

**Über das Zusammenspiel von
Wasserstoffbrückenbindungen und
multiplen, koordinativen
Metallbindungen**

-

**Ein neuer cyclischer
Polyaminopolyalkohol als Baustein
für die Konstruktion mikroporöser,
supramolekularer Netzwerke**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Günter Merten

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 15.06.2012

Dekan: Prof. Dr. W.F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Prof. Dr. R. Hempelmann

Vorsitz: Prof. Dr. G. Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr. A. Rammo

Vorwort

Der vorliegende Forschungsbericht untergliedert sich in die Abschnitte Kapitel I: Einleitung und Problemstellung, Kapitel II: Diskussion und Ergebnisse, Kapitel III: Experimenteller Teil, Kapitel IV: Ausblicke und einem Kristallographischem Anhang, wo über teils unbekannte Molekülstrukturen der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen berichtet wird.

Um der Forderung nach intersubjektiver Nachvollziehbarkeit aller Resultate einschließlich ihrer Begründungen gerade wegen der bewusst straffen Gestaltung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse gerecht zu werden, wird vor allem auf wegweisende Quellen als notwendige Voraussetzung zur anschaulichen „up to date“ Beschreibung des im Kapitel I: Einleitung erwähnten Forschungsthemas, auf dem diese Arbeit basiert, verwiesen. Einige der Quellenangaben und die daraus zu entnehmenden Informationen sind wegen ihrer vereinzelt Redundanz für das Verständnis des Gesamtkonzeptes zwar nicht unbedingt notwendig, sollen dem Leser aber eine Vorstellung vermitteln, was die Beweggründe für diese Arbeit waren. Das Kapitel I Einleitung ist aus diesen Gründen in seiner angelegten Ausführlichkeit auch als „abgespeckter“ Rückblick (Review) zu betrachten.

Eine weitere Besonderheit dieser Arbeit stellt der Umgang mit aromatischen Polynitroverbindungen und den damit verbundenen Gefahren dar. Diese werden in der einschlägigen Literatur allgemein als toxisch und explosiv angesehen. In all den Jahren der Konfrontation mit dieser Verbindungsklasse, sei es durch Synthese oder durch weitere Handhabungen, kam es nie zu Unfällen oder sonstigen ernsten Vorkommnissen. Diese Tatsache resultierte nicht etwa aus einer Art Hasardeur-Mentalität, sondern aus der Verantwortung heraus, den Sicherheitsaspekt und die damit verbundenen Erfordernisse kompromisslos immer an erster Stelle der Prioritätenliste stehen zu lassen. Im Verlaufe dieses Forschungsberichtes wird vereinzelt auf diese Gefahren hingewiesen.

In einem dem Kapitel II angefügten Abschnitt (2.2) wird über die Synthese einer naphtholischen Polynitro-Verbindung berichtet, die bislang völlig unbekannt war. Da

hier zum größten Teil wissenschaftliches Neuland betreten wurde, beruht der „Erzählstil“ mehr auf der Empirie als im Kapitel II Abschnitt 2.1. Obwohl die Vorgehensweise dieser Synthese den Pfad der allgemeinen wissenschaftlichen Methodik nie verlässt, gewinnt sie jedoch eine gewisse individuelle Note durch die Illustration der Entwicklung einer Eigenbauapparatur zur Durchführung von Alkalischnmelzen. Hier stand das Motto „learning by doing“ im Vordergrund. Der Autor möchte gerade in diesem Abschnitt am Beispiel dieser Synthese plausible Möglichkeiten aufzeigen, wie man sich empirisch einem Ideal nähern kann, ohne dabei über ausreichende „Rückendeckung“ durch die einschlägige Literatur zu verfügen.

Die meisten Überlegungen und Ideen entstanden als Konsequenz von unmittelbar vorausgegangenen Ereignissen und Erfahrungen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen jetzigen und ausgeschiedenen Mitgliedern des AK Hegetschweiler für die freundliche Aufnahme und kameradschaftliche Zusammenarbeit während all der Jahre herzlichst bedanken. Allen Unkenrufen aus den „Sümpfen der Klischees“ zum Trotz (die Adressaten sind meist außerhalb des universitären Umfeldes zu finden), gab es wegen meines Altersunterschiedes keine für mich sichtbaren oder latenten Berührungspunkte und Vorurteile mir gegenüber. Ich wurde als gleichwertiges Mitglied anerkannt.

Mein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern der Mechaniker- und der Glasbläserwerkstatt für die schnelle und kompetente Hilfe bei technischen Problemen.

Auch möchte ich mich bei allen Personen bedanken (siehe Veröffentlichung), die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch praktische Beiträge (Messungen) oder Diskussionen,

bei Herrn Dr. Volker Huch für das Durchführen der Röntgenstrukturanalysen.

bei Herrn Dr. Christian Neis für die Auswertung der Röntgenstrukturdaten und Berechnung von Puckering Parametern.

bei Herrn Dr. Thomas Weyhermüller und seiner ganzen Arbeitsgruppe, insbesondere bei Frau Dr. Eva Rentschler, für die Durchführung der magnetischer Messungen.

bei Herrn Anton Zashka für das Messen der vielen Elementaranalysen.

bei Herrn Dr. Harald Natter und bei Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die Durchführung der meist langwierigen röntgendiffraktometrischen Messungen.

bei Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe und seiner Arbeitsgruppe für die thermogravimetrischen Messungen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. Kaspar Hegetschweiler, für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine großzügige Unterstützung an materiellen und ideellen Werten und seine wertvollen Ratschläge und Impulse, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem sein Vertrauen in meine Person auch in schwierigen Zeiten während all der Jahre unserer Zusammenarbeit ehrt mich sehr.

Ohne sein Engagement und seine Einsatzfreude bei der inhaltlichen und äußeren Gestaltung der Druckfahne unseres aktuellen Papers, wäre die Veröffentlichung eines Teils meiner Forschungsergebnisse in dieser Form und in einer angesehenen Wissenschaftszeitschrift nicht möglich gewesen.

Saarbrücken, im Januar 2012

Günter J. Merten

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung und Problemstellung	1
Kapitel 2	Resultate und Diskussion	9
2.1	Über die Eigenschaften des Cu-Komplexes mit daci	9
2.2	Der Weg zum 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol, als neue Präkursorverbindung eines auf dem Decalinsystem basierenden Liganden	26
Kapitel 3	Experimenteller Teil	57
	Chemikalien	57
	Allgemeine Arbeitsvorschriften	57
	Analytik	58
	Synthesen	62
	[Cu ₅ (daci) ₄ (H ₂ daci) ₂](SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	62
	1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy- <i>cis</i> -inositol (daci)	62
	all- <i>cis</i> -2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol)	64
	1,4-Diamino-1,4-dideoxy- <i>cis</i> -inositol (ddci)	66
	3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat	66

2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol	67
Pyrogalloltriacetat	68
4,6 Dinitropyrogallol	68
1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol	70
[Ni(tachol) ₂] ₂ SO ₄ , [Ni(tachol)(H ₂ O) ₃] ₂ SO ₄ , [Zn(tachol) ₂] ₂ SO ₄	70
Eigenbauapparatur zur Durchführung einer Alkalischemelze	71
Kapitel 4 Gedankensplitter, Ausblicke	74
Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen	77
	77
3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat	77
2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol	86
4,6 Dinitropyrogallol	98
1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol	105
1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy- <i>cis</i> -inositol (daci)	113
1,4-Diamino-1,4-dideoxy- <i>cis</i> -inositol (ddci)	119
all- <i>cis</i> -2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol)	130
[Ni(tachol)(H ₂ O) ₃] ₂ SO ₄	136
[Zn(tachol) ₂] ₂ SO ₄	144
[Ni(tachol) ₂] ₂ SO ₄	150
[Cu ₅ (daci) ₄ (H ₂ daci) ₂](SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	161
Literaturverzeichnis	181

Liste der verwendeten Abkürzungen

all-cis	Lagebezeichnung, die angibt, dass alle koordinierenden Substituenten eines Ringmoleküls auf der selben Seite der Ringebene liegen.
ax	axial
Bz	Benzyl
Cu^{II}_{cent}	zentrales Kupfer-Ion
Cu^{II}_{per}	peripheres oder dezentrales Kupfer-Ion
d	Tage
eq	äquatorial
h	Stunden
IR	Infrarotspektroskopie
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden
TMPS	Natrium(trimethylsilyl)propionat- <i>d</i> 4
TMS	Tetramethylsilan
UV/VIS	Ultraviolett-Sichtbar-Spektroskopie

Abkürzungen für Liganden

daci	1,3-diamino-1,2,3-trideoxy- <i>cis</i> -inosit
ddci	1,4-diamino-1,4-dideoxy- <i>cis</i> -inosit
tachol	all- <i>cis</i> -2,4,6-triaminocyclohexanol
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit

Zusammenfassung

Teile diese Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Günter J. Merten, Christian Neis, Stefan Stucky, Volker Huch, Eva Rentschler, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Klaus Stöwe und Kaspar Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 31 – 35.

Weitere Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

Auf Cyclohexan basierende Polyaminopolyalkohole (PAPAs) wie z. B. 1,3-diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit (daci), 1,4-diamino-1,4-dideoxy-*cis*-inosit (ddci) und all-*cis*-2,4,6-triaminocyclohexanol (tachol), wurden ausgehend von geeigneten aromatischen Präkursoren durch katalytische Hydrierung hergestellt. Über die Synthese des Liganden ddcı wurde vor Jahren berichtet und hier konnte seine all-*cis* Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestätigt werden. Tachol, das Hydrierungsprodukt der Pikrinsäure, war bis vor Beginn der hier vorliegenden Arbeit vollkommen unbekannt. Es repräsentiert eine Unterstruktur der taci-Geometrie. Eines seiner Koordinationsmodi konnte an drei Beispielverbindungen wie $[\text{Zn}(\text{tachol})_2]\text{Br}_2$ und $[\text{Ni}(\text{tachol})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ und $[\text{Ni}(\text{tachol})_2]\text{SO}_4$ bestätigt werden. Für daci und ddcı allerdings stehen eine Reihe neuer Koordinationsmodi zur Verfügung. Der fünfkernige Komplex $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ zeigte antiferromagnetische und

ferromagnetische Kopplungen zwischen den Cu^{II}-Zentren mit einem Grundzustand von $S = 3/2$.

Die mikroporöse Struktur dieses Komplexes erwies sich nach Dehydratisierung bei 150 °C als gänzlich amorph, um dann nach Rehydratisierung bei 30 °C die ursprüngliche Struktur reversibel wiederherzustellen.

Die Möglichkeit von PAPA-Liganden zur Bildung von polynuklearen Komplexen und Wasserstoffbrückenbindungen für die Konstruktion von mikroporösen, supramolekularen Netzwerken wurde diskutiert.

Darüber hinaus wurde die Synthese eines neuen Präkursors für einen auf dem Decalinringsystem basierenden PAPA realisiert. Eine Eigenbauapparatur zur Durchführung von Alkalischmelzen wurde erfolgreich getestet.

Abstract

Parts of the present work has yet been published:

Günter J. Merten, Christian Neis, Stefan Stucky, Volker Huch, Eva Rentschler, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Klaus Stöwe und Kaspar Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 31 – 35.

Further publications are in press.

Cyclohexane-based polyaminopolyalcohols (PAPAs) such as 1,3-diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (daci), 1,4-diamino-1,4-dideoxy-*cis*-inositol (ddci) and all-*cis*-2,4,6-triaminocyclohexanol (tachol) were prepared by hydrogenation of suitable aromatic precursors. Ddci was prepared many years ago and here its all-*cis* configuration was confirmed by crystal structure analysis. Tachol, the hydrogenation product of picric acid, appeared to be completely unknown up to date. Representing a substructure of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol (taci) geometry. One of its coordination modes could be confirmed by preparing $[\text{Zn}(\text{tachol})_2]\text{Br}_2$,

[Ni(tachol)(H₂O)₃]SO₄ and [Ni(tachol)₂]SO₄ as examples. For daci and ddc, however, a variety of new types of coordination modes are now available. The pentanuclear complex [Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O revealed antiferromagnetic and ferromagnetic interactions between the Cu^{II} centers with a $S = 3/2$ ground state.

The microporous structure of the pentanuclear complex exhibited a dehydration reaction with an entirely amorphous dehydrated phase at 150 °C and a completely reversible rehydration process at 30 °C, restoring the original structure. The potential of PAPA ligands for forming polynuclear complexes and hydrogen-bondings for the construction of microporous, supramolecular networks was discussed.

Furthermore the synthesis of a new precursor for decaline-based polyaminoalcohols was realized. A self-made gadget for an alkali liquid fused rock could be successfully applied.

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Sowohl die Synthese von supramolekularen Netzwerken als auch das Design der erforderlichen molekularen Bausteine haben sich in den letzten Jahren als wichtige und bahnbrechende Forschungsgebiete der Koordinationschemie etabliert.^[1]

Obwohl einige Kontroversen hinsichtlich ihrer Terminologie existieren, seien es nun Bezeichnungen wie Koordinationspolymere (*coordination polymers* (CPs)) oder Metall-organische Netzwerke (*metal organic frameworks* (MOFs))^[2], ist die Anzahl der Veröffentlichungen, die dieses interessante Forschungsgebiet adressieren, in den letzten zehn Jahren sprunghaft angestiegen.

Eine Suche in der CAS Datenbank (SciFinder) zeigt eindrucksvoll, dass die Anzahl $N(t)$ (t in Jahren, $t(1999) = 0$) an Einträgen, die sich mit dem Thema "Coordination Polymers" (N_{CP}) oder "Metal Organic Frameworks" (N_{MOF}) befassen, sich durch die linearen Gleichungen $\log N_{CP} = 2.04(3) + 0.095(5) \times t$ (Cor. Coef. $R^2 = 0.98$) und $\log N_{MOF} = 0.15(6) + 0.227(9) \times t$ ($R^2 = 0.99$) ausdrücken lässt. Sogar die Anzahl an nachbearbeitenden Artikeln, sogenannte Reviews, ist in den letzten Jahren exponentiell angestiegen. Ein führendes Review Journal widmete diesem besonderen Themengebiet einen Gesamtüberblick (Chem. Soc. Rev. 2009, Vol. 38, Issue 5, pages 1201 – 1508). Inzwischen sind auch zwei Bücher erschienen: Metal-Organic Frameworks, *Design and Application*, edited by Leonard R. MacGillivray und Metal-Organic Frameworks, *Applications from Catalysis to Gas Storage*, edited by David Farrusseng. Beide Bücher stammen aus der WILEY-Verlagsschmiede und erschienen jeweils 2010 bzw. 2011.

Es ist jedoch erwähnenswert, dass die strukturelle Mannigfaltigkeit der in diesen Studien vorgestellten Verbindungen vergleichsweise gering ausfällt^[3].

Einige Forschungsarbeiten in unserem Arbeitskreis konnten bereits aufzeigen, dass aliphatische Verbindungen, die eine lineare Kette $-(C-X)_n-$ aus Kohlenstoffatomen,

ausgestattet mit funktionellen Gruppen X wie NH_2 oder OH mit $n > 3$, beinhalten, eine vielversprechende Klasse von Bausteinen repräsentieren, um ausgedehnte metallorganische Netzwerke zu erhalten. Bei diesen Verbindungen ist es aus sterischen Gründen oft nicht möglich, mehr als drei der metallbindenden Gruppen an das selbe Metall-Kation (Abb. 1) zu binden^[4]. Diese Effekte sind bei labilen Komplexen von besonderer Bedeutung, da eine rasche Gleichgewichtseinstellung zu einer großen Vielfalt unterschiedlicher Spezies führen kann. Folglich ist es für offenkettige Liganden oft schwierig, eine schlüssige Theorie über die Struktur-Stabilität Korrelation aufzustellen.

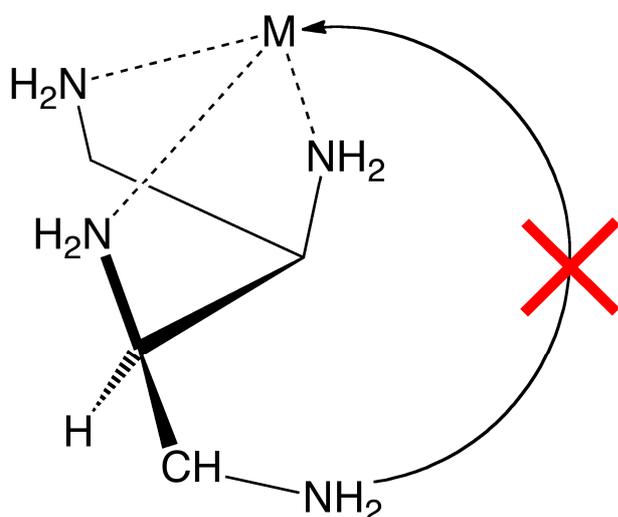


Abb1: Sterische Hinderung einer vierten koordinativen Bindung an ein Metallzentrum am Beispiel des 1,2,3,4-Tetraaminobutans

Deshalb wurde der Fokus des Forschungstribes in dieser Arbeit auf cyclische Liganden mit vorgegebener Koordinationsgeometrie und einer all-cis Konfiguration ihrer Donor-Gruppen gelenkt.

Basierend auf der besonderen Starrheit des Ligandgerüsts und der geringen Anzahl an Konformeren sind für sterisch fixierte Verbindungen solche Struktur-Stabilität Korrelationen wesentlich einfacher zu verifizieren, da die Anzahl der möglichen Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand eingeschränkt ist. Blickfang in diesen Systemen ist die Beziehung zwischen Stabilität und Selektivität auf der einen Seite

und Chelatringgröße, Größe der Kavität und der Spannung des Ligandgerüsts auf der anderen Seite.

Die Familie der cyclischen Polyamino-polyalkohole (PAPA) stellt diesbezüglich eine besonders interessante Klasse dar.

- Die Anwesenheit mehrerer Donor-Gruppen in einem einzigen Molekül ermöglicht die Ausbildung stabiler Chelatkomplexe.
- Die Kombination zweier unterschiedlicher Arten von Donor-Gruppen (N- und O-Donoren) in einem Liganden erweitert seine Affinität zu Metall-Ionen unterschiedlichen Charakters.
- Die Präsenz von basischen Aminfunktionen erleichtert die koordinativen Wechselwirkung von Metall-Ionen mit den Hydroxylgruppen^[5]. Um die bei der Koordination freiwerdenden Protonen abzufangen, ist die Base im Molekül gleich mit eingebaut. Protonen und Metall-Ionen verhalten sich in diesem Zusammenhang wie kompetitive Antagonisten. Bevorzugt ein Metall-Ion eine Koordination mit den Hydroxylgruppen, ist eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung mit den Aminfunktionen je nach Metallcharakter durch die Konkurrenz der dabei freiwerdenden Protonen erschwert.

Obige Überlegungen zeichnen gerade den Chelatliganden taci (1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-cis-inosit, Abb. 2) als ein in so hohem Maße dazu geeignetes Studienobjekt aus, dass es vorherbestimmt erscheint, eingehendere Untersuchungen an ihm durchzuführen. In zahlreichen Studien^[5] wurden Untersuchungen zur Komplexbildung von taci mit unterschiedlichen Metall-Ionen durchgeführt. Sie zeigten, dass die jeweils bevorzugte Koordinationsstelle im Wesentlichen von der Größe, der Ladung und der Affinität des Metallions für O- oder N-Donor-Gruppen (HSAB-Prinzip)^[6] bestimmt wird. Diese charakteristischen Eigenschaften führen zu der Erkenntnis, dass taci ein vielseitiger Chelatligand ist, der grundsätzlich vier verschiedene Koordinationsmodi ausbilden kann, in denen der Ligand facial an das Metallzentrum koordiniert.

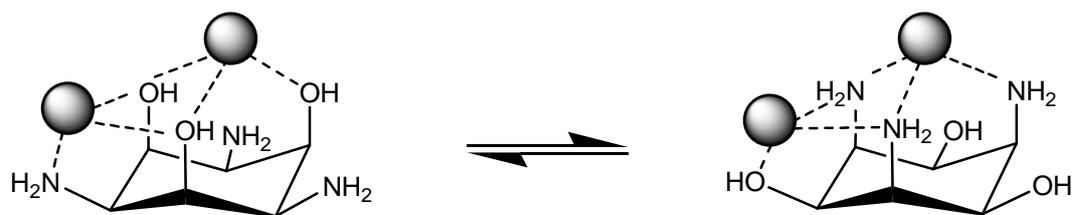


Abb.2: Die 4 Koordinationsmodi in den beiden Konformeren des Chelatliganden taci.

Auf Grund dieser wohl definierten Koordinationsmöglichkeiten erlaubt taci ein breites Spektrum an Metallionen bezüglich ihrer koordinationschemischen Eigenschaften vergleichend zu untersuchen.

Dieses Konzept auf weitere, dem taci ähnliche Ligandsysteme systematisch auszudehnen, erschien deshalb im Rahmen dieser Arbeit ein erstrebenswertes und vielversprechendes Projekt.

Cyclische PAPA-Liganden sind nicht nur vielseitige Metall komplexierende Verbindungen. Sie fungieren möglicherweise auch als potenzielle Bausteine zur Konstruktion von auf Wasserstoffbrückenbindungen basierenden supramolekularen Netzwerken.

Das Synergiepotenzial zwischen der Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und von multiplen Metallbindungen zur Schaffung von supramolekularen Netzwerken stellt einen besonders faszinierenden Aspekt ihrer Chemie dar. Es ist in der Tat bemerkenswert, dass dieser Klasse von Verbindungen in dem weiten Feld der Koordinationschemie und Supramolekularen Chemie noch nicht die Aufmerksamkeit gewidmet wird, die ihr gebührt.

Es ist eine Tatsache, dass die hier vorgestellten Synthesen von auf Cyclohexan basierenden PAPAs relativ unkompliziert sind. Ausgehend von geeigneten Polyphenolen bzw. Hydrochinonen können diese in die entsprechenden Polynitroderivate überführt werden. Die letzteren können anschließend stereospezifisch mit einem geeigneten Edelmetall-Katalysator zu der jeweiligen

PAPA-Zielverbindung mit einer all-*cis* Konfiguration der Donor-Gruppen hydriert werden (Abb. 3).

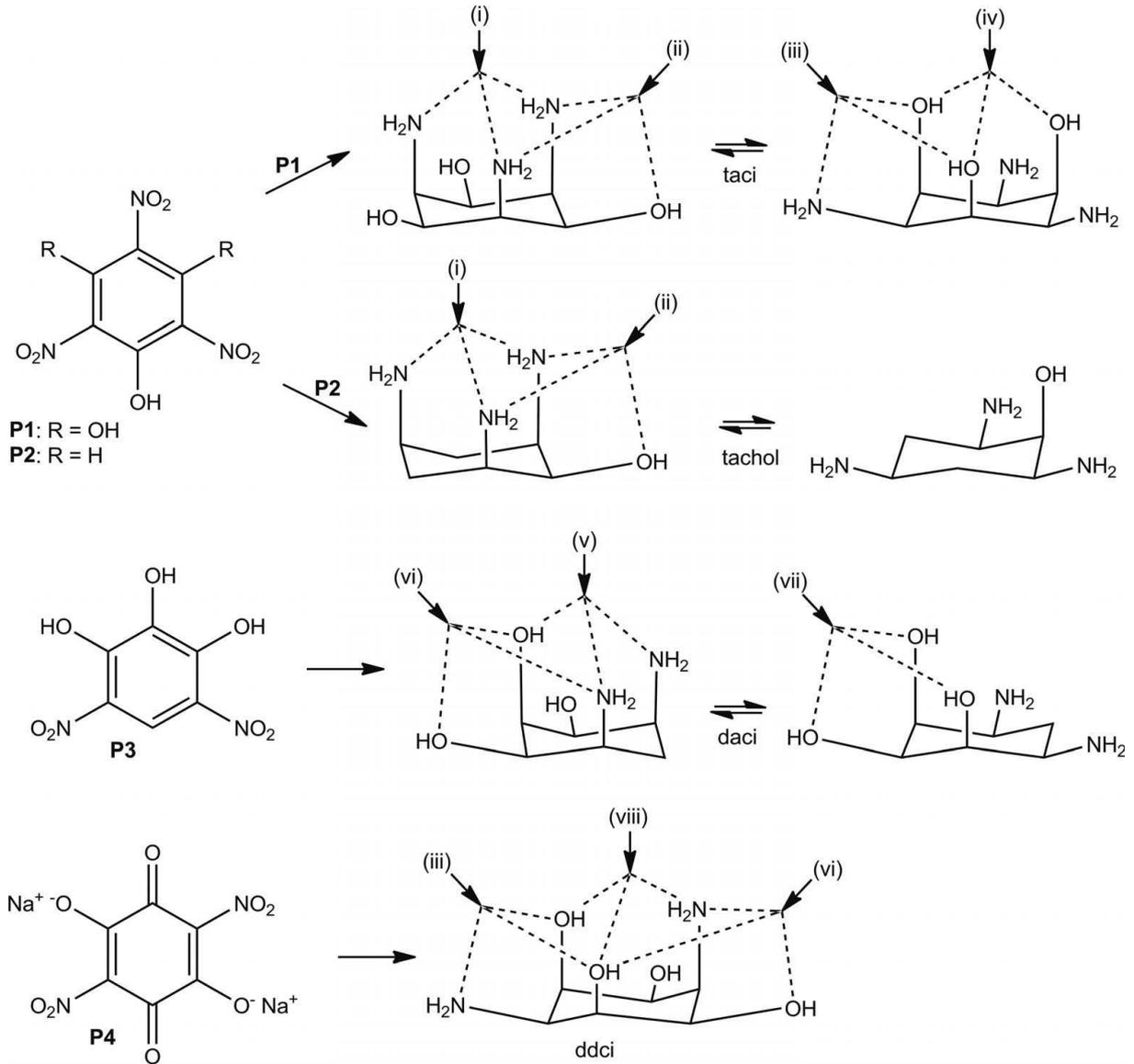


Abb.3: Herstellung cyclischer Polyamino-polyalkohole (PAPAS) mit einer all-*cis* Konfiguration ausgehend von einer aromatischen Polynitroverbindung als Präkursor. Die römischen Ziffern kennzeichnen die verschiedenen Koordinationsmodi für Metall-Ionen.

Die Verbindung P2 ist kommerziell als die bekannte Pikrinsäure verfügbar. Die hier aufgeführten Nitroverbindungen P3 und P4 wurden selbst hergestellt in Anlehnung an geeignete Syntheseprotokolle^{[8]-[10]}. Es ist an dieser Stelle erwähnenswert, dass die Hydrierung von Benzophenolen P1–P4 im allgemein zu vernünftigen Ausbeuten führt^[8,11,12], wohingegen die Hydrierung entsprechender Naphthophenole (Abb. 4), sehr viel schwieriger erscheint.

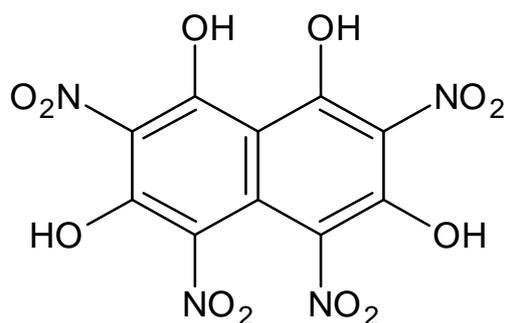


Abb. 4: 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol als potenzieller Präkursor für einen auf dem Decalinringsystem basierenden Liganden.

In dieser Arbeit wird auf die Synthese des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraols näher eingegangen, eine bis dato unbekannte Verbindung. Die Hydrierung dieser Verbindung lieferte bisher keine definierten Produkte.

Dennoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Synthesen der beiden aromatischen Konstitutionsisomere des Trinitrophenols, nämlich die des Trinitrohydroxyhydrochinons und die des Trinitropyrogallols in Anlehnung an die Synthese von **P3** versagten. Die Nitrierung des acylierten Hydroxyhydrochinons ergab als Hauptprodukt die Nitranilsäure, deren Struktur mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Es wird hier nicht näher auf die Molekülstruktur der Nitranilsäure eingegangen, da sie in der Literatur bereits Erwähnung fand^[43]. Eine zusätzliche Nitrierung zur Einführung einer dritten Nitro-

Gruppe in **P3** misslang. Eine vollständige Nitrierung des O-methylierten Derivates des Pyrogallols verlief relativ reibungslos (Abb. 5), die anschließende Hydrierung scheiterte aber, da offensichtlich die Hydrierung des Benzolkerns ausblieb. Die bislang unbekannte Kristallstruktur dieser Verbindung (1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen aufgeklärt werden (siehe Kristallographischer Anhang).

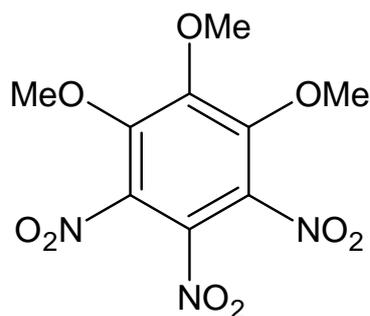


Abb. 5 : 1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol als konzeptioneller Baustein (Synthon) für die Herstellung des entsprechenden Aminocyclits.

Das Mauerblümchen-Dasein, das cyclische PAPAS fristen, mag seine Ursache in der oft explosiven Natur ihrer Polynitro-Verbindungen als Präkursoren finden. Geht man von den hier erwähnten Syntheserouten aus und lässt man die gebotene Sorgfalt und Vorsicht walten, kann man jedoch selbst größere Mengen gefahrlos handhaben^[13]. Erhöhte Druckausübung durch Schlag oder Erschütterung, hohe Temperaturen und intensives Trocknen sollten jedoch unbedingt vermieden werden. Ein Aufbewahren in feuchtem Zustand ist angeraten.

Die Koordinationschemie des taci ist bereits ausgiebig studiert worden und Beispiele für seine vier ausgeprägten Koordinationsmodi seiner Donoren (Abb. 3 (i) – (iv)) an Metall-Ionen hinreichend dokumentiert^[5]. Das in dieser Arbeit neu hinzugekommene tachol (all-*cis*-2,4,6-triaminocyclohexanol), eine bislang unbekannte Verbindung, repräsentiert offensichtlich eine Unterstruktur der taci-Geometrie und ist beschränkt auf einen Typ (i) und Typ (ii) Modus. Der Typ (i) Koordinationsmodus von tachol konnte im weiteren Verlauf dieser Arbeit mittels Röntgenstrukturanalyse an

Einkristallen der Komplexverbindungen des $[\text{Zn}(\text{tachol})_2]\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{tachol})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ und des $[\text{Ni}(\text{tachol})_2]\text{SO}_4$ ^[40] bestätigt werden. Abbildungen dieser Komplexe werden im Kristallographischen Anhang vorgestellt. Über die Koordinationschemie (Abb. 3) zweier weiterer Vertreter dieser Familie, das *daci* (1,3-diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inosit) und das *ddci* (1,4-diamino-1,4-dideoxy-*cis*-inosit), ist in der einschlägigen Literatur ebenfalls noch nicht berichtet worden. Das *ddci* wurde vor vielen Jahren hergestellt^[14]. In dieser Arbeit konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die *all-cis* Konfiguration bestätigt werden (siehe Kristallographischer Anhang). Für das *daci* und *ddci* ergeben sich eine Vielzahl neuer Koordinationsmodi. Die gemischt triaxialen N,N,O oder N,O,O Modi (v) und (viii), und die *ax-eq-ax* O,O,N oder O,O,O Modi (vi) und (vii) sind nun verfügbar (Abb. 3).

Als Beispiel hierfür wird im Kapitel II über einen fünfkernigen Kupferkomplex des *daci* als Schwerpunktthema dieses Forschungsberichtes referiert. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit stellte sich nämlich heraus, dass diese Komplexverbindung die Anforderungen an ein mikroporöses, supramolekulares Netzwerk erfüllt und erstaunliche Eigenschaften besitzt.

Eine begrenzte Anzahl an fünfkernigen Cu^{II} -Komplexen ist bekannt. In der Literatur wurden Beispiele beschrieben, die unterschiedliche räumliche Anordnungen von insgesamt fünf Cu^{II} -Ionen in ihren jeweiligen Komplexen verdeutlichen. Erwähnenswert ist die zentriert planare^[33], die zentriert tetrahedrale^[34], die pyramidale^[35] oder eine kettenförmige^[36] Anordnung. Einige intermediäre^[37] und unregelmäßige^[38] Geometrien sind ebenfalls dokumentiert. Magnetische Kopplungen in diesen Komplexen basieren meistens auf antiferromagnetischen oder ferromagnetischen Wechselwirkungen^[33b,33d,33e,34,35a,35c,36b], weniger häufig gibt es eine Kombination beider Arten an Kopplungen^[36c]. über deren Grundzustände mit $S = 1/2$ ^[33b,33d,34,35c] oder in wenigen Fällen mit $S = 3/2$ ^[33e,36c] berichtet wird.

Kapitel 2

Resultate und Diskussion

2.1 Über die Eigenschaften des Cu-Komplexes mit daci

Cu^{II} in Form seines Kupfersulfates bildet mit daci in wässriger Lösung nach relativ kurzer Zeit (siehe Experimenteller Teil) tiefblaue 2-3 mm dicke Kristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}^{[40]}$. Die Kristallstruktur enthält zwei nahezu identische, kristallographisch unabhängige $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2]^{6+}$ - Komplexe.

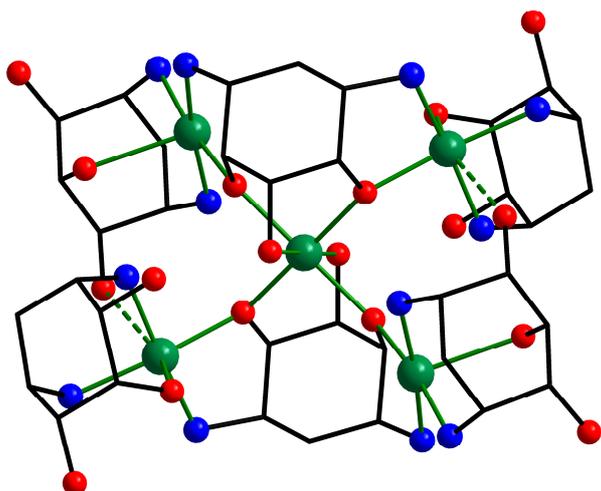


Abb. 6: Ball-and-stick Modell des $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2]^{6+}$ - Komplexes. Die O – Donoren sind rot, die N – Donoren sind blau markiert, Cu grün.

In dieser fünfkernigen Einheit (Abb. 6) ist ein auf einem Inversionszentrum lokalisiertes zentrales $\text{Cu}_{\text{cent}}^{\text{II}}$ -Kation an zwei doppelt deprotonierte $\text{H}_2\text{daci}^{2-}$ Einheiten gebunden. Beide Einheiten bilden den Typ (vii) ax-eq-ax Koordinationsmodus (Abb. 3) mit dem betreffenden $\text{Cu}_{\text{cent}}^{\text{II}}$ – Kation aus.

Cu^{II} bevorzugt im allgemeinen eher eine Koordination mit N-Donoren als mit O-Donoren bei gleichzeitigem Vorliegen beider Gruppen im Molekül. Moderate alkalische Bedingungen ($p\text{H} \sim 9$), wie sie bei der Synthese dieser Verbindung im wässrigen Milieu vorlagen, unterstützen zusätzlich diese Annahme.

Das $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cent}}$ -Kation ist hier erstaunlicherweise ausschließlich an die O-Donoren der beiden $\text{H}_2\text{daci}^{2-}$ Einheiten koordiniert. Jedes dieser $\text{H}_2\text{daci}^{2-}$ Einheiten bindet darüber hinaus zwei zusätzliche Cu^{II} -Kationen über einen axialen O- und einen äquatorialen N-Donor in zweizähliger Art. Die O-Donoren agieren hier als sogenannte μ_2 -Brücken (Abb. 7a). Die Koordinationssphäre der vier dezentralen oder peripheren $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{per}}$ -Kationen wird komplettiert durch einen Typ (v) koordinierenden *daci* Liganden. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass so beide Sesselkonformationen (Abb. 3) in diesem Komplex tatsächlich real vorkommen (Abb. 7b).

Die Geometrie der Koordinationssphäre des $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cent}}$ -Kations entspricht dem für Cu^{II} -Ionen mit sechsfacher Koordination typischen, altbekannten verlängerten Oktaeder, wobei die beiden nach außen gestreckten Spitzen eine signifikante Auslenkung gegenüber der idealen apikalen Position besitzen.

Die vier dezentralen $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{per}}$ -Kationen zeigen demgegenüber als fünffach koordinierte Zentren eine beinahe quadratisch pyramidale Geometrie^[15], wobei zwei von ihnen jeweils eine schwache Wechselwirkung zu jeweils einem benachbarten *daci* Liganden mit $\text{Cu} \cdots \text{O}$ Abständen von respektive 2.71 Å und 2.90 Å ausbilden (Abb. 6, 7b).

Durch eine weitere Inaugenscheinnahme der Kristallstruktur ließ sich einwandfrei feststellen, dass Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur zwischen den einzelnen $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2]^{6+}$ -Komplexkomponenten wirken, sondern darüber hinaus auch innerhalb dieser Einheiten eine dominierende Rolle spielen. Die vier peripheren $[\text{Cu}(\text{daci})]^{2+}$ -Reste sind mit den zentralen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{daci})_2]^{2-}$ -Einheiten derart verknüpft, dass ein optimales Arrangement der Wechselwirkung von Donor und Akzeptor erreicht wird (Abb. 7b).

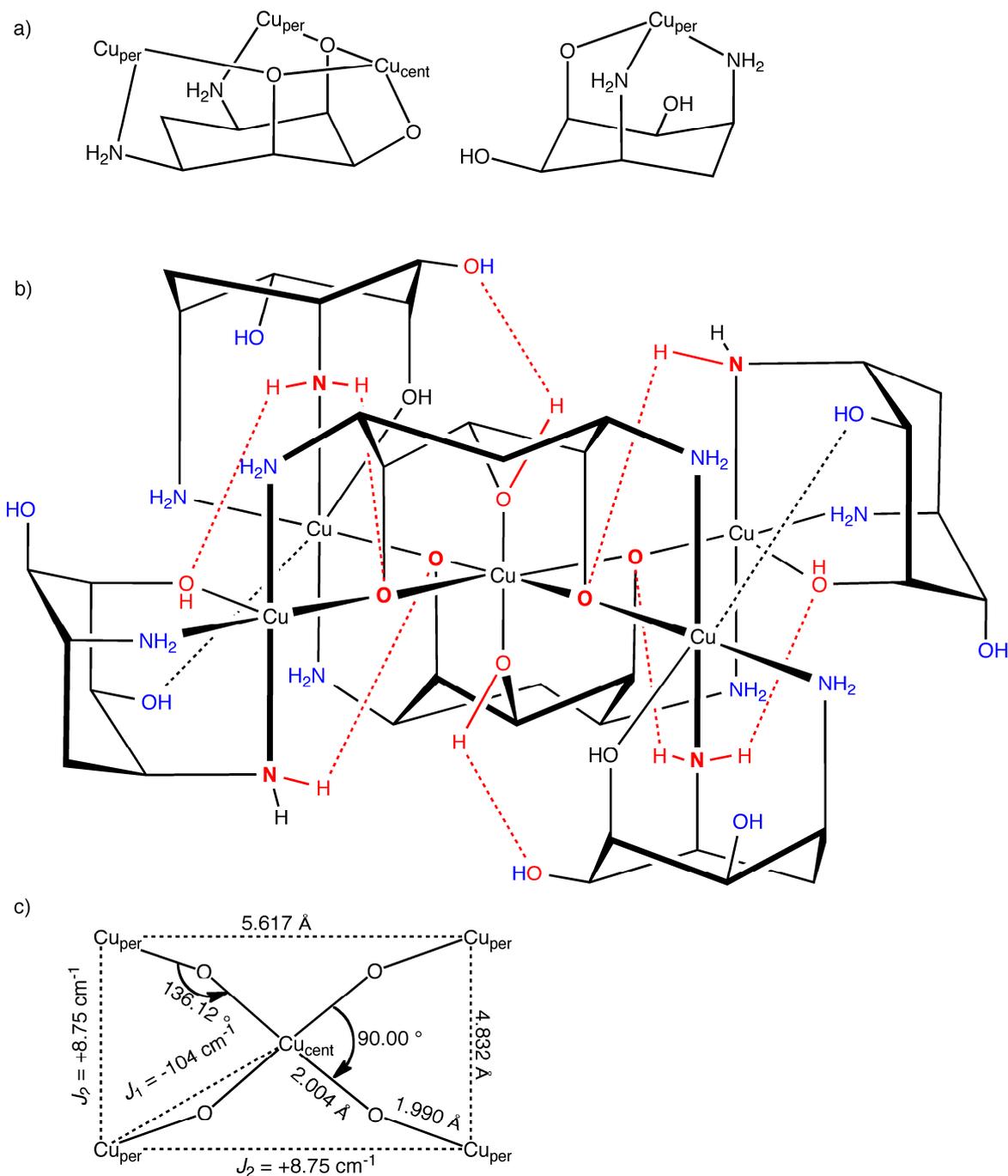


Abb. 7: Darstellung der fünfkernigen $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2]^{6+}$ Architektur des Cu-daci Komplexes. (a) Koordinationsmodi für das zentrale und die vier peripheren Cu^{II} -Ionen. (b) Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen: Intramolekulare Bindungen sind rot, die H – Donoren für die Wechselwirkungen mit SO_4^{2-} sind blau markiert. (c) Das Cu_5 – Kern Skelett mit mittleren Abständen und Winkeln und den aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität berechneten Kopplungskonstanten.

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter für den Cu₅O₄-Kern wie in Abb 6c gezeigt.

	Molekül 1		Molekül 2	
Cu _{cent} -Cu _{per} (Å)	Cu1-Cu2	3.737	Cu4-Cu5	3.699
	Cu1-Cu3	3.680	Cu4-Cu6	3.702
	gemittelter Abstand : 3.704(24)			
Cu _{per} -Cu _{per} (Å)	Cu2-Cu3	4.841	Cu5-Cu6	4.823
	Cu3-Cu2	5.620	Cu6-Cu5	5.614
	gemittelte Abstände: 4.832(13), 5.617(4)			
Cu _{cent} -O-Cu _{per} (°)	Cu1-O1-Cu2	137.28	Cu4-O11-Cu5	135.58
	Cu1-O2-Cu3	134.71	Cu4-O12-Cu6	137.11
	gemittelter Winkel: 136.12(1.23)			
Cu _{per} -Cu _{per} -Cu _{per} (°)	Cu3-Cu2-Cu3	89.10	Cu6-Cu5-Cu6	90.05
	Cu2-Cu3-Cu2	90.90	Cu5-Cu6-Cu5	89.95
	gemittelte Winkel: 90.00(74)			
Cu _{cent} -μ ₂ O (Å)	Cu1-O1	2.013	Cu4-O11	2.004
	Cu1-O2	1.999	Cu4-O12	1.992
	gemittelter Abstand: 2.004(9)			
μ ₂ O-Cu _{per} (Å)	O1-Cu2	2.000	O11-Cu5	1.992
	O2-Cu3	1.988	O12-Cu6	1.986
	gemittelter Abstand: 1.990(6)			
μ ₂ O-Cu _{cent} -μ ₂ O (°)	O1-Cu1-O2	90.30	O11-Cu4-O12	91.09
	O2-Cu1-O1	89.70	O12-Cu4-O11	88.91
	gemittelter Winkel: 90.00(92)			

Die vier Alkoxy O-Atome (deprotonierte Hydroxylgruppen) der zentralen Einheit agieren alle als Protonen-Akzeptoren, indem sie jeweils ein Wasserstoffatom einer koordinierten Amino-Gruppe der vier peripheren Liganden verbrücken, während zwei koordinierte Hydroxyl-Gruppen ihr Wasserstoffatom jeweils einer nicht koordinierenden Hydroxyl-Gruppe eines peripheren Liganden zur Verfügung stellen. Eine zusätzliche intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung wird jeweils zwischen einer koordinierten Aminfunktion (Donor) und einer koordinierten Hydroxylfunktion (Akzeptor) zweier benachbarter peripheren daci-Liganden geformt.

