). Inhaltlich entspricht die hier vorliegende Dissertation sonst dem Original aus dem Jahr 1998.

Walldorf, den 06.04.2011

Norbert Nagel