Die verbleibenden Amino- und Hydroxyl-Gruppen sind alle in intermolekulare Wechselwirkungen verwickelt (Abb. 7b), wobei sie entweder SO_4^{2-} Anionen oder zusätzliche Wassermoleküle binden. Diese $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2]^{6+} \cdots \text{SO}_4^{2-}$ Wechselwirkungen erschaffen ein offenes, engporiges Netzwerk mit Kanälen, die mit Wassermolekülen gefüllt sind (Abb. 8).

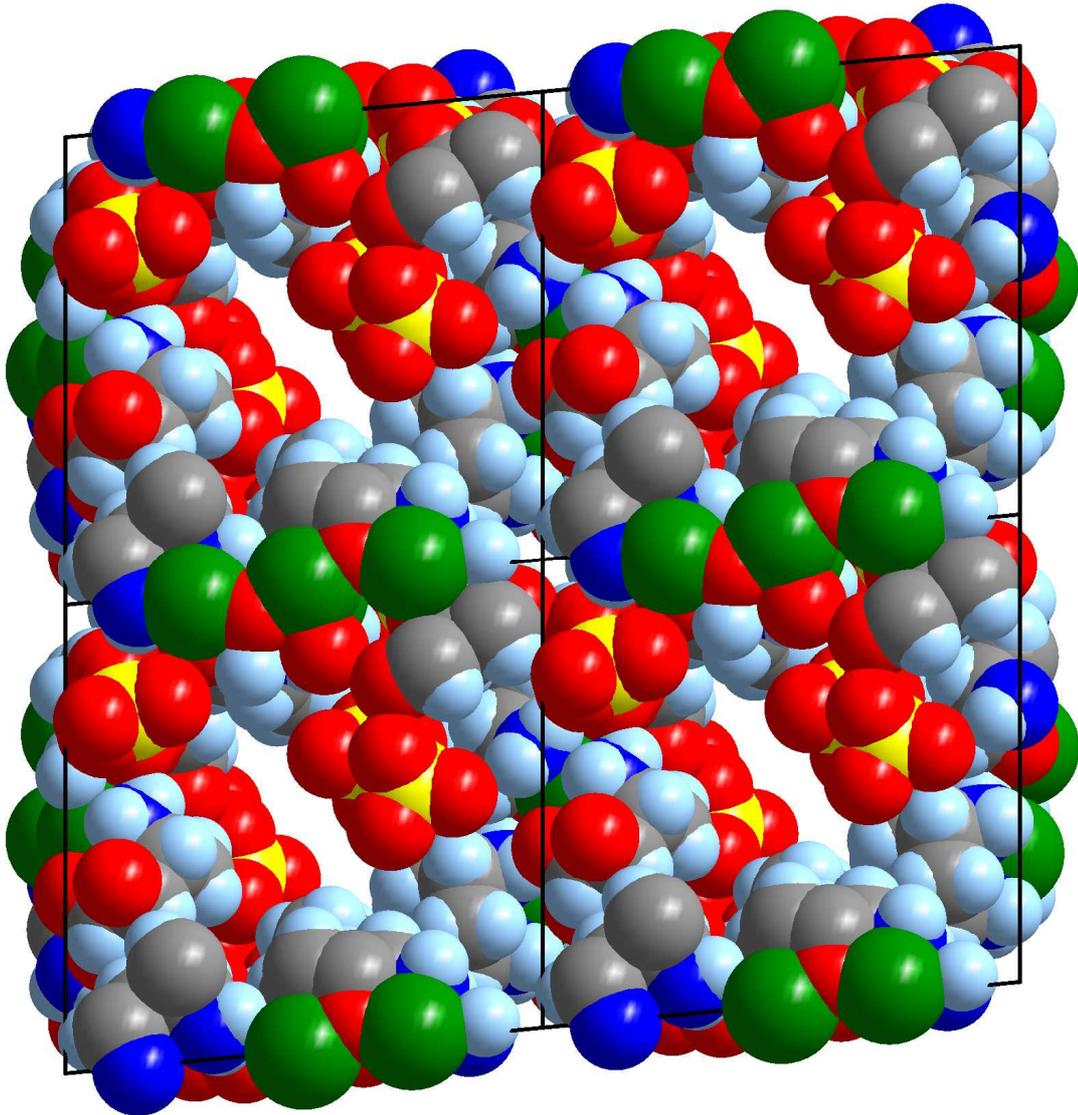


Abb. 8: Kalottenmodell des Kation-Anion Netzwerkes des Cu-daci Komplexes, mit Sicht entlang der kristallographischen a-Achse mit Kanälen zur Beherbergung von Wassermolekülen (Cu grün, S gelb, O rot, N blau, C grau und H hellblau).

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ belegen sowohl antiferromagnetische Kopplungen zwischen $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{per}}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{cent}}$, als auch moderate ferromagnetische Kopplungen zwischen den vier $\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{per}}$ -Ionen (Abb. 9).

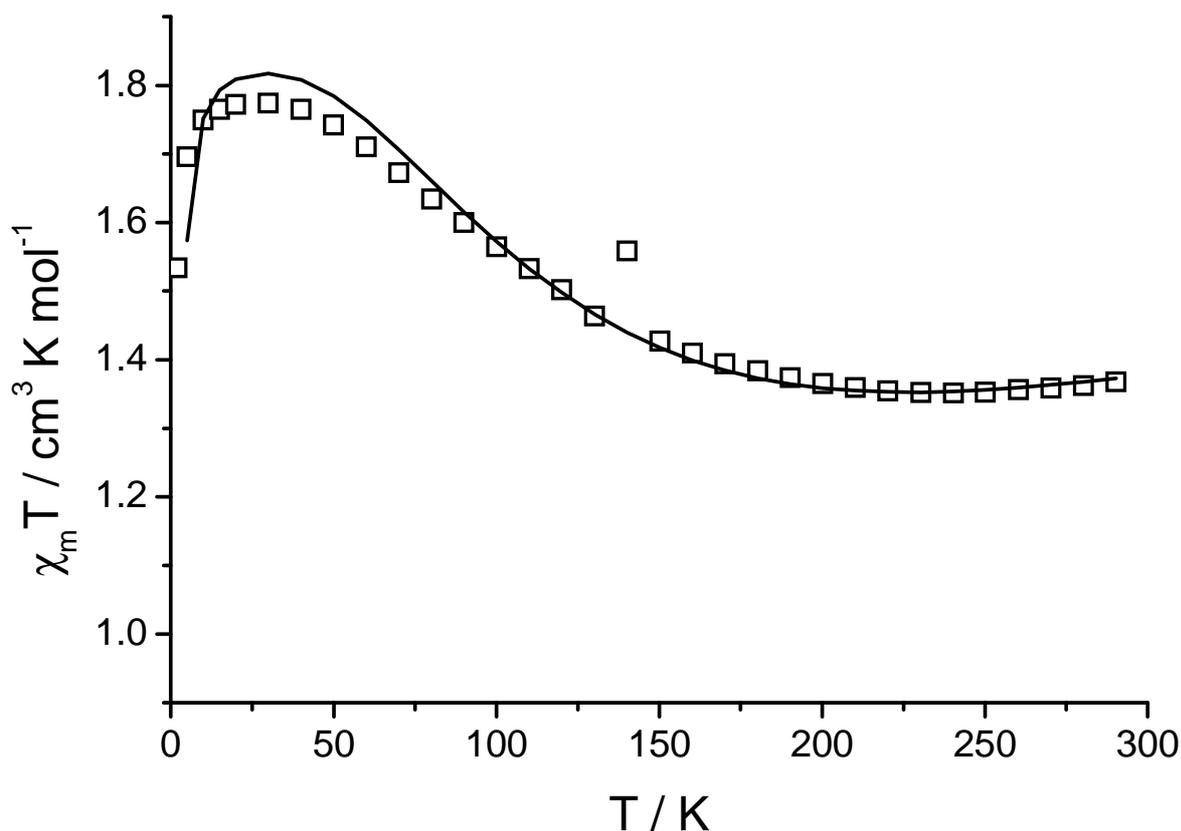


Abb. 9: Plot von $\chi_m T$ gegen T für eine polykristalline Probe. Die durchgezogene Linie stellt den Fit gemäß dem im Text beschriebenen theoretischen Modell dar.

Die Simulation der Daten unter Einbeziehung des Hamilton-Operators H mit $H = 2J_1(S1 \cdot S2 + S1 \cdot S3 + S1 \cdot S4 + S1 \cdot S5) - 2J_2(S2 \cdot S3 + S2 \cdot S4 + S3 \cdot S5 + S4 \cdot S5)$ offenbarte Kopplungskonstanten mit $J_1 = -104 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +8.8 \text{ cm}^{-1}$ ($g = 1.98$) (Abb. 6c). Die ziemlich starke antiferromagnetische Wechselwirkung ist im Einklang mit dem großen $\text{Cu}_{\text{cent}}\text{-(R)O-Cu}_{\text{per}}$ Winkel von 136.17° über den das Alkoxo-O die magnetischen $d_{x^2-y^2}$ Orbitale der Kupfer-Ionen verbrückt (Abb. 7c).

Die ferromagnetische Kopplungen zwischen den $\text{Cu}_{\text{per}}^{\text{II}}$ -Ionen kann man schlüssig erklären, wenn man die Beobachtung mit einbezieht, dass es keine direkten Austauschwege zwischen den peripheren Cu^{II} -Ionen gibt. Die Winkel zwischen den $\text{O-Cu}_{\text{cent}}\text{-O}$ haben eine Größe von 90° , was zu einer strikten Orthogonalität der zu einer magnetischen Kopplung besteuernden Orbitale führt^[16].

Um den resultierenden High-Spin Zustand bei tiefen Temperaturen zu bestätigen, wurden Messungen der Magnetisierung gegen die Temperatur bei angelegten Feldern von 1, 4 und 7 Tesla durchgeführt (Abb. 10).

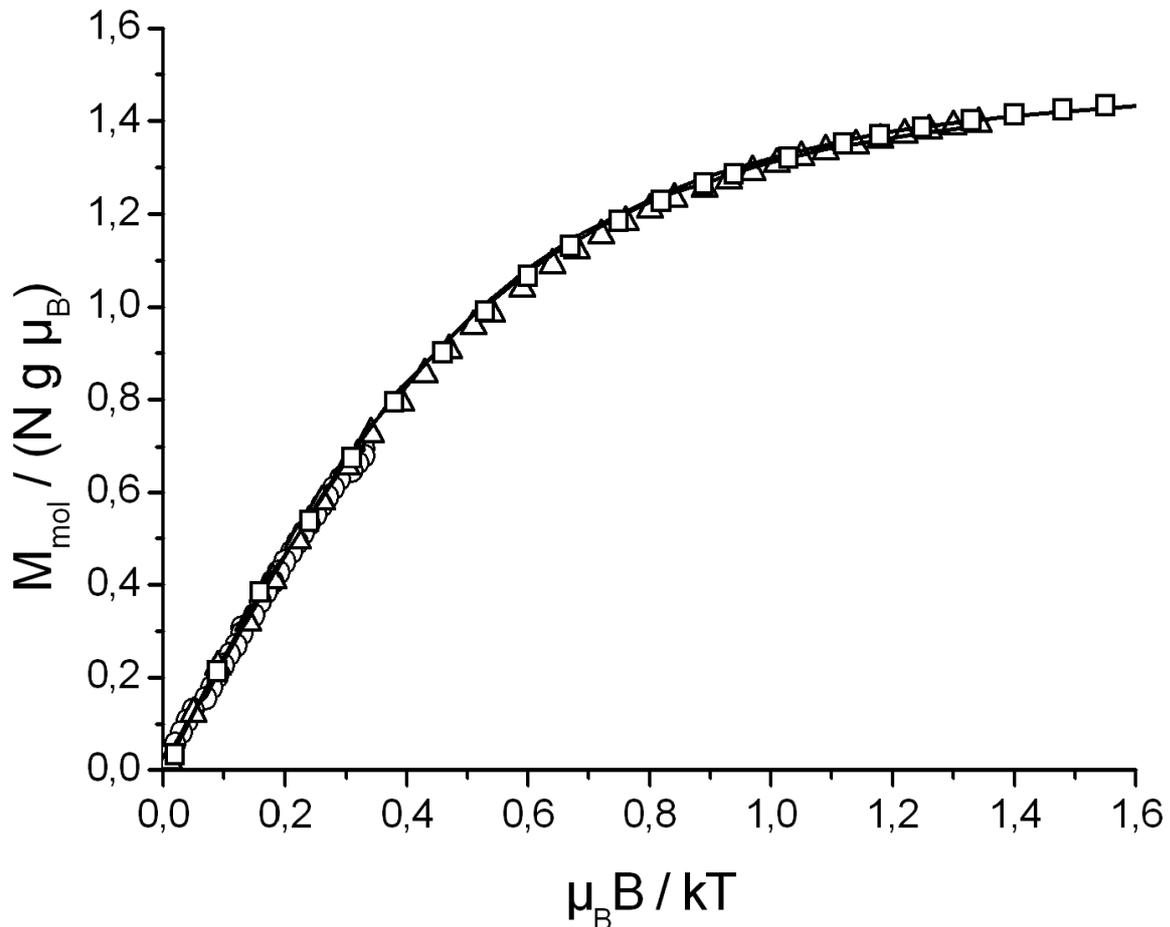


Abb. 10: Magnetisierung gegen Temperatur bei angelegten Feldern von 1 T (Kreise), 4 T (Dreiecke) und 7 T (Quadrate).

Es wurde keinerlei Aufspaltung der Kurven beobachtet. Die Daten konnten zufriedenstellend mit einer Brillouin-Funktion für einen Grundzustand mit $S = 3/2$ simuliert werden. Keine Nullfeld Aufspaltung wurde gefunden und der High-Spin Zustand konnte als gut getrennt von höheren Energielevels bestätigt werden.

Thermogravimetrische Messungen belegen einen Gewichtsverlust von 17% im Bereich von 25 – 150 °C (Abb. 11). Das entspricht einem vollständigen Kristallwasserverlust.

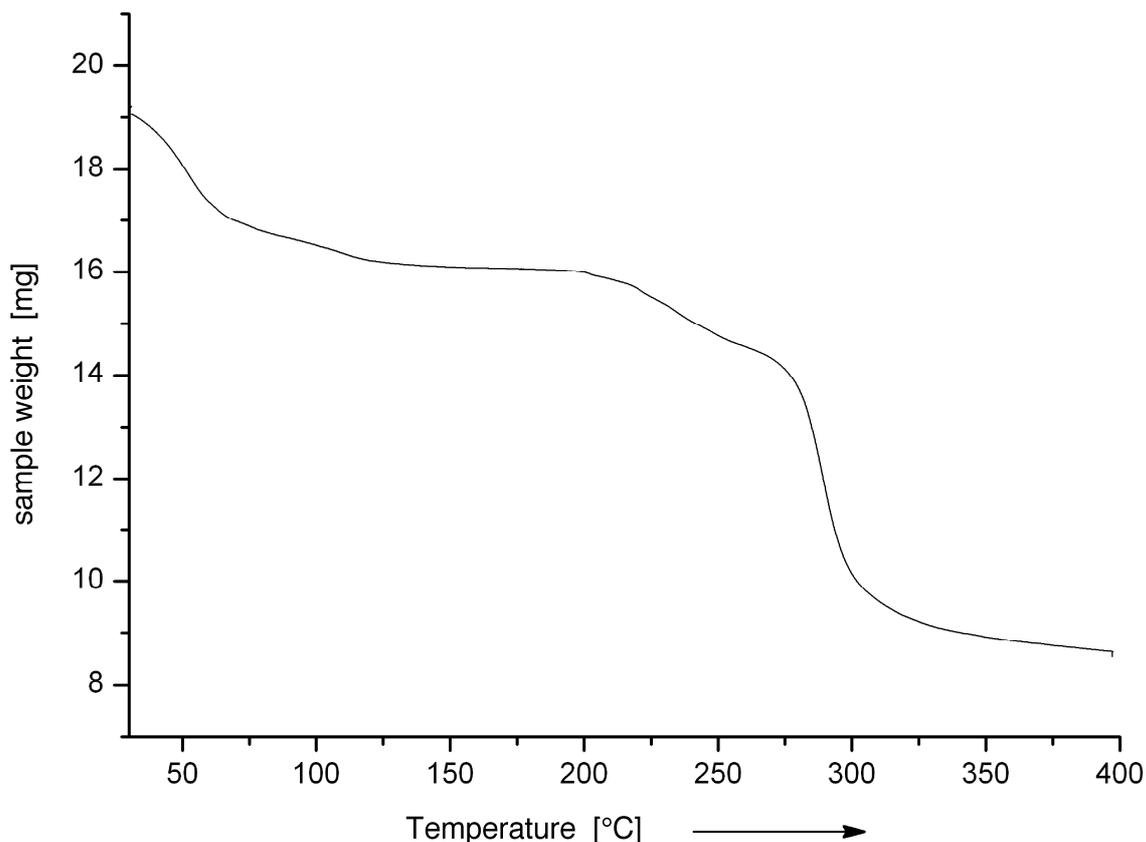


Abb. 11 : Thermogramm

Zwischen 150 und 200 °C bleibt das Probengewicht konstant. Oberhalb 200 °C kommt es zu einer weiteren Gewichtsabnahme. Der bei 400 °C beobachtete Gewichtsverlust von 38.4 %, stimmt gut mit der Annahme der Bildung von $[\text{Cu}(\text{SO}_4)]_3[\text{Cu}(\text{CO}_3)]_2$ überein. Es war in diesem Zusammenhang sehr erstaunlich, dass eine bei 150 °C dehydratisierte Probe beim offenen Stehenlassen unter Laborluftbedingungen binnen weniger Tage ihr Ursprungsgewicht regenerierte. Es stellte sich deshalb die Frage, ob sich irgendwelche Strukturänderungen während des Dehydratisierungs- bzw. Rehydratisierungs-Prozesses ereignen. Die Antwort auf diese Frage war von besonderem Interesse, zumal die Kristallstrukturanalyse für einige der SO_4^{2-} -Anionen und besonders für die Wassermoleküle Fehlorderungen ergaben. Der Dehydratisierungs-Rehydratisierungs-Zyklus wurde folglich mit der Methode der

Röntgendiffraktometrie an Pulvern überwacht. Eine pulverförmige Probe wurde auf 150 °C während 15 h erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt (Abb. 12).

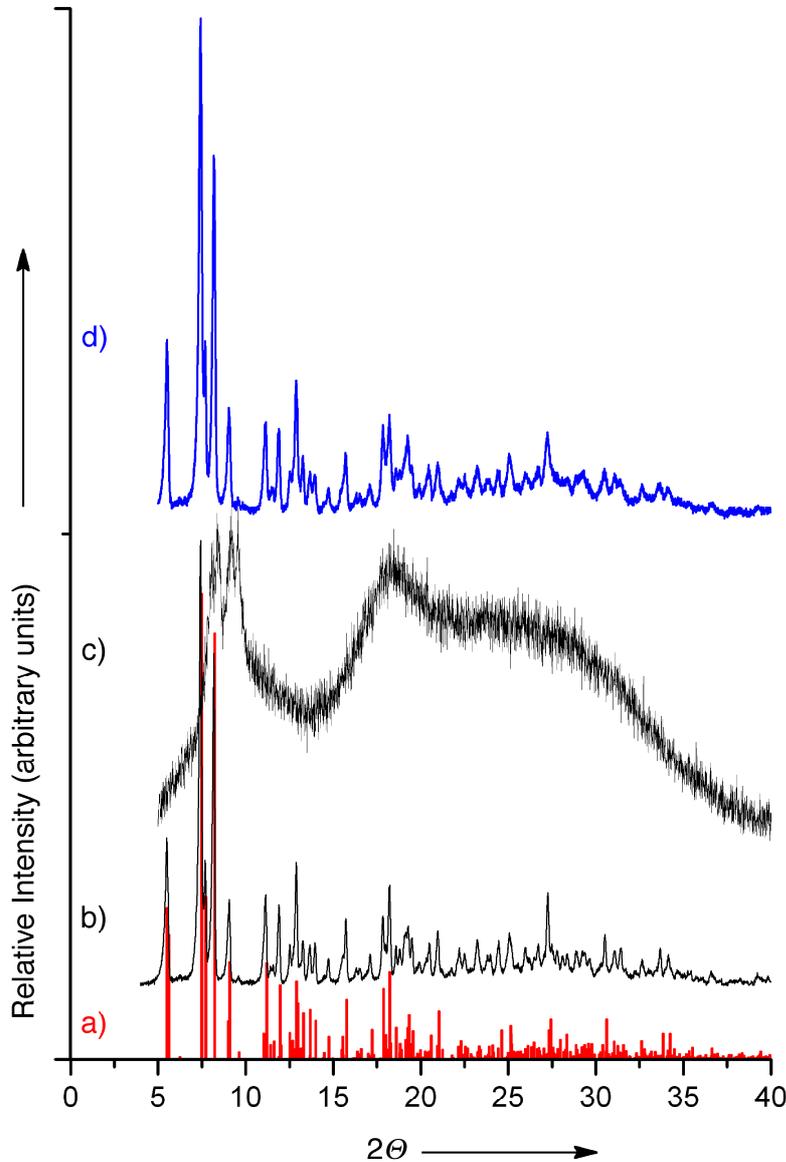


Abb. 12: a) Aus Einkristalldaten berechnetes Linienspektrum, b) Diffraktogramm einer frisch hergestellten, mikrokristallinen Probe bei 20 °C, c) Diffraktogramm der dehydratisierten Probe (15h bei 150 °C), gemessen unmittelbar nach Abkühlung auf Raumtemperatur, d) Diffraktogramm der vollständig rehydratisierten Probe (60 h bei Raumtemperatur in feuchter Luft).

Die sofortige Aufnahme eines Diffraktogramms offenbarte einen fast völligen Verlust an Intensitäten (Abb. 12c). Eine diffraktometrische Messung an der Probe nach Stehenlassen in feuchter Luft während 60 h, stellte das ursprüngliche Signalmuster wieder her (Abb. 12a). Offensichtlich verursacht die Entfernung von Wasser einen kompletten Zusammenbruch der Gitterstruktur. Dennoch scheint die Struktur ein „Gedächtnis“ für geeignete H₂O Plätze zu besitzen. Während der Rehydratisierungsphase werden die eintretenden Wassermoleküle an adäquate Positionen gelenkt, während die Gitterstruktur komplett restauriert wird.

Um dieses interessante Phänomen näher zu durchleuchten, wurden Diffraktogramme bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 30 – 180 °C aufgenommen. Oberhalb von 50 °C verschwanden die meisten Signale und nur zwei markante Peaks bei $2\theta = 7.5$ und 9.0° blieben übrig (Abb. 13).

Kapitel 2 – Resultate und Diskussion

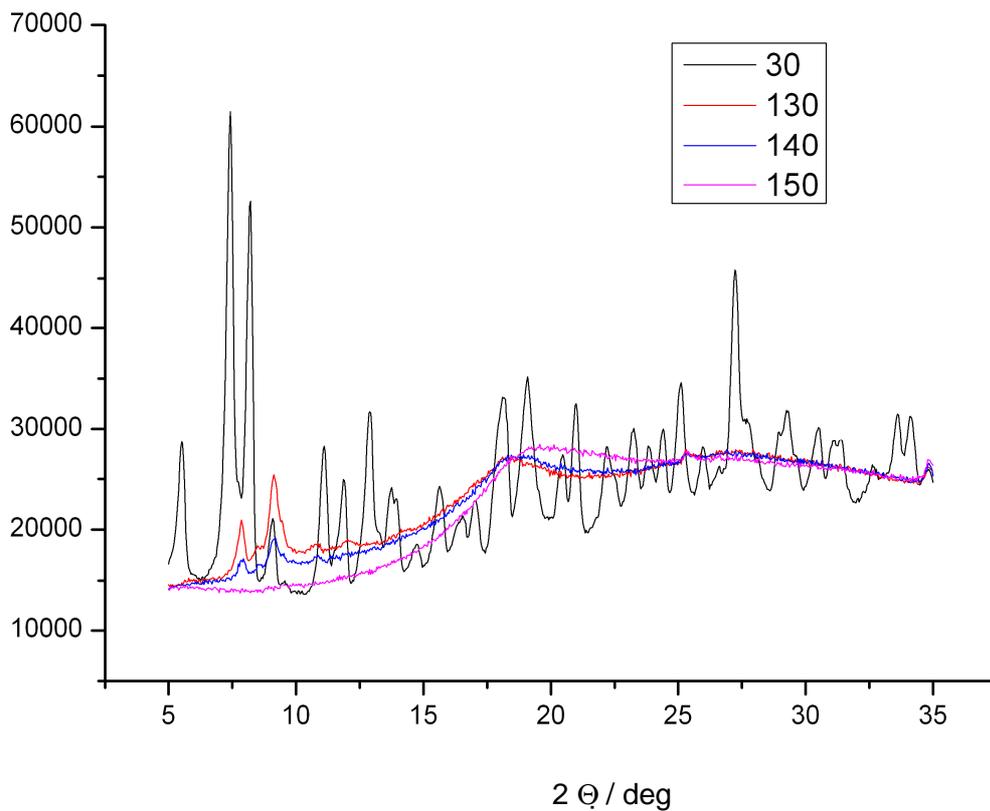
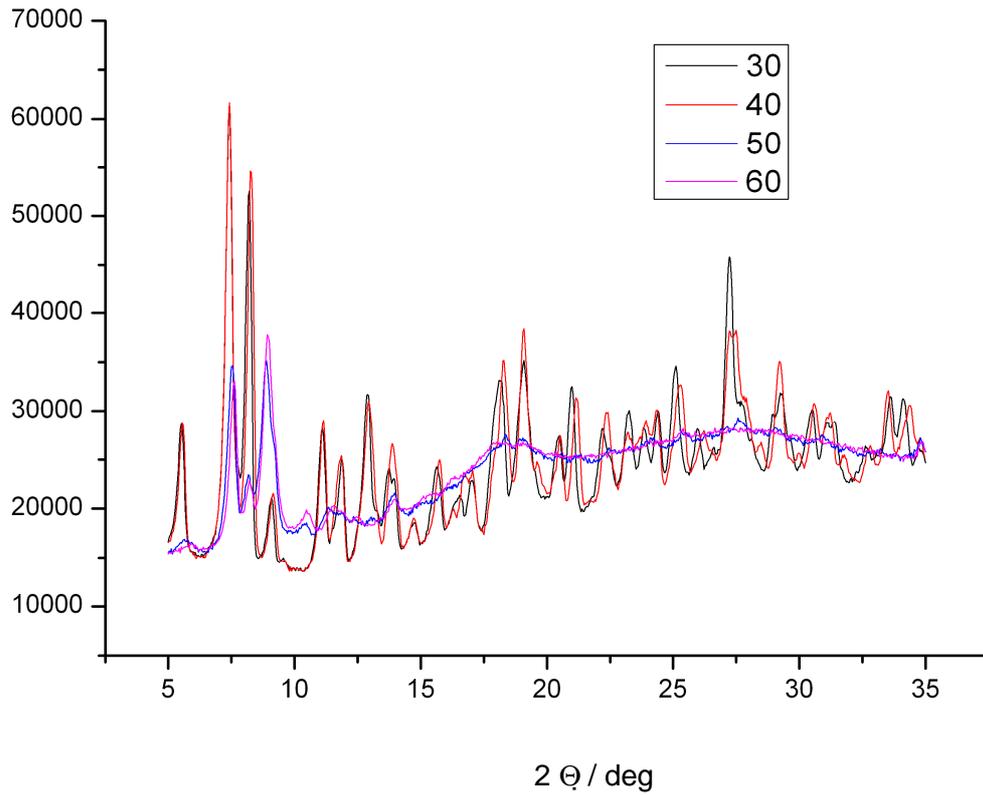


Abb.13: Pulverdiffraktogramme (Dehydratisierung) aufgenommen bei aufsteigenden Temperaturen in °C wie angegeben.

Eine ständige Abnahme der Signalstärke wurde dann bei weiterer Temperaturerhöhung für beide Peaks beobachtet, und ab einer Temperatur von 150 °C wurde das Material gänzlich amorph (Abb. 13, Abb. 12c).

Um die Kinetik dieses Prozesses besser verstehen zu lernen, wurde die Substanz abrupt auf eine Temperatur von 100 °C gebracht. Ein betont zweiphasiges Verhalten wurde festgestellt. In einem ersten schnellen Schritt verschwand der größte Teil des Signalmusters und wiederum erschienen zwei Signale bei $2\theta = 7.5$ und 9.0° . Dieser Teil der Reaktion war tatsächlich zu schnell, um durch das eingesetzte Gerät registriert werden zu können. In einem zweiten Schritt wurde eine kontinuierliche und monotone Abnahme der Signalstärke (Abb. 15) obiger Peaks während eines Zeitraumes von ca. einer Woche beobachtet. Die thermogravimetrische Analyse des Dehydratisierungsprozesses bewies aber einen kompletten Wasserverlust bereits innerhalb von Minuten (Abb. 14).

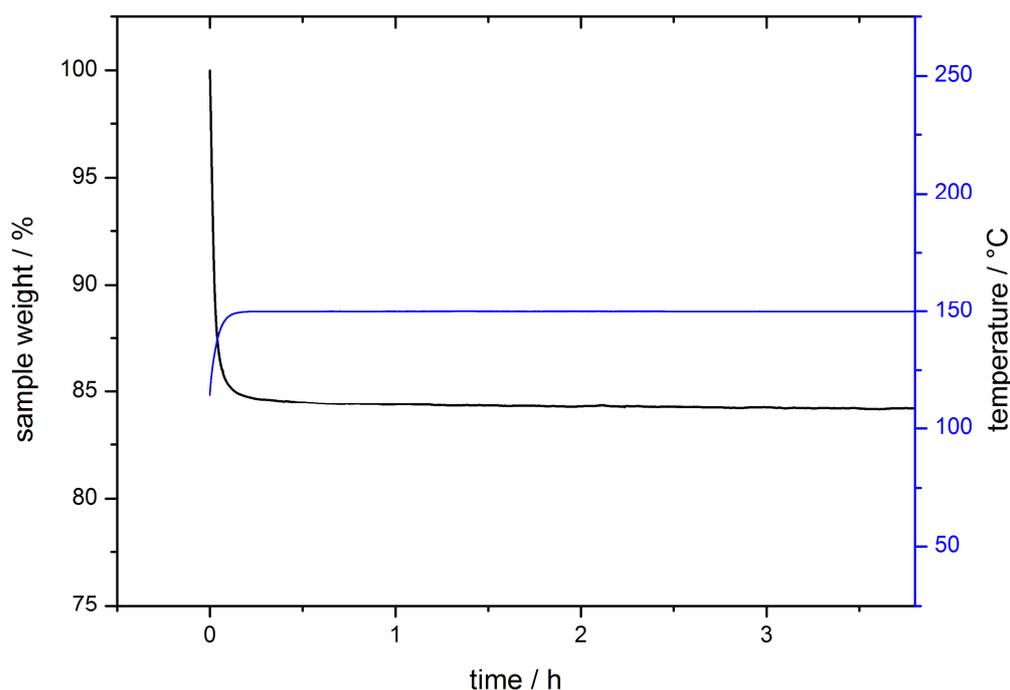


Abb. 14: Gewicht gegen Zeit (schwarz) und Temperatur gegen Zeit (blau) Kurve einer mikrokristallinen Probe der Cu-daci Komplexverbindung $([Cu_5(daci)_4(H_2daci)_2](SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ an der TG.

Offensichtlich kann dieser zweiphasige Prozess in einen schnellen Vorgang, den Verlust von Wasser, und in einen langsameren Schritt, nämlich Änderungen innerhalb der Struktur, unterteilt werden. Basierend auf der hohen Anzahl an möglichen Wasserstoff-Donoren, ist es sehr wahrscheinlich, dass neue Kation-Anion Wechselwirkungen während und nach der Entfernung der Wassermoleküle gebildet werden. Offenbar machen solch neue, zufällig auftretende Interaktionen den langsamen Teil dieser Dehydratisierungskinetik aus (Abb. 15).

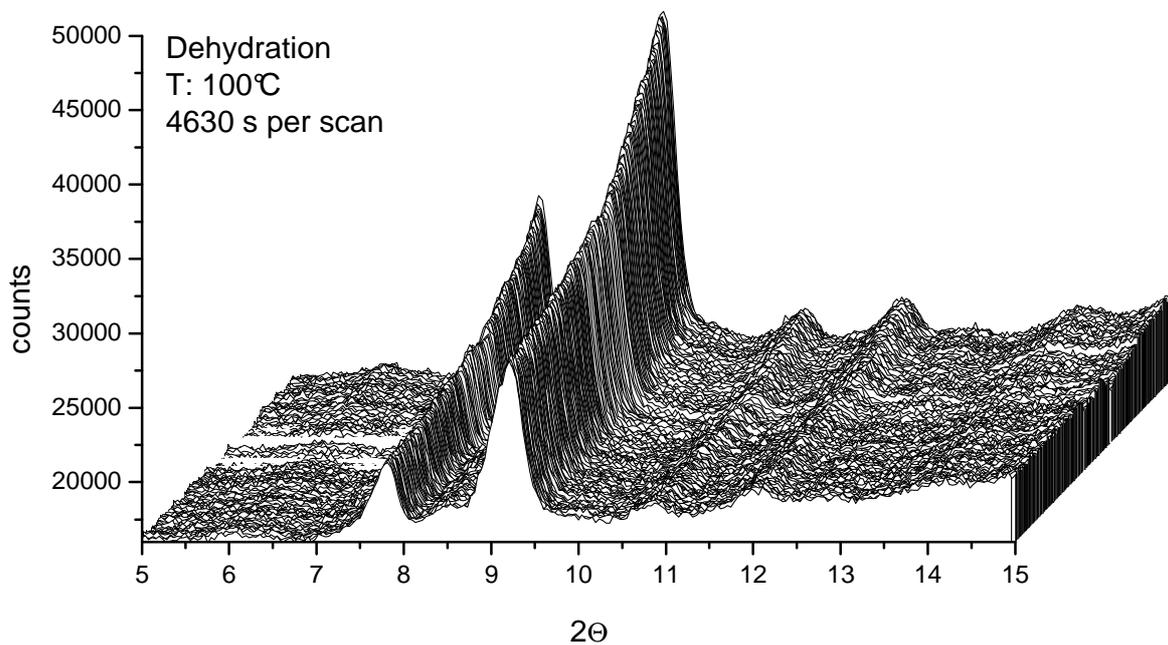


Abb. 15: Pulverdiffraktogramme während der Dehydratisierungsphase aufgenommen bei 100 °C als Funktion der Zeit.

Umso mehr ist es verblüffend, dass der gesamte Prozess der Dehydratisierung gänzlich reversibel ist: Eine amorphe Probe, die einem ständigen Strom befeuchteten Heliums bei 30 °C ausgesetzt war, entwickelte in ihren Diffraktogrammen schnell zwei deutliche Signale bei $2\theta = 8.2$ und 9.3 °. Bemerkenswerterweise erscheint das $2\theta = 7.5$ Signal, eines der zwei markanten Überbleibsel während der anfänglichen Dehydratisierungsphase ab 50 °C, auf der 2θ - Skala etwas nach hinten verschoben (Abb. 16).

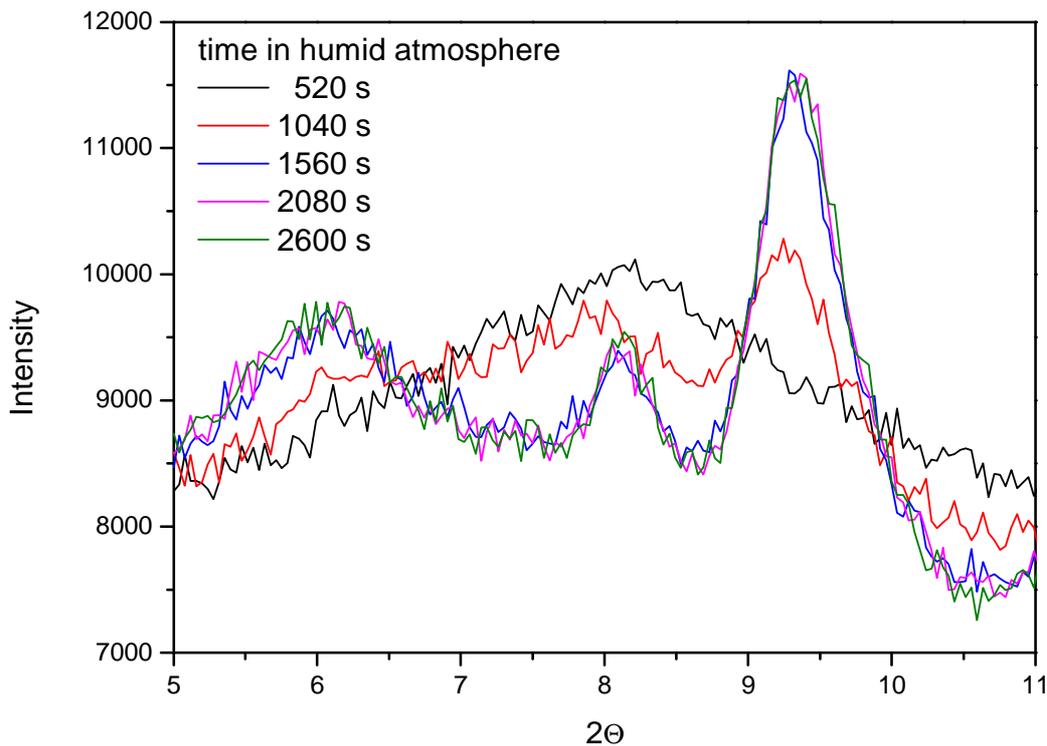


Abb. 16: Pulverdiffraktogramme, aufgenommen während der Rehydratisierung bei 30 °C als Funktion der Zeit, mit den Eingangs beobachtbaren Signalen.

In einem Zeitraum von drei Tagen wurde das ursprüngliche Signalmuster wiederhergestellt (Abb. 17).

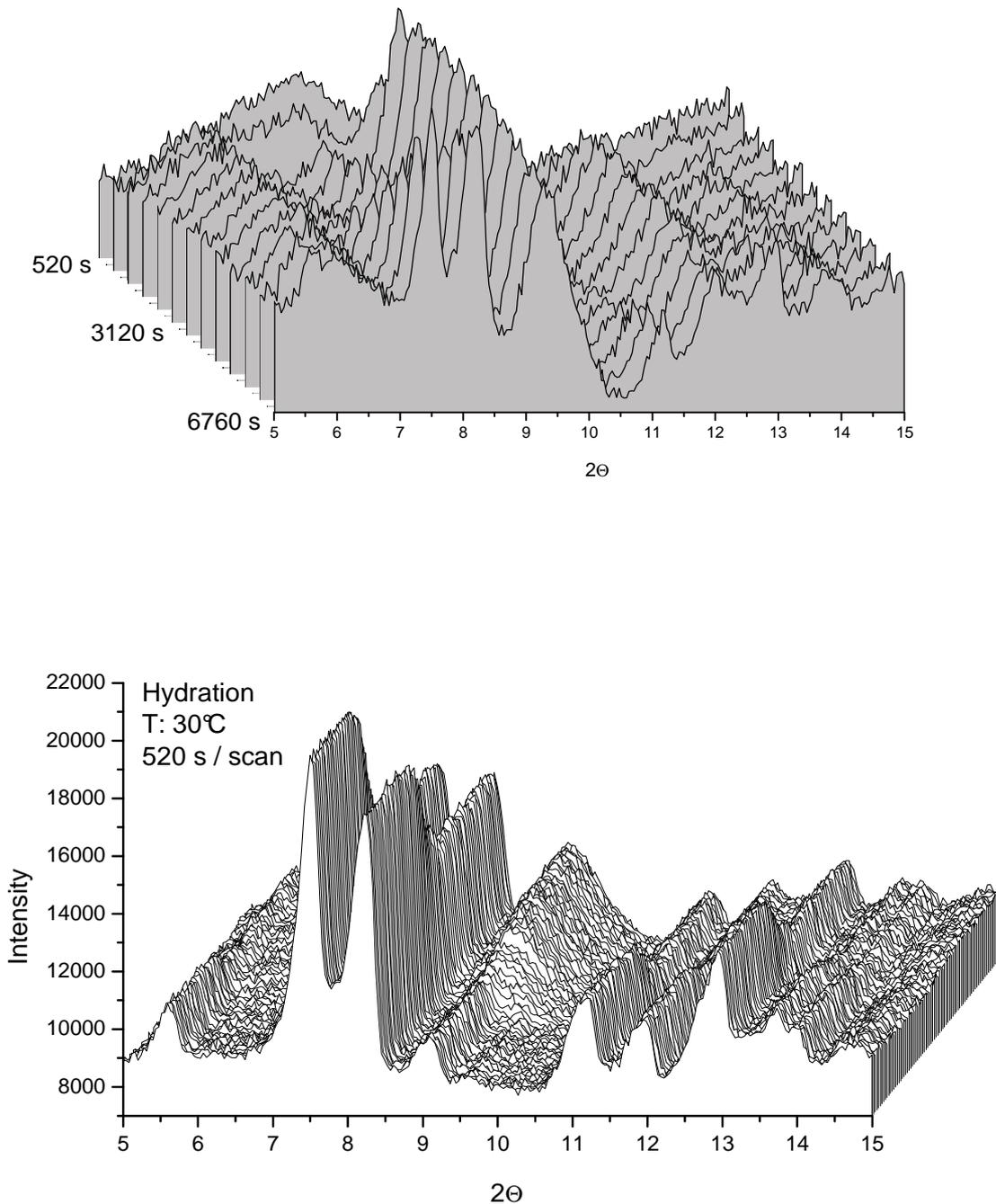


Abb. 17: Pulverdiffraktogramme, aufgenommen während der Rehydratisierung bei 30 °C als Funktion der Zeit. Oben die Entstehung zusätzlicher Signale in einem zweiten Schritt, unten die vollständige Wiederherstellung des ursprünglichen Signalmusters in einem finalen Schritt.

Es scheint so, dass die wieder eintretenden Wassermoleküle eine Erneuerung des ursprünglichen Wasserstoffbrückenbindungsgerüsts auslösen. Dieser Prozess ist nicht etwa limitiert auf die lokale Umgebung, sondern betrifft die gesamte Gitterstruktur.

Dennoch ist die Rehydratisierung keine simple Umkehrung des Dehydratisierungsprozesses und entspricht eher einem nicht trivialen, mehrschrittigen Vorgang.

Die Cu-daci Komplexverbindung repräsentiert so eines der seltenen Beispiele einer „guest-induced crystal-to-amorphous transformation“^[17] mit einer gänzlich amorphen Phase im dehydrierten Zustand und der völligen Wiederherstellung der Kristallinität nach der Rehydratisierung (Abb. 18).

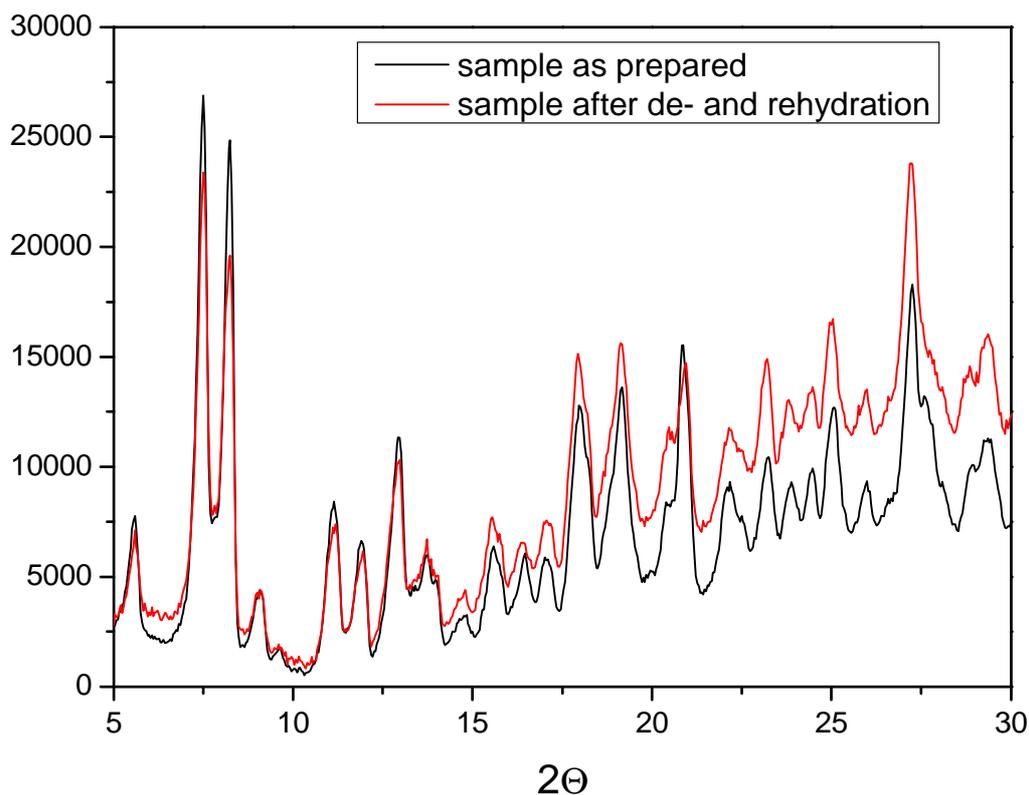


Abb. 18: Pulverdiffraktogramme, aufgenommen bei 30 °C vor (schwarz) und nach (rot) dem Dehydratisierungs-Rehydratisierungs-Zyklus.

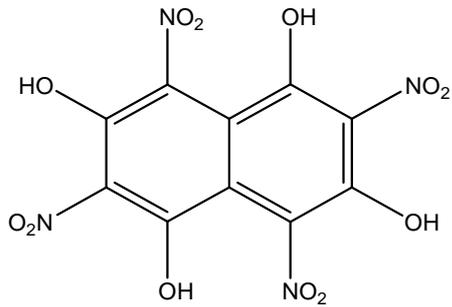
2.2 Der Weg zum 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol, als neue Präkursorverbindung eines auf dem Decalinsystem basierenden Liganden

1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (taci) konnte, ausgehend von Trinitrophloroglucin, durch Hydrierung in schwefelsaurer Lösung mit Platindioxid als Katalysator mit einer guten Stereoselektivität^[22] erhalten werden. Die Nitroreduktion als auch die Hydrierung des Benzolkerns wurden in einer Eintopfreaktion durchgeführt.

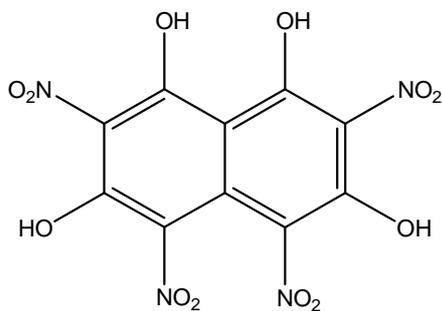
1984 wurde von HEGETSCHWEILER^[20] eine Synthese für Trinitrophloroglucin entwickelt, welche ausgehend von Phloroglucin mittels der Methode von Heller^[21] das Phloroglucintriacetat lieferte, das anschließend durch Nitrierung nach Nietzki^[23] zu Trinitrophloroglucin führte.

In Anlehnung an dieses Herstellungsverfahren für taci, konzentrierten sich die ersten Überlegungen auf die Synthese einer dem Trinitrophloroglucin analogen Verbindung mit NaphthalinGrundgerüst, die dann durch konsequente Anwendung des oben genannten Verfahrens mittels katalytischer Hydrierung zu der gewünschten Zielverbindung führen sollte.

Der Fokus richtete sich dabei auf zwei Naphthalinderivate, die durch Nitrierung der jeweiligen Tetraole zugänglich sein sollten.



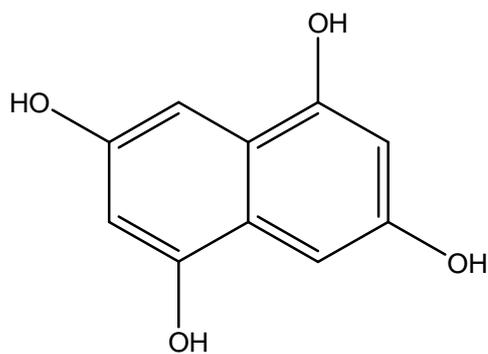
A: 2,4,6,8-Tetranitronaphthalin-1,3,5,7-tetraol



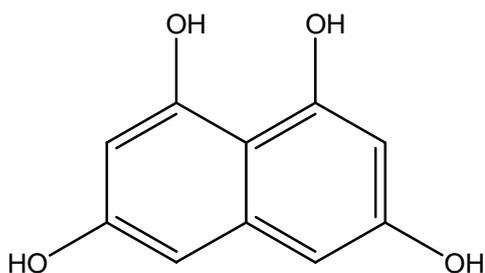
B: 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol

Abb.19: Konstitutionsformeln für A: 2,4,6,8-Tetranitronaphthalin-1,3,5,7-tetraol und B: 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol.

Eine eingehende Literaturrecherche ergab, dass beide Verbindungen **A** und **B** völlig unbekannt waren. Die jeweiligen Tetraole **C** und **D**, durch deren Nitrierung die Synthese von **A** bzw. **B** realisiert werden sollte, fanden in der Literatur bereits Erwähnung^{[24], [25], [26]}.



C: Naphthalin-1,3,5,7-tetraol



D: Naphthalin-1,3,6,8-tetraol

Abb.20: Konstitutionsformeln für **C:** Naphthalin-1,3,5,7-tetraol und **D:** Naphthalin-1,3,6,8-tetraol.

Die beiden Tetraole werden zu den aromatischen Polyketiden gerechnet. Die Polyketide bilden ihrerseits eine der größten Naturstoffklassen.

Viele Polyketide sind aus Pflanzen und Mikroorganismen isoliert worden. Sie erfüllen die unterschiedlichsten biologischen Funktionen, von Pigmenten in Pflanzen bis hin zu Antibiotika in Mikroorganismen. Die meisten wurden in „Screening“ Programmen in der pharmazeutischen Industrie entdeckt.

Erwähnenswert ist die hohe Empfindlichkeit dieser Tetraole gegenüber Luftsauerstoff. Diese besonders in Lösung zu beobachtende Autoxidation überführt z. B. das Naphthalin-1,3,6,8-tetraol (**D**) in das entsprechende Naphthochinon^[25].

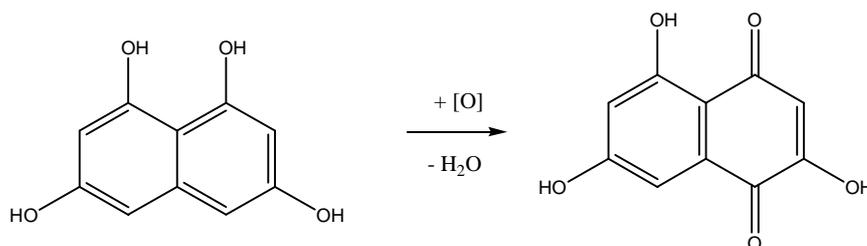


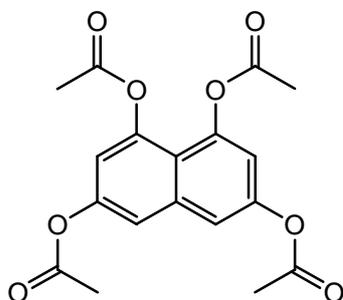
Abb.21: Autoxidation von Naphthalin-1,3,6,8-tetraol zum 2,5,7-Trihydroxynaphthochinon (Flaviolin)

Der Verlust von formal zwei H-Atomen bedingt zugleich den von zwei π -Elektronen in einem der Teilringe. Dadurch wird der aromatische Charakter aufgehoben. Im obigen Fall entsteht ein p-chinoides Bindungssystem. Die Tendenz zur Ausbildung von o - und p - chinoiden Bindungssystemen ist besonders häufig bei aromatischen Polyphenolen zu beobachten.

Um die Ausbildung von chinoiden Systemen durch Autoxidation zu vermeiden, müssen die Hydroxylgruppen blockiert werden. Man bedient sich hierbei der sogenannten Schutzgruppentechnik.

Eine für die geplante Syntheseroute akzeptable Schutzgruppe soll die Autoxidation durch Blockade der Hydroxylgruppen verhindern. Ferner soll sie sich unter möglichst schonenden Bedingungen einführen, und „last but not least“ unter den Bedingungen der Nitrierung leicht wieder abspalten lassen.

Eine Derivatisierung des Naphthalin-1,3,6,8- tetraol durch Acylierung zum 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat erfüllt obige Ansprüche.



E: 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat

*Abb.22: Das aus **D** durch Acylierung zugängliche 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat*

Während es für **D** und **E** jeweils akzeptable Synthesevorschriften im Labormaßstab gibt^{[24], [25]}, ist die Ausbeute an geeigneten Informationen über **C** und dessen acyliertes

Derivat eher marginal^[26]. In diesem Falle katalysieren spezielle Polyketid-Synthasen aus Bakterien, Pilzen und Pflanzen die Biosynthese von **C**, deren Auslegung im Labormaßstab eher ungünstig zu bewerten ist.

Demzufolge sollte im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend von **E**, zunächst einmal eine effiziente Synthese für die Verbindung **B** ausgearbeitet werden, um für die geplante katalytische Hydrierung eine genügend große Menge zur Verfügung zu haben.

Kriterien für die Wahl einer geeigneten Syntheseroute für 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat

Sankawa et al. veröffentlichte 2001 eine Syntheseroute für Naphthalin-1,3,6,8-tetraol^[28]. Ausgehend von Methyl-3,5-dihydroxybenzoat werden insgesamt vier Synthesestufen bis zum Naphthalin-1,3,6,8-tetraol durchlaufen.

Obwohl die Polyketid-Metaboliten große Strukturunterschiede aufweisen, haben sie einen gemeinsamen Biosynthese-Ursprung; sie enthalten ein Kohlenstoff-Rückgrat, das meistens von einfachen kleinen Fettsäuren, wie Essigsäure und Propionsäure durch „Kopf-zu-Schwanz-Kupplung“ aufgebaut wird.

Sankawa et al. erkannten das Prinzip, dass die daraus resultierenden hypothetischen Poly- β -ketone durch klassische organische Reaktionen (Aldol-Kondensationen, Eliminierungen, Alkylierungen, Reduktion, Oxidation usw.) zum Endprodukt umgewandelt werden könnten.

Mechanistisch gesehen ist der von Sankawa et al. gemeisterte Syntheseweg recht anspruchsvoll und auch sehr zeitaufwendig. Außerdem ist die Ausbeute an Tetraol unakzeptabel gering.

Für die Synthese von Naphthalin-1,3,6,8-tetraol setzten dagegen Tanaka et al.^[25] das käuflich zu erwerbende Dinatriumsalz der Chromotropsäure einer Alkalischmelze aus.

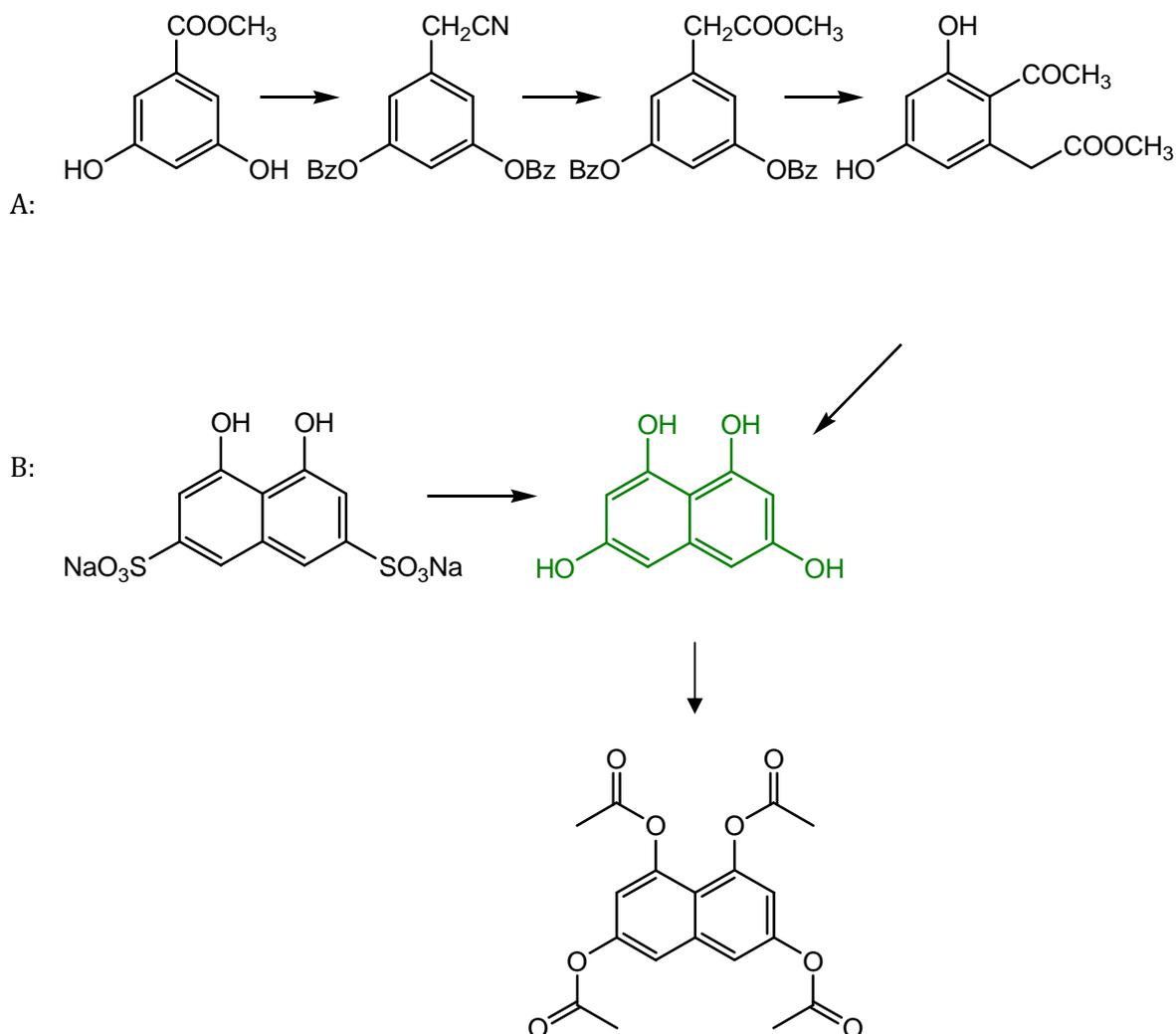


Abb.23: Schematisierte Syntheserouten für Naphthalin-1,3,6,8-tetraol. A: die klassische organische Synthese von Sankawa et al., B: der von Tanaka et al. praktizierte Syntheseweg via Alkalischmelze und anschließender Acylierung zum 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat.

Für den in dieser Arbeit durchgeführten Syntheseweg wurde die Methode von Tanaka et al.^[25] favorisiert. Der apparative Aufwand ist zwar recht hoch. Dieser Nachteil wird aber durch die elegante, da nur einstufige, direkte Synthese und die hohe Ausbeute des

gewünschten Produktes mehr als ausgeglichen. Das Tetraol wird anschließend in einem separaten Syntheseschritt durch Reaktion mit Acetanhydrid in das gegenüber Luftsauerstoff inerte 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat überführt.

Über die Acylierung von aromatischen Polyolen existieren neben ihrer Erwähnung in fast allen Lehrbüchern der organischen Chemie zahlreiche Veröffentlichungen.

Deshalb wird im Rahmen dieses Berichtes nicht näher auf diese klassische Synthese eingegangen.

Bei der Alkalischmelze von aromatischen Sulfonsäuren bzw. deren Salze werden die Sulfongruppen formal durch Hydroxylgruppen ausgetauscht. Im Falle des Natriumsalzes der Chromotropsäure wird folgende Umsetzung beobachtet. Dabei entsteht Alkalisulfit und Wasser als Nebenprodukt.

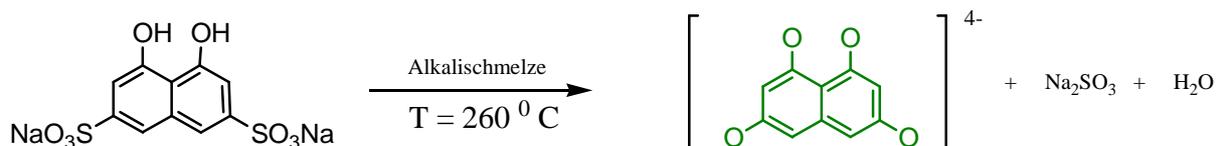


Abb.24: Reaktionsschema der Alkalischmelze von Dinatrium 4,5-dihydroxynaphthalin-2,7-Disulfonat (Dinatriumsalz der Chromotropsäure).

Es handelt sich um einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus am Aromaten ($S_{\text{N}}\text{Ar}$), auch unter der Bezeichnung „nukleophile aromatische ipso-Substitution“ bekannt. Die Reaktionskinetik ist zweiter Ordnung, die Reaktion bimolekular.

Die nukleophile aromatische Substitution an Aromaten ist prinzipiell schwieriger als am gesättigten Kohlenstoffatom.

Obwohl diese Reaktion mechanistisch gesehen recht anspruchslos erscheint, erfordert sie jedoch im Allgemeinen wegen den drastischeren Bedingungen ein ausgeklügelteres apparatives Know-How (siehe nachfolgendes Unterkapitel).

Damit die Reaktion ablaufen kann, muss die Abgangsgruppe frei stabil sein. Die Abgangsgruppe, das Sulfonat, liegt im Reaktionsgemisch als Sulfit-Ion vor.

Der Vorteil der Reaktion ist, dass es kaum Nebenprodukte wie weitere Naphthalinmetabolite gibt.

Ernstzunehmende Folgereaktionen treten erst nach dem Entstehen des Tetraols durch Kontamination mit Luftsauerstoff auf. Es wird eine Derivatisierung zu den entsprechenden Chinonen^[25] beobachtet, was aber durch das Arbeiten unter Schutzgas vermieden werden kann.

Die zweistufige Reaktion verläuft laut Lehrbüchern über einen Zwischenkomplex (Meisenheimer-Komplex), der mit umgekehrten Vorzeichen dem σ -Komplex (Areniumion) bei der elektrophilen aromatischen Substitution analog ist.

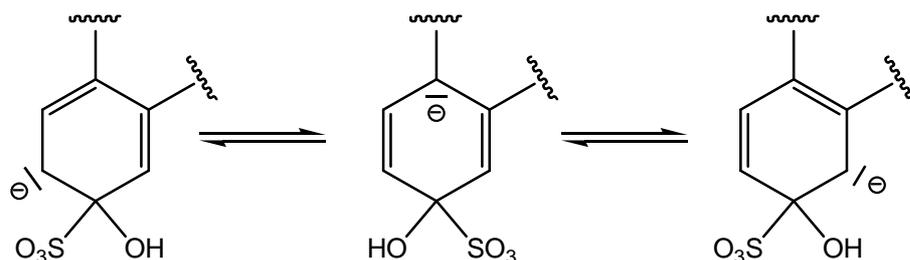


Abb.25: Mesomeriestabilisiertes Cyclohexadienylanion (Molekülausschnitt)

Am Substitutionsort wird ein tetraedischer sp^3 -Hybridisierungszustand ausgebildet, die negative Ladung wird über die ortho- und para-Positionen delokalisiert. Die Rearomatisierung erfolgt durch Abspaltung der Sulfonatgruppe unter Mitnahme ihrer Bindung.

Planung und Bau einer Apparatur zur Durchführung einer Alkalischmelze

In der Literatur wird zwar über die Durchführung von Alkalischmelzen berichtet, wissenschaftlich nachvollziehbare Informationen über die apparativen

Voraussetzungen und deren Umsetzung in die Laboratoriumspraxis sind auf Grund ihrer Lückenhaftigkeit aber eher von marginaler Bedeutung. Unter diesen Umständen – die mangelnde Quellenlage und die Einseitigkeit der wenig vorhandenen Angaben – erschien es müßig, hier eine fundierte Recherche durchzuführen, weshalb darauf verzichtet wurde.

Viele Unternehmen aus der Chemiebranche, die in ihrem Dienstleistungssegment „Synthese“ die Technik der Alkalischmelze für gewisse Produktverifizierungen offerieren, halten sich aus wettbewerbstechnischen Gesichtspunkten eher bedeckt, was die Herausgabe von Informationen angeht.

In den Arbeitskreisen der Chemie der Universität des Saarlandes wird diese Technik bislang noch nicht in zuverlässiger und reproduzierbarer Manier durchgeführt. Diese Umstände erforderten die Planung, Entwicklung und die Konstruktion einer eigenen Apparatur zur Durchführung einer Alkalischmelze. Die während dieser Arbeit entwickelte Synthesevorschrift für Naphthalin-1,3,6,8-tetraol kann nur in Harmonie mit einer korrekten Bedienung dieser Apparatur reproduzierbar nachvollzogen werden. Dieses Faktum rechtfertigt eine nähere Analyse einiger wichtiger empirischer Untersuchungen, welche im Vorfeld der Konstruktion die Funktionalität dieser Apparatur entscheidend mit beeinflussen sollten.

Unter der Voraussetzung, sich empirisch dem Ideal nähern zu müssen, mussten nicht nur Fragen hinsichtlich der allgemeinen Aufgaben, die eine solche Apparatur erfüllen sollte, beantwortet werden. Diese Fragen berührten z.B. die Realisierung einer relativ hohen Reaktionstemperatur von mehr als 260°C über einen längeren Zeitraum (8 bis 10 Stunden), die Bereitstellung resistenter Materialien gegenüber dem drastischen Milieu der Alkalischmelze, die notwendige Abschirmung des Reaktorraumes gegenüber der äußeren Atmosphäre und sicherheitstechnische Aspekte vor Inbetriebnahme der Apparatur.

Auch musste die Apparatur auf die speziellen Eigenschaften der Reaktion, das zu erwartenden Endprodukt und die daraus resultierenden Erfordernisse abgestimmt werden. Dies betraf vor allem die Sicherstellung der Entfernung des Reaktionswassers

und, wegen der hohen Labilität der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff, die Realisierung einer effizienten Inertgasatmosphäre.

D. h., es musste gleichzeitig ein Transport von Wasser aus dem Reaktorraum nach außen gewährleistet, sowie ein Transport von Luftsauerstoff in den Reaktorraum hinein vermieden werden.

Auch wurde auf eine möglichst ergonomische Konstruktion bzgl. der „Mensch-Maschine-Schnittstelle“ geachtet.

Die Apparatur sollte nach einem simplen Baukastenprinzip komplikationslos und schnell auf- und abgebaut werden können. Das erleichterte den Austausch schadhafter Komponenten und vor allem eine schnelle und reibungslose Aufarbeitung des produktbeinhaltenden Schmelzkuchens nach beendeter Reaktion und Erstarren der Schmelze. Ein wichtiges Qualitätskriterium für eine Synthese ist deren Ausbeute an gewünschtem Produkt.

Es sei hier vorweggenommen, dass der Einsatz dieser im Experimentellen Teil dieses Forschungsberichtes näher beschriebenen Eigenbauapparatur, gepaart mit einer gegenüber Tanaka et al.^[25] modifizierten Synthese und Aufarbeitung des Rohproduktes, zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute an reinem Endprodukt führte. Eine detaillierte Beschreibung der Syntheseroute und dieser Apparatur findet sich im Experimentellen Teil dieses Forschungsberichtes.

Optimierung der Synthese und Aufarbeitung von 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat

Wichtige Qualitätsmerkmale für eine Synthese sind die Ausbeute an gewünschtem Endprodukt und der Aufwand für dessen Überführung in die elementaranalytisch reine Form durch ein geeignetes Aufarbeitungs- und Reinigungsverfahren.

Im Verlaufe der diesem Bericht zu Grunde liegenden Arbeit konnte eine reproduzierbare Optimierung erreicht werden, was in einer Erhöhung der Ausbeute in der Statistik der Resultate um durchschnittlich das 3-fache gegenüber Tanaka et al. [25] und in einer deutlichen Reduzierung des zeitlichen und technischen Aufwandes für Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte mündete.

A. Temperatur und Reaktionsdauer

Wesentliche, bei einer chemischen Reaktion zu beachtende Parameter sind Temperatur und Reaktionsdauer. Tanaka et al. [25] geben in ihrer Synthesevorschrift eine Ölbadtemperatur von 255 bis 260 °C bei einer Reaktionsdauer von 7 h an.

Es muss davon ausgegangen werden, dass die Schmelztemperatur (Reaktionstemperatur) um einige Grade tiefer liegt.

Bei der Eigenbauapparatur ist eine Bestimmung der Schmelztemperatur möglich. Es wurde beobachtet, dass bei einer Reaktionsdauer von 6 h und einer Schmelztemperatur von ca. 263 °C statistisch betrachtet im Durchschnitt eine Maximalausbeute von ca. 37 % erreicht wird. Auffallend ist, dass ab einer Temperatur von ca. 270 °C die Ausbeute signifikant sinkt. Diese Tatsache indiziert eine thermisch bedingte Metabolisierung oder gar vollständige Zersetzung des Ausgangs- bzw. des gewünschten Endproduktes unter den Bedingungen der Alkalischmelze.

Das Fenster, in dem hinsichtlich der Temperatur optimale Bedingungen zu erwarten sind, ist also recht klein.

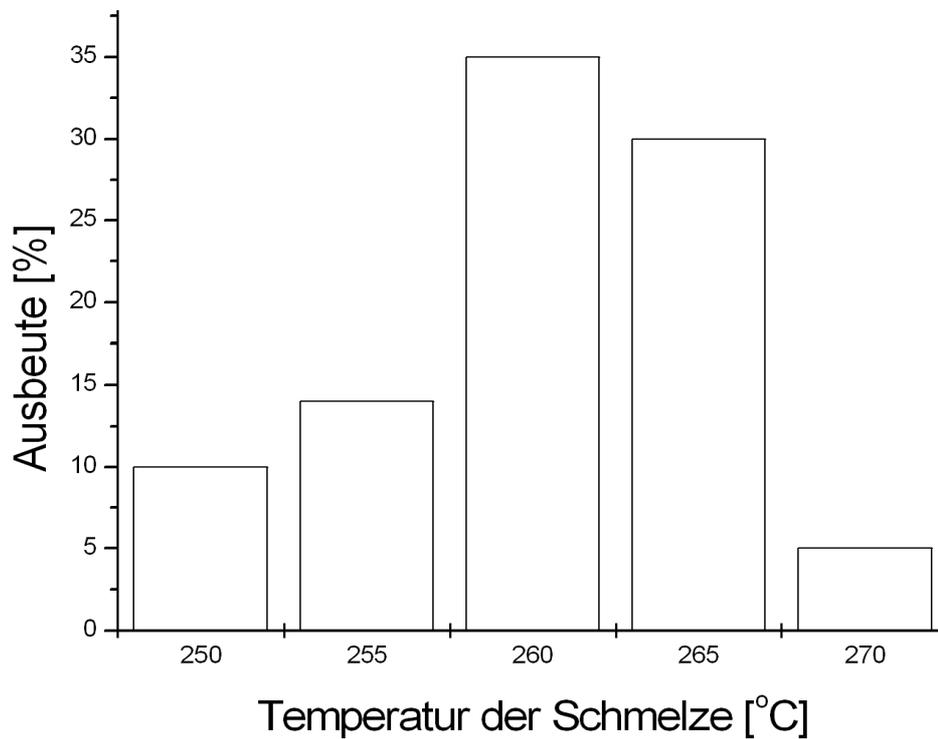


Abb. 26: Verlauf der Gesamtausbeute an 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat mit der Schmelzentemperatur (nach Aufarbeitung und Reinigung).

Weitere Beobachtungen zeigten, dass bei einer Reaktionsdauer größer als 6h in der Statistik der Resultate keine merkliche Erhöhung der Ausbeute erreicht werden konnte, vielmehr sank diese nach ca. 8h.

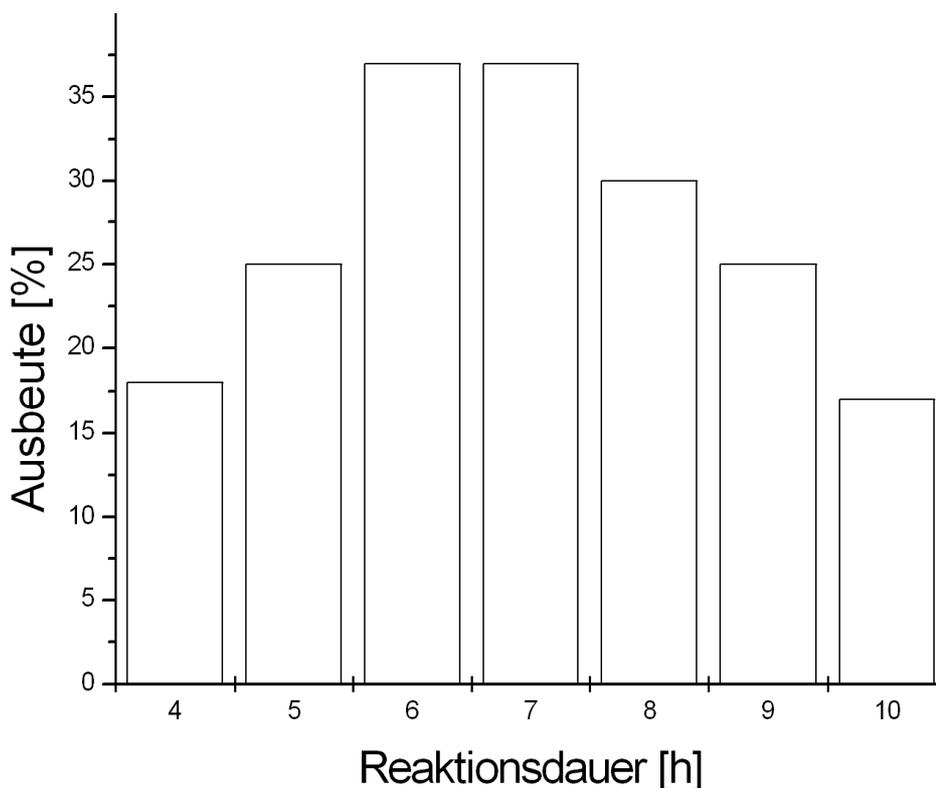


Abb. 27: Verlauf der Gesamtausbeute an 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat mit der Reaktionsdauer bei $T = 263\text{ }^{\circ}\text{C}$. (nach Aufarbeitung und Reinigung).

B. Ascorbinsäure als Oxidationsschutz

Tanaka et al.^[25] lassen in ihrer Synthesevorschrift einen Hinweis auf den Schutz des gegen Sauerstoff empfindlichen Tetraols während des ersten Aufarbeitungsschrittes – Lösen des Schmelzkuchens in verdünnter Schwefelsäure – vermissen.

Die hier in dieser Arbeit verwendete wässrige, schwefelsaure Lösung wurde dagegen vor dem Einbringen des Schmelzkuchens mit Stickstoff gespült und zusätzlich Ascorbinsäure zugesetzt.

Es wurde ein Verfahren angewendet, dass man aus der Prozedur der Apfelsaftherstellung kennt. Unter Sauerstoffeinfluss werden die im Apfel enthaltenen Phenole zu farbigen Verbindungen wie zum Beispiel den bereits erwähnten Chinonen oxidiert. Durch deren Polymerisation entstehen noch dunklere Verbindungen. Ascorbinsäure zehrt nicht nur den Sauerstoff auf, sondern reduziert auch die farbigen Chinone zu farblosen Phenolen.

Die Ascorbinsäure „schützt“ das Tetraol auch während seines Auseterns aus der wässrigen, schwefelsauren Phase, was alternativ nur mit einem hohen apparativen Aufwand möglich wäre.

Ohne den Einsatz von Ascorbinsäure konnte in der Statistik der Ergebnisse ein durchschnittlicher Rückgang der Gesamtausbeute an 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat um 10 – 15 % der Maximalausbeute beobachtet werden (nach Aufarbeitung und Reinigung).

C. Natriumacetat, ein neuer Veresterungs-Katalysator

Bei der Acylierung ist der Einsatz einer „Hilfsbase“ zum Abfangen der dabei entstehenden Protonen förderlich, um das Gleichgewicht in Richtung Produkte zu verlagern.

Tanaka et al. ^[25] setzen Pyridin in stöchiometrischen Mengen ein. Pyridin ist bekannterweise relativ toxisch und verströmt zudem einen üblen Geruch.

Es wurde deshalb nach einer Alternative gesucht und gefunden. In einer 1993 veröffentlichten Patentschrift^[29] wird über den Einsatz von Alkaliacetaten berichtet, die bei der Herstellung von Carbonsäurephenylester hoher Reinheit eine „ausgezeichnete Selektivität als Veresterungs-Katalysatoren besitzen“ und zudem „die Bildung von Nebenprodukten unterdrücken“.

Auf einen Vergleich der beiden „Hilfsbasen“ im Experiment bezüglich ihrer Veresterungsqualität wurde wegen der Eindeutigkeit dieser Veröffentlichung

verzichtet, und Natriumacetat von vornherein in katalytischen Mengen als Hilfsbase eingesetzt.

D. Löslichkeitsfällungen und Umkristallisation statt chromatographischer Reinigung

Auf eine säulenchromatographische Reinigung über Kalziumhydrogenphosphat und Benzol als Eluenten, wie von Tanaka et al.^[25] vorgeschlagen, wurde verzichtet.

Nach einmaliger Durchführung dieses Reinigungsverfahrens erwies sich der Verbrauch an Eluent als unakzeptabel hoch, die Reinigungswirkung als unakzeptabel gering, gepaart mit einem hohen Zeitbedarf.

Unter diesen Umständen erwies sich das extrem unterschiedliche Löslichkeitsverhalten von 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat in Aceton und Wasser als willkommene Eigenschaft, um aus der Not eine Tugend zu machen.

Wird das nach der Acylierung gewonnene Rohprodukt in wenig Aceton gelöst und anschließend (nie umgekehrt !) langsam unter heftigem Rühren mit der ca. 10 – fachen Menge an Wasser versetzt, fällt das 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat sogar mit bereits akzeptabler Reinheit aus und kann als fahlgelbe Substanz ohne großen Zeitaufwand abgenutscht werden. Zurück bleibt eine grünlich fluoreszierende Lösung. Eine Umkristallisierung in Aceton/Wasser 1 : 5 führt zur elementaranalytischer Reinheit.

Die Synthese des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol

1984 gelang es, HEGETSCHWEILER^[20], wie oben im Text bereits erwähnt, eine Synthese für Trinitrophenol zu entwickeln, welche ausgehend von Phenol triacetat mittels der Methode nach Nietzki^[23], gute Ausbeuten an Trinitrophenol ermöglichte. In vorgelegte, rauchende Salpetersäure wird bei moderaten Temperaturen (nicht höher als 20 °C) das Phenol langsam eingetragen.

Die Übertragung dieser Synthesevorschrift auf das hiesige Problem, nämlich die Nitrierung von 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat zum 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol, erwies sich als ungeeignet. Massenspektrometrische Analysen der Produktgemische zeigten keinerlei für die Bildung von 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol signifikanten Signale.

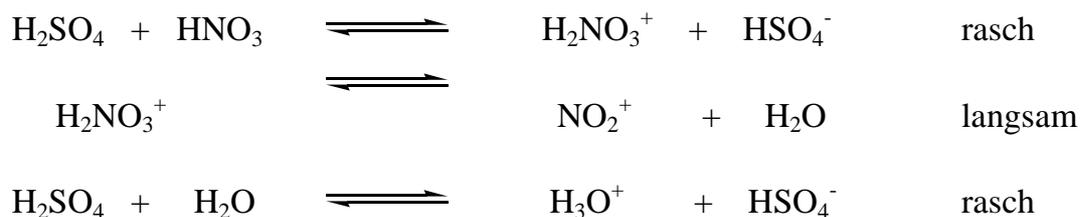
Auch eine Variierung der Nitrierbedingungen bzgl. Temperatur und Eduktkonzentrationen erwies sich als unbrauchbar.

Unter diesen Umständen musste nach einer anderen Variante gesucht werden. In der Praxis nitriert man die Aromaten meist bei gelinder Wärme mit einem Gemisch aus konzentrierter HNO₃ und konzentrierter H₂SO₄, der „Nitriersäure“. Die wichtigsten Gründe dafür sollen hier etwas näher erläutert werden. Bei der Nitrierung von Aromaten handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution. Die Reaktionsenthalpie ist stark exotherm, so dass vor allem für eine permanente Kühlung des Reaktors Sorge zu tragen ist.

Die einschlägige Literatur und Lehrbuchmeinungen sind sich darüber einig, dass es sich beim eigentlichen elektrophilen Agens um das Nitroniumion handeln muss. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, im Reaktor möglichst viele Nitroniumionen vorliegen zu haben.

Schwefelsäure

- fördert zum einen die Bildung des Nitroniumions als dem eigentlichen nitrierenden Agens, und
- drängt zum anderen die Dissoziation der Salpetersäure in das oxidierend wirkende Nitrat, dadurch, dass sie Wasser als Hydrat bindet, zurück.



Die alte Erklärung, dass die Schwefelsäure dazu dient, das bei der Bruttoreaktion



gebildete Wasser zu binden und das „Gleichgewicht“ nach rechts zu verschieben, ist falsch (Beweis durch Zusatz von P_2O_5 , das die Nitrierung nicht katalysiert) ^[30].

Synthesevorbereitungen

Für die im folgenden beschriebenen Synthesen sind die durchgeführten Vorbereitungen jeweils gleich.

Es wurde jeweils 5 ml konzentrierte Schwefelsäure (96 %) vorgelegt. Die Erzeugung der eigentlichen „Nitriersäure“ unterschiedlichen Gehaltes gelang wegen der

genaueren Mengenbestimmung durch Zugabe von festem Kaliumnitrat vor der Einbringung des Eduktes (ca. 500 mg, 1.4 mmol 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat).

Der Eintrag des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetats erfolgte wegen der hohen Wärmetönung der Reaktion unter heftigem Rühren portionsweise und erforderte ca. ½ h. Die eingestellten Temperaturintervalle von jeweils ca. -10 bis -5 °C, -3 bis ca. 5 °C respektive ca. 10 °C bis Zimmertemperatur konnten mit Hilfe von Eis-Kochsalz-Lösungen bzw. Eis und/oder Wasser-Bäder zufriedenstellend eingehalten werden. Anschließend wurde noch ca. 1 – 2 Stunden bei der jeweilig eingestellten Temperatur gerührt.

Es sei an dieser Stelle vorausgeschickt, dass sich beim Vertauschen der Reihenfolge des Einbringens von Kaliumnitrat und 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat in die vorgelegte konzentrierte Schwefelsäure im späteren Produktgemisch weder das gewünschte Endprodukt noch irgendwelche, unvollständig nitrierten Metabolite nachweisen ließen.

Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit wird das 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat bereits während des Lösens in konzentrierter Schwefelsäure (ohne Kaliumnitrat) zersetzt, vermutlich durch Oxidation. Diese Vermutung bestätigt auch der beobachtete Farbumschlag der Lösung von hellgelb nach schmutzig braunschwarz, unabhängig von der eingestellten Reaktionstemperatur.

Syntheseverfeinerung

Während den ersten Syntheseversuchen wurde zunächst ein ca. fünffacher Überschuss an Kaliumnitrat bezogen auf die Äquivalentkonzentration für eine vollständige Nitrierung des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetats eingesetzt, zunächst bei Zimmertemperatur (ca. 20 °C). Der Lösevorgang des Kaliumnitrates dauerte ca. 20 Minuten.

Während der Zugabe des Acetats verfärbte sich die Lösung sehr schnell von gelbgrün zu tiefrot-dunkelbraun. Bei weiterer Zugabe fiel allmählich ein tiefbrauner Feststoff aus, der in der Lösung suspendierte. Während der Eintragsphase waren ständig nitrose Gase beobachtbar.

Zur Produktkontrolle wurde die Massenspektrometrie nach dem **Electro-Spray-Ionisations** Verfahren (ESI) eingesetzt, was sich schnell als wertvolles und mächtiges Werkzeug herausstellte.

Das ESI-Verfahren besitzt gegenüber der klassischen Methode, der **Elektronenstoß-Ionisation** (EI), den Vorteil, dass keine/kaum Molekülfragmente erzeugt werden. Sie stellt eine sehr schonende Methode dar. Die Signale entsprechen daher echten Molekülonen. Im Idealfall können dadurch direkte Rückschlüsse auf die in Lösung vorhandenen Ionen gezogen werden.

In den nachfolgenden Spektren ist immer das Verhältnis zwischen Masse und negativer Ladung m/z aufgetragen.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Produktgemisches ergab ein interessantes Spektrum mit zahlreichen Signalen. Unter diesen Signalen befand sich auch ein Massepeak mit 371.0 m/z , der eindeutig das einfach negativ geladene ¹⁾, da einfach deprotonierte Molekül des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol (M-H)⁻ mit $M = 372.16$ u anzeigte (Abb. 28).

Dieses Ergebnis zeigt, dass sich das labile Naphthalin-1,3,6,8-tetraol im Prinzip auf diese Weise vollständig nitrieren ließ. Nur die relativ geringe Ausbeute (Signalgröße)²⁾ gab Anlass für weitere Optimierungsversuche, um die gegenüber der eigentlichen Nitrierung im übergewichtigem Maße auftretenden Nebenreaktionen zurückzudrängen.

¹⁾ *Durch den Kohlenstoffgehalt haben alle Ionen organischer Verbindungen einen um eine Masseneinheit schwereren Isotopenpeak, hervorgerufen durch den Anteil an ¹³C.*

Ist der Ladungszustand 1⁻, so ist der Abstand der Isotopenpeaks 1 u, ist er zwei, so ist m/z des monoisotopischen Peaks $M/2$, der des Isotopenpeaks $(M+1)/2$, der Abstand ist also $1/2$ u, ein Abstand

Kapitel 2 – Resultate und Diskussion

von z. B. nur 0,3 Masseneinheiten läßt demnach auf ein dreifach geladenes Teilchen schließen. Das Signal bei 371.0 m/z hat einen benachbarten Isotopenpeak bei 372.28, ca 1 u Abstand. Das Signal bei 184.91 m/z hat einen benachbarten Isotopenpeak bei 185.5 m/z (Abb. 15), ca ½ u Abstand, entspricht also dem zweifach negativ geladenen 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol ($M-2H$)²⁻.

²⁾ Die Signalintensitäten bzw. Signalgrößen können zur Ermittlung der relativen Ausbeute der jeweiligen Molekülspezies im groben Maßstab herangezogen werden^[39]. Die Elektrosprayionisation ist ein konzentrationsabhängiges Messverfahren. Die Ionenquelle entnimmt ein konstantes (kleines) Volumen aus dem Spray. Werden unterschiedlich konzentrierte Lösungen versprüht, so werden die Peakhöhen und Flächen **aller** Signale im gleichen Verhältnis kleiner bzw. größer.

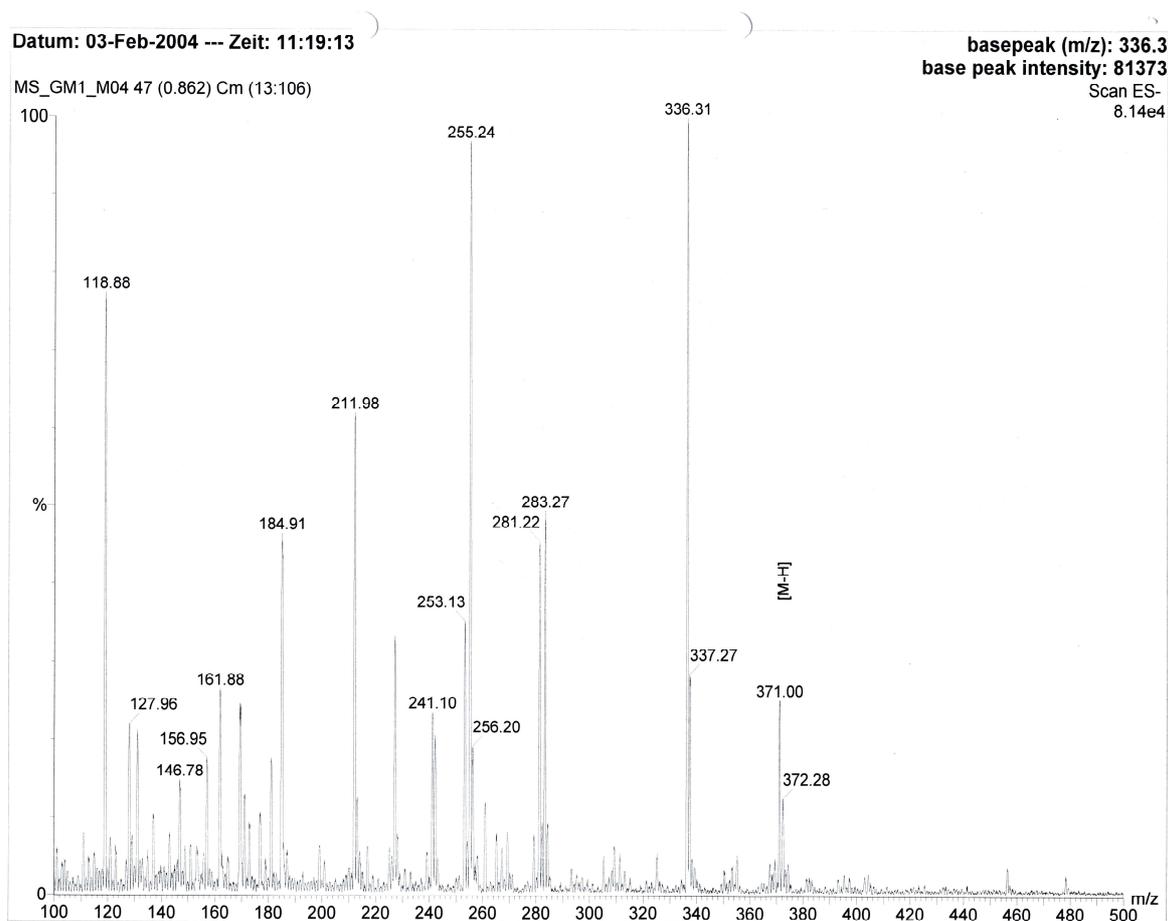


Abb. 28: Massenspektrum des Produktgemisches bei fünffachem Überschuss an KNO_3 und $T = 22^\circ C$.

Es wurde vermutet, dass es sich bei diesen Nebenreaktionen um einen mehr oder minder stark ausgeprägten oxidativen Abbau des Tetraols handeln musste.

Ein Signal bei 255.24 m/z gab Anlass zur Spekulation, dass es sich hierbei um ein Molekül folgender Struktur handeln könnte, das eine Masse von 255.12 u besitzt:

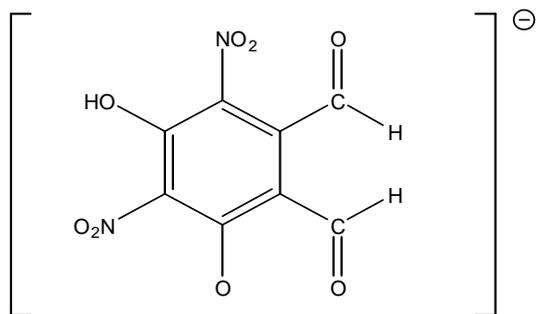


Abb. 29: Mögliches Strukturisomeres eines Molekülions, das durch oxidativen Abbau des Tetraols entstandene, einfach deprotonierte 3,5- Dihydroxy-4,6-dinitrobenzol-1,2-dicarbaldehyd, dem das Signal bei 255.24 m/z zugeordnet werden kann.

Bei einer Reaktionstemperatur um 0 °C und sonst gleich bleibenden Bedingungen ändert sich das Spektrum kaum.

Ein HNO₃ – Überschuss führt daraus schlussfolgernd nicht zu dem erhofften Effekt, das Reaktionsgleichgewicht



nach rechts zu verlagern. Ein HNO₃ – Überschuss begünstigt eher Nebenreaktionen (Oxidationsprozesse), unabhängig von der eingestellten Temperatur.

In einem weiteren Syntheseversuch wurde Kaliumnitrat in einer für eine vollständige Nitrierung erforderlichen, äquivalenten Menge zugesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 22 ° C. Auch bei diesem Versuch konnte die Entstehung nitroser Gase beobachtet werden, was wiederum ein Indiz für Redoxprozesse ist.

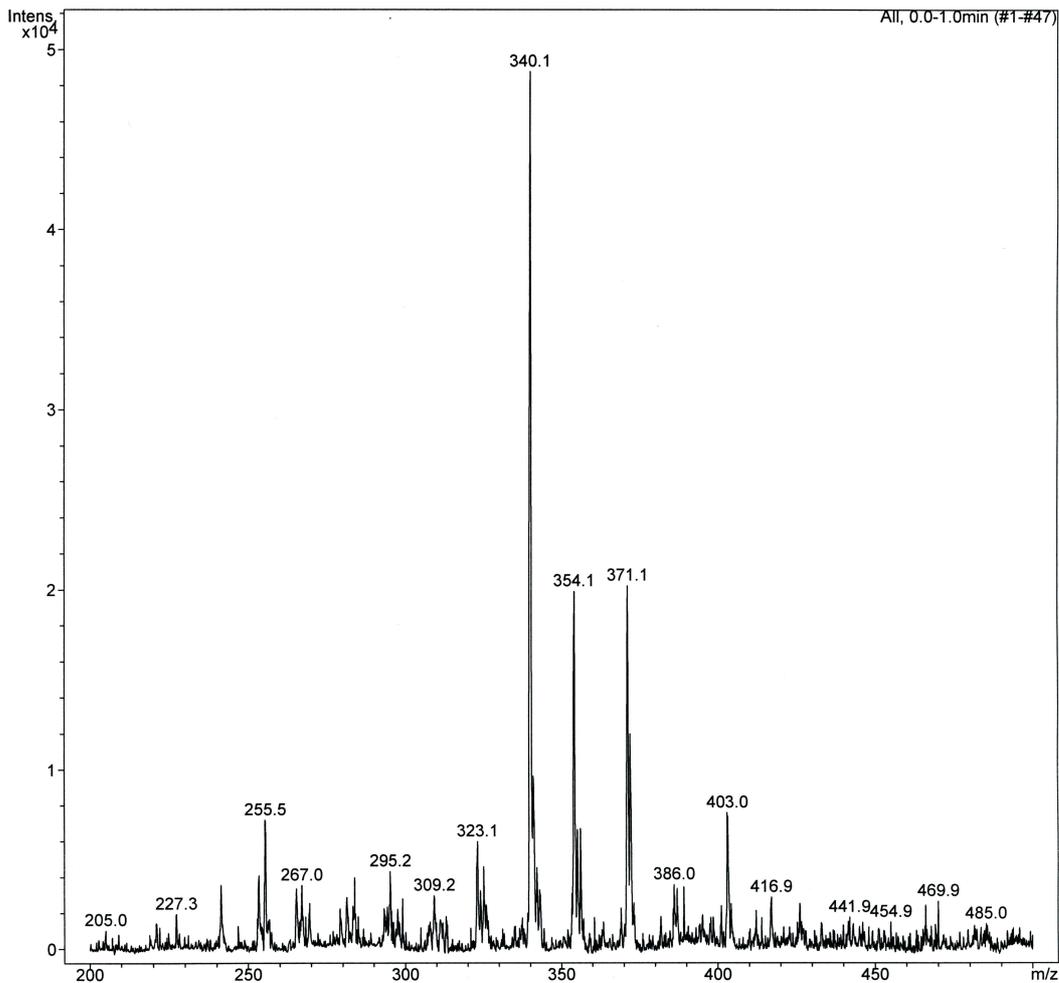


Abb. 30: Massenspektrum (ESI-) des Produktgemisches beim Eintrag von vier Äquivalenten an KNO_3 und $T = 22^\circ C$.

Die Signalvielfalt ist deutlich reduziert.

Erwähnenswert sind hier neben dem bei 371.1 m/z erscheinendem Produktsignal zwei neue, dominante Signale bei 340.1 m/z und 354.1 m/z (Abb. 30).

Mit hoher Wahrscheinlichkeit spricht das Auftreten des Signals bei 340.1 m/z für die Existenz des bereits von Tanaka et al.^[25] nachgewiesenen 2,5,7-Trihydroxynaphthochinon (Flaviolin), das unter den Bedingungen der Nitrierung als 2,5,7-Trihydroxy-3,6,8-trinitro-[1,4]naphthochinon vorliegt.

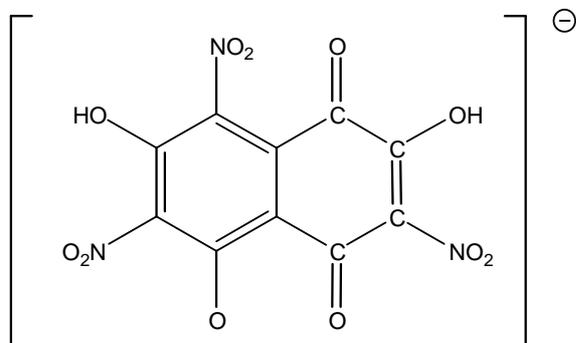


Abb. 31: Die einfach deprotonierte Form des 5,7-Trihydroxy-3,6,8-trinitro-[1,4]naphthochinon mit $M = 340.15$ u.

Das Signal bei 255.5 m/z (Vgl. Abb. 27 und 25, Signal bei 255.24 m/z) ist deutlich reduziert.

Wenn man der oben angeführten Theorie des Auftretens des durch oxidative Spaltung eines der beiden Teilringe entstandenen möglichen Metaboliten (3,5-Dihydroxy-4,6-dinitrobenzol-1,2-dicarbaldehyd) Glauben schenkt, ist die deutliche Reduktion dieses Signals eine logische Konsequenz der deutlichen Verringerung der HNO_3 -Konzentration und der damit einhergehenden Verringerung der „Oxidationskraft“ der „Nitriersäure“.

Spektakulär ist auch das Auftreten eines Signalpeaks bei ca. 355 m/z. Verursacher könnte ein Nitrosoderivat folgender Struktur sein.

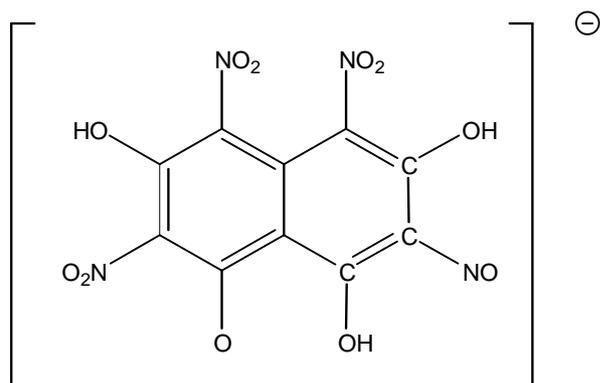


Abb. 32: 2,4,5-Trinitro-7-nitroso-naphthalene-1,3,6,8-tetraol (einfach deprotoniert), als mögliches Konstitutionsisomeres mit $M = 355,16$ u

Das Postulat der Existenz von Nitrosyl-Kationen neben den Nitroniumionen als mögliche Konkurrenten bei der elektrophilen Substitution, lässt sich ohne Widerspruch in diese Theorie einpassen, wenn man von den offensichtlich stattfindenden Redoxprozessen als Quelle dieser Nitrosyl-Kationen ausgeht.

Eine bei 0 °C durchgeführte Synthese unter sonst gleichen Synthesebedingungen zeigt eine deutliche Reduktion der Signale bei 255 m/z, 340 m/z und 355 m/z, was auf ein weiteres Zurückdrängen der unerwünschten Redoxvorgänge schließen lässt.

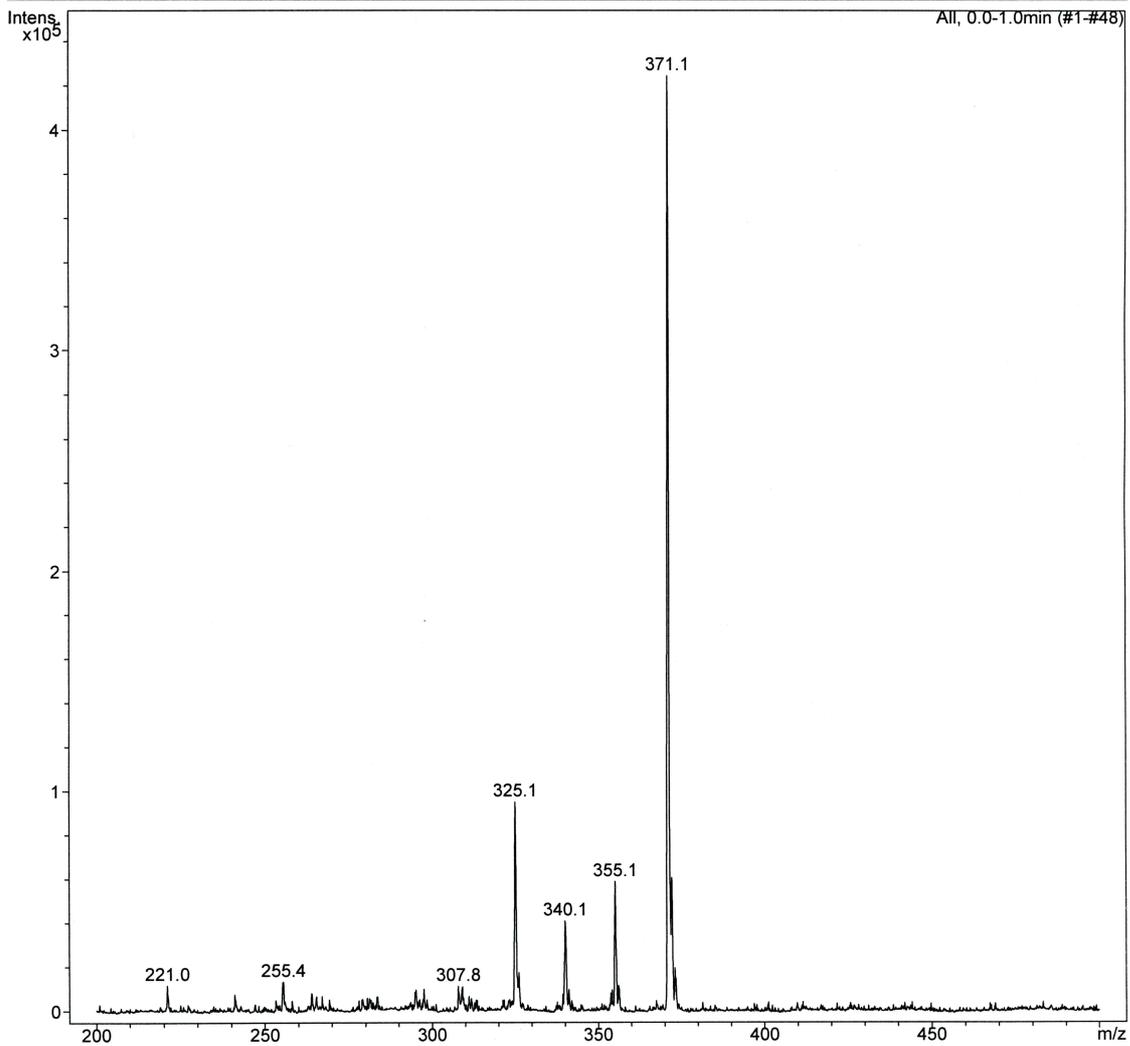


Abb. 33: Massenspektrum (ES-) des Produktgemisches nach Eintrag von vier Äquivalenten an KNO_3 und $T = 0^\circ C$.

Eine zusätzliche Stütze für die Plausibilität der Theorie der Konkurrenz von Nitrierung und Oxidation liefert das neue Signal bei 325.1 m/z, das mit hoher Wahrscheinlichkeit einem unvollständig (3-fach) nitrierten Tetraol³⁾ zugeordnet werden kann ($M = 326.15$), wobei die Masse von 325.1 u fast der Masse dieses Metaboliten, reduziert um die Masse eines Wasserstoffatoms mit insgesamt $M = 325.15$ u entspricht. Die Existenz dieses Metaboliten ist bereits in Abb. 30 durch den kleineren Signalcluster bei 325 m/z angedeutet.

Erfolgt die Zugabe des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat bei ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter sonst gleichen Bedingungen und wird dann anschließend bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch 2 h gerührt, verschwindet das Signal bei 340 m/z (5,7-Trihydroxy-3,6,8-trinitro-[1,4]naphthochinon) gänzlich, und das Signal bei 355 m/z (2,4,5-Trinitro-7-nitroso-naphthalene-1,3,6,8-tetraol) ist deutlich reduziert, was erneut auf ein weiteres Zurückdrängen der Redoxvorgänge schließen lässt (Abb. 34).

Das Signal bei 325 m/z (3-fach nitrierte Tetraol) legt die Vermutung nahe, dass die Aktivität des aromatische Kerns bei tiefen Temperaturen durch die Existenz von bereits 3 vorhandenen Nitrogruppen (verstärkter -M – Effekt) auch bei einem 10 %igem Überschuss an KNO_3 für eine vollständige Nitrierung in 100 %iger Ausbeute nicht mehr ausreicht.

Auffallend ist, dass der Signalpeak des vermuteten unvollständig (3-fach) nitrierten Metaboliten (325.1 m/z) bei Erhöhung der KNO_3 Menge (ab ca. 1.5 fach) in der Statistik der Resultate in geringem Maße reduziert werden kann. Aber durch ein abermaliges Ansteigen der im Massenspektrum bei 340 m/z und 355 m/z auftretenden Verbindungen verschlechtert sich das Ergebnis insgesamt.

³⁾ Die Massendifferenz des Produktsignals bei 371 m/z und des bei 325 m/z auftretenden Signals entspricht genau der Masse einer Nitrogruppe mit $M = 46\text{ u}$.

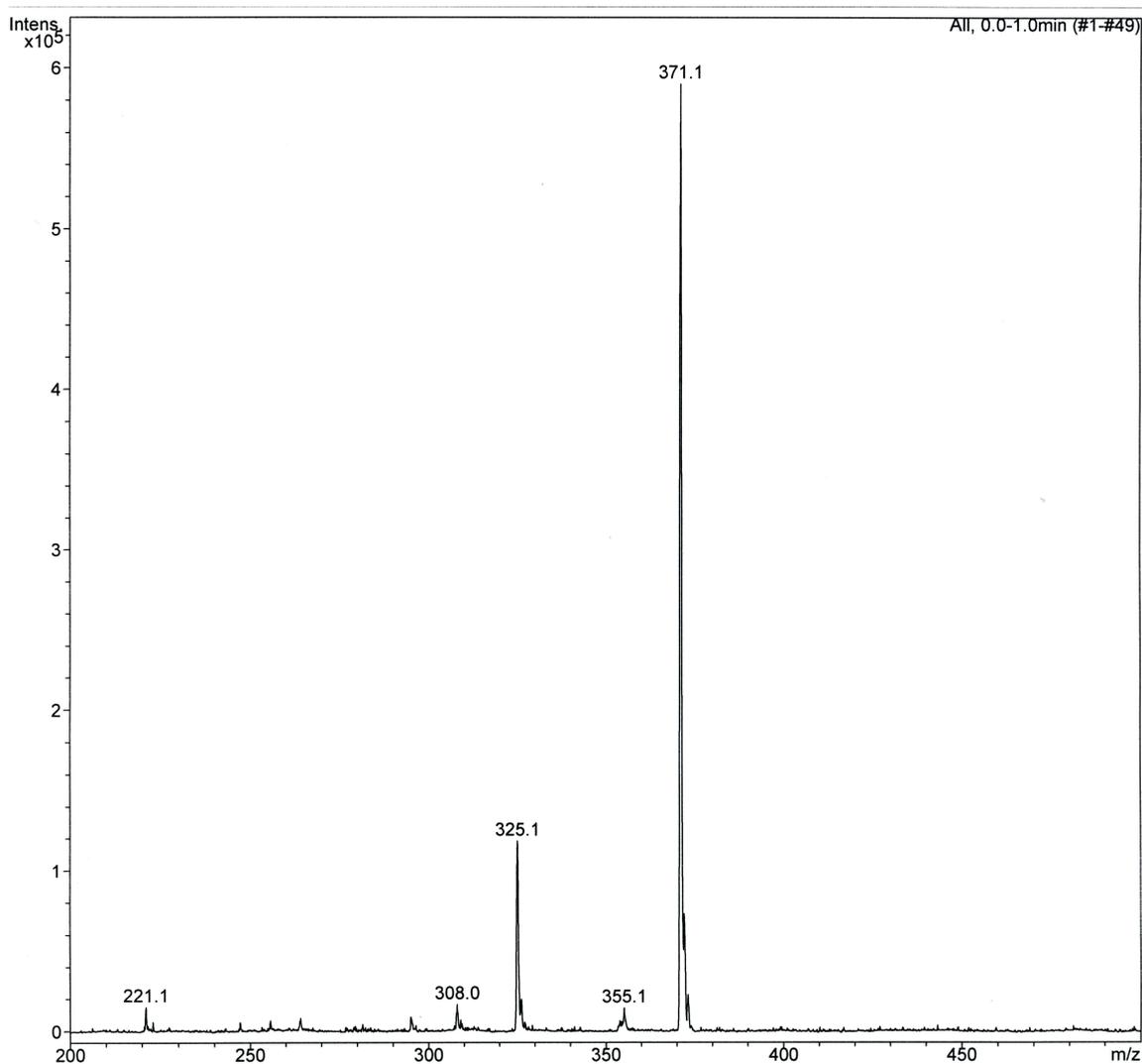


Abb. 34: Massenspektrum (ES-) des Produktgemisches nach Eintrag von vier Äquivalenten an KNO_3 (+ 10 %) und Zugabe des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat bei ca. $-10^\circ C$ bis $-6^\circ C$.

Dieses Ergebnis bestätigt wieder das verstärkte Auftreten der zu der Nitrierung in Konkurrenz stehenden Redoxvorgänge. Eine Temperaturerhöhung verschlechtert das Resultat wie oben dargestellt noch weiter. Insofern stellte die in Abb. 34 dargestellte Analyse des Produktgemisches zu diesem Zeitpunkt das Optimum der Synthese dar.

Der Ehrgeiz, doch noch eine vollständige Nitrierung zu erreichen, ließ eine zweite, intensive Literaturrecherche folgen. Im Jahre 1999 gelang es Rajanna et al.^[32] eine milde und effiziente Synthese von aromatischen Nitroderivaten aus wenig und mäßig aktivierten Aromaten mit Hilfe von Ammoniummolybdat und Salpetersäure als

Nitrierungsreagenz. Der Reaktionsmechanismus schien zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht aufgeklärt, jedoch wird vermutet, dass es sich bei dem eigentlichen nitrierenden Agens um ein Addukt aus dem Nitroniumion und einer Molybdän-Spezies handeln muss.

Der oben beschriebene Syntheseversuch (Vgl. Abb. 34) wurde unter denselben Bedingungen noch einmal mit einem Zusatz an Ammoniummolybdat wiederholt. Bereits ein Eintrag von nur 0.01 mmol (124 mg) hat in der Statistik der Resultate einen eindeutigen Effekt zur Folge. Das Signal bei 325 m/z ist vollständig verschwunden, was auf eine unter diesen Bedingungen vollständige Nitrierung hindeutet (Abb. 35).

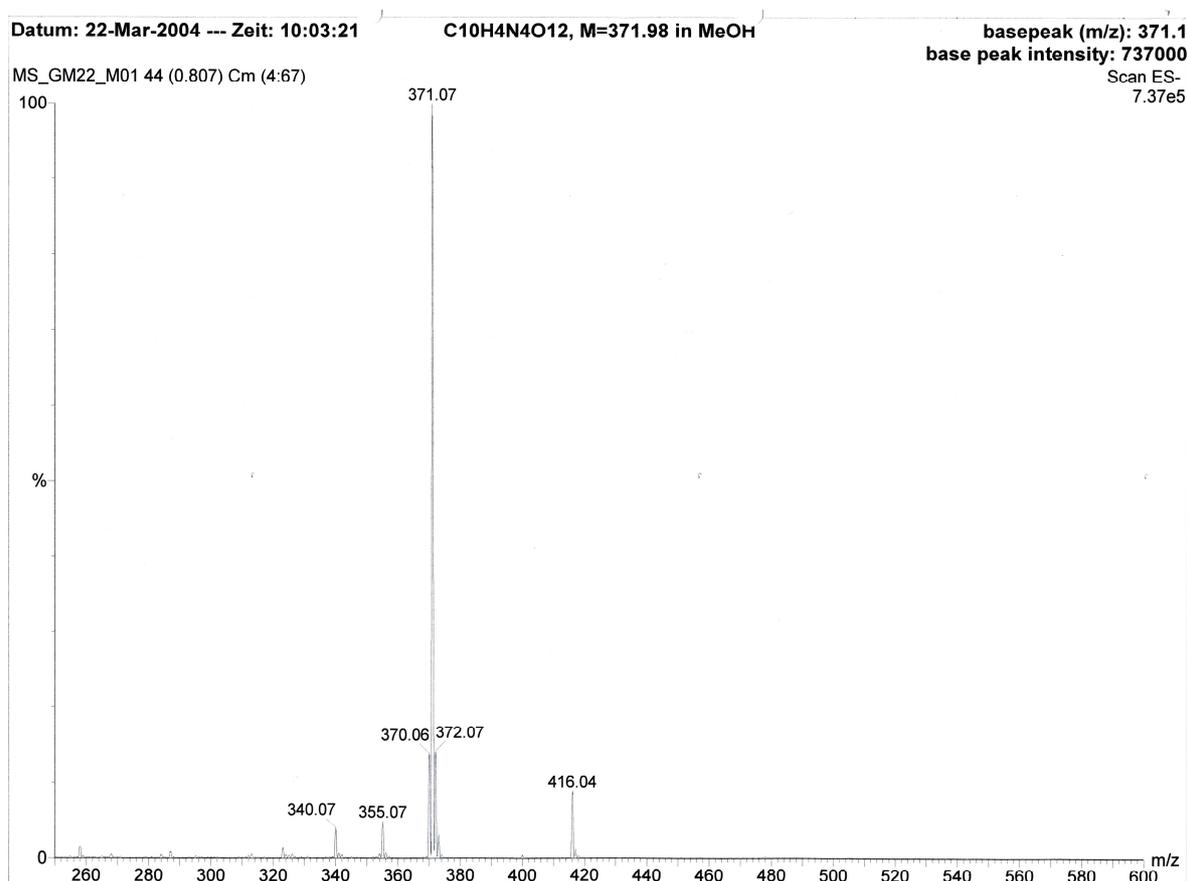


Abb. 35: Massenspektrum (ESI-) des Produktgemisches nach Eintrag von vier Äquivalenten an KNO_3 (+ 10 %), 0.01 mmol Ammoniummolybdat und Zugabe des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat bei ca. -10°C bis -6°C .

Erwähnenswert ist noch die Beobachtung, dass eine Vergrößerung des Synthesemaßstabes („upscaling“) zu einer drastischen Verschlechterung der Syntheseleistung führte.

Dieses Ergebnis konnte nur überschlagsmäßig daraufhin überprüft werden, ob es überhaupt plausibel oder annehmbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Gründe hierfür jedoch nicht verifiziert werden.

Die Kurzfassung der während dieser Arbeit entwickelten Synthesevorschrift ist im experimentellen Teil des Berichtes noch einmal explizit aufgeführt.

Aufarbeitung des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol

Einige extreme Eigenschaften des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol, auf die noch im Detail eingegangen wird, machten die herkömmlichen bzw. klassischen Aufarbeitungsschritte des Rohproduktes zwecks Überführung in die elementaranalytisch reine Form zunächst zu einem schwierigen Unterfangen.

Die Extraktion der mit Eiswasser verdünnten Reaktionsmischung mittels Tetrachlorkohlenstoff und seinen Homologen misslang auf Grund der extremen Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Eine Extraktion mit Ether war erfolgreich. Die Etherphase färbte sich tiefrot und die wässrige Phase hellte sich deutlich auf.

Die in vielen Lehrbüchern vorgeschlagene Waschung der Etherphase mit Wasser, um Mineralsäurereste zu entfernen, hatte den Effekt, dass sich die Verbindung wieder in der wässrigen Phase verteilte.

Diese Beobachtungen gaben einen ersten Hinweis auf die bereits theoretisch ableitbare, hohe Säurestärke des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol, das bereits bei geringen bis mittleren pH-Werten dissoziiert vorliegen muss. Erst durch

starkes Ansäuern mit HCl ließ sich die Verbindung wieder in die Etherphase überführen.

Der Nachteil war, dass die in der Reaktionsmischung durch die Entesterung des 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat vorliegende Essigsäure ebenfalls in die Etherphase übergang und sich über weite Strecken der Aufarbeitungsphase als hartnäckiger Begleiter des 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol erwies.

Nach Entfernung des Ethers durch Verdampfen unter geringem Vakuum (ca. 400 Torr), blieb eine ölige Substanz hoher Viskosität zurück. Das vermutete Wasser als Ursache für diesen Zustand konnte unter Hochvakuum nicht entfernt werden.

Zur Entfernung des in der Etherphase vorhandenen Restwassers wurde wasserfreies Natriumsulfat (Trockenmittel) zugesetzt. Die Substanz adsorbierte fast vollständig und die etherische Lösung hellte sich deutlich auf.

Durch Eintrag des mit dem Adsorbat behafteten Natriumsulfats in Aceton gelang es, das Produkt wieder in Lösung zu bringen. Verdampfen des Acetons unter Vakuum und Trocknung des Rückstandes unter Hochvakuum ergab ein hygroskopisches, dunkelbraunes Pulver.

Es konnte davon ausgegangen werden, dass 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol ein effizienter Sprengstoff ist. Einige Milligramm der Substanz, die sich bei ca. 150 °C explosionsartig (unter lautem Knall !) zersetzten, bestätigten diese Vermutung. Aber gegen Schlag (Druck) scheint die Substanz relativ unempfindlich zu sein ?!

Die Substanz war aber noch mit Essigsäure und aus dem Trockenmittel vorhandenen Salzfracht behaftet.

Eine Umkristallisation in Wasser war wegen der sehr guten Löslichkeit der Substanz nicht möglich.

Das getrocknete Pulver wurde in absolutem Aceton aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde von einem schwerlöslichen Rückstand (Natriumsulfat) durch Filtration befreit und mit der fünffachen Menge an Chloroform versetzt. Es zeigte sich zunächst keine Niederschlagsbildung.

Erst am nächsten Tag zeigte sich am Boden des Becherglases ein brauner Niederschlag in der noch tiefroten, homogenen Lösung. Wird der Anteil an Chloroform erhöht, so fällt sofort ein Niederschlag in höherer Ausbeute.

Trotz mehrmaligen Wiederholens dieser Prozedur und Digerierens der Niederschläge in Chloroform war das Produkt immer noch leicht mit Essigsäure kontaminiert.

Die erstere Variante wurde trotz etwas geringerer Ausbeute favorisiert, da es plausibel erschien, dass bei langsamerer Auskristallisation des Produktes der Reinigungseffekt größer ist.

Erst eine vorangestellte Fällung des Rohproduktes mit Bariumchlorid aus alkalischer Lösung, Freisetzung des Tetraols aus seinem Salz durch Lösen in verdünnter Salzsäure und erneuter Extraktion mit Ether führte zu einer wirksamen Abtrennung der Essigsäure.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

Chemikalien

Es wurden handelsübliche Chemikalien in höchstmöglicher Reinheit der Firmen Fluka AG, Sigma-Aldrich Chemie GmbH und Merck AG verwendet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Acetanhydrid (Fluka AG) wurde vor Gebrauch frisch destilliert.

Deuterierte Lösungsmittel und NMR-Referenzsubstanzen stammten von den Firmen CIL (Cambridge Isotope Laboratories), Armar, Euriso-Top und Aldrich. Als Ionenaustauscherharze wurden (Dowex 2-X8, OH-form) und DOWEX 50 W-X2 (Kationenaustauscher, 100 - 200 mesh, H-Form) von der Firma Fluka AG verwendet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1: Konditionierung des Kationenaustauscherharzes

100 g Kationenaustauscherharz DOWEX 50 W-X2 wurden - nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht - in eine Chromatographiesäule gefüllt.

Anschließend wurde mit 1 l Wasser und 0.5 l 6 M Salzsäure eluiert. Danach wurde die Säule erneut mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gewaschen. Nach jeder Verwendung der Trennsäule wurde diese mit 1 l 6 M Salzsäure konditioniert und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

AAV 2: Konditionierung des Anionenaustauscherharzes

100 g Anionenaustauscherharz Dowex 2-X8 wurden - nach vorhergehendem Quellen in 500 ml Wasser über Nacht - in eine Chromatographiesäule gefüllt. Anschließend wurde mit 1 l Wasser und 1 l 3 M Salzsäure eluiert. Nachdem das Harz mit destilliertem Wasser neutral gespült wurde, wurde der Anionenaustauscher mit 1 l 0.5 M Natronlauge in die OH--Form überführt und erneut mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Nach jeder Verwendung der Säule wurde diese zur Aufbewahrung mit 1 l 3 M Salzsäure in die Cl--Form überführt und mit 1 l Wasser neutral gewaschen.

Vorsicht!!! Polynitroverbindungen gelten als potenzielle Explosivstoffe.

Analytik

Elementaranalysen (C, H, N) wurden von Herrn Anton Zschka an einem Vario EL Elementar-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik (Prof. C. Huber) durchgeführt.

NMR-Spektren wurden an einem Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker (Resonanzfrequenz 400.13 MHz für ^1H - bzw. 100.6 MHz für ^{13}C -Kern) aufgenommen. Die Messtemperatur betrug sofern nicht anders vermerkt 294 K.

Als Lösungsmittel wurden DMSO-*d*₆, CDCl₃, Aceton-*d*₆, MeOD-*d*₄ oder D₂O verwendet.

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm bezüglich Tetramethylsilan (TMS) für nichtwässrige Lösungsmittel und bezüglich Natrium(trimethylsilyl)propionat-*d*4 (TMPS) für D₂O angegeben. Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, dd = dublettiertes Dublett, tt = triplettiertes Triplett, ddd = dublettiertes Doppeldublett, td = triplettiertes Dublett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

IR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Vector 22 MIR mit einer ATR-Einheit der Firma Bruker aufgenommen. Die Bandenlagen sind als Wellenzahlen in cm⁻¹ angegeben.

UV/Vis-Spektren wurden an einem TIDAS UVNIR/100-1 Diodenarray-Spektrometer der Firma J&M gemessen. Dabei wurde eine Tauchsonde (Strahlengang: 1 cm) der Firma HELMA benutzt. Die Bandenlage ist durch die Wellenlänge λ [nm], die Absorption durch den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ [M⁻¹ cm⁻¹] charakterisiert.

Die **Massenspektren** wurden von M. Großer auf einer Waters-LC/MS-Anlage aufgenommen, bestehend aus einem ZQ 4000-ESI-Massenspektrometer (Single-Quadrupol), einer binären Waters 1525-HPLCPumpe, einem Waters 2487-UV/Vis-Detektor, einem PAL-CTC-Autosampler und einem Waters In-Line Degasser AF.

Einkristallstrukturanalysen wurden von Dr. V. Huch (Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes) auf einem Stoe IPDS (bei 200 K, Mo-K α Strahlung) oder einem Bruker APEXII KappaCCD (bei 153 K, Mo-K α Strahlung) durchgeführt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte unter Verwendung der Programme^[18] *SHELXS-97* und *SHELXL-97*. Gelöst wurden die Röntgenstrukturanalysen mit Hilfe der Direkt-Methode, verfeinert wurde jeweils gegen F^2 . Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Positionen aller CH-Wasserstoffatomen nach dem Riding-Modell berechnet. NH- und OH-Wasserstoffatome wurden auf einer Differenz-Fourier-Karte

lokalisiert und isotrop verfeinert, wenn nicht anders angegeben (siehe Kristallographischer Anhang)

Bei der Analyse des $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ wurden die OH-Wasserstoffatome nicht berücksichtigt und die NH-Wasserstoffatome ebenfalls nach dem Riding-Modell berechnet. Einige H_2O Moleküle und zwei SO_4^{2-} Ionen waren fehlgeordnet. 9.1 H_2O Moleküle konnten in der asymmetrischen Einheit sicher markiert werden. Allerdings indizierte die verbliebene Elektronendichte die Anwesenheit weiterer H_2O Moleküle.

Auf diesem Stand resultierten nach der Verfeinerung von 994 Parametern Gütefaktoren von $R = 0.0635$ [$I > 2\sigma(I)$] und $wR_2 = 0.1968$ (alle Daten). Der Datensatz wurde dann mit dem Programm SQUEEZE of the PLATON^[19] analysiert und zusätzliche 91 Elektronen (9.1 H_2O Moleküle) pro asymmetrischer Einheit gefunden. Die Gütefaktoren verkleinerten sich auf $R = 0.0566$ und $wR_2 = 0.1726$. Eine Gesamtanzahl von 18 H_2O Molekülen stimmt sehr gut mit der Elementaranalyse und den thermogravimetischen Messungen überein.

Einkristalle des **1,4-Diamino-1,4-dideoxy-cis-inositol (ddci)** wurde mit einem Bruker-Nonius Kappa-CCD Diffractometer (monochromatische Mo-K_α Strahlung, 100 K, numerische Absorptions Korrektur) gemessen. Die zwei SO_4^{2-} Gegen-Ionen sind fehlgeordnet (mit 61 / 39 % und 65 / 35 % Besetzungsgrad). Die H(-C) Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen platziert (riding model), die H(-O) Wasserstoffe (inklusive Wasser) wurden isotrop verfeinert. Die H(-N) Wasserstoffatome der axialen Aminogruppe wurden lokalisiert und ebenfalls isotrop verfeinert. Die H(-N) Wasserstoffe der äquatorialen Aminogruppe tätigen Wasserstoffbrückenbindungen zu den fehlgeordneten SO_4^{2-} Anionen und konnten ebenfalls lokalisiert werden. Dennoch war eine stabile Verfeinerung nicht möglich. Aus diesem Grunde wurden berechnete Positionen (riding model) in der Endverfeinerung benutzt.

Einkristall-Strukturbestimmungen an $[\text{Zn}(\text{tachol})_2]\text{Br}_2$ und $[\text{Ni}(\text{tachol})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden ebenfalls mit einem Bruker-Nonius Kappa-CCD Diffractometer

(monochromatische Mo- K_α Strahlung, 100 K, semi-empirische Absorptions Korrektur, multi-scan) durchgeführt.

Zur Darstellung der Strukturen als ORTEP Plot wurde das Programm *Diamond 3.1* (Vers. f) verwendet.

Die **Puckering-Parameter** der Strukturen H_2ddci^{2+} , H_2daci^{2+} , und $H_3tachol^{3+}$ wurden mit Hilfe des Programms *PLATON*^[42] von Dr. Christian Neis berechnet. Als Ausgangspunkt für die Berechnung wurde jeweils das Atom C1 verwendet.

Die **Röntgendiffraktometrie an Pulvern** wurde an einem Stadi P STOE oder an einem D5000 Bruker AXS Diffraktometer (Cu- K_α Strahlung). durchgeführt.

Temperatur- und zeitabhängige Experimente wurden von Herrn Dr. Harald Natter (Institut f. physikalische Chemie, Universität des Saarlandes) arrangiert, (100 mg Proben, ZrO₂ – Tiegel; Hochtemperaturvorrichtung: Anton Paar mit 0.5 °C Toleranz), Helium als Trägergas. Während der Dehydratisierung betrug jede Aufnahmezeit 1030 s, gefolgt von einer Wartezeit von 3600 s. Die Rehydratisierung wurde bei 30 °C unter mit Wasser angereichertem Helium (Blasenzählervorrichtung, 20 ml/min) durchgeführt. Die Daten wurden ohne Wartezeit in Intervallen von jeweils 520 s gewonnen.

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem automatisierten Mettler Toledo TGA/DSC1 Apparat (Gasdurchflussrate 50 ml N₂/min, Aufheizrate 2 °C/min) bewerkstelligt.

Die **magnetische Suszeptibilität** wurde von Herrn Dr. Weyhermüller (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mühlheim) an Pulverproben gemessen. (SQUID Magnetometer MPMS-7, Quantum Design).

Die Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag korrigiert. Die molaren magnetischen Suszeptibilitäten (χ T) wurden auf der Grundlage eines Spin-Hamilton-Operators simuliert.

Synthesen

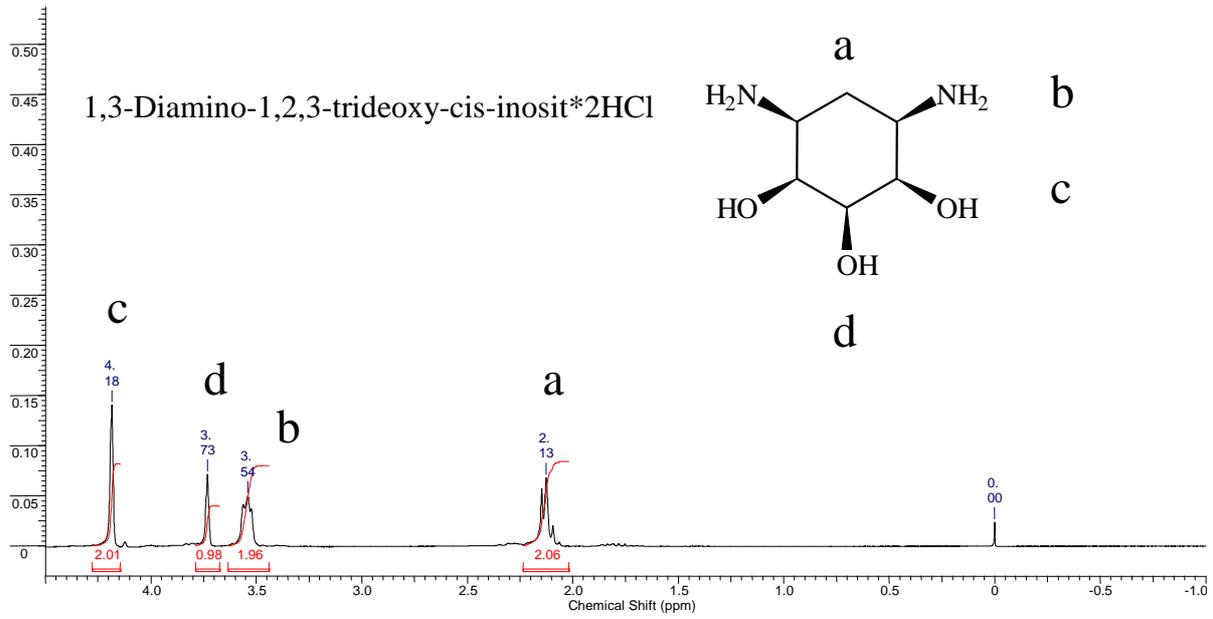
[Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O. Obwohl daci noch ca. 10% Nebenprodukte enthält^[11], war es für die Synthese brauchbar. 1.17 g dieses Materials wurden in Wasser gelöst und über einen Anionenaustauscher (Dowex 2-X8, OH-Form) eluiert. CuSO₄ · 5H₂O (530 mg, 2.1 mmol) wurde hinzugefügt. Die tiefblaue Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ca. 50 ml eingeengt. Nach einigen Tagen entstanden dunkelblaue Einkristalle, die nach Abdekantierung der überstehenden Lösung mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen wurden. C₃₆H₁₁₆Cu₅N₁₂O₄₈S₃ (1899.28): ber. C 22.77, H 6.16, N 8.85, Cu 16.73; gef. C 22.78, H 6.00, N 8.72, Cu 16.67.

1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-cis-inositol (daci).^[11] 4,6-Dinitropyrogallol (15 g, 69 mmol) und H₂SO₄ (7.4 g, 96 %, 73 mmol) wurden in H₂O (250 ml) gelöst. Diese Lösung wurde zusammen mit dem Katalysator (1.5 % Pt / 3.5 % Rh on C, Degussa, FG 105 XB/W, 10 g) in einen mit einem mechanischen Rührwerk ausgestatteten, 1 L Glasautoklaven eingefüllt und unter energischem Rühren (5 bar H₂) hydriert. Zu Beginn der Reaktion (Reduktion der Nitrogruppen) wurde die Temperatur mit Hilfe einer geregelten Kühlvorrichtung (Wasserbad) auf ca. 20 °C gehalten. Nach 30 h wurde die Temperatur im Autoklaven für die Dauer von 5 d auf 45 °C hochgeregelt. Der Katalysator wurde nach Abkühlung auf RT und nach seiner Sedimentation (3 h) durch Dekantieren entfernt und mit H₂O (300 ml) gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden gefiltert, um Spuren des Katalysators zu entfernen und unter reduziertem Druck zur Trockne eingedampft. Das erhaltene weiße Rohprodukt enthielt das gewünschte daci·H₂SO₄ zu etwa 50 %. Das Produkt wurde viermal aus MeOH/H₂O umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Dieses verfeinerte Produkt (2.6 g) enthielt immer noch ca. 10 % Nebenprodukte^[11]. Eine kleine Menge reines daci·H₂SO₄ wurde durch langsames Verdampfen einer schwefelsauren Lösung bei Raumtemperatur erhalten. ¹H NMR (400 MHz, D₂O, 21 °C, TMSP): δ (ppm) = 4.18 (m, 2H), 3.73 (m, 1H), 3.54 (m, 2H) 2.13 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, D₂O, 21 °C, TMSP): δ (ppm) = 72.1, 70.1, 51.5, 24.9. Das freie Amin erhält man quantitativ über

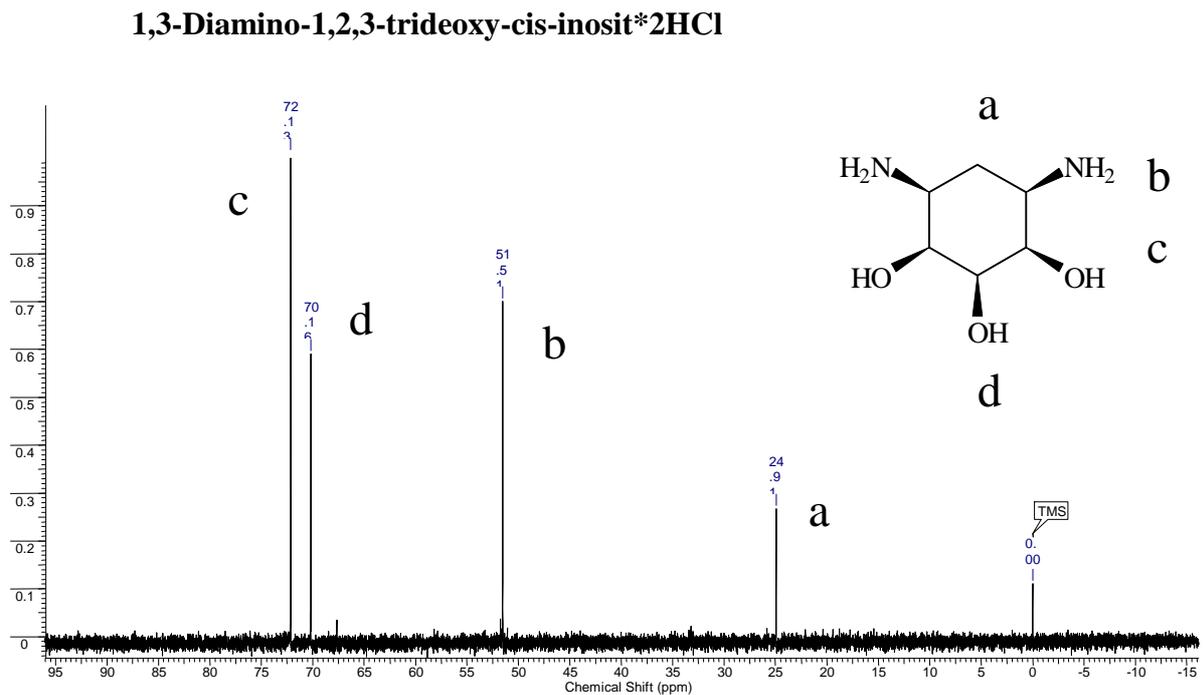
Elution der wässrigen Lösung des $\text{daci} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ an der Anionen-Austauschermatrix Dowex 2-X8, OH-Form.

Ausgewählte NMR-Spektren (Daten siehe Text):

^1H -NMR Spektrum von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (daci):



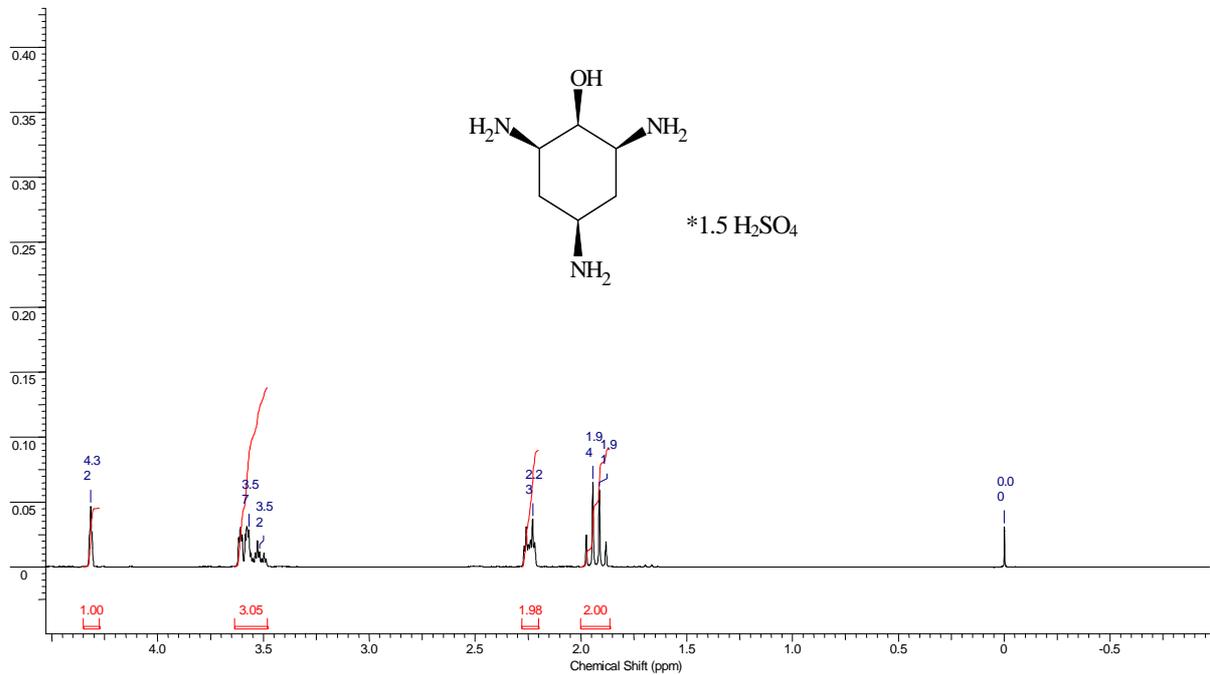
^{13}C -NMR Spektrum von 1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (daci):



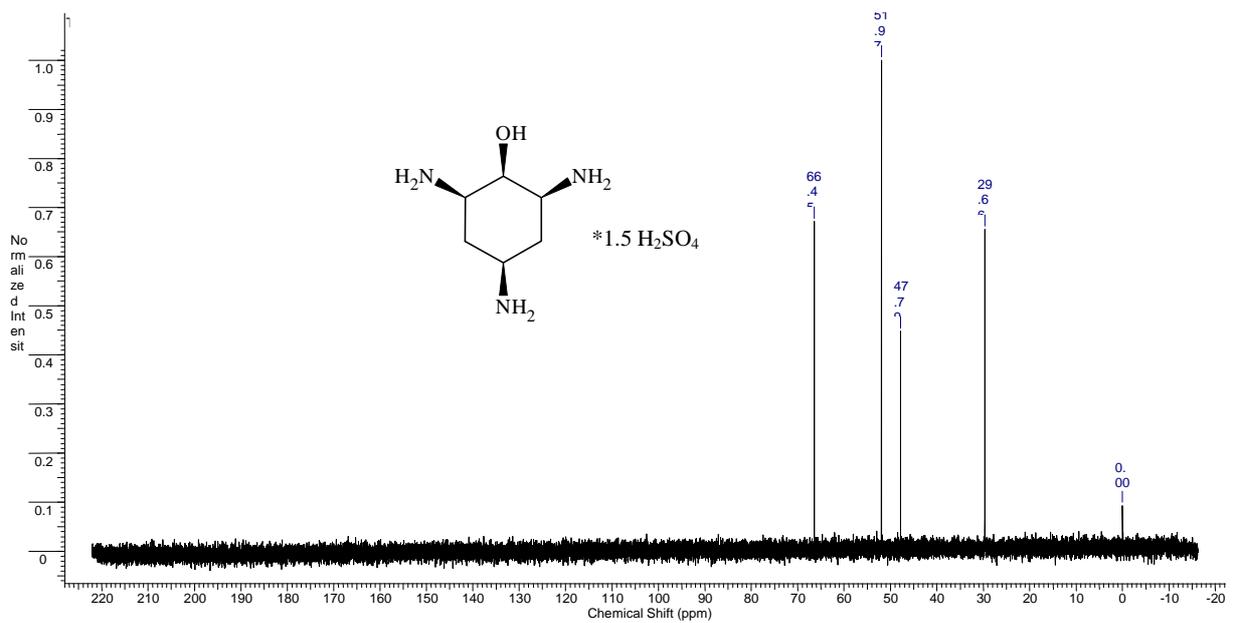
all-cis-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol). 10 g Pikrinsäure (befeuchteter Feststoff; 10 g, 43.6 mmol der reinen Substanz) und H_2SO_4 (7.5 g, 96 %, 73.2 mmol) wurden in H_2O (200 ml) gelöst. Diese Lösung wurde zusammen mit dem Katalysator (1.5 % Pt / 3.5 % Rh on C, Degussa, FG 105 XB/W, 10 g) in einen mit einem mechanischen Rührwerk ausgestatteten, 1 L Glasautoklaven eingefüllt und unter energischem Rühren (5 bar H_2) hydriert. Zu Beginn der Reaktion (Reduktion der Nitrogruppen) wurde die Temperatur mit Hilfe einer geregelten Kühlvorrichtung (Wasserbad) auf ca. 20 °C gehalten. Nach 30 h wurde die Temperatur im Autoklaven für die Dauer von 5 d auf 45 °C hochgeregelt. Der Katalysator wurde nach Abkühlung auf RT und nach seiner Sedimentation (3 h) durch Dekantieren entfernt und mit H_2O (300 ml) gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden gefiltert, um Spuren des Katalysators zu entfernen und unter reduziertem Druck auf ein Gesamtvolumen von 50 mL eingengt. Nach Zugabe von wässriger H_2SO_4 bis pH = 1 und MeOH (400 ml) fiel ein weißer Feststoff aus. Das reine tachol wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus MeOH/ H_2O und Trocknen im Vakuum als hygroskopisches Hydrosulfatsalz (all-cis-2,4,6-Triaminocyclohexanol \cdot 1.5 H_2SO_4 (5.6 g 44 %) erhalten. ^1H NMR (400 MHz, D_2O , 21 °C, TMSP): δ (ppm) = 4.32 (t, J = 2 Hz, 1H), 3.59 (ddd, J_1 = 12 Hz, J_2 = 4 Hz, J_3 = 2 Hz; 2H), 3.51 (tt, J_1 = 12 Hz, J_2 = 4 Hz; 1H) 2.25 (td, J_1 = 12 Hz, J_2 = 3 Hz; 2H), 1.92 (q, J = 12 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O , 21 °C, TMSP): δ (ppm) = 66.5, 52.0, 29.7, 47.8. Das freie Amin erhält man quantitativ über Eluation der wässrigen Lösung des tachol \cdot 1.5 H_2SO_4 an der Anionen-Austauschermatrix (Dowex 2-X8, OH-Form).

Ausgewählte NMR-Spektren (Daten siehe Text):

^1H -NMR Spektrum des all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol):



^{13}C -NMR Spektrum des all-*cis*-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol):



1,4-Diamino-1,4-dideoxy-cis-inositol (ddci).^[14] Dieser Ligand wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift für tachol als hydratisiertes Sulfat erhalten, ausgehend vom Dinatriumsalz der Nitranilsäure^[10], mit 2.1 Äquivalenten H_2SO_4 . Die wässrige Lösung des resultierende Hydrierungsproduktes wurde mittels eines Kationenaustauschers (Dowex 50 W-X2, 100-200 mesh, H^+ form) von Na_2SO_4 befreit. Das so erhaltene Rohprodukt war stark verunreinigt und ließ sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ kaum aufreinigen. Einkristalle der Zusammensetzung $\text{ddci}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden durch langsames Eindampfen einer sauren wässrigen Lösung erhalten.

3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat. Diese Synthese wurde in Anlehnung an Tanaka et al.^[25] mit Hilfe einer speziell dafür im hiesigen Arbeitskreis entwickelten Eigenbauapparatur zur Durchführung von Alkalischmelzen entwickelt (siehe weiter unten).

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (6g, 15 mmol) werden 6 h unter Schutzgas (N_2) in einem Porzellantiegel mit einer Schmelze aus 55 g KOH, 40 g NaOH und 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ bei einer Schmelztemperatur von ca. 263 °C unter heftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Der Schmelzkuchen wird in 2 M Schwefelsäure (1.5 L mit Zusatz von 5g Ascorbinsäure) unter Eiskühlung gelöst. Nach Ausethern, Trocknen der Etherphase über wasserfreiem Natriumsulfat und Einengung, wird diese mit 10 ml frisch destilliertem Acetanhydrid und 100 mg wasserfreiem Natriumacetat versetzt und unter Vakuum der restliche Ether entfernt. Anschließend wird 2 h mit Trockenrohraufsatz unter Rückfluss bei 120° C erhitzt, die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und der entstehende Niederschlag abgesaugt. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton aufgenommen und mit Wasser bis zur Entstehung eines gelben Niederschlages versetzt. Nach Umkristallisation in Wasser/Aceton 5 : 1 erhält man 2.5 g (46 % Ausbeute), elementaranalytisch reines 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat. Aus einer gesättigten, wässrigen methanolischen Lösung (Methanol : Wasser, 5:1) wachsen nach einigen Tagen für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete

Kristalle. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 21°C , TMS): $\delta = 7.50$ (d, $J = 4$ Hz, 2 H), 6.98 (d, $J = 4$ Hz, 2 H), 2.35 (s 6H) 2.29 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 21°C , TMS): $\delta = 168.9, 168.7, 148.5, 145.9, 136.2, 117.3, 117.1, 116.1, 21.1$ ppm; IR (ATR): $\bar{\nu} = 1754, 1639, 1615, 1584, 1385, 1178, 1139, 1063, 1030, 1009, 914, 854, 782, 758, 697, 643, 597$ cm^{-1} ; UV/Vis (CCl_4): $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (360.31): C 60.00, H 4.48; gefunden: C 59.46, H 4.40.

2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol. Unter Stickstoffspülung werden 612 mg (6.05 mmol, ca 10 % Überschuss) KNO_3 in 5 ml 98%iger Schwefelsäure gelöst und auf ca. -10°C abgekühlt. Nach Zugabe von 100 mg Ammoniumheptamolybdat werden 500 mg (1.38 mmol) 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat bei hoher Rührgeschwindigkeit langsam eingebracht. Die tiefbraune Lösung wird $\frac{1}{2}$ h bei -8°C gerührt, anschließend noch ca. 2 h bei 0°C . Die Reaktionsmischung wird langsam bei 0°C mit ca. 15 ml Eiswasser versetzt und ausgeethert. Die Etherphase wird mehrmals mit wasserfreiem Natriumsulfat gerührt - dabei hellt sich die Etherphase deutlich auf - und abdekantiert. Das auf dem Natriumsulfat adsorbierte Produkt wird mit wasserfreiem Aceton in Lösung gebracht und unter Vakuum zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukte wird mit Bariumchlorid aus alkalischer Lösung ($\text{pH} > 12$) gefällt. Nach Freisetzung des Tetraols aus seinem Salz durch Lösen in verdünnter Salzsäure und erneuter Extraktion mit Ether, Adsorbtion an Natriumsulfat etc. und Rückgewinnung der Substanz wie oben beschrieben wird das getrocknete Pulver in absolutem Aceton aufgenommen. Die Lösung wird von einem schwerlöslichen Rückstand durch Filtration befreit und mit der fünffachen Menge an Chloroform versetzt. Nach einem Tag fällt ein Niederschlag, der nach Abnutschen, Waschung mit Chloroform und Trocknung 450 mg (87 % Ausbeute) 1,3,6,8-Tetrahydroxy-2,4,5,7-tetranitronaphthalin ergibt. Aus einer gesättigten methanolischen Lösung wachsen nach einigen Tagen für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle. ^{13}C NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 21°C , TMS): $\delta = 164.8, 151.5, 125.3, 124.9, 120.6, 105.1$ ppm; IR (ATR): $\bar{\nu} = 1724, 1531, 1405, 1308, 1158, 980, 938, 906, 803, 688, 567, 550$ cm^{-1} ; UV/Vis (H_2O , $\text{pH} 4$): $\lambda_{\text{max}} = 278, 355, 455$ nm; MS (ESI):

m/z (%): 371.0 (100) $[M-H]^-$; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{10}H_6N_4O_{13}$ (390.17): C 30.78, H 1.55, N 14.36; gefunden: C 30.45, H 1.59, N 16.16.

Pyrogalloltriacetat. Eine Mischung aus Pyrogallol (30 g, 238 mmol), vor Gebrauch frisch destilliertem Acetanhydrid (200 ml, 2.1 mol) und wasserfreiem Natriumacetat (500 mg, 6 mmol)^[1] wurde unter ständigem Rühren bei 130 °C innerhalb eines Zeitraums von 2 h unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur verfestigte sich die Mischung zu einem Brei, der auf gehacktes Eis (1 kg) gegossen wurde. Der resultierende weiße Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (52 g, 206 mmol, 87 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 21 °C, TMS): δ = 7.25 (t, J = 8 Hz, 1H), δ = 7.15 (d, J = 8 Hz, 2H), δ = 2.28 (s, 3H), δ = 2.27 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 167.9, 167.0, 143.5, 134.7, 126.0, 120.7, 20.6, 20.2 ppm; IR (ATR): ν_{bar} = 1761, 1607, 1474, 1431, 1371, 1273, 1216, 1191, 1172, 1072, 1036, 1013, 857, 813, 765, 707, 693, 677, 603, 589, 549 cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{12}H_{12}O_6$ (252.23): C 57.14, H 4.80; gefunden: C 57.09, H 4.83.

^[1] Als Katalysator, siehe: K. Sato, M. Niwano, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1993**, 10.

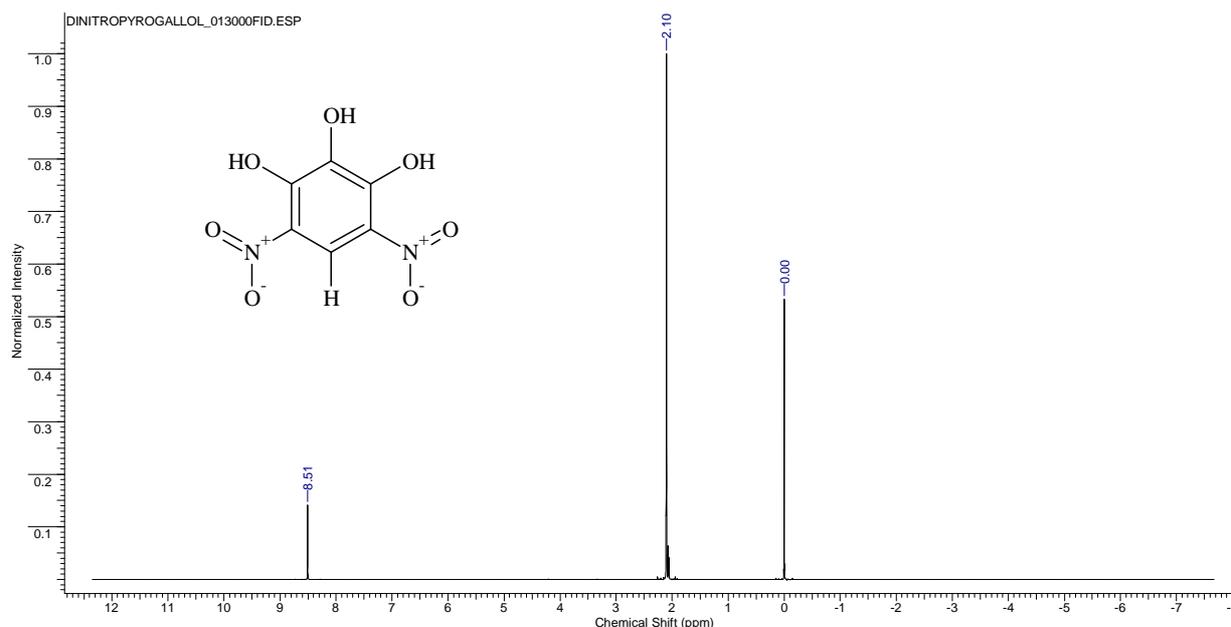
4,6-Dinitropyrogallol. 30 g (0.12 mol) Pyrogalloltriacetat werden in 80 ml, auf –20 °C gekühlte, rauchende Salpetersäure (1.52 g/ml) unter heftigem Rühren portionsweise derart gelöst, dass die Temperatur niemals über –10 °C steigt. (Höhere Temperaturen führen zu einem signifikanten Rückgang an Produkt und letztendlich zur oxidativen Zerstörung des Eduktes bzw. Produktes). Anschließend wird noch 30 min. bei ca. –15 °C gerührt und die Reaktionsmischung vorsichtig auf 500 g Eis gegossen. Es fällt ein fahlgelber Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Eiswasser gewaschen wird. Es handelt sich um 4,6-Dinitro-1,2,3-triacetoxybenzol, das umgehend in 500 ml Wasser aufgeschlämmt wird.

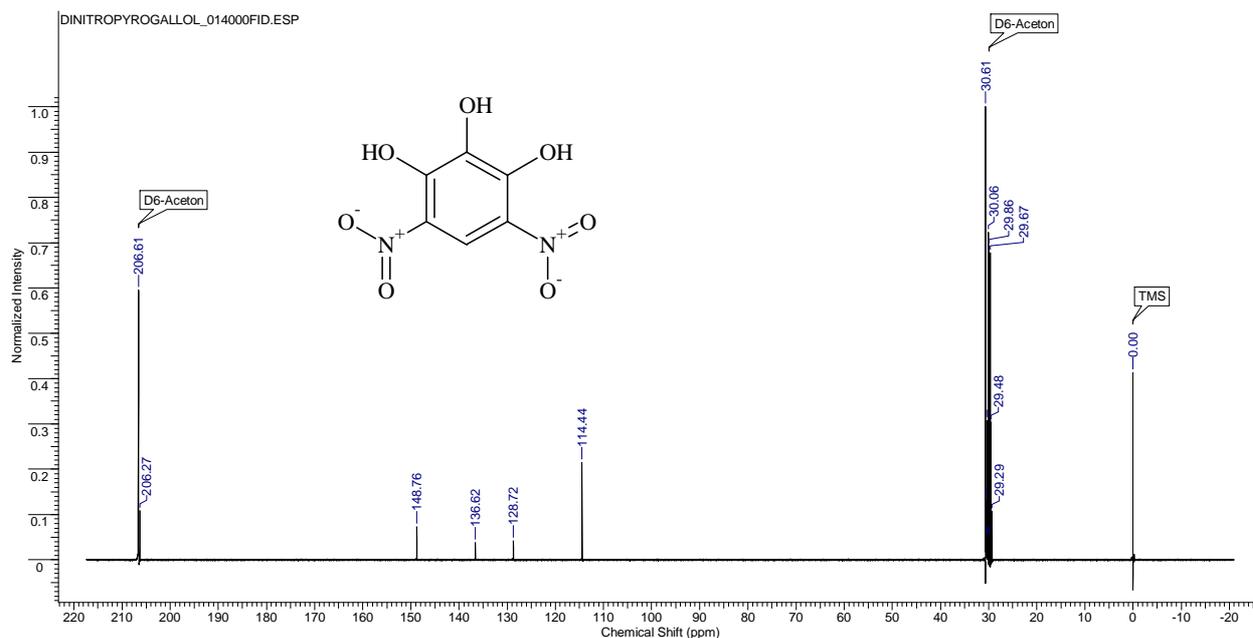
Nach Zugabe von 2 ml 12 M HCl wird die Suspension bis zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich der Feststoff auf. Neben der tiefroten Färbung der Lösung ist Essiggeruch wahrzunehmen. Während der langsamen Abkühlung auf ca. 5 °C kristallisiert das 4,6-Dinitropyrogallol in Form langer dünner Nadeln aus. (Diese Kristalle wurden bei der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt). Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18 g (69 %) 4,6-Dinitropyrogallol. ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acetone, 21°C, TMS): $\delta = 8.51$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ acetone, 21°C, TMS): $\delta = 136.6, 128.7, 148.8, 114.4$ ppm; IR (ATR): $\nu_{\text{bar}} = 590, 711, 754, 814, 887, 903, 1057, 1145, 1216, 1301, 1458, 1497, 1563, 1635, 2360, 3102, 3247$ cm^{-1} ; Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$ (216.11): C 33.35, H 1.87, N 12.96; gefunden: C 33.19, H 2.24, N 12.83.

Ausgewählte NMR-Spektren (Daten siehe Text):

^1H -NMR Spektrum des 4,6-Dinitropyrogallols



^{13}C -NMR Spektrum des 4,6-Dinitropyrogallols


1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol. Trimethoxybenzol (20 g, 0.12 mol) werden in 80 ml, auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, rauchende Salpetersäure (1.52 g/ml) unter heftigem Rühren portionsweise derart gelöst, dass die Temperatur niemals über $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Anschließend wird noch 1 h bei ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die Reaktionsmischung vorsichtig auf 500 g Eis gegossen. Es fällt ein fahlgelber Niederschlag aus, der abgutscht und mit Eiswasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 68%, 25g an

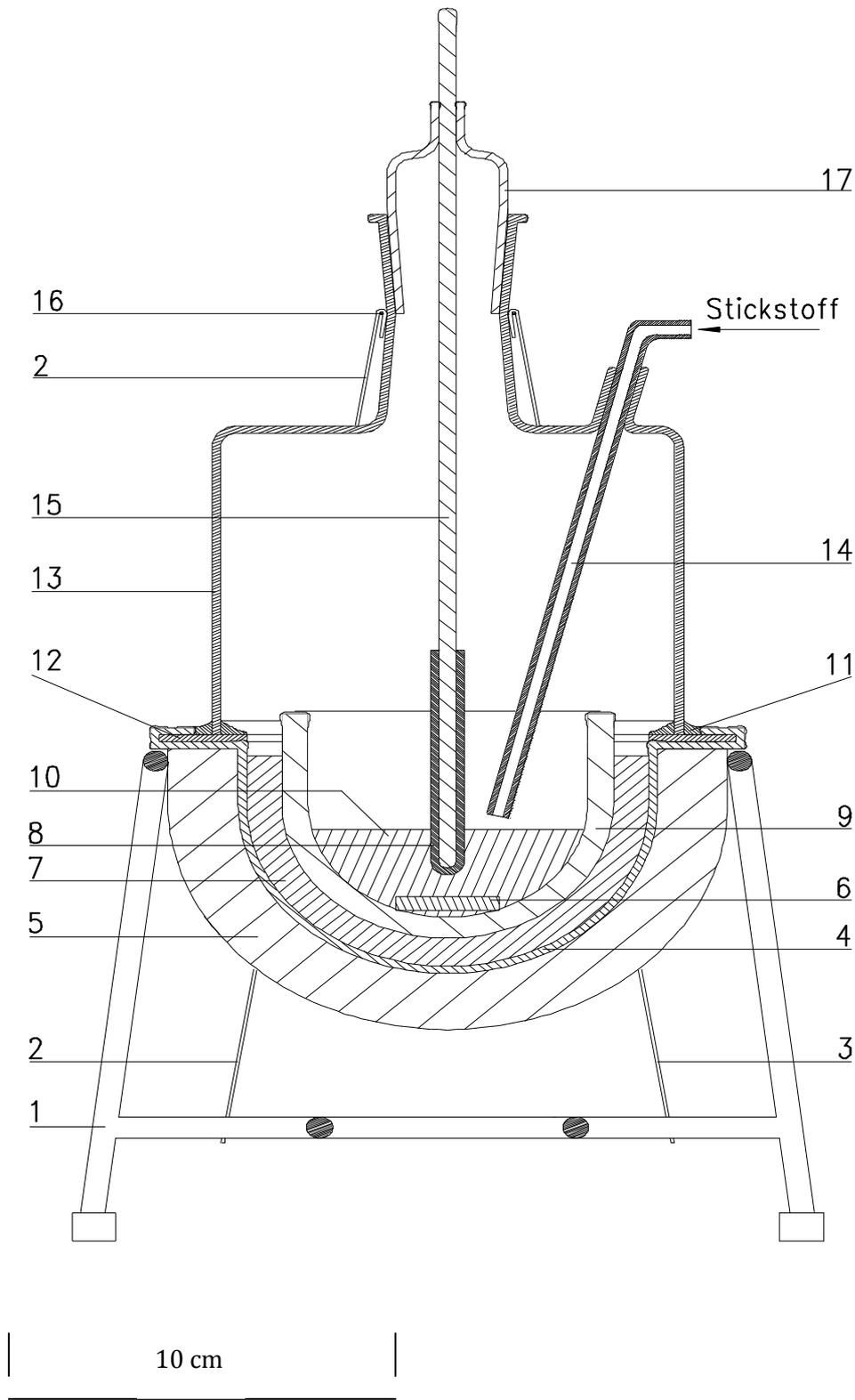
1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 4.09$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 151.7, 148.1, 135.4, 130.0, 63.4, 62.2$ ppm

Aus einer gesättigten methanolischen Lösung wachsen nach 1d für Einkristallaufnahmen brauchbare Kristalle.

Die Komplexverbindungen des **tachols** mit ZnBr_2 und NiSO_4 wurden in Analogie zur $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{-daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Komplexverbindung hergestellt.

Eigenbauapparat zur Durchführung einer Alkalischmelze

A Reaktor

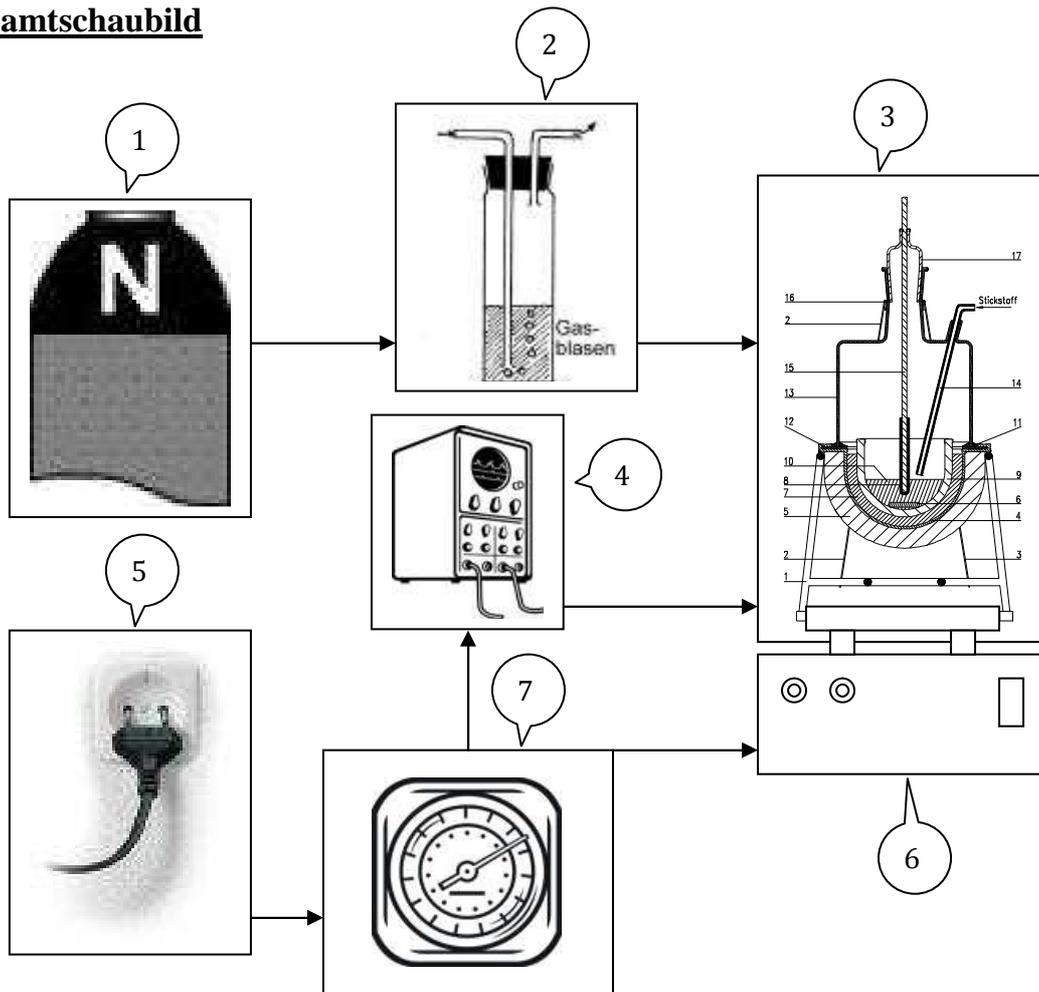


Stückliste

Nr.:	1	dreibeiniges Stativ
	2	Spannfeder (zur Befestigung von 13 auf 12) *
	3	Spannfeder (zur Befestigung von 13 auf 12) *
	4	Aluminiumfolie
	5	Heizpilz
	6	Magnet-Rührmaus
	7	Graphitbad
	8	PTFE (Teflon)
	9	Porzellantiegel
	10	Alkalischmelze
	11	Gipsabdichtung
	12	Aluminiumring
	13	Glaskolben (Borosilicat-Glas)
	14	Glasröhrchen
	15	Thermometer
	16	Draht-Ring (zur Befestigung der Spannfedern 2 und 3) *
	17	Quickfit (Thermometerhalterung)

*Die Spannfeder „1“ ist wegen der Querschnittsdarstellung der Apparatur nicht zu erkennen.

B Gesamtschaubild



Triac-Schaltungen erzeugen durch das Verformen von Strom- und Spannungssignalen Oberwellen. Die Frequenzen reichen bis in den Rundfunkbereich und erzeugen dort Störungen. Triac-Schaltungen müssen in jedem Fall mit Kondensatoren und Drosseln entstört werden.

- | | | |
|------------|---|---|
| <u>Nr.</u> | 1 | Stickstoffversorgung |
| | 2 | alkalische $MnCl_2$ -Lösung und Blasenähler |
| | 3 | Reaktor |
| | 4 | Triac-Regler zur Steuerung der Heizleistung |
| | 5 | Stromquelle 220 V |
| | 6 | Magnetrührer |
| | 7 | Zeitschaltuhr |

Kapitel 4

Gedankensplitter, Ausblicke

Die interessanten Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Komplexverbindung $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ^[40] geben natürlich Spielraum für weitere Überlegungen und Spekulationen. Aus einem „einfachen“ wässrigen System heraus, bestehend aus Cu^{2+} , SO_4^{2-} , daci (plus ca. 10% Nebenprodukte^[11]) und dem Lösungsmittel H_2O , entsteht ein Feststoff mit einem ausgedehnten, supramolekularen Netzwerk mit einem optimalen Arrangement an Wasserstoffbrückenbindungen und multiplen koordinativen Metall-organischen Bindungen samt Ladungen. Den Kristallen kann man unter dem Mikroskop sprichwörtlich beim Wachsen zuschauen.

Man kommt nicht umhin, dieser Verbindung eine gewisse „Intelligenz“ zu zollen. Die gesamte Gitterstruktur bricht bei 150 °C komplett in sich zusammen. Die Substanz wird amorph. Aber dennoch ist die ehemalige Gitterstruktur noch latent vorhanden. Während der Rehydratisierung werden Wassermoleküle an adäquate Positionen gelenkt, wobei sich die Gitterstruktur vollkommen restauriert.

Aus dieser Beobachtung resultiert eine Überlegung die einen philosophischen Aspekt berührt, ohne hierbei neue, imaginäre Welten für Evolutionisten schaffen zu wollen. Das Experiment hat gerade einmal wieder am Beispiel dieses Cu-Komplexes gezeigt, dass sich komplexe Strukturen mit erstaunlichen Eigenschaften aus einem ungeordneten entropischen System in quasi selbstorganisierender Manier heraus bilden können. Könnte sich ein zunächst vollkommen anorganisch-abiotischer Prozess vor einigen Milliarden Jahren auf unserer Erde zu einem präbiotischen Prozess innerhalb von Molekülstrukturen, die Bausteine für die ersten Ur-Lebewesen darstellten, gewandelt haben? Die Experimente, welche die Hypothesen stützen, reichen momentan nicht aus zur Formulierung einer Theorie, die erklären kann, wie das Leben entstand, besitzen aber durchaus ein Potenzial für gute schöpferische Einfälle zur

Vergrößerung der Schnittmenge von rein philosophischen und rein naturwissenschaftlichen Betrachtungsweisen.

Diese hier vorliegende Arbeit beschränkte sich auf die Untersuchung der koordinationschemischen Eigenschaften des *daci* im Festkörper. Es liegt klar auf der Hand, dass eine Studie über die koordinationschemischen Eigenschaften des Kupfersulfat-Komplexes von *daci* in Lösung folgen muss. *Daci* kann elementaranalytisch rein, ausgehend von seinem Kupferkomplex über einen Kationenaustauscher hergestellt werden. Diese Tatsache erlaubt natürlich auch eine Ausdehnung der Studien auf andere Nebengruppenmetalle. Wie schon im Kapitel II erwähnt, wiesen einige der SO_4^{2-} Anionen in der Kristallstruktur Fehlordnungen auf. Das ursprüngliche System, bestehend aus Cu^{2+} , SO_4^{2-} , *daci* und dem Lösungsmittel H_2O , lässt sich leicht substituieren. Mit anderen Anionen könnte man überprüfen, ob sich ähnlich Eigenschaften einstellen, wie in der $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – Komplexverbindung beobachtet wurden, oder aber auch ausbleiben und warum? Auch Untersuchungen an der rein amorphen Phase des obigen Komplexes wären vorstellbar, die Fragestellung eröffnend, ob sich andere Spezies außer Wasser in das latent vorhandene Netzwerk einspeisen lassen. Werden diese dann ebenfalls an geeignete Positionen gelenkt? Wenn es möglich wäre z. B. LiCl in die Substanz hinein diffundieren zu lassen, so dass es dem Li^+ oder LiCl ermöglicht werden würde, eventuell noch vorhandene Kanäle innerhalb des Netzwerkes als Wanderwege zu benutzen, wäre das eine Bereicherung für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder Polymer-Elektrolyten. Das ursprüngliche System, bestehend aus Cu^{2+} , SO_4^{2-} , *daci* und dem Lösungsmittel H_2O , lässt sich nicht nur substituieren, sondern vielleicht auch ergänzen mit anderen Metallen, z. B. wieder in Form von LiCl . Ließe sich LiCl genauso wie die Wassermoleküle in die Kristallstruktur integrieren, so dass die Beweglichkeit frei erhalten bleiben würde, lautet die neue Fragestellung: Verbleibt das LiCl im Netzwerk oder verlässt es wie das Wasser seine angestammten Positionen beim Erwärmen der Substanz auf $150\text{ }^\circ\text{C}$? Wenn es im Netzwerk als sogenannter Festelektrolyt verbleibt, könnte man eine

mögliche Leitfähigkeit der Li^+ - Ionen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nachweisen.

Eines hat diese Verbindung jetzt schon bewiesen und zwar ihr möglicher Einsatz als Molekularsieb. Zukunftsweisend ist auch ein in dieser vorliegenden Pionierarbeit zur Anwendung gekommener, relativ leistungsfähiger Katalysator des Typs Nishimura (1.5 % Pt / 3.5 % Rh on C, Degussa, FG 105 XB/W).

Dieser Katalysator wurde überhaupt zum ersten Mal während einer Forschungsarbeit hier im AK Hegetschweiler eingesetzt. Die Reihe all-*cis*-Inosit und taci könnte mit der Hydrierung des mittlerweile bekannten Hexanitrobenzols zum all-*cis*-Hexaminocyclohexan geschlossen werden, um nur ein Beispiel zu nennen.

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat

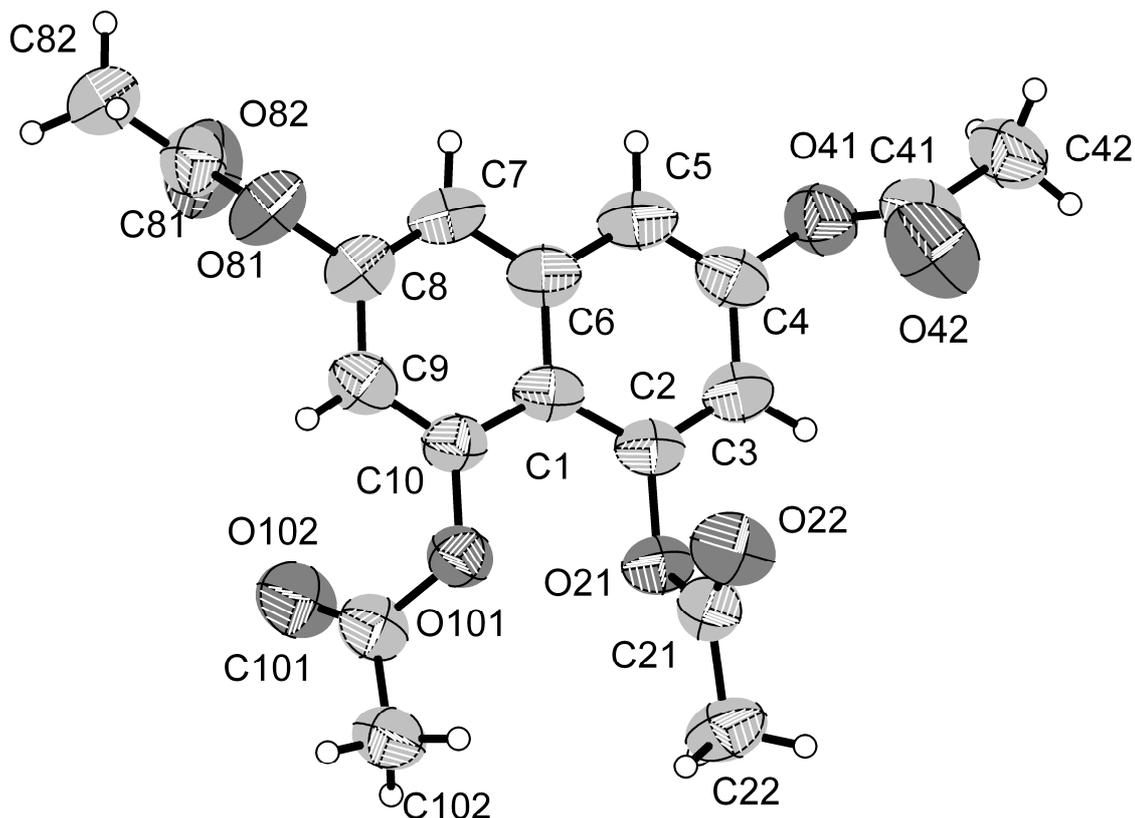


Abb. 37: ORTEP-Plot der Struktur von 3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat im Kristall. Die ORTEP-Darstellung von Atomen visualisiert die Elektronenverteilung um die Atome entsprechend der verfeinerten Parameter. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die für Naphthalinringe typischen Bindungslängenalternanzen liegen in dem zu erwartenden Bereich von 1.35 (1) Å bis 1.43 (1) Å. Die mit O21 bzw. O41 verknüpften Acylreste befinden sich unterhalb der Ringebene, die gegenüberliegenden oberhalb. Der Naphthalinring ist nicht exakt planar gebaut. Die größte Abweichung ergibt sich über den gemessenen Torsionswinkel via C3-C2-C1-C10 mit ca. 3°.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3,6,8-Tris(acetyloxy)-1-naphthylacetat**.

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Sroer IPDS	
Identifizierungsnummer	sh2123	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	
Formelmass	360.31	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zellkonstanten	a = 15.738(3) Å	α = 90°.
	b = 9.931(2) Å	β = 90°.
	c = 21.937(4) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3428.6(11) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.396 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.111 mm ⁻¹	
F(000)	1504	
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta Bereich	1.86 bis 24.02°.	
Hkl Bereich	-17<=h<=18, -10<=k<=10, -24<=l<=24	
Gemessene Reflexe	18526	
Unabhängige Reflexe	2549 [R(int) = 0.0386]	
Vollständigkeit bis theta = 24.02°	94.7 %	

Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	2549 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1.080
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0889
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0975
Restelektronendichte/größte Lücke	0.256 und -0.176 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für C18 H16 O8. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2656(1)	-1845(2)	3703(1)	24(1)
C(2)	1778(1)	-1619(2)	3580(1)	25(1)
C(3)	1499(1)	-637(2)	3190(1)	28(1)
C(4)	2095(1)	203(2)	2904(1)	27(1)
C(5)	2945(1)	45(2)	2993(1)	26(1)
C(6)	3243(1)	-987(2)	3388(1)	25(1)
C(7)	4133(1)	-1186(2)	3456(1)	28(1)
C(8)	4416(1)	-2209(2)	3811(1)	28(1)
C(9)	3864(1)	-3065(2)	4137(1)	28(1)
C(10)	3008(1)	-2857(2)	4092(1)	25(1)
O(21)	1143(1)	-2468(1)	3825(1)	29(1)
C(21)	877(1)	-2213(2)	4407(1)	31(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(22)	1187(1)	-1359(2)	4723(1)	48(1)
C(22)	163(1)	-3130(2)	4582(1)	40(1)
O(41)	1821(1)	1335(1)	2572(1)	31(1)
C(41)	1292(1)	1176(2)	2082(1)	35(1)
O(42)	1107(1)	97(2)	1879(1)	55(1)
C(42)	1010(2)	2508(2)	1846(1)	50(1)
O(81)	5294(1)	-2417(1)	3886(1)	33(1)
C(81)	5696(1)	-3171(2)	3458(1)	39(1)
O(82)	5339(1)	-3666(2)	3029(1)	68(1)
C(82)	6621(1)	-3273(4)	3603(1)	65(1)
O(101)	2448(1)	-3727(1)	4394(1)	29(1)
C(101)	2543(1)	-3960(2)	5012(1)	29(1)
O(102)	3049(1)	-3388(1)	5326(1)	42(1)
C(102)	1918(1)	-4996(2)	5220(1)	41(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C₁₈H₁₆O₈.

C(1)-C(2)	1.427(2)
C(1)-C(10)	1.430(2)
C(1)-C(6)	1.433(2)
C(2)-C(3)	1.369(2)
C(2)-O(21)	1.4129(19)
C(3)-C(4)	1.403(2)
C(4)-C(5)	1.361(2)
C(4)-O(41)	1.407(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(5)-C(6)	1.421(2)
C(6)-C(7)	1.423(2)
C(7)-C(8)	1.355(2)
C(8)-O(81)	1.4075(18)
C(8)-C(9)	1.411(2)
C(9)-C(10)	1.366(2)
C(10)-O(101)	1.4006(19)
O(21)-C(21)	1.367(2)
C(21)-O(22)	1.200(2)
C(21)-C(22)	1.497(3)
O(41)-C(41)	1.369(2)
C(41)-O(42)	1.196(2)
C(41)-C(42)	1.489(3)
O(81)-C(81)	1.357(2)
C(81)-O(82)	1.201(2)
C(81)-C(82)	1.494(3)
O(101)-C(101)	1.385(2)
C(101)-O(102)	1.196(2)
C(101)-C(102)	1.494(2)
C(2)-C(1)-C(10)	126.77(14)
C(2)-C(1)-C(6)	116.08(14)
C(10)-C(1)-C(6)	117.13(13)
C(3)-C(2)-O(21)	115.89(13)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(3)-C(2)-C(1)	122.69(14)
O(21)-C(2)-C(1)	121.28(14)
C(2)-C(3)-C(4)	119.31(14)
C(5)-C(4)-C(3)	121.56(15)
C(5)-C(4)-O(41)	117.89(14)
C(3)-C(4)-O(41)	120.14(13)
C(4)-C(5)-C(6)	119.66(14)
C(5)-C(6)-C(7)	119.26(14)
C(5)-C(6)-C(1)	120.66(14)
C(7)-C(6)-C(1)	120.06(15)
C(8)-C(7)-C(6)	119.22(15)
C(7)-C(8)-O(81)	120.01(14)
C(7)-C(8)-C(9)	122.75(14)
O(81)-C(8)-C(9)	117.19(15)
C(10)-C(9)-C(8)	118.63(15)
C(9)-C(10)-O(101)	119.57(15)
C(9)-C(10)-C(1)	122.08(14)
O(101)-C(10)-C(1)	118.12(13)
C(21)-O(21)-C(2)	117.42(12)
O(22)-C(21)-O(21)	123.15(15)
O(22)-C(21)-C(22)	125.94(16)
O(21)-C(21)-C(22)	110.91(15)
C(41)-O(41)-C(4)	120.02(13)
O(42)-C(41)-O(41)	122.93(16)

O(42)-C(41)-C(42) 126.47(17)
 O(41)-C(41)-C(42) 110.59(17)
 C(81)-O(81)-C(8) 117.15(12)
 O(82)-C(81)-O(81) 123.40(15)
 O(82)-C(81)-C(82) 126.50(18)
 O(81)-C(81)-C(82) 110.10(16)
 C(101)-O(101)-C(10)119.82(12)
 O(102)-C(101)-O(101)123.81(15)
 O(102)-C(101)-C(102)126.19(16)
 O(101)-C(101)-C(102)110.00(15)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C18 H16 O8. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	25(1)	24(1)	22(1)	-7(1)	2(1)	0(1)
C(2)	23(1)	27(1)	26(1)	-5(1)	3(1)	-5(1)
C(3)	22(1)	34(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
C(4)	29(1)	27(1)	24(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
C(5)	27(1)	28(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(6)	23(1)	30(1)	23(1)	-5(1)	2(1)	-1(1)
C(7)	23(1)	35(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(8)	20(1)	37(1)	27(1)	-6(1)	-1(1)	1(1)
C(9)	30(1)	27(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
C(10)	25(1)	27(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
O(21)	23(1)	35(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(21)	27(1)	37(1)	28(1)	1(1)	3(1)	3(1)
O(22)	58(1)	48(1)	38(1)	-12(1)	11(1)	-14(1)
C(22)	34(1)	52(1)	35(1)	3(1)	8(1)	-7(1)
O(41)	33(1)	30(1)	30(1)	1(1)	-8(1)	1(1)
C(41)	30(1)	47(1)	27(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
O(42)	67(1)	52(1)	47(1)	-8(1)	-21(1)	-7(1)
C(42)	54(1)	53(2)	43(1)	8(1)	-16(1)	9(1)
O(81)	21(1)	45(1)	32(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(81)	25(1)	53(1)	40(1)	-9(1)	0(1)	4(1)
O(82)	33(1)	102(1)	69(1)	-47(1)	-7(1)	9(1)
C(82)	25(1)	105(2)	65(2)	-32(2)	-5(1)	17(1)
O(101)	29(1)	28(1)	29(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(101)	31(1)	25(1)	30(1)	1(1)	4(1)	5(1)
O(102)	44(1)	51(1)	32(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
C(102)	43(1)	40(1)	41(1)	11(1)	4(1)	-6(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C18 H16 O8.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	901(11)	-482(18)	3123(8)	31(4)
H(5)	3341(10)	646(18)	2791(7)	24(4)
H(7)	4524(11)	-576(19)	3243(8)	30(4)
H(9)	4094(11)	-3764(19)	4401(8)	31(5)
H(22A)	128(13)	-3860(20)	4320(10)	52(6)
H(22B)	234(13)	-3390(20)	5001(11)	50(6)
H(22C)	-387(17)	-2600(30)	4533(11)	71(7)
H(42A)	1240(20)	2610(30)	1429(16)	96(10)
H(42B)	1150(20)	3220(30)	2111(16)	105(11)
H(42C)	410(20)	2470(30)	1760(15)	100(10)
H(82A)	6857(17)	-4010(30)	3422(13)	78(8)
H(82B)	6792(17)	-2900(30)	3982(14)	82(8)
H(82C)	6910(30)	-2520(50)	3380(20)	157(17)
H(10A)	1510(14)	-5200(20)	4904(11)	61(6)
H(10B)	1685(17)	-4700(30)	5602(14)	93(9)
H(19C)	2180(20)	-5810(40)	5344(14)	108(11)

1,3,6,8-Tetrahydroxy-2,4,5,7-tetranitronaphthalin

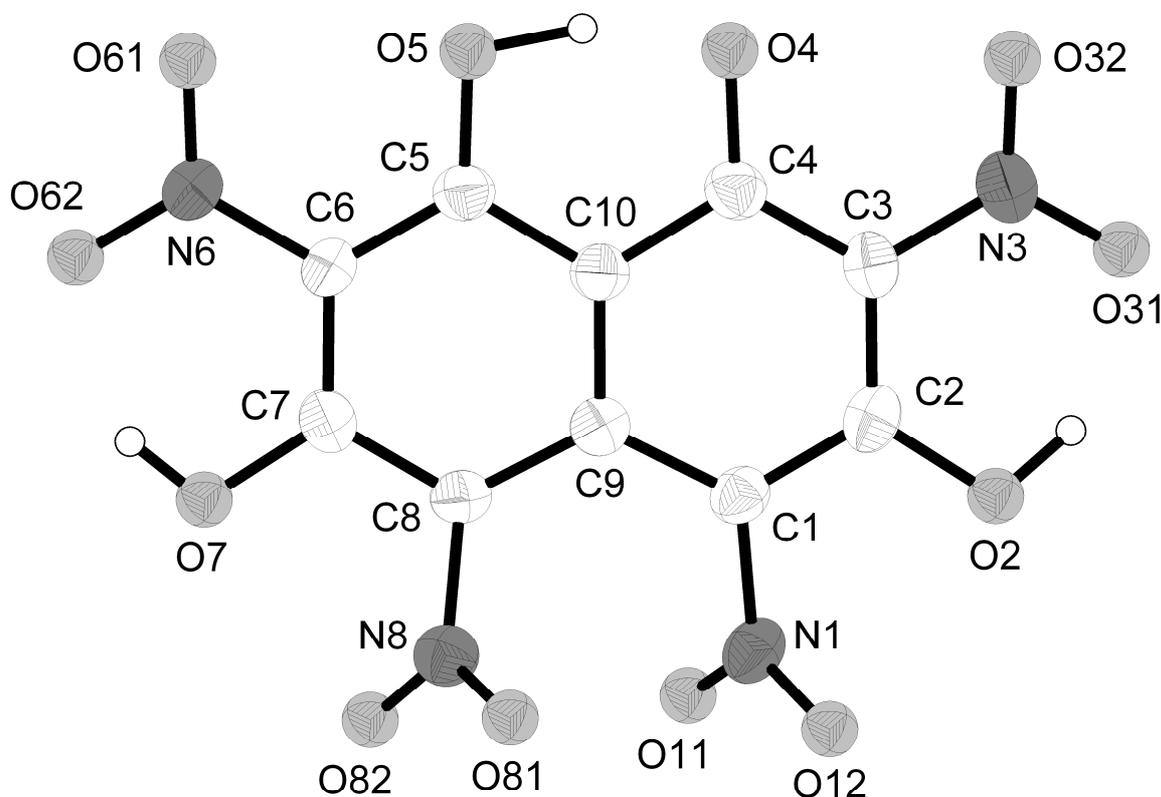


Abb. 38: ORTEP-Plot der Struktur von 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Nitrogruppen um N8 und N1 sind mit ihren Torsionswinkeln um C9-C1-N1-O12 mit ca. 62° und um C7-C8-N8-O81 mit ca. 69° deutlich aus der Ringebene herausgedreht.

Die Nitrogruppen um N6 und N3 sind nur leicht aus der Ringebene herausgedreht, wobei die Torsionswinkel zwischen C5-C6-N6-O62 ca. 8° und zwischen C4-C3-N3-O31 14° betragen. Ursache dafür sind vermutlich schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen zwischen O2-H-O31 mit H-O31 von 1.72 \AA und zwischen O7-H-O62 mit H-O62 von 1.75 \AA . Überaus bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Molekül im Kristall als Anion vorliegt. Die negative Ladung ist an O4 lokalisiert. Zwischen der in peri-Stellung benachbarten OH-Gruppe bildet sich

mit einer H-O4 Distanz von 1.35 Å eine starke Wechselwirkung via Wasserstoffbrückenbindung aus. Es kann angenommen werden, dass die Ladung dadurch stabilisiert wird. Auch die Bindungslänge zwischen O4-C4 mit 1.28 (1) Å ist gegenüber den Bindungslängen zwischen O7-C7 und O2-C2 mit 1.32 (1) bzw. 1.33 (1) Å auffallend verkürzt. Das gilt ebenfalls für die beiden nur leicht aus der Ringebene herausgedrehten Nitrogruppen mit N6-C6 von 1.43 (1) Å und N3-C3 von 1.42 (1) Å gegenüber den N8-C8 bzw. C1-N1 Bindungen mit jeweils 1.48 (1) Å. Das ist ein Indiz dafür, dass die negative Ladung zusätzlich zwischen O4 und den nur leicht aus der Ringebene herausgedrehten Nitrogruppen formal über ein System konjugierter Doppelbindungen delokalisiert ist.

Das kationische Gegenstück stellt einen sehr interessanten H_9O_4^+ -Cluster dar. Solche Cluster sind bereits bekannt. Einige Beispiele finden sich in der Literatur^{[43],[44]}.

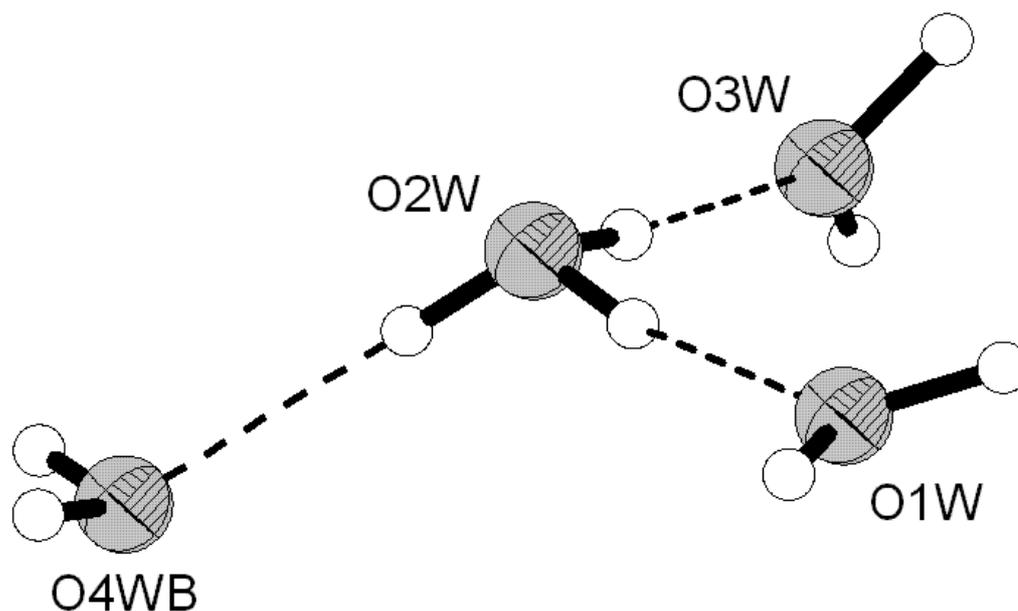


Abb. 39: ORTEP-Plot der H_9O_4^+ -Struktur im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Abstände der Wasserstoffe an O2W mit H-O3W von 1.63 Å, mit H-O1W von 1.69 Å und mit H-O4WB von 1.75 Å sprechen für Wechselwirkungen via Wasserstoffbrücken.

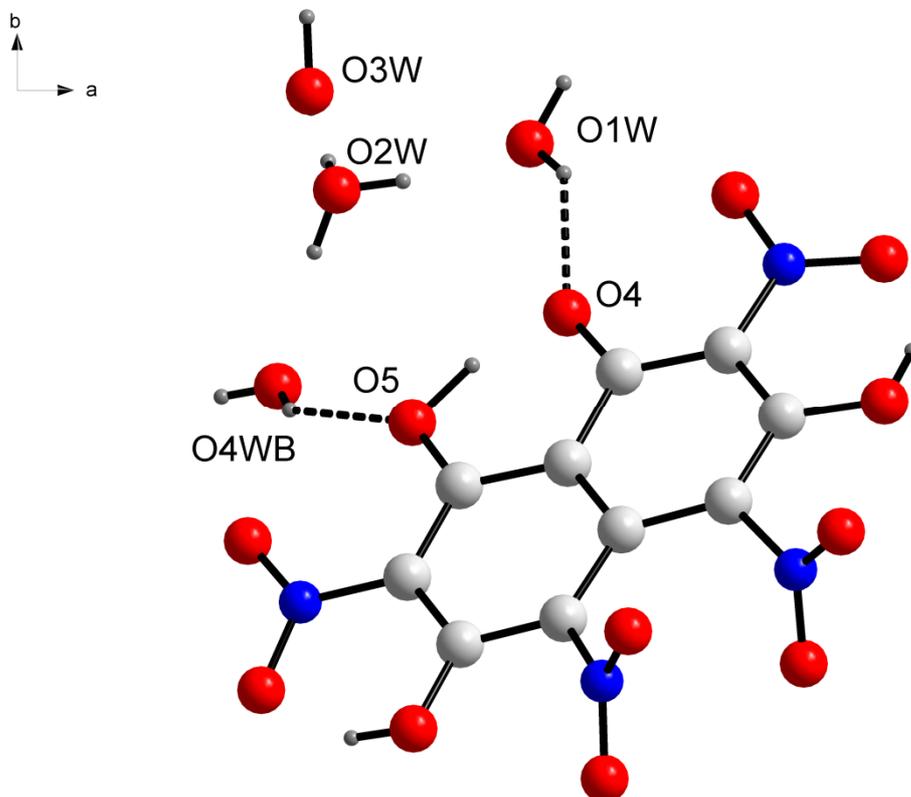


Abb. 40: $H_9O_4^+$ -Cluster und eine Einheit des als Anion vorliegenden 2,4,5,7-Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol in Blickrichtung senkrecht zur a,b -Ebene der Elementarzelle.

Die nächsten Abstände zweier Wassermoleküle einer $H_9O_4^+$ -Formation und einer Tetranitronaphthalin-1,3,6,8-tetraol - Einheit betragen jeweils 1.96 Å mit O1W(H)-O4 und 2.05 Å mit O4WB(H)-O5.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1,3,6,8-Tetrahydroxy-2,4,5,7-tetranitronaphthalin**.

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifikationsnummer	sh2558	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₁₆	
Formelmasse	372.163	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 13.261(3) Å	α = 90°.
	b = 6.1410(10) Å	β = 93.45(3)°.
	c = 20.164(4) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1639.1(6) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.800 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.176 mm ⁻¹	
F(000)	912	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta Bereich	1.79 bis 24.00°.	
Hkl Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 7, 0 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	2558	
Unabhängige Reflexe	2558 [R(int) = 0.0000]	

Vollständigkeit bis theta = 24.00°	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	2558 / 3 / 328
Goodness-of-fit on F ²	1.097
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0954
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1105
Restelektronendichte/größte Lücke	0.187 und -0.235 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für C10 H12 N4 O16. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1W)	3402(2)	13712(4)	4750(1)	65(1)
C(1)	5266(2)	6419(4)	6940(1)	30(1)
C(2)	5769(2)	8158(4)	6677(1)	32(1)
C(3)	5259(2)	9507(4)	6195(1)	33(1)
C(4)	4246(2)	9069(4)	5984(1)	32(1)
C(5)	2741(2)	6732(4)	6006(1)	32(1)
C(6)	2252(2)	4869(4)	6233(1)	32(1)
C(7)	2748(2)	3501(4)	6715(1)	32(1)
C(8)	3716(2)	4027(4)	6962(1)	29(1)
C(9)	4260(2)	5835(4)	6736(1)	28(1)
C(10)	3757(2)	7191(4)	6251(1)	30(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

N(1)	5895(1)	5020(3)	7382(1)	35(1)
O(11)	5972(1)	3103(3)	7225(1)	44(1)
O(12)	6322(1)	5794(3)	7881(1)	50(1)
O(2)	6729(1)	8460(3)	6888(1)	48(1)
N(3)	5788(2)	11257(4)	5912(1)	39(1)
O(31)	6726(1)	11368(3)	6002(1)	52(1)
O(32)	5329(2)	12665(3)	5585(1)	56(1)
O(4)	3751(1)	10271(3)	5554(1)	49(1)
O(5)	2298(1)	8025(3)	5569(1)	48(1)
N(6)	1249(2)	4357(4)	5983(1)	40(1)
O(61)	756(1)	5603(4)	5631(1)	60(1)
O(62)	882(2)	2565(4)	6139(1)	67(1)
O(7)	2310(1)	1780(3)	6971(1)	47(1)
N(8)	4078(1)	2750(4)	7539(1)	34(1)
O(81)	4325(1)	3763(3)	8049(1)	44(1)
O(82)	4104(1)	762(3)	7501(1)	46(1)
O(2W)	1592(2)	2772(7)	4440(2)	88(1)
O(3W)	6337(3)	10219(6)	8389(2)	103(1)
O(4WA)	738(10)	9500(20)	4697(6)	77(3)
O(4WB)	1037(4)	8765(12)	4444(3)	65(2)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C10 H12 N4 O16.

C(1)-C(2)	1.383(3)
C(1)-C(9)	1.417(3)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(1)-N(1)	1.463(3)
C(2)-O(2)	1.330(3)
C(2)-C(3)	1.416(3)
C(3)-C(4)	1.412(3)
C(3)-N(3)	1.422(3)
C(4)-O(4)	1.288(3)
C(4)-C(10)	1.443(3)
C(5)-O(5)	1.300(3)
C(5)-C(6)	1.405(3)
C(5)-C(10)	1.435(3)
C(6)-C(7)	1.415(3)
C(6)-N(6)	1.429(3)
C(7)-O(7)	1.326(3)
C(7)-C(8)	1.386(3)
C(8)-C(9)	1.414(3)
C(8)-N(8)	1.460(3)
C(9)-C(10)	1.420(3)
N(1)-O(12)	1.221(3)
N(1)-O(11)	1.225(3)
N(3)-O(32)	1.226(3)
N(3)-O(31)	1.248(3)
N(6)-O(61)	1.208(3)
N(6)-O(62)	1.252(3)
N(8)-O(82)	1.224(3)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

N(8)-O(81)	1.229(3)
C(2)-C(1)-C(9)	123.5(2)
C(2)-C(1)-N(1)	114.6(2)
C(9)-C(1)-N(1)	121.4(2)
O(2)-C(2)-C(1)	117.3(2)
O(2)-C(2)-C(3)	123.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)
C(4)-C(3)-N(3)	120.4(2)
C(2)-C(3)-N(3)	119.4(2)
O(4)-C(4)-C(3)	122.1(2)
O(4)-C(4)-C(10)	119.2(2)
C(3)-C(4)-C(10)	118.7(2)
O(5)-C(5)-C(6)	121.4(2)
O(5)-C(5)-C(10)	119.4(2)
C(6)-C(5)-C(10)	119.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(2)
C(5)-C(6)-N(6)	120.1(2)
C(7)-C(6)-N(6)	119.8(2)
O(7)-C(7)-C(8)	117.6(2)
O(7)-C(7)-C(6)	123.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(2)
C(7)-C(8)-C(9)	123.2(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(7)-C(8)-N(8)	114.5(2)
C(9)-C(8)-N(8)	121.9(2)
C(8)-C(9)-C(1)	126.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	117.0(2)
C(1)-C(9)-C(10)	116.5(2)
C(9)-C(10)-C(5)	121.0(2)
C(9)-C(10)-C(4)	121.5(2)
C(5)-C(10)-C(4)	117.5(2)
O(12)-N(1)-O(11)	123.1(2)
O(12)-N(1)-C(1)	119.5(2)
O(11)-N(1)-C(1)	117.4(2)
O(32)-N(3)-O(31)	119.8(2)
O(32)-N(3)-C(3)	120.6(2)
O(31)-N(3)-C(3)	119.6(2)
O(61)-N(6)-O(62)	120.0(2)
O(61)-N(6)-C(6)	121.9(2)
O(62)-N(6)-C(6)	118.2(2)
O(82)-N(8)-O(81)	123.4(2)
O(82)-N(8)-C(8)	119.7(2)
O(81)-N(8)-C(8)	116.9(2)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C₁₀ H₁₂ N₄ O₁₆. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1W)	67(2)	50(1)	76(2)	23(1)	-8(1)	-14(1)
C(1)	28(1)	28(1)	34(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
C(2)	27(1)	33(1)	37(1)	-8(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	33(1)	29(1)	37(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(4)	37(1)	29(1)	31(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(5)	35(1)	31(1)	30(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(6)	26(1)	36(1)	34(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(7)	34(1)	30(1)	32(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(8)	31(1)	29(1)	28(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
C(9)	30(1)	26(1)	28(1)	-4(1)	2(1)	3(1)
C(10)	32(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
N(1)	29(1)	34(1)	43(1)	-5(1)	-3(1)	3(1)
O(11)	42(1)	32(1)	57(1)	-7(1)	-2(1)	9(1)
O(12)	53(1)	43(1)	51(1)	-7(1)	-23(1)	4(1)
O(2)	29(1)	49(1)	64(1)	2(1)	-4(1)	-7(1)
N(3)	41(1)	38(1)	39(1)	-2(1)	7(1)	-7(1)
O(31)	37(1)	58(1)	62(1)	2(1)	7(1)	-16(1)
O(32)	52(1)	45(1)	72(1)	21(1)	1(1)	-11(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(4)	46(1)	43(1)	55(1)	21(1)	-12(1)	-11(1)
O(5)	40(1)	47(1)	55(1)	20(1)	-16(1)	-10(1)
N(6)	36(1)	45(1)	38(1)	5(1)	-7(1)	-8(1)
O(61)	41(1)	67(2)	69(1)	24(1)	-19(1)	-10(1)
O(62)	53(1)	59(1)	86(2)	25(1)	-26(1)	-30(1)
O(7)	39(1)	44(1)	57(1)	19(1)	-7(1)	-15(1)
N(8)	32(1)	34(1)	35(1)	1(1)	4(1)	5(1)
O(81)	50(1)	48(1)	32(1)	-3(1)	-4(1)	12(1)
O(82)	51(1)	29(1)	56(1)	8(1)	1(1)	3(1)
O(2W)	64(2)	114(3)	82(2)	20(2)	-8(2)	6(2)
O(3W)	169(3)	56(2)	80(2)	-12(2)	-33(2)	10(2)
O(4WA)	71(7)	79(8)	78(8)	10(6)	-25(5)	-11(5)
O(4WB)	48(3)	87(4)	58(3)	21(3)	-20(2)	-18(3)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C10 H12 N4 O16.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	2860(30)	9200(60)	5493(18)	90(12)
H(2)	6990(30)	9500(60)	6626(19)	87(13)
H(7)	1730(30)	1590(60)	6774(17)	79(12)
H(1W)	3720(30)	13110(70)	5100(20)	111(16)
H(2W)	3720(30)	14950(80)	4690(20)	118(17)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

H(3W)	1510(40)	3350(80)	4066(13)	130(20)
H(4W)	2211(12)	2950(100)	4510(30)	150(20)
H(5W)	1380(80)	1510(70)	4390(60)	350(70)
H(6W)	6350(60)	10560(120)	8050(40)	200(40)
H(7W)	510(40)	8560(80)	4350(20)	105(19)
H(8W)	1150(40)	8280(90)	4840(30)	125(19)
H(9W)	6310(50)	8710(130)	8350(40)	220(40)

4,6-Dinitropyrogallol

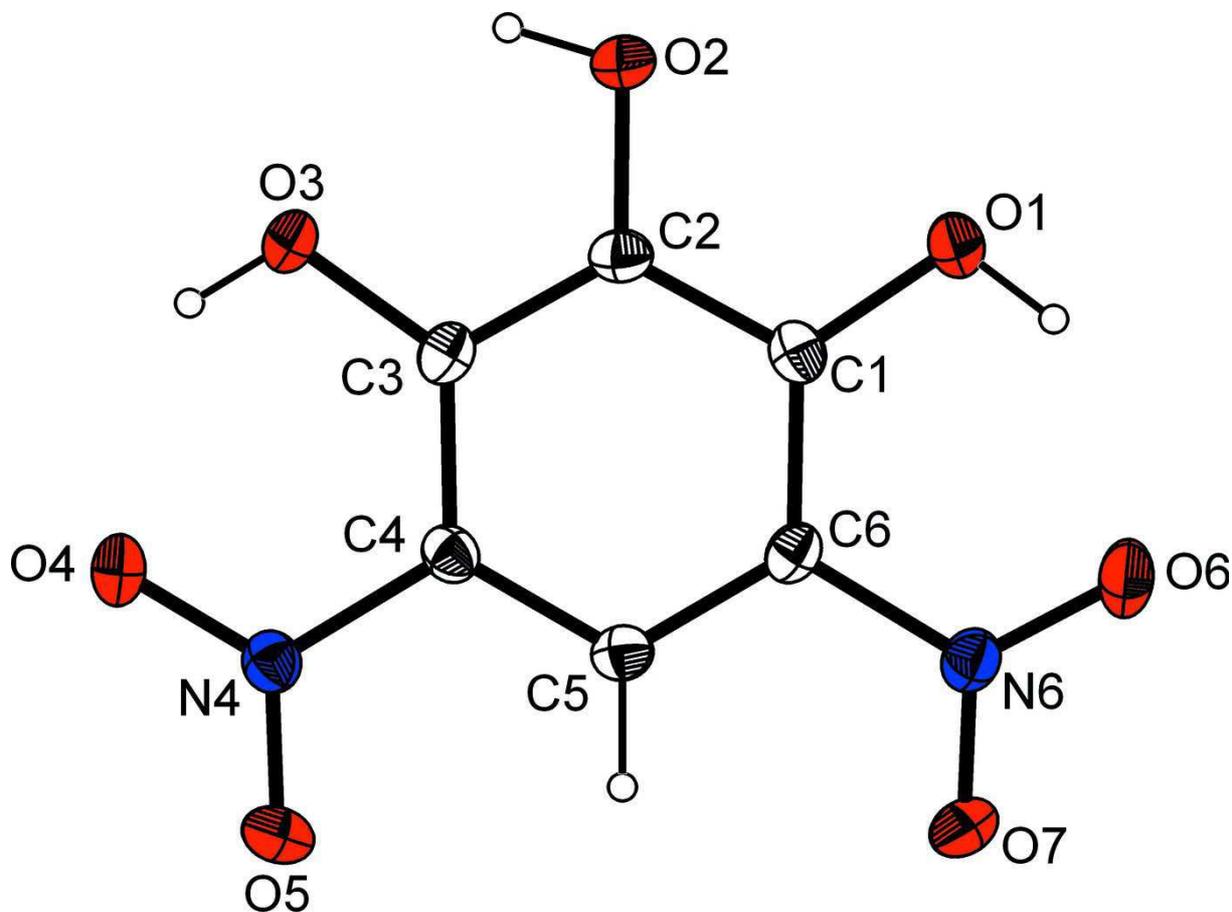


Abb. 41: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von 4,6 Dinitropyrogallol. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festen Radien vorgegeben.

Wie erwartet ist der aromatische C₆-Ring planar. Die Abweichungen der sechs Kohlenstoffatome von der Ringebene betragen im Durchschnitt 0.0025 (8)– 0.0196 (8) Å. Die beiden Nitrogruppen und der Ring sind fast planparallel mit Torsionswinkeln von 11.2 (1) und 10.9 (1)° respektive, was eine gute Delokalisation der π -Elektronen bewirkt.

In dem ausgedehnten Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen agieren alle drei phenolischen Hydroxygruppen als Wasserstoffdonoren, die Nitrogruppen als Wasserstoffakzeptoren.

Die Sauerstoffatome O1 und O6 zweier benachbarter Moleküle bilden einen planaren viergliedrigen Ring $O1---O6---O1'---O6'$ mit zwei gabelförmigen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Auffällig ist, dass der $O6---O6'$ Abstand von 2.823 (2) Å etwas kürzer ist als die Summe der van der Waals Radii, obwohl keine direkte Bindung zwischen Ihnen wirkt.

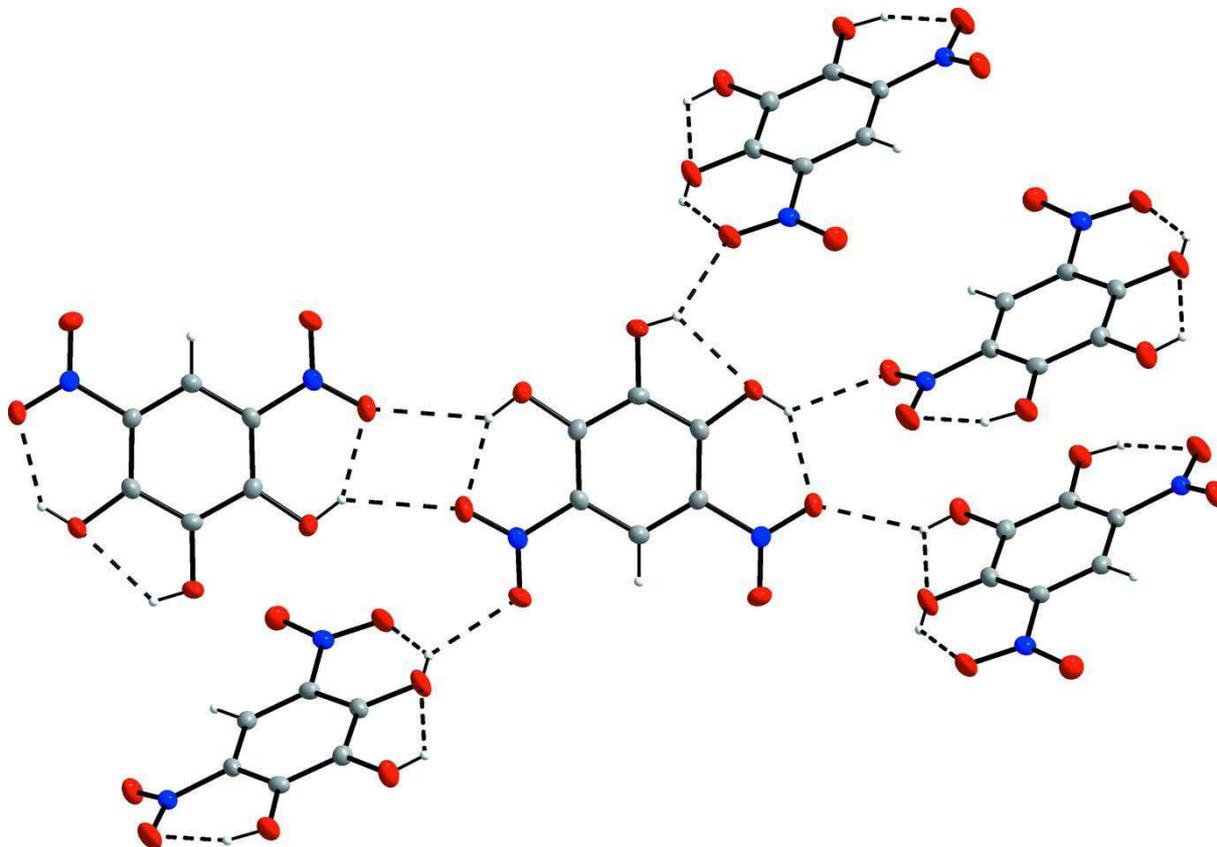


Abb. 42: Sektor des Brückenbindungsnetzwerkes, der gabelförmige Wasserstoffbrückenbindungen für alle drei Hydroxygruppen aufweist. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festen Radien vorgegeben.

Einige intermolekulare C---C und C---O Abstände ($C1---C1'$: 3.279 Å, $C5---O2''$: 3.046 Å) sind ein wenig kürzer als die Summe der van der Waals Radii und können als sogenanntes „ π -stacking“ oder als schwache Donor-Akzeptor Wechselwirkungen interpretiert werden.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4,6-Dinitropyrogallol**

Operator	Dr. V. Huch	
Identifikationsnummer	sh2650	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Summenformel	C6 H4 N2 O7	
Formelmasse	216.11	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 6.7612(14) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.878(2) Å	$\beta = 92.75(3)^\circ$.
	c = 10.297(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	756.5(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.898 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.179 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Kristallgröße	0.60 x 0.22 x 0.20 mm ³	
Theta-Bereich	2.73 bis 26.00°.	
Hkl-Bereich	-8<=h<=8, -13<=k<=13, -12<=l<=12	
Gemessene Reflexe	5824	
Unabhängige Reflexe	1488 [R(int) = 0.0594]	
Vollständigkeit bis theta = 26.00°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkung/Parameter	1488 / 3 / 146	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0870	

R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0889
Extinktionskoeffizient	0.093(9)
Restelektronendichte/größte Lücke	0.307 und -0.227 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C6 H4 N2 O7. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(5)	368(2)	2225(1)	4647(1)	17(1)
C(2)	931(2)	4255(1)	3014(1)	18(1)
C(6)	-1003(2)	3177(1)	4573(1)	17(1)
C(1)	-786(2)	4202(1)	3727(1)	17(1)
C(4)	2015(2)	2288(1)	3897(1)	17(1)
C(3)	2340(2)	3309(1)	3076(1)	18(1)
O(2)	1194(1)	5256(1)	2238(1)	25(1)
O(1)	-2061(1)	5147(1)	3577(1)	23(1)
O(3)	3871(1)	3479(1)	2306(1)	27(1)
N(4)	3404(2)	1258(1)	3948(1)	18(1)
N(6)	-2657(2)	3111(1)	5423(1)	20(1)
O(4)	5023(1)	1401(1)	3420(1)	25(1)
O(5)	2937(1)	309(1)	4494(1)	26(1)
O(6)	-4039(1)	3869(1)	5260(1)	29(1)
O(7)	-2649(2)	2321(1)	6278(1)	29(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C6 H4 N2 O7.

C(5)-C(4)	1.3870(17)
-----------	------------

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(5)-C(6)	1.3898(17)
C(5)-H(5)	0.9500
C(2)-O(2)	1.3669(15)
C(2)-C(3)	1.4019(18)
C(2)-C(1)	1.4046(17)
C(6)-C(1)	1.4267(17)
C(6)-N(6)	1.4545(15)
C(1)-O(1)	1.3454(15)
C(4)-C(3)	1.4195(18)
C(4)-N(4)	1.4609(16)
C(3)-O(3)	1.3467(15)
O(2)-H(2O)	0.846(14)
O(1)-H(1O)	0.859(15)
O(3)-H(3O)	0.827(15)
N(4)-O(5)	1.2237(15)
N(4)-O(4)	1.2554(14)
N(6)-O(7)	1.2301(15)
N(6)-O(6)	1.2512(15)
C(4)-C(5)-C(6)	118.97(11)
C(4)-C(5)-H(5)	120.5
C(6)-C(5)-H(5)	120.5
O(2)-C(2)-C(3)	120.29(11)
O(2)-C(2)-C(1)	118.18(11)
C(3)-C(2)-C(1)	121.53(11)
C(5)-C(6)-C(1)	121.85(11)
C(5)-C(6)-N(6)	117.42(11)
C(1)-C(6)-N(6)	120.71(11)
O(1)-C(1)-C(2)	116.73(11)
O(1)-C(1)-C(6)	125.64(11)

C(2)-C(1)-C(6)	117.61(11)
C(5)-C(4)-C(3)	121.43(11)
C(5)-C(4)-N(4)	118.28(11)
C(3)-C(4)-N(4)	120.27(11)
O(3)-C(3)-C(2)	114.34(11)
O(3)-C(3)-C(4)	127.14(12)
C(2)-C(3)-C(4)	118.51(11)
C(2)-O(2)-H(2O)	105.3(13)
C(1)-O(1)-H(1O)	108.5(13)
C(3)-O(3)-H(3O)	111.9(13)
O(5)-N(4)-O(4)	123.58(11)
O(5)-N(4)-C(4)	118.95(11)
O(4)-N(4)-C(4)	117.47(10)
O(7)-N(6)-O(6)	122.24(11)
O(7)-N(6)-C(6)	119.22(11)
O(6)-N(6)-C(6)	118.54(10)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H4 N2 O7.

Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(5)	20(1)	16(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	21(1)	17(1)	15(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	16(1)	19(1)	15(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	18(1)	17(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(4)	19(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(3)	17(1)	21(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(2)	25(1)	24(1)	28(1)	11(1)	8(1)	4(1)
O(1)	21(1)	23(1)	25(1)	4(1)	5(1)	7(1)
O(3)	23(1)	28(1)	30(1)	9(1)	14(1)	7(1)
N(4)	20(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
N(6)	19(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
O(4)	21(1)	27(1)	28(1)	0(1)	8(1)	6(1)
O(5)	31(1)	19(1)	29(1)	6(1)	4(1)	3(1)
O(6)	21(1)	35(1)	31(1)	2(1)	9(1)	9(1)
O(7)	32(1)	25(1)	31(1)	7(1)	16(1)	1(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H4 N2 O7.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	181	1542	5203	21
H(2O)	2350(20)	5179(17)	1964(17)	38
H(1O)	-3100(20)	4983(17)	3996(17)	34
H(3O)	4670(30)	2905(15)	2362(18)	40

1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol

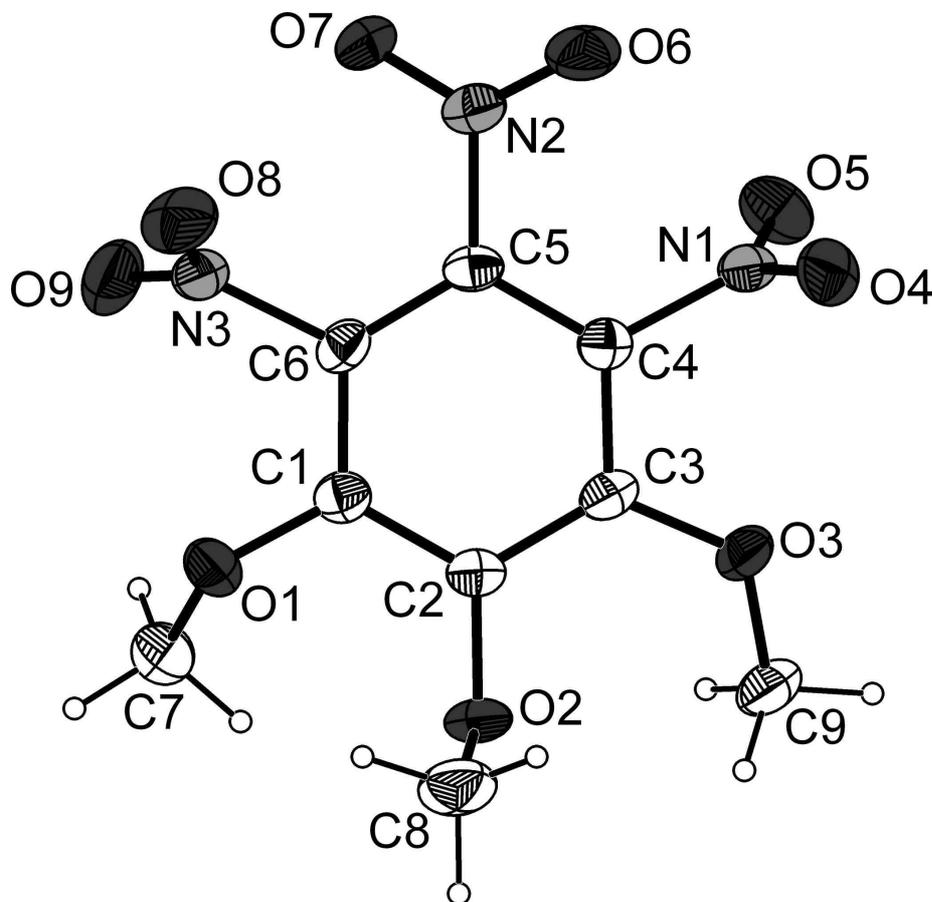


Abb. 43: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von 1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festen Radien vorgegeben.

Die drei Nitrogruppen sind gegenüber der Ebene des Benzolkerns mit den Winkeln $75.8(1)$, $27.7(1)$ und $68.1(1)^\circ$ herausgedreht. Die Methyl-C Atome ragen aus dieser Ebene mit Abständen von $0.976(4)$, $-1.425(4)$ und $0.632(4)$ Å heraus.

Die Kristallstruktur der obigen Verbindung besteht aus gewellten Lagen, die parallel zur bc Ebene orientiert sind. In diesen Schichten ist jedes Molekül von sechs Nachbarn umgeben. Der intermolekulare Kontakt zwischen diesen Schichten basiert hauptsächlich auf Methoxygruppen, die auf benachbarte Nitrogruppen zeigen, was schwache Wechselwirkungen via Wasserstoffbrückenbindungen andeutet (C—H---O—N). Zwischen diesen Schichten sind einige Kontakte etwas kürzer als die Summe

der van der Waals Radii, wie z. B. der Abstand zwischen O5---C1 (2.94 Å). Ähnlich wie bei der Struktur von 4,6-Dinitropyrogallol mag diese Beobachtung auf schwache Donor-Akzeptor Wechselwirkungen hindeuten. Allerdings wirkt sich die relativ große Abweichung der Nitrogruppen von der Planparallelität gegenüber dem Benzolkern eher ungünstig auf engere Kontakte der aromatischen Reste in benachbarten Schichten aus.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1,2,3-Trimethoxy-4,5,6-trinitrobenzol**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Bruker APEXII KappaCCD	
Identifikationsnummer	sh3186	
Summenformel	C ₉ H ₉ N ₃ O ₉	
Formelmasse	303.19	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2(1)	
Zellkonstanten	a = 8.1743(4) Å	α = 90°.
	b = 16.6121(9) Å	β = 90°.
	c = 9.0856(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1233.75(11) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.632 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.149 mm ⁻¹	
F(000)	624	
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.11 mm ³	
Theta-Bereich	2.45 bis 28.00°.	
Hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 21, -12 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	10563	

Unabhängige Reflexe	1580 [R(int) = 0.0413]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Max. and min. Transmission	0.9838 und 0.9736
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkung/Parameter	1580 / 1 / 193
Goodness-of-fit on F^2	1.015
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0724
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.0806
Restelektronendichte/größte Lücke	0.161 und -0.227 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C9 H9 N3 O9. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7880(2)	282(1)	3568(2)	33(1)
O(2)	7134(2)	850(1)	745(2)	33(1)
O(3)	6929(3)	2561(1)	347(2)	36(1)
O(4)	8581(2)	3896(1)	1784(3)	37(1)
O(5)	6246(2)	3921(1)	2904(3)	39(1)
O(6)	8947(3)	3652(1)	5039(2)	44(1)
O(7)	8084(3)	2787(1)	6640(2)	38(1)
O(8)	9907(3)	1362(1)	6231(3)	45(1)
O(9)	7445(3)	900(2)	6539(2)	49(1)
N(1)	7478(3)	3585(1)	2482(3)	26(1)
N(2)	8365(3)	3003(1)	5387(3)	29(1)
N(3)	8482(3)	1267(1)	5858(3)	32(1)
C(1)	7674(3)	1075(2)	3301(3)	25(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(2)	7350(3)	1366(2)	1884(3)	26(1)
C(3)	7256(3)	2200(2)	1639(3)	26(1)
C(4)	7609(3)	2719(2)	2797(3)	23(1)
C(5)	7990(3)	2435(2)	4195(3)	23(1)
C(6)	7997(3)	1615(2)	4432(3)	25(1)
C(7)	6444(4)	-223(2)	3407(4)	41(1)
C(8)	8624(4)	513(2)	168(4)	47(1)
C(9)	5854(4)	2193(2)	-721(3)	34(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C9 H9 N3 O9

O(1)-C(1)	1.351(3)
O(1)-C(7)	1.451(3)
O(2)-C(2)	1.355(3)
O(2)-C(8)	1.439(4)
O(3)-C(3)	1.345(3)
O(3)-C(9)	1.445(3)
O(4)-N(1)	1.218(3)
O(5)-N(1)	1.214(3)
O(6)-N(2)	1.220(3)
O(7)-N(2)	1.215(3)
O(8)-N(3)	1.224(3)
O(9)-N(3)	1.214(3)
N(1)-C(4)	1.471(3)
N(2)-C(5)	1.469(3)
N(3)-C(6)	1.472(4)
C(1)-C(6)	1.389(4)
C(1)-C(2)	1.400(4)
C(2)-C(3)	1.406(4)
C(3)-C(4)	1.390(4)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(4)-C(5)	1.390(4)
C(5)-C(6)	1.379(4)
C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(1)-O(1)-C(7)	116.4(2)
C(2)-O(2)-C(8)	114.4(2)
C(3)-O(3)-C(9)	121.2(2)
O(5)-N(1)-O(4)	125.7(2)
O(5)-N(1)-C(4)	116.7(2)
O(4)-N(1)-C(4)	117.5(2)
O(7)-N(2)-O(6)	125.2(2)
O(7)-N(2)-C(5)	117.5(2)
O(6)-N(2)-C(5)	117.2(2)
O(9)-N(3)-O(8)	126.0(3)
O(9)-N(3)-C(6)	117.2(2)
O(8)-N(3)-C(6)	116.7(2)
O(1)-C(1)-C(6)	118.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)	121.7(2)
C(6)-C(1)-C(2)	119.6(2)
O(2)-C(2)-C(1)	120.6(2)
O(2)-C(2)-C(3)	119.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(3)-C(3)-C(4)	115.2(2)
O(3)-C(3)-C(2)	126.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.9(2)
C(3)-C(4)-N(1)	116.4(2)
C(5)-C(4)-N(1)	121.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.6(2)
C(6)-C(5)-N(2)	121.2(2)
C(4)-C(5)-N(2)	120.2(2)
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(2)
C(5)-C(6)-N(3)	121.7(2)
C(1)-C(6)-N(3)	116.7(2)
O(1)-C(7)-H(7A)	109.5
O(1)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
O(1)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
O(2)-C(8)-H(8A)	109.5
O(2)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
O(2)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
O(3)-C(9)-H(9A)	109.5
O(3)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
O(3)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C9 H9 N3 O9.

Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	39(1)	22(1)	36(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
O(2)	43(1)	33(1)	24(1)	-11(1)	-1(1)	-2(1)
O(3)	51(1)	35(1)	21(1)	2(1)	-10(1)	-12(1)
O(4)	42(1)	33(1)	36(1)	3(1)	12(1)	-7(1)
O(5)	32(1)	33(1)	51(1)	-6(1)	7(1)	6(1)
O(6)	59(1)	41(1)	33(1)	-8(1)	-2(1)	-24(1)
O(7)	60(1)	36(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	5(1)
O(8)	42(1)	52(1)	40(1)	-6(1)	-19(1)	12(1)
O(9)	64(2)	50(1)	31(1)	12(1)	-2(1)	-10(1)
N(1)	28(1)	27(1)	22(1)	-5(1)	1(1)	-2(1)
N(2)	29(1)	33(1)	25(1)	-6(1)	-4(1)	1(1)
N(3)	43(1)	27(1)	24(1)	-3(1)	-7(1)	7(1)
C(1)	23(1)	27(1)	24(2)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(2)	27(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	27(1)	33(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(4)	22(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	20(1)	28(1)	22(1)	-7(1)	1(1)	1(1)
C(6)	24(1)	31(1)	20(1)	1(1)	-3(1)	4(1)
C(7)	53(2)	32(2)	38(2)	1(2)	-6(2)	-10(1)
C(8)	61(2)	46(2)	34(2)	-15(2)	0(2)	18(2)
C(9)	38(2)	44(2)	21(1)	-1(1)	-4(1)	-6(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C9 H9 N3 O9.

	x	y	z	U(eq)
H(7A)	5960	-136	2433	61
H(7B)	5643	-84	4168	61
H(7C)	6757	-789	3510	61
H(8A)	8364	143	-638	71
H(8B)	9197	221	949	71
H(8C)	9324	947	-202	71
H(9A)	5431	2607	-1388	52
H(9B)	4941	1932	-211	52
H(9C)	6463	1790	-1288	52

1,3-Diamino-1,2,3-trideoxy-*cis*-inositol (daci)

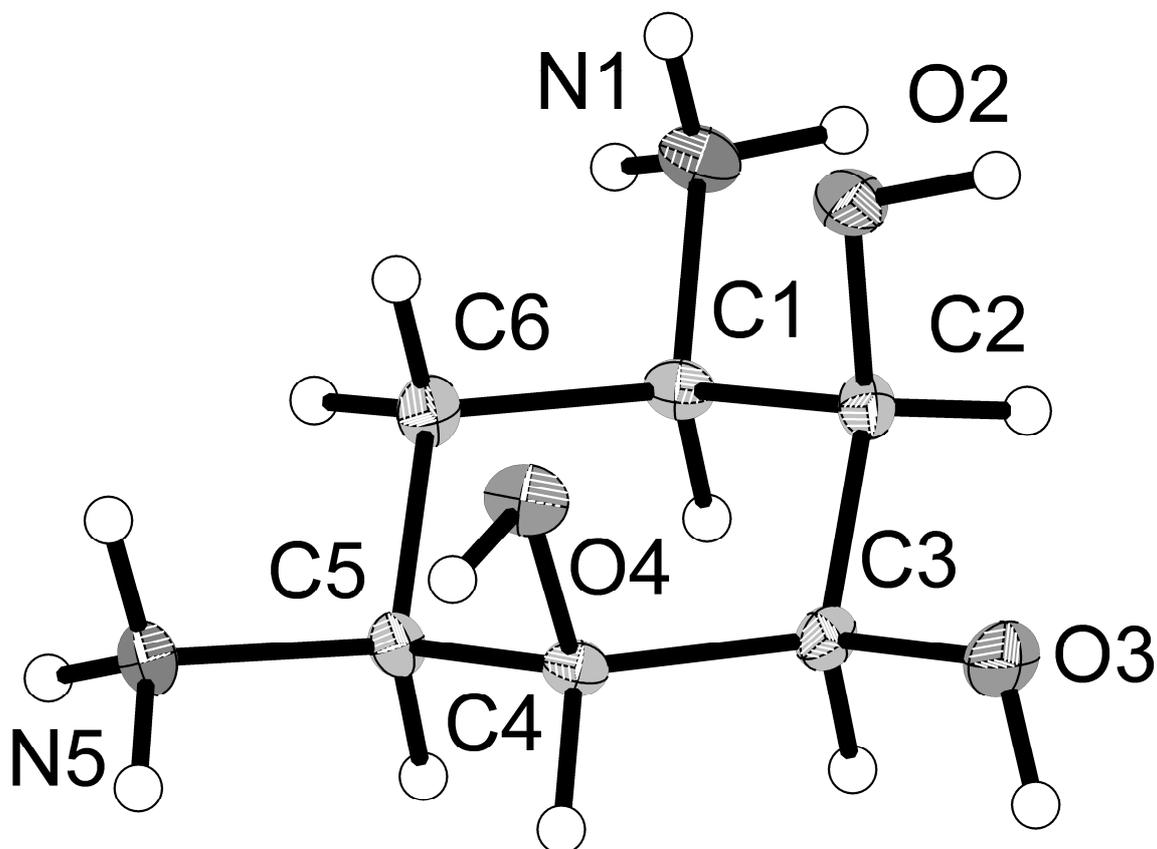


Abb. 44: Molekülstruktur des H_2daci^{2+} -Kations der Verbindung $daci \cdot H_2SO_4$ mit einer all-*cis* Anordnung seiner Donor-Gruppen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Wasserstoffe der axialen Hydroxylgruppen (O4, O2) zeigen beide nach außen. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht evident. Der Betrag der Puckering Amplitude Q mit 0.588 \AA liegt nur leicht unterhalb des Q -Wertes für die ideale Sesselkonformation eines Cyclohexanringes (0.63 \AA)^[41]. Die kaum zu bemerkende, leichte Verzerrung der idealen Sesselkonformation ist zusätzlich gegeben durch den Winkel θ (178.33°) oder besser $\tan \theta$, dessen Betrag sehr klein ist. Der Winkel φ gibt die Art dieser Verzerrung, nämlich eine leichte Vertwistung des Ringes an.

Puckering-Parameter: $Q = 0.588 \text{ \AA}$, $\theta = 178.33^\circ$, $\varphi = 88.99^\circ$ ^{[41], [42]}.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **daci-sulfat**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungsnummer	sh2655	
Summenformel	C6 H16 N2 O7 S	
Formelmasse	260.27	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 9.2151(18) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 6.6673(13) Å	$\beta = 101.46(3)^\circ$.
	c = 17.267(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	1039.7(4) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.663 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.338 mm ⁻¹	
F(000)	552	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.15 mm ³	
Theta Bereich	2.34 bis 25.98°.	
hkl Bereich	-11<=h<=10, -8<=k<=8, -21<=l<=21	
gemessene Reflexe	7780	
unabhängige Reflexe	1990 [R(int) = 0.0351]	
Vollständigkeit bis theta = 25.98°	97.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	1990 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0685	

R Werte (alle Daten) $R1 = 0.0288$, $wR2 = 0.0699$

Restelektronrdichte/größte Lücke 0.296 und -0.307 e.Å^{-3}

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C6 H16 N2 O7 S. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(5)	4460(2)	-876(2)	1058(1)	13(1)
C(6)	3572(2)	-2238(2)	1509(1)	15(1)
C(2)	1271(2)	-111(2)	1069(1)	14(1)
C(1)	1941(2)	-2229(2)	1114(1)	13(1)
C(3)	2209(2)	1250(2)	641(1)	13(1)
C(4)	3865(2)	1297(2)	1019(1)	12(1)
N(1)	1134(2)	-3591(2)	1575(1)	17(1)
N(5)	6057(1)	-924(2)	1466(1)	15(1)
O(4)	4125(1)	2190(2)	1789(1)	18(1)
O(2)	1204(1)	535(2)	1849(1)	19(1)
O(3)	1586(1)	3223(2)	582(1)	21(1)
S(1)	7705(1)	4036(1)	1324(1)	12(1)
O(7)	8040(1)	5890(2)	900(1)	26(1)
O(8)	9044(1)	3482(2)	1909(1)	20(1)
O(5)	7280(1)	2372(2)	760(1)	22(1)
O(6)	6501(1)	4527(2)	1747(1)	29(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$] für C6 H16 N2 O7 S

C(5)-N(5)	1.5005(18)
C(5)-C(6)	1.5339(19)
C(5)-C(4)	1.5454(18)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(6)-C(1)	1.5220(19)
C(2)-O(2)	1.4274(16)
C(2)-C(1)	1.5373(19)
C(2)-C(3)	1.5395(19)
C(1)-N(1)	1.4991(18)
C(3)-O(3)	1.4310(16)
C(3)-C(4)	1.5359(19)
C(4)-O(4)	1.4330(16)
S(1)-O(5)	1.4768(11)
S(1)-O(8)	1.4780(11)
S(1)-O(6)	1.4811(12)
S(1)-O(7)	1.4994(11)
N(5)-C(5)-C(6)	108.72(11)
N(5)-C(5)-C(4)	110.26(11)
C(6)-C(5)-C(4)	110.90(11)
C(1)-C(6)-C(5)	110.42(11)
O(2)-C(2)-C(1)	108.74(11)
O(2)-C(2)-C(3)	114.08(11)
C(1)-C(2)-C(3)	107.89(11)
N(1)-C(1)-C(6)	108.04(11)
N(1)-C(1)-C(2)	110.27(11)
C(6)-C(1)-C(2)	112.19(11)
O(3)-C(3)-C(4)	111.27(11)
O(3)-C(3)-C(2)	108.68(11)
C(4)-C(3)-C(2)	114.46(11)
O(4)-C(4)-C(3)	111.78(11)
O(4)-C(4)-C(5)	110.90(11)
C(3)-C(4)-C(5)	108.25(10)
O(5)-S(1)-O(8)	109.78(7)

O(5)-S(1)-O(6)	111.40(6)
O(8)-S(1)-O(6)	108.89(7)
O(5)-S(1)-O(7)	110.54(6)
O(8)-S(1)-O(7)	108.36(6)
O(6)-S(1)-O(7)	107.79(7)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H4 N2 O7.

Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(5)	11(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(6)	14(1)	9(1)	20(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(2)	11(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(1)	15(1)	11(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C(3)	16(1)	10(1)	13(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(4)	14(1)	10(1)	13(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	19(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	7(1)	-5(1)
N(5)	12(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
O(4)	20(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	4(1)	-6(1)
O(2)	21(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	5(1)
O(3)	27(1)	14(1)	22(1)	5(1)	7(1)	8(1)
S(1)	11(1)	11(1)	15(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
O(7)	34(1)	18(1)	24(1)	8(1)	-2(1)	-6(1)
O(8)	18(1)	20(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	4(1)
O(5)	25(1)	20(1)	20(1)	-6(1)	5(1)	-8(1)
O(6)	17(1)	29(1)	45(1)	-15(1)	14(1)	-4(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H4 N2 O7.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	4372	-1399	508	15
H(6A)	3962	-3623	1520	18
H(6B)	3684	-1763	2061	18
H(2)	240	-169	748	16
H(1)	1839	-2769	565	16
H(3)	2119	723	92	16
H(4)	4395	2104	673	15
H(1NA)	1220(20)	-3260(30)	2073(12)	23(5)
H(1NB)	1410(20)	-4770(40)	1507(12)	36(6)
H(1NC)	160(30)	-3630(30)	1392(12)	40(6)
H(5NA)	6560(20)	110(30)	1251(11)	33(5)
H(5NB)	6110(20)	-840(30)	1989(12)	26(5)
H(5NC)	6450(20)	-2080(30)	1394(11)	32(5)
H(4O)	4900(30)	2960(30)	1803(12)	37(6)
H(2O)	440(30)	1420(40)	1814(13)	43(6)
H(3O)	1700(20)	3680(30)	137(13)	37(6)

1,4-diamino-1,4-dideoxy-*cis*-inositol (ddci)

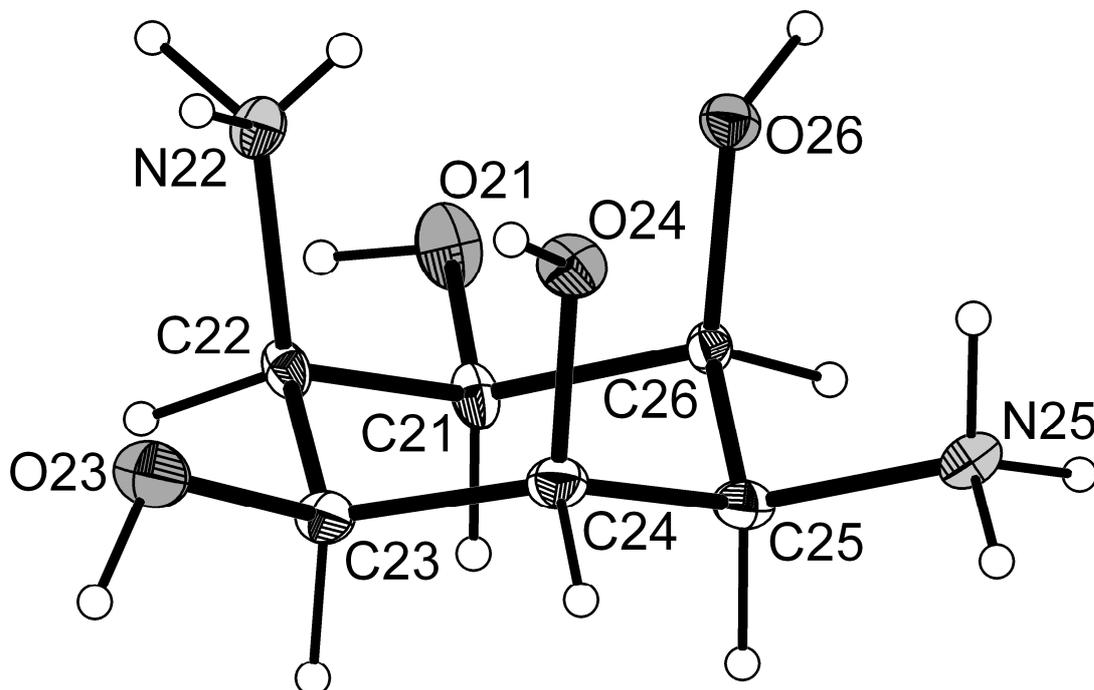


Abb. 45: ORTEP-Plot der Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen H_2ddci^{2+} -Kationen der Verbindung $ddci \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ mit einer all-*cis*-Anordnung seiner Donor-Gruppen. Das zweite H_2ddci^{2+} -Kation hat nahezu die selbe Struktur. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Wasserstoffe der axialen Hydroxylgruppen (O26, O24) zeigen beide nach außen. Das axiale N22-Atom zeigt mit einem seiner Wasserstoffe in Richtung des axialen O26-Sauerstoffs mit einem (N)-H-O Abstand von 2.35 Å, was eine schwache Wechselwirkung via Wasserstoffbrückenbindung andeutet. Der Betrag der Puckering Amplitude Q mit 0.554 Å liegt nur leicht unterhalb des Q -Wertes für die ideale Sesselkonformation eines Cyclohexanringes (0.63 Å)^[41], ist aber etwas kleiner als beim H_2daci^{2+} (0.588 Å). H_2ddci^{2+} hat gegenüber H_2daci^{2+} eine Donorgruppe mehr im Ring, was eine Ursache dafür sein könnte. Die kaum zu bemerkende, leichte Abweichung von der idealen Sesselkonformation ist zusätzlich gegeben durch den

Winkel θ (3.75°) oder besser $\tan \theta$, dessen Betrag sehr klein ist. Der Winkel φ gibt die Art dieser Abweichung, nämlich eine leichte Vertwistung des Ringes an.

Puckering-Parameter: $Q = 0.554 \text{ \AA}$, $\theta = 3.75^\circ$, $\varphi = 65.80^\circ$ ^{[41], [42]}.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **ddci·H₂SO₄·H₂O**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifikationsnummer	sh2958	
Summenformel	C6 H18 N2 O9 S	
Formelmasse	294.28	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)	
Zellkonstanten	$a = 7.2023(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.4779(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90.502(2)^\circ$.
	$c = 8.9984(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	1132.68(8) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.726 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.333 mm ⁻¹	
F(000)	624	
Kristallgröße	0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta Bereich	2.26 bis 26.00°.	
Hkl Bereich	-8<=h<=8, -18<=k<=21, -11<=l<=11	
Gemessene Reflexe	17068	
Unabhängige Reflexe	4021 [R(int) = 0.0806]	

Vollständigkeit bis $\theta = 26.00^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Max. und min. Transmission	0.9738 und 0.9611
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	4021 / 27 / 429
Goodness-of-fit on F^2	1.085
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1261
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1297
Absoluter Struktur Parameter	-0.07(12)
Restelektronendichte/größte Lücke	0.408 und -0.336 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C6 H18 N2 O9 S. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1A)	7534(8)	8996(4)	6168(8)	14(1)
O(1A)	7113(12)	8781(5)	4612(7)	29(2)
O(2A)	8259(7)	8336(3)	6980(6)	25(1)
O(3A)	8935(7)	9607(4)	6167(7)	32(1)
O(4A)	5858(7)	9278(3)	6871(5)	28(1)
S(1B)	7839(15)	8947(8)	6340(13)	14(1)
O(1B)	7230(20)	8524(7)	5025(12)	29(2)
O(2B)	7104(11)	8600(5)	7702(9)	25(1)
O(3B)	9845(10)	8945(6)	6442(10)	32(1)
O(4B)	7112(11)	9719(5)	6198(8)	28(1)
S(2A)	7031(8)	6638(4)	1016(8)	16(1)
O(5A)	4988(6)	6740(3)	812(5)	22(1)
O(6A)	7610(30)	7057(8)	2372(11)	36(3)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(7A)	7425(8)	5814(3)	1211(6)	30(1)
O(8A)	7919(6)	6931(3)	-318(6)	29(1)
S(2B)	7301(17)	6584(8)	1185(16)	16(1)
O(5B)	6183(11)	7175(5)	344(9)	22(1)
O(6B)	7630(50)	6908(17)	2680(20)	36(3)
O(7B)	6239(15)	5866(6)	1290(11)	30(1)
O(8B)	9108(11)	6441(6)	505(10)	29(1)
C(11)	14663(6)	6026(2)	6053(5)	16(1)
O(11)	16640(4)	6006(2)	6210(4)	22(1)
C(12)	14041(5)	6407(3)	4621(5)	17(1)
O(12)	14797(4)	7160(2)	4484(3)	20(1)
C(13)	11904(6)	6458(3)	4570(5)	17(1)
N(13)	11309(5)	6784(2)	3121(4)	19(1)
C(14)	11095(6)	6886(3)	5880(5)	20(1)
O(14)	11585(5)	7683(2)	5801(4)	25(1)
C(15)	11820(6)	6525(3)	7337(5)	21(1)
O(15)	11274(6)	6987(2)	8556(4)	32(1)
C(16)	13929(6)	6438(3)	7414(5)	18(1)
N(16)	14851(5)	7199(2)	7567(5)	17(1)
C(21)	10273(6)	9634(3)	1175(5)	19(1)
O(21)	8315(5)	9676(2)	1121(4)	30(1)
C(22)	11042(6)	9179(3)	-113(5)	19(1)
N(22)	10103(6)	8418(2)	-244(5)	20(1)
C(23)	13142(6)	9084(3)	11(5)	19(1)
O(23)	13766(5)	8612(2)	-1164(4)	33(1)
C(24)	13768(6)	8752(3)	1495(5)	21(1)
O(24)	13208(5)	7973(2)	1620(4)	23(1)
C(25)	12933(6)	9209(3)	2769(5)	21(1)
N(25)	13467(5)	8865(2)	4222(4)	21(1)
C(26)	10804(6)	9276(3)	2677(4)	16(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(26)	10016(4)	8543(2)	2857(4)	21(1)
O(1W)	7827(7)	5162(3)	3909(4)	45(1)
O(2W)	2710(5)	5551(2)	1247(4)	28(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C₆ H₁₈ N₂ O₉ S.

S(1A)-O(4A)	1.454(8)
S(1A)-O(2A)	1.459(8)
S(1A)-O(3A)	1.470(8)
S(1A)-O(1A)	1.478(7)
S(1B)-O(3B)	1.447(12)
S(1B)-O(4B)	1.454(13)
S(1B)-O(1B)	1.460(12)
S(1B)-O(2B)	1.470(13)
S(2A)-O(8A)	1.458(8)
S(2A)-O(7A)	1.477(8)
S(2A)-O(6A)	1.481(8)
S(2A)-O(5A)	1.492(6)
S(2B)-O(8B)	1.464(13)
S(2B)-O(7B)	1.472(14)
S(2B)-O(6B)	1.481(13)
S(2B)-O(5B)	1.509(12)
C(11)-O(11)	1.430(5)
C(11)-C(12)	1.515(6)
C(11)-C(16)	1.520(6)
C(12)-O(12)	1.429(5)
C(12)-C(13)	1.542(6)
C(13)-N(13)	1.482(5)
C(13)-C(14)	1.517(6)
C(14)-O(14)	1.440(6)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(14)-C(15)	1.543(6)
C(15)-O(15)	1.421(6)
C(15)-C(16)	1.527(6)
C(16)-N(16)	1.492(6)
C(21)-O(21)	1.413(6)
C(21)-C(22)	1.514(6)
C(21)-C(26)	1.535(6)
C(22)-N(22)	1.496(6)
C(22)-C(23)	1.525(6)
C(23)-O(23)	1.418(5)
C(23)-C(24)	1.521(7)
C(24)-O(24)	1.423(6)
C(24)-C(25)	1.526(6)
C(25)-N(25)	1.486(6)
C(25)-C(26)	1.540(6)
C(26)-O(26)	1.410(5)

O(4A)-S(1A)-O(2A)	110.2(6)
O(4A)-S(1A)-O(3A)	109.0(6)
O(2A)-S(1A)-O(3A)	109.4(5)
O(4A)-S(1A)-O(1A)	109.5(5)
O(2A)-S(1A)-O(1A)	110.0(6)
O(3A)-S(1A)-O(1A)	108.6(6)
O(3B)-S(1B)-O(4B)	111.5(9)
O(3B)-S(1B)-O(1B)	110.2(10)
O(4B)-S(1B)-O(1B)	107.0(9)
O(3B)-S(1B)-O(2B)	108.3(8)
O(4B)-S(1B)-O(2B)	108.9(9)
O(1B)-S(1B)-O(2B)	111.0(10)
O(8A)-S(2A)-O(7A)	110.8(5)

O(8A)-S(2A)-O(6A)	112.4(8)
O(7A)-S(2A)-O(6A)	109.3(7)
O(8A)-S(2A)-O(5A)	107.2(4)
O(7A)-S(2A)-O(5A)	108.7(5)
O(6A)-S(2A)-O(5A)	108.3(8)
O(8B)-S(2B)-O(7B)	110.2(10)
O(8B)-S(2B)-O(6B)	108.0(16)
O(7B)-S(2B)-O(6B)	110.4(16)
O(8B)-S(2B)-O(5B)	112.3(10)
O(7B)-S(2B)-O(5B)	109.9(9)
O(6B)-S(2B)-O(5B)	106.0(15)
O(11)-C(11)-C(12)	112.4(3)
O(11)-C(11)-C(16)	106.6(3)
C(12)-C(11)-C(16)	112.0(4)
O(12)-C(12)-C(11)	111.6(3)
O(12)-C(12)-C(13)	109.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	109.7(3)
N(13)-C(13)-C(14)	112.6(4)
N(13)-C(13)-C(12)	109.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	113.3(3)
O(14)-C(14)-C(13)	110.1(4)
O(14)-C(14)-C(15)	110.9(4)
C(13)-C(14)-C(15)	109.2(4)
O(15)-C(15)-C(16)	107.7(4)
O(15)-C(15)-C(14)	109.2(4)
C(16)-C(15)-C(14)	114.1(3)
N(16)-C(16)-C(11)	109.8(4)
N(16)-C(16)-C(15)	110.9(4)
C(11)-C(16)-C(15)	111.3(3)
O(21)-C(21)-C(22)	111.8(4)

O(21)-C(21)-C(26)	107.0(4)
C(22)-C(21)-C(26)	111.7(4)
N(22)-C(22)-C(21)	111.0(4)
N(22)-C(22)-C(23)	110.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)	111.7(4)
O(23)-C(23)-C(24)	109.8(4)
O(23)-C(23)-C(22)	109.2(4)
C(24)-C(23)-C(22)	113.1(4)
O(24)-C(24)-C(23)	110.7(4)
O(24)-C(24)-C(25)	109.1(4)
C(23)-C(24)-C(25)	110.1(4)
N(25)-C(25)-C(24)	110.4(4)
N(25)-C(25)-C(26)	109.1(3)
C(24)-C(25)-C(26)	113.5(4)
O(26)-C(26)-C(21)	112.0(3)
O(26)-C(26)-C(25)	109.1(3)
C(21)-C(26)-C(25)	108.6(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H18 N2 O9 S. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1A)	7(2)	17(1)	17(2)	-1(1)	-3(1)	2(1)
O(1A)	21(2)	54(6)	11(4)	-1(3)	-3(3)	3(3)
O(2A)	27(2)	24(3)	23(2)	5(2)	-1(2)	5(2)
O(3A)	22(2)	22(3)	52(3)	5(2)	-3(2)	-10(2)
O(4A)	29(2)	36(3)	18(2)	-3(2)	3(2)	15(2)
S(1B)	7(2)	17(1)	17(2)	-1(1)	-3(1)	2(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(1B)	21(2)	54(6)	11(4)	-1(3)	-3(3)	3(3)
O(2B)	27(2)	24(3)	23(2)	5(2)	-1(2)	5(2)
O(3B)	22(2)	22(3)	52(3)	5(2)	-3(2)	-10(2)
O(4B)	29(2)	36(3)	18(2)	-3(2)	3(2)	15(2)
S(2A)	15(2)	16(1)	18(2)	0(1)	1(1)	3(1)
O(5A)	18(2)	24(3)	22(2)	-1(2)	-4(2)	5(2)
O(6A)	22(2)	43(7)	44(5)	-24(5)	-4(4)	4(4)
O(7A)	38(3)	21(2)	30(2)	-3(2)	-2(3)	4(3)
O(8A)	18(2)	43(3)	27(2)	9(2)	4(2)	-6(2)
S(2B)	15(2)	16(1)	18(2)	0(1)	1(1)	3(1)
O(5B)	18(2)	24(3)	22(2)	-1(2)	-4(2)	5(2)
O(6B)	22(2)	43(7)	44(5)	-24(5)	-4(4)	4(4)
O(7B)	38(3)	21(2)	30(2)	-3(2)	-2(3)	4(3)
O(8B)	18(2)	43(3)	27(2)	9(2)	4(2)	-6(2)
C(11)	19(2)	11(2)	18(2)	-1(2)	1(2)	4(2)
O(11)	21(2)	22(2)	22(2)	-3(1)	0(1)	3(2)
C(12)	14(2)	18(2)	18(2)	-5(2)	3(2)	2(2)
O(12)	19(2)	20(2)	20(2)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(13)	18(2)	14(2)	17(2)	1(2)	-2(2)	-2(2)
N(13)	16(2)	21(2)	21(2)	-1(2)	0(1)	-2(2)
C(14)	14(2)	20(2)	27(2)	-2(2)	2(2)	0(2)
O(14)	29(2)	14(2)	32(2)	1(1)	-2(2)	3(2)
C(15)	23(2)	24(3)	15(2)	-1(2)	3(2)	-5(2)
O(15)	26(2)	39(3)	30(2)	-16(2)	11(2)	-10(2)
C(16)	20(2)	20(2)	15(2)	0(2)	-1(2)	-1(2)
N(16)	17(2)	18(2)	17(2)	-4(2)	-2(2)	0(2)
C(21)	29(2)	13(2)	13(2)	1(2)	3(2)	7(2)
O(21)	31(2)	32(2)	27(2)	6(2)	-1(2)	15(2)
C(22)	30(2)	13(2)	13(2)	-1(2)	6(2)	2(2)
N(22)	22(2)	18(2)	18(2)	-5(2)	1(2)	3(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(23)	23(2)	15(2)	20(2)	-6(2)	6(2)	-1(2)
O(23)	40(2)	27(2)	33(2)	-11(2)	18(2)	-5(2)
C(24)	19(2)	22(3)	22(2)	-3(2)	4(2)	-4(2)
O(24)	28(2)	13(2)	29(2)	1(1)	0(1)	5(1)
C(25)	23(2)	17(2)	23(2)	1(2)	2(2)	-5(2)
N(25)	19(2)	19(2)	24(2)	-5(2)	-3(1)	-1(2)
C(26)	25(2)	12(2)	12(2)	0(2)	-1(2)	-1(2)
O(26)	19(2)	22(2)	22(2)	5(1)	-2(1)	-1(1)
O(1W)	66(3)	42(3)	26(2)	5(2)	6(2)	34(2)
O(2W)	34(2)	27(2)	23(2)	5(2)	-5(2)	-17(2)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C₆ H₁₈ N₂ O₉ S.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	14186	5488	6059	19
H(11O)	16980(60)	5660(30)	5490(50)	6(10)
H(12)	14468	6090	3763	20
H(12O)	15710(50)	7060(30)	3900(50)	28(15)
H(13)	11417	5922	4613	20
H(13A)	11824	6509	2371	29
H(13B)	11689	7279	3061	29
H(13C)	10050	6763	3043	29
H(14)	9712	6839	5844	24
H(14O)	10540(70)	7940(30)	5940(50)	15(12)
H(15)	11245	6007	7450	25
H(15O)	10580(110)	6920(50)	8920(90)	70(30)
H(16)	14249	6125	8311	22
H(2NA)	15260(60)	7350(30)	6720(60)	12(11)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

H(2NB)	15680(80)	7110(30)	8000(70)	32(17)
H(2NC)	13990(90)	7660(40)	7960(70)	47(18)
H(21)	10788	10165	1135	22
H(21O)	7880(110)	9860(50)	310(50)	90(30)
H(22)	10770	9472	-1045	22
H(3NA)	10790(80)	8070(30)	-690(60)	21(13)
H(3NB)	9080(90)	8360(40)	-870(70)	52(19)
H(3NC)	9820(90)	8190(40)	340(80)	40(20)
H(23)	13726	9600	-102	23
H(23O)	14790(100)	8800(40)	-1600(80)	70(20)
H(24)	15153	8780	1566	25
H(24O)	13860(70)	7590(30)	1180(50)	18(12)
H(25)	13461	9738	2733	25
H(25A)	12963	9144	4971	31
H(25B)	14725	8865	4317	31
H(25C)	13038	8376	4266	31
H(26)	10365	9616	3495	19
H(26O)	9000(80)	8510(30)	3410(60)	33(15)
H(1WA)	7530(80)	5240(40)	3030(30)	45(18)
H(1WB)	8910(40)	5040(40)	3710(70)	50(20)
H(2WA)	3550(50)	5870(20)	1190(50)	14(12)
H(2WB)	2690(80)	5124(18)	1670(60)	32(15)

all-cis-2,4,6-Triaminocyclohexanol (tachol)

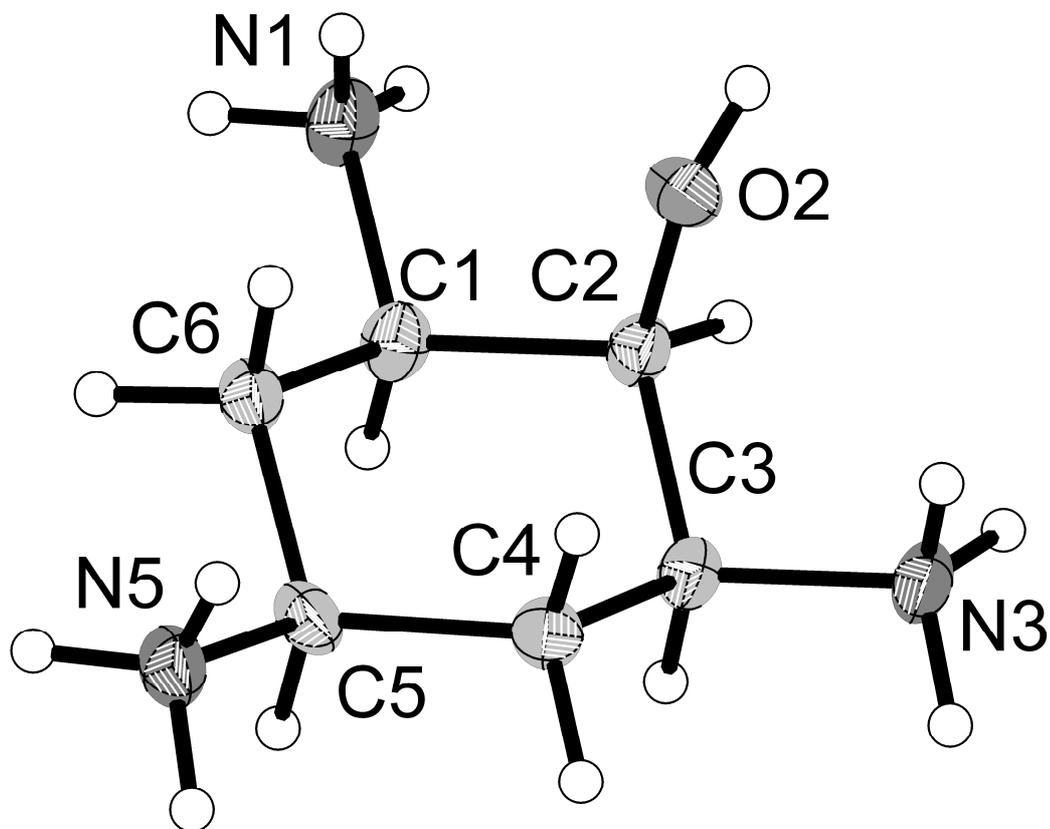


Abb. 46: ORTEP-Plot der Molekülstruktur des $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ -Kations mit einer all-cis Anordnung seiner Donor-Gruppen. Die Molekülstruktur des tachol stellt eine Unterstruktur des taci dar. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Molekülstruktur des $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ -Kations zeigt keine besonderen Auffälligkeiten. Die Sesselkonformation ist als nahezu ideal anzusehen.

Puckering-Parameter: $Q = 0.584 \text{ \AA}$, $\theta = 179.35^\circ$, $\varphi = 201.98^\circ$ ^{[41], [42]}.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **C₆ H₁₉ Cl_{2.67} N₃ O_{2.67} S_{0.33}**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifikationsnummer	sh2808	
Summenformel	C ₆ H ₁₉ Cl _{2.67} N ₃ O _{2.67} S _{0.33}	
Formelmasse	281.13	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Rhomboedrisch	
Raumgruppe	R3c	
Zellkonstanten	a = 12.6549(18) Å	α = 90°.
	b = 12.6549(18) Å	β = 90°.
	c = 43.616(9) Å	γ = 120°.
Zellvolumen	6049.2(17) Å ³	
Z	18	
Dichte (berechnet)	1.389 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.658 mm ⁻¹	
F(000)	2664	
Kristallgröße	0.48 x 0.40 x 0.24 mm ³	
Theta-Bereich	2.63 bis 25.99°.	
Hkl-Bereich	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -53<=l<=53	
Gemessene Reflexe	14955	
Unabhängige Reflexe	2641 [R(int) = 0.0751]	
Vollständigkeit bis theta = 25.99°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	None	
Max. and min. Transmission	0.8580 und 0.7430	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkungen/Parameter	2641 / 3 / 178	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	

R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.1038
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1046
Absoluter Structure Parameter	0.56(7)
Restelektronendichte/größte Lücke	0.846 und -0.418 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C6 H19 Cl2.67 N3 O2.67 S0.33. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	343(1)	2851(1)	232(1)	30(1)
C(1)	1242(2)	3247(2)	-911(1)	22(1)
N(1)	1834(2)	2483(2)	-934(1)	26(1)
C(2)	434(2)	2869(2)	-621(1)	20(1)
O(2)	-455(2)	1603(2)	-638(1)	26(1)
C(3)	-210(3)	3623(2)	-608(1)	22(1)
N(3)	-1048(2)	3228(3)	-336(1)	28(1)
C(4)	-966(2)	3481(3)	-895(1)	23(1)
C(5)	-138(3)	3836(2)	-1177(1)	22(1)
N(5)	-907(2)	3632(2)	-1457(1)	26(1)
C(6)	509(2)	3091(2)	-1201(1)	22(1)
S(1)	-3333	3333	166(1)	49(1)
O(11)	-3333	3333	-146(1)	49(1)
O(12)	-2202(3)	3368(4)	278(1)	80(1)
Cl(2)	547(1)	3797(1)	-2064(1)	33(1)
Cl(3)	0	0	-182(1)	24(1)
Cl(4)	0	0	-1287(1)	31(1)
O(1W)	-3333	3333	941(7)	69(6)
O(2W)	2812(13)	5210(14)	-283(3)	62(3)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C₆H₁₉Cl₂.67 N₃O₂.67 S₀.33.

C(1)-N(1)	1.494(3)
C(1)-C(6)	1.522(4)
C(1)-C(2)	1.544(4)
C(2)-O(2)	1.426(3)
C(2)-C(3)	1.535(4)
C(3)-N(3)	1.500(3)
C(3)-C(4)	1.533(4)
C(4)-C(5)	1.529(4)
C(5)-N(5)	1.501(3)
C(5)-C(6)	1.531(3)
S(1)-O(11)	1.356(5)
S(1)-O(12)	1.494(3)
S(1)-O(12)#1	1.494(3)
S(1)-O(12)#2	1.494(3)

N(1)-C(1)-C(6)	109.3(2)
N(1)-C(1)-C(2)	108.8(2)
C(6)-C(1)-C(2)	112.0(2)
O(2)-C(2)-C(3)	109.5(2)
O(2)-C(2)-C(1)	109.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	108.3(2)
N(3)-C(3)-C(4)	108.2(2)
N(3)-C(3)-C(2)	109.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	113.0(2)
C(5)-C(4)-C(3)	109.1(2)
N(5)-C(5)-C(4)	108.3(2)
N(5)-C(5)-C(6)	109.8(2)

C(4)-C(5)-C(6)	111.9(2)
C(1)-C(6)-C(5)	110.0(2)
O(11)-S(1)-O(12)	109.25(18)
O(11)-S(1)-O(12)#1	109.25(18)
O(12)-S(1)-O(12)#1	109.69(18)
O(11)-S(1)-O(12)#2	109.25(18)
O(12)-S(1)-O(12)#2	109.69(18)
O(12)#1-S(1)-O(12)#2	109.69(18)

Symmetry Transformations zur Erzeugung äquivalenter Atome:

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

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) C6 H19 Cl2.67 N3 O2.67 S0.33. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	34(1)	31(1)	26(1)	-8(1)	-7(1)	18(1)
C(1)	19(1)	27(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	12(1)
N(1)	22(1)	39(1)	22(1)	0(1)	0(1)	19(1)
C(2)	22(1)	25(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	14(1)
O(2)	29(1)	24(1)	27(1)	7(1)	5(1)	15(1)
C(3)	29(1)	25(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	16(1)
N(3)	38(1)	39(1)	16(1)	1(1)	5(1)	27(1)
C(4)	26(1)	29(1)	21(1)	4(1)	2(1)	19(1)
C(5)	27(1)	22(1)	17(1)	4(1)	-1(1)	12(1)
N(5)	30(1)	34(1)	18(1)	5(1)	2(1)	20(1)
C(6)	25(1)	26(1)	17(1)	3(1)	2(1)	15(1)
S(1)	59(1)	59(1)	31(1)	0	0	29(1)
O(11)	49(2)	49(2)	49(3)	0	0	24(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(12)	66(2)	86(3)	91(2)	1(2)	-40(2)	40(2)
Cl(2)	30(1)	52(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	26(1)
Cl(3)	25(1)	25(1)	22(1)	0	0	13(1)
Cl(4)	29(1)	29(1)	34(1)	0	0	15(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H19 Cl2.67 N3 O2.67 S0.33.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1890	4123	-892	27
H(1NA)	1220(40)	1720(40)	-994(9)	35(10)
H(1NB)	2380(30)	2630(40)	-784(8)	47(12)
H(1NC)	2240(40)	2650(40)	-1095(12)	45(11)
H(2)	952	3029	-434	24
H(2O)	-470(40)	1090(40)	-543(10)	37(11)
H(3)	420	4503	-583	26
H(3NA)	-600(40)	3230(40)	-170(11)	38(11)
H(3NB)	-1710(50)	2380(40)	-370(10)	50(12)
H(3NC)	-1420(40)	3730(40)	-330(9)	36(10)
H(4A)	-1635	2626	-914	28
H(4B)	-1330	4012	-880	28
H(5)	489	4721	-1163	27
H(5NA)	-1210(30)	4170(30)	-1457(7)	11(6)
H(5NB)	-490(40)	3770(40)	-1627(12)	48(12)
H(5NC)	-1570(30)	2860(20)	-1452(11)	54(13)
H(6A)	-102	2218	-1230	26
H(6B)	1060	3367	-1381	26

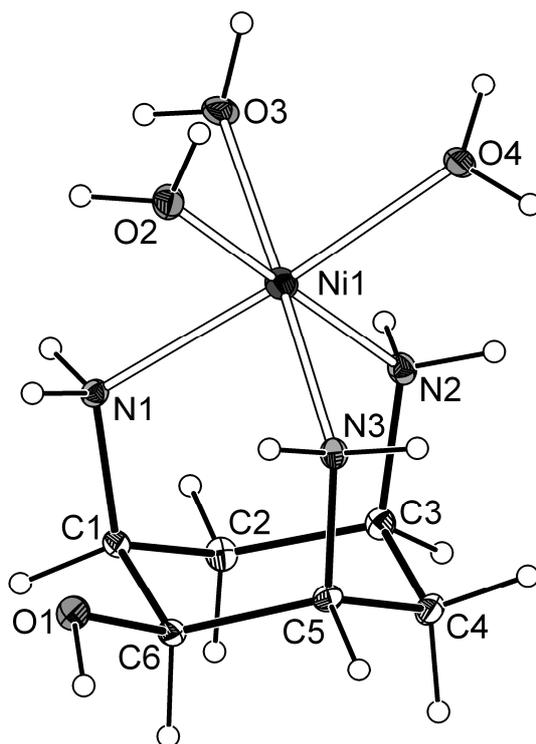
[Ni(tachol)(H₂O)₃]SO₄


Abb. 47: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{tachol})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1-N1 2.0745(11), Ni1-N2 2.0799(12), Ni1-N3 2.0712(11), Ni1-O2 2.1326(10), Ni1-O3 2.1053(10), Ni1-O4 2.0897(10).

Wie bereits erwähnt, stellt die tachol-Struktur eine Unterstruktur des taci dar. Die Struktur beweist einen Koordinationsmodus des Typs (i) (Abb. 3). Die Bindungslängen liegen in den zu erwartenden Bereichen. Anhand der Puckering Parameter, $Q = 0.523 \text{ \AA}$, $\theta = 3.27^\circ$, $\varphi = 286.47^\circ$ ^{[41], [42]}, kann man von einer fast idealen Sesselkonformation ausgehen. Die Abweichungen sind aber bzgl. der Amplitude Q etwas größer als beim freien Liganden $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$. Der Winkel $\theta = 3.27^\circ$ beweist hier ein Umklappen des Sessels im Komplex zu einer ax-ax-ax Stellung der N-Donorgruppen gegenüber dem freien Liganden $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ mit $\theta = 179.35^\circ$.

Puckering-Parameter des $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$: $Q = 0.584 \text{ \AA}$, $\theta = 179.35^\circ$, $\varphi = 201.98^\circ$.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für den **1:1 Komplex NiSO₄ und tachol**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Bruker APEXII KappaCCD	
Identifikationsnummer	sh2839a	
Summenformel	C ₆ H ₂₅ N ₃ Ni O ₁₀ S	
Formelmasse	390.06	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 6.6991(5) Å	α = 90°.
	b = 15.8676(11) Å	β = 90.432(3)°.
	c = 13.9282(9) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1480.51(18) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.750 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.505 mm ⁻¹	
F(000)	824	
Kristallgröße	0.35 x 0.26 x 0.23 mm ³	
Theta-Bereich	1.95 bis 26.00°.	
Hkl-Bereich	-8<=h<=8, -19<=k<=19, -17<=l<=17	
Gemessene Reflexe	26752	
Unabhängige Reflexe	2906 [R(int) = 0.0212]	
Vollständigkeit bis theta = 26.00°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and Min. Transmission	0.7234 und 0.6209	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkung/Parameter	2906 / 0 / 258	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	

R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0446
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0450
Restelektronendichte/größte Lücke	0.351 und -0.361 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für C6 H25 N3 Ni O10 S. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3197(1)	5295(1)	2108(1)	10(1)
N(1)	3368(2)	5363(1)	3594(1)	11(1)
N(2)	407(2)	4721(1)	2136(1)	14(1)
N(3)	4620(2)	4138(1)	2189(1)	12(1)
O(1)	6003(1)	4098(1)	4109(1)	16(1)
O(2)	6128(2)	5813(1)	2028(1)	18(1)
O(3)	1816(2)	6486(1)	2062(1)	20(1)
O(4)	3166(2)	5301(1)	608(1)	17(1)
C(1)	2668(2)	4604(1)	4121(1)	11(1)
C(2)	496(2)	4400(1)	3873(1)	14(1)
C(3)	180(2)	4043(1)	2864(1)	13(1)
C(4)	1615(2)	3319(1)	2654(1)	14(1)
C(5)	3800(2)	3517(1)	2879(1)	12(1)
C(6)	4004(2)	3853(1)	3904(1)	12(1)
S(2)	2235(1)	7311(1)	9568(1)	10(1)
O(5)	1223(1)	7930(1)	8938(1)	16(1)
O(6)	2165(2)	7602(1)	10575(1)	16(1)
O(7)	1210(1)	6485(1)	9501(1)	15(1)
O(8)	4342(1)	7218(1)	9271(1)	18(1)
O(9)	2847(2)	3431(1)	6307(1)	19(1)

O(10) 2696(2) 1307(1) 4773(1) 20(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C₆ H₂₅ N₃ Ni O₁₀ S.

Ni(1)-N(3) 2.0712(11)

Ni(1)-N(1) 2.0745(11)

Ni(1)-N(2) 2.0799(12)

Ni(1)-O(4) 2.0897(10)

Ni(1)-O(3) 2.1053(10)

Ni(1)-O(2) 2.1326(10)

N(1)-C(1) 1.4877(16)

N(2)-C(3) 1.4865(17)

N(3)-C(5) 1.4847(16)

O(1)-C(6) 1.4211(16)

C(1)-C(6) 1.5218(17)

C(1)-C(2) 1.5279(18)

C(2)-C(3) 1.5284(18)

C(3)-C(4) 1.5276(18)

C(4)-C(5) 1.5276(18)

C(5)-C(6) 1.5285(17)

S(2)-O(6) 1.4775(10)

S(2)-O(5) 1.4776(10)

S(2)-O(8) 1.4809(10)

S(2)-O(7) 1.4825(9)

N(3)-Ni(1)-N(1) 88.27(4)

N(3)-Ni(1)-N(2) 91.39(5)

N(1)-Ni(1)-N(2) 92.72(5)

N(3)-Ni(1)-O(4) 93.41(4)

N(1)-Ni(1)-O(4) 175.84(4)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

N(2)-Ni(1)-O(4)	91.04(4)
N(3)-Ni(1)-O(3)	178.05(5)
N(1)-Ni(1)-O(3)	90.26(4)
N(2)-Ni(1)-O(3)	89.95(5)
O(4)-Ni(1)-O(3)	87.97(4)
N(3)-Ni(1)-O(2)	85.45(4)
N(1)-Ni(1)-O(2)	89.34(4)
N(2)-Ni(1)-O(2)	176.18(4)
O(4)-Ni(1)-O(2)	87.01(4)
O(3)-Ni(1)-O(2)	93.26(4)
C(1)-N(1)-Ni(1)	115.76(8)
C(3)-N(2)-Ni(1)	115.20(8)
C(5)-N(3)-Ni(1)	116.80(8)
N(1)-C(1)-C(6)	110.33(10)
N(1)-C(1)-C(2)	111.31(10)
C(6)-C(1)-C(2)	110.47(10)
C(1)-C(2)-C(3)	114.28(10)
N(2)-C(3)-C(4)	110.19(10)
N(2)-C(3)-C(2)	110.23(11)
C(4)-C(3)-C(2)	111.82(11)
C(5)-C(4)-C(3)	114.18(11)
N(3)-C(5)-C(4)	111.23(10)
N(3)-C(5)-C(6)	109.97(10)
C(4)-C(5)-C(6)	110.02(10)
O(1)-C(6)-C(1)	107.50(10)
O(1)-C(6)-C(5)	111.15(10)
C(1)-C(6)-C(5)	114.22(10)
O(6)-S(2)-O(5)	109.76(6)
O(6)-S(2)-O(8)	109.48(6)
O(5)-S(2)-O(8)	109.51(6)

O(6)-S(2)-O(7)	108.55(5)
O(5)-S(2)-O(7)	109.85(6)
O(8)-S(2)-O(7)	109.67(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C6 H25 N3 Ni O10 S. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	12(1)	10(1)	9(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(1)	12(1)	10(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	14(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)
N(3)	12(1)	13(1)	11(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
O(1)	12(1)	16(1)	20(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
O(2)	21(1)	20(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	-7(1)
O(3)	34(1)	13(1)	12(1)	1(1)	3(1)	7(1)
O(4)	27(1)	14(1)	11(1)	0(1)	-2(1)	4(1)
C(1)	13(1)	12(1)	9(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	12(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(3)	10(1)	16(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	15(1)	11(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(5)	14(1)	10(1)	14(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(6)	12(1)	12(1)	12(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
S(2)	10(1)	9(1)	10(1)	1(1)	0(1)	0(1)
O(5)	16(1)	15(1)	16(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
O(6)	23(1)	14(1)	11(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
O(7)	18(1)	11(1)	17(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
O(8)	12(1)	19(1)	22(1)	1(1)	3(1)	2(1)
O(9)	17(1)	19(1)	21(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)

O(10) 15(1) 22(1) 22(1) -5(1) 2(1) 1(1)

 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
 C6 H25 N3 Ni O10 S.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2759	4724	4825	14
H(2A)	-308	4920	3937	17
H(2B)	-10	3987	4345	17
H(3)	-1215	3821	2818	16
H(4A)	1208	2822	3034	17
H(4B)	1492	3167	1966	17
H(5)	4588	2984	2829	15
H(6)	3642	3388	4354	14
H(9)	6640(30)	3642(14)	4207(15)	39(6)
H(10)	4610(30)	5456(11)	3772(13)	20(4)
H(11)	2720(30)	5791(12)	3799(12)	19(4)
H(12)	-520(30)	5100(12)	2216(13)	23(4)
H(13)	140(30)	4518(11)	1565(14)	19(4)
H(14)	4790(20)	3867(11)	1646(13)	17(4)
H(15)	5770(30)	4271(11)	2381(13)	20(4)
H(16)	6460(30)	6017(14)	1541(17)	40(6)
H(17)	6490(30)	6103(14)	2472(16)	36(6)
H(18)	1940(30)	6838(15)	1596(17)	44(6)
H(19)	1750(30)	6731(13)	2541(16)	29(5)
H(20)	3130(30)	4856(14)	345(14)	28(5)
H(21)	2560(30)	5661(14)	279(15)	35(5)
H(22)	3660(30)	3051(14)	6138(15)	34(5)
H(23)	1800(30)	3277(13)	6219(15)	32(6)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

H(24)	3480(30)	1608(14)	4989(15)	33(6)
H(25)	1610(30)	1455(13)	4917(14)	28(5)

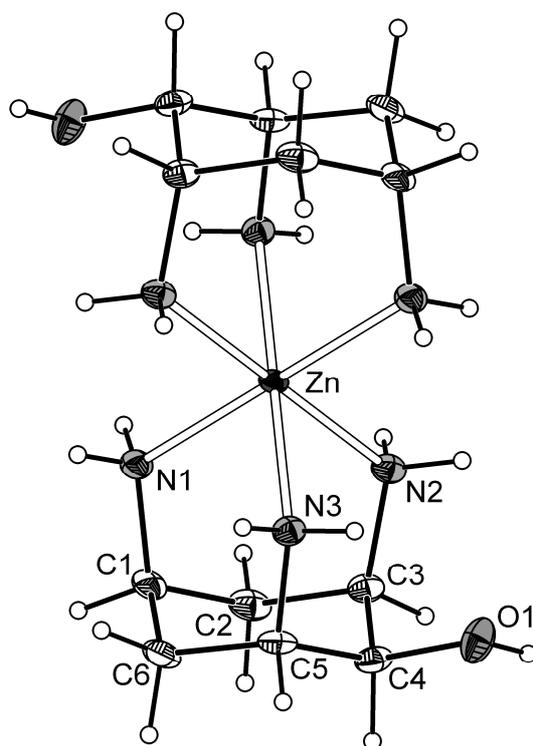


Abb. 48: ORTEP-Plot der Molekülstruktur des $[\text{Zn}(\text{tachol})_2]^{2+}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Zn-N1 2.1665(17), Zn-N2 2.1983(18), Zn-N3 2.1923(17).

Wie bereits erwähnt, stellt die tachol-Struktur eine Unterstruktur des taci dar. Die Struktur beweist einen Koordinationsmodus des Typs (i) (Abb. 3). Die Bindungslängen liegen in den zu erwartenden Bereichen. Die beiden identischen Teilringe des tachols bzgl. der Amplitude Q weichen etwas stärker von der idealen Sesselkonformation ab, als der freie Ligand $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ selbst.

Puckering-Parameter: $Q = 0.522 \text{ \AA}$, $\theta = 177.63^\circ$, $\varphi = 287.915^\circ$.

Die Puckering Parameter zwischen dem freien Liganden $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ und dem Komplex bzgl. der Winkel lassen sich aber nicht direkt vergleichen, da bei der Berechnung andere Pivot-Atome und/oder ein entgegengesetzter Drehsinn gewählt wurden.

Puckering-Parameter des $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$: $Q = 0.584 \text{ \AA}$, $\theta = 179.35^\circ$, $\varphi = 201.98^\circ$.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für den **1:2 Komplex ZnBr_2 und tachol**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Bruker APEXII KappaCCD	
Identifikationsnummer	sh2828	
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{30} \text{Br}_2 \text{N}_6 \text{O}_2 \text{Zn}$	
Formelmasse	515.61	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	$a = 7.2572(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.3511(9) \text{ \AA}$	$\beta = 90.541(3)^\circ$.
	$c = 7.3356(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	923.66(9) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.854 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.673 mm ⁻¹	
F(000)	520	
Kristallgröße	0.79 x 0.46 x 0.09 mm ³	
Theta-Bereich	3.01 bis 26.00°.	
Hkl-Bereich	$-8 \leq h \leq 8$, $-21 \leq k \leq 21$, $-9 \leq l \leq 9$	
Gemessene Reflexe	19120	
Unabhängige Reflexe	1810 [R(int) = 0.0469]	
Vollständigkeit bis $\theta = 26.00^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	

Max. und min. Transmission	0.6234 and 0.0940
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkung/Parameter	1810 / 0 / 166
Goodness-of-fit on F ²	1.108
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0513
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0519
Restelektronendichte/größte Lücke	0.490 und -0.301 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für C12 H30 Br2 N6 O2 Zn. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	3077(1)	980(1)	5073(1)	21(1)
Zn	10000	0	0	11(1)
N(1)	11411(2)	1072(1)	-577(3)	15(1)
N(2)	8922(3)	584(1)	2426(3)	14(1)
N(3)	7571(2)	455(1)	-1437(3)	14(1)
O(1)	5209(2)	873(1)	1292(2)	22(1)
C(1)	10359(3)	1799(1)	-394(3)	17(1)
C(2)	9750(3)	1924(1)	1574(3)	18(1)
C(3)	8225(3)	1381(1)	2193(3)	15(1)
C(4)	6612(3)	1416(1)	846(3)	16(1)
C(5)	7115(3)	1279(1)	-1141(3)	15(1)
C(6)	8706(3)	1806(1)	-1701(3)	18(1)

Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für C12 H30 Br2 N6 O2 Zn.

Zn-N(1)	2.1668(17)
---------	------------

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

Zn-N(1)#1	2.1668(17)
Zn-N(3)	2.1922(17)
Zn-N(3)#1	2.1922(17)
Zn-N(2)#1	2.1983(18)
Zn-N(2)	2.1983(18)
N(1)-C(1)	1.481(3)
N(2)-C(3)	1.482(3)
N(3)-C(5)	1.484(3)
O(1)-C(4)	1.428(3)
C(1)-C(6)	1.528(3)
C(1)-C(2)	1.529(3)
C(2)-C(3)	1.526(3)
C(3)-C(4)	1.526(3)
C(4)-C(5)	1.525(3)
C(5)-C(6)	1.532(3)
N(1)-Zn-N(1)#1	180.00(15)
N(1)-Zn-N(3)	88.65(7)
N(1)#1-Zn-N(3)	91.35(7)
N(1)-Zn-N(3)#1	91.35(7)
N(1)#1-Zn-N(3)#1	88.65(7)
N(3)-Zn-N(3)#1	180.00(13)
N(1)-Zn-N(2)#1	93.72(7)
N(1)#1-Zn-N(2)#1	86.28(7)
N(3)-Zn-N(2)#1	93.86(7)
N(3)#1-Zn-N(2)#1	86.14(7)
N(1)-Zn-N(2)	86.28(7)
N(1)#1-Zn-N(2)	93.72(7)
N(3)-Zn-N(2)	86.14(7)
N(3)#1-Zn-N(2)	93.86(7)

N(2)#1-Zn-N(2)	180.00(13)
C(1)-N(1)-Zn	117.91(13)
C(3)-N(2)-Zn	117.39(13)
C(5)-N(3)-Zn	117.14(13)
N(1)-C(1)-C(6)	110.66(17)
N(1)-C(1)-C(2)	111.11(18)
C(6)-C(1)-C(2)	111.05(18)
C(3)-C(2)-C(1)	114.22(17)
N(2)-C(3)-C(2)	111.31(17)
N(2)-C(3)-C(4)	111.74(17)
C(2)-C(3)-C(4)	109.68(17)
O(1)-C(4)-C(5)	107.09(17)
O(1)-C(4)-C(3)	111.74(18)
C(5)-C(4)-C(3)	115.06(17)
N(3)-C(5)-C(4)	110.22(17)
N(3)-C(5)-C(6)	111.45(17)
C(4)-C(5)-C(6)	110.59(17)
C(1)-C(6)-C(5)	114.56(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C12 H30 Br2 N6 O2 Zn. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br	27(1)	19(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
Zn	12(1)	7(1)	15(1)	0(1)	0(1)	0(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

N(1)	13(1)	12(1)	21(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
N(2)	14(1)	11(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
N(3)	14(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
O(1)	16(1)	26(1)	23(1)	-7(1)	4(1)	-6(1)
C(1)	17(1)	7(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-3(1)
C(2)	18(1)	11(1)	26(1)	-2(1)	-6(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	9(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
C(4)	13(1)	11(1)	24(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(5)	15(1)	11(1)	20(1)	0(1)	-5(1)	4(1)
C(6)	20(1)	12(1)	23(1)	6(1)	-2(1)	2(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C12 H30 Br2 N6 O2 Zn.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4860(40)	950(16)	2250(40)	26(8)
H(2)	12420(40)	1088(15)	120(40)	25(7)
H(3)	11820(40)	1039(14)	-1620(40)	20(7)
H(4)	8020(40)	281(17)	2930(40)	27(7)
H(5)	9760(40)	616(14)	3170(40)	14(6)
H(6)	7620(30)	361(14)	-2610(40)	15(6)
H(7)	6620(40)	203(16)	-1100(40)	25(7)
H(8)	11130(30)	2247(14)	-730(30)	17(6)
H(9)	9270(40)	2454(17)	1700(40)	30(7)
H(10)	10760(30)	1881(14)	2370(30)	13(6)
H(11)	7790(30)	1572(15)	3330(40)	22(6)
H(12)	6110(30)	1939(16)	910(40)	24(6)
H(13)	6060(40)	1411(15)	-1890(30)	21(6)
H(14)	8250(40)	2327(16)	-1720(40)	25(7)

H(15)

9100(30)

1704(16)

-2930(40)

24(7)

Ni(tachol)₂SO₄

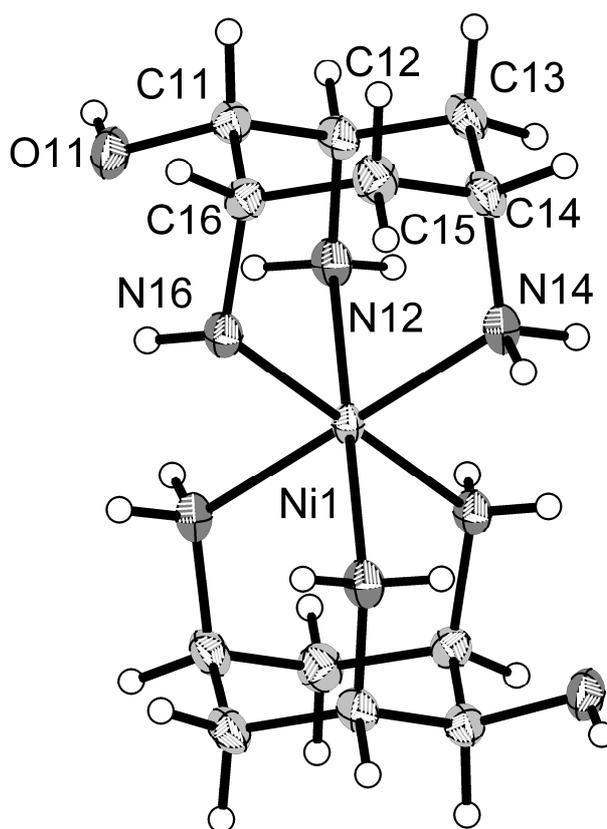


Abb. 48: ORTEP-Plot der Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{tachol})_2]^{2+}$ -Komplexeinheiten der Verbindung $\text{Ni}(\text{tachol})_2\text{SO}_4$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffe sind mit festem Radius vorgegeben. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni-N12 2.142(4), Ni-N14 2.153(3), Ni-N16 2.126(3).

Wie bereits erwähnt, stellt die tachol-Struktur eine Unterstruktur des taci dar. Die Struktur beweist einen Koordinationsmodus des Typs (i) (Abb. 3). Die

Bindungslängen liegen in den zu erwartenden Bereichen. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei scheinbar gleichen, aber kristallographisch unabhängigen Komplexeinheiten.

Anhand der Puckering Parameter, $Q = 0.524 \text{ \AA}$, $\theta = 178.80^\circ$, $\varphi = 262.150^\circ$ ^{[41], [42]}, kann man von einer fast idealen Sesselkonformation der beiden Ligandringe sprechen. Die Abweichungen sind aber bzgl. der Amplitude Q etwas größer als beim freien Liganden $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$. Die Puckering Parameter zwischen dem freien Liganden $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$ und dem Komplex bzgl. der Winkel lassen sich aber nicht direkt vergleichen, da bei der Berechnung andere Pivot-Atome und/oder ein entgegengesetzter Drehsinn gewählt wurden.

Puckering-Parameter des $\text{H}_3\text{tachol}^{3+}$: $Q = 0.584 \text{ \AA}$, $\theta = 179.35^\circ$, $\varphi = 201.98^\circ$.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für den **Nickelsulfat 1:2 Komplex mit tachol**

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungsnummer	sh2816	
Summenformel	C ₁₂ H ₃₈ N ₆ Ni O ₁₄ S	
Formelmasse	581.25	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	$a = 6.9641(14) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.26(3)^\circ$.
	$b = 10.650(2) \text{ \AA}$	$\beta = 86.34(3)^\circ$.
	$c = 19.349(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 71.81(3)^\circ$.
Zellvolumen	1318.4(5) Å ³	
Z	2	

Dichte (berechnet)	1.464 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.885 mm ⁻¹
F(000)	616
Kristallgröße	0.56 x 0.13 x 0.07 mm ³
Theta-Bereich	2.57 bis 26.00°.
Index ranges	-7<=h<=8, -13<=k<=13, -22<=l<=22
Gemessene Reflexe	9736
Unabhängige Reflexe	4846 [R(int) = 0.0711]
Vollständigkeit bis theta = 26.00°	93.6 %
Absorptionskorrektur	keine
Max. und min. Transmission	0.9406 and 0.6369
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	4846 / 10 / 369
Goodness-of-fit on F ²	0.924
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1348
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1468
Restelektronendichte/größte Lücke	1.279 und -0.717 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für C12 H38 N6 Ni O14 S. U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	10000	10000	0	17(1)
C(11)	5494(6)	12683(4)	-369(2)	22(1)
O(11)	4458(5)	11872(3)	-603(2)	29(1)
C(12)	12728(6)	7144(4)	855(2)	23(1)
N(12)	11402(5)	8497(3)	939(2)	23(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(13)	11529(6)	6407(4)	542(2)	28(1)
C(14)	9107(6)	12947(4)	239(2)	26(1)
N(14)	10719(5)	11606(3)	312(2)	23(1)
C(15)	7301(6)	12757(4)	702(3)	27(1)
C(16)	6053(6)	12018(4)	414(2)	22(1)
N(16)	7185(5)	10535(3)	520(2)	21(1)
Ni(2)	10000	5000	5000	19(1)
C(21)	12041(6)	7487(4)	5263(2)	26(1)
O(21)	13809(4)	7070(3)	4859(2)	32(1)
C(22)	7942(6)	3704(4)	4089(2)	28(1)
N(22)	7696(5)	4985(3)	4323(2)	24(1)
C(23)	9847(7)	3356(5)	3655(3)	35(1)
C(24)	11813(7)	2848(4)	4101(3)	31(1)
N(24)	12171(5)	4008(4)	4328(2)	26(1)
C(25)	8238(7)	8311(4)	5250(3)	35(1)
C(26)	10129(6)	8000(4)	4796(2)	27(1)
N(26)	10114(6)	6973(3)	4394(2)	26(1)
O(1W)	13146(5)	6047(3)	2975(2)	47(1)
O(2W)	2701(6)	10451(3)	1816(2)	47(1)
O(3W)	8144(6)	4633(4)	1720(2)	57(1)
O(4W)	15015(6)	3703(4)	2448(2)	54(1)
O(5W)	12200(6)	3198(4)	1672(3)	60(1)
O(6W)	4081(8)	9160(4)	3731(3)	77(2)
O(7W)	13403(7)	8891(5)	6604(3)	82(2)
O(8W)	10335(9)	9784(5)	2913(3)	90(2)
S(1A)	7432(7)	7753(4)	2411(2)	26(1)
O(1A)	7144(9)	7518(5)	3186(3)	40(1)
O(2A)	7154(16)	9230(6)	2113(5)	58(2)
O(3A)	5877(9)	7376(7)	2096(3)	50(1)
O(4A)	9394(10)	6894(9)	2265(4)	74(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

S(1B)	7478(10)	7841(7)	2411(3)	26(1)
O(1B)	6002(12)	7355(8)	2893(4)	40(1)
O(2B)	6630(30)	9340(8)	2126(7)	58(2)
O(3B)	7832(14)	7177(10)	1811(4)	50(1)
O(4B)	9349(13)	7474(13)	2804(6)	74(2)

Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für C12 H38 N6 Ni O14 S.

Ni(1)-N(16)	2.126(3)
Ni(1)-N(16)#1	2.126(3)
Ni(1)-N(12)	2.142(4)
Ni(1)-N(12)#1	2.142(4)
Ni(1)-N(14)	2.153(3)
Ni(1)-N(14)#1	2.153(3)
C(11)-O(11)	1.449(5)
C(11)-C(16)	1.519(6)
C(11)-C(12)#1	1.535(5)
C(12)-N(12)	1.492(5)
C(12)-C(11)#1	1.535(5)
C(12)-C(13)	1.548(5)
C(13)-C(14)#1	1.524(6)
C(14)-N(14)	1.496(5)
C(14)-C(13)#1	1.524(6)
C(14)-C(15)	1.532(6)
C(15)-C(16)	1.548(5)
C(16)-N(16)	1.496(5)
Ni(2)-N(24)#2	2.131(4)
Ni(2)-N(24)	2.131(4)
Ni(2)-N(22)	2.141(4)
Ni(2)-N(22)#2	2.141(4)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

Ni(2)-N(26)	2.153(3)
Ni(2)-N(26)#2	2.153(3)
C(21)-O(21)	1.426(5)
C(21)-C(26)	1.529(6)
C(21)-C(22)#2	1.538(6)
C(22)-N(22)	1.502(5)
C(22)-C(23)	1.520(6)
C(22)-C(21)#2	1.538(6)
C(23)-C(24)	1.537(7)
C(24)-N(24)	1.505(5)
C(24)-C(25)#2	1.528(7)
C(25)-C(24)#2	1.528(7)
C(25)-C(26)	1.531(6)
C(26)-N(26)	1.497(6)
S(1A)-O(4A)	1.444(6)
S(1A)-O(1A)	1.469(5)
S(1A)-O(3A)	1.478(6)
S(1A)-O(2A)	1.485(5)
S(1B)-O(4B)	1.444(7)
S(1B)-O(1B)	1.469(6)
S(1B)-O(3B)	1.478(6)
S(1B)-O(2B)	1.485(5)
N(16)-Ni(1)-N(16)#1	180.00(19)
N(16)-Ni(1)-N(12)	91.98(14)
N(16)#1-Ni(1)-N(12)	88.02(14)
N(16)-Ni(1)-N(12)#1	88.02(14)
N(16)#1-Ni(1)-N(12)#1	191.98(14)
N(12)-Ni(1)-N(12)#1	180.000(1)
N(16)-Ni(1)-N(14)	88.46(13)

N(16)#1-Ni(1)-N(14) 91.54(13)
N(12)-Ni(1)-N(14) 93.01(14)
N(12)#1-Ni(1)-N(14) 86.99(14)
N(16)-Ni(1)-N(14)#1 91.54(13)
N(16)#1-Ni(1)-N(14)#188.46(13)
N(12)-Ni(1)-N(14)#1 86.99(14)
N(12)#1-Ni(1)-N(14)#193.01(14)
N(14)-Ni(1)-N(14)#1180.00(19)
O(11)-C(11)-C(16) 106.8(3)
O(11)-C(11)-C(12)#1 111.3(3)
C(16)-C(11)-C(12)#1 115.0(3)
N(12)-C(12)-C(11)#1 110.3(3)
N(12)-C(12)-C(13) 111.2(3)
C(11)#1-C(12)-C(13) 109.7(3)
C(12)-N(12)-Ni(1) 118.2(3)
C(14)#1-C(13)-C(12) 114.2(3)
N(14)-C(14)-C(13)#1 110.3(3)
N(14)-C(14)-C(15) 110.1(3)
C(13)#1-C(14)-C(15) 111.3(3)
C(14)-N(14)-Ni(1) 118.4(2)
C(14)-C(15)-C(16) 114.0(4)
N(16)-C(16)-C(11) 110.7(3)
N(16)-C(16)-C(15) 110.8(3)
C(11)-C(16)-C(15) 110.7(3)
C(16)-N(16)-Ni(1) 117.8(2)
N(24)#2-Ni(2)-N(24)180.000(1)
N(24)#2-Ni(2)-N(22) 92.23(15)
N(24)-Ni(2)-N(22) 87.77(15)
N(24)#2-Ni(2)-N(22)#287.77(15)
N(24)-Ni(2)-N(22)#2 92.23(15)

N(22)-Ni(2)-N(22)#2180.000(1)
N(24)#2-Ni(2)-N(26) 88.61(15)
N(24)-Ni(2)-N(26) 91.39(15)
N(22)-Ni(2)-N(26) 93.27(14)
N(22)#2-Ni(2)-N(26) 86.73(14)
N(24)#2-Ni(2)-N(26)#291.39(15)
N(24)-Ni(2)-N(26)#2 88.61(15)
N(22)-Ni(2)-N(26)#2 86.73(14)
N(22)#2-Ni(2)-N(26)#293.27(14)
N(26)-Ni(2)-N(26)#2180.000(1)
O(21)-C(21)-C(26) 111.4(4)
O(21)-C(21)-C(22)#2 108.1(3)
C(26)-C(21)-C(22)#2 113.9(3)
N(22)-C(22)-C(23) 110.9(3)
N(22)-C(22)-C(21)#2 110.6(4)
C(23)-C(22)-C(21)#2 111.0(4)
C(22)-N(22)-Ni(2) 118.0(2)
C(22)-C(23)-C(24) 113.8(4)
N(24)-C(24)-C(25)#2 110.8(4)
N(24)-C(24)-C(23) 110.2(4)
C(25)#2-C(24)-C(23) 111.1(4)
C(24)-N(24)-Ni(2) 118.0(3)
C(24)#2-C(25)-C(26) 114.4(4)
N(26)-C(26)-C(21) 109.9(3)
N(26)-C(26)-C(25) 111.2(3)
C(21)-C(26)-C(25) 110.7(4)
C(26)-N(26)-Ni(2) 118.0(3)
O(4A)-S(1A)-O(1A) 109.7(4)
O(4A)-S(1A)-O(3A) 108.2(5)
O(1A)-S(1A)-O(3A) 108.7(4)

O(4A)-S(1A)-O(2A) 113.1(5)
 O(1A)-S(1A)-O(2A) 108.1(4)
 O(3A)-S(1A)-O(2A) 109.0(4)
 O(4B)-S(1B)-O(1B) 108.6(6)
 O(4B)-S(1B)-O(3B) 109.4(6)
 O(1B)-S(1B)-O(3B) 109.0(5)
 O(4B)-S(1B)-O(2B) 112.1(6)
 O(1B)-S(1B)-O(2B) 108.7(6)
 O(3B)-S(1B)-O(2B) 109.1(5)

Symmetry Transformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

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

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C12 H38 N6 Ni O14 S. Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	17(1)	20(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	-10(1)
C(11)	22(2)	22(2)	23(2)	-3(2)	0(2)	-10(1)
O(11)	25(2)	34(2)	28(2)	0(1)	-7(1)	-16(1)
C(12)	26(2)	23(2)	17(2)	4(2)	-2(2)	-11(2)
N(12)	25(2)	27(2)	17(2)	-3(1)	3(1)	-13(1)
C(13)	32(2)	23(2)	29(3)	1(2)	0(2)	-15(2)
C(14)	31(2)	22(2)	31(3)	-10(2)	-1(2)	-14(2)
N(14)	22(2)	28(2)	23(2)	-7(1)	1(1)	-14(1)
C(15)	29(2)	28(2)	30(3)	-12(2)	-1(2)	-11(2)
C(16)	19(2)	22(2)	25(3)	-8(2)	4(2)	-7(1)
N(16)	22(2)	24(2)	16(2)	-1(1)	1(1)	-11(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

Ni(2)	17(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-9(1)
C(21)	24(2)	28(2)	31(3)	-11(2)	0(2)	-11(2)
O(21)	24(2)	36(2)	35(2)	-2(1)	-1(1)	-14(1)
C(22)	28(2)	33(2)	25(3)	-6(2)	-7(2)	-13(2)
N(22)	22(2)	30(2)	19(2)	0(1)	-4(1)	-10(1)
C(23)	38(3)	46(3)	28(3)	-15(2)	2(2)	-17(2)
C(24)	31(2)	38(2)	32(3)	-18(2)	11(2)	-15(2)
N(24)	22(2)	34(2)	24(2)	-4(2)	6(2)	-13(1)
C(25)	27(2)	32(2)	46(3)	-11(2)	3(2)	-8(2)
C(26)	22(2)	24(2)	32(3)	-2(2)	0(2)	-8(2)
N(26)	28(2)	28(2)	22(2)	3(1)	-6(2)	-15(1)
O(1W)	51(2)	47(2)	39(2)	2(2)	3(2)	-19(2)
O(2W)	53(2)	43(2)	42(3)	-7(2)	-12(2)	-11(2)
O(3W)	61(2)	60(2)	64(3)	-31(2)	10(2)	-26(2)
O(4W)	51(2)	55(2)	61(3)	-16(2)	3(2)	-21(2)
O(5W)	64(3)	52(2)	66(3)	-18(2)	2(2)	-21(2)
O(6W)	128(4)	51(2)	48(3)	-11(2)	35(3)	-28(2)
O(7W)	59(3)	65(3)	106(5)	-2(3)	15(3)	-16(2)
O(8W)	92(4)	83(3)	100(5)	-28(3)	5(3)	-29(3)
S(1A)	27(1)	33(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-13(1)
O(1A)	49(3)	45(2)	24(3)	-1(2)	6(2)	-20(2)
O(2A)	97(6)	46(2)	32(3)	8(2)	-11(3)	-38(3)
O(3A)	60(3)	73(3)	30(3)	-10(2)	-4(2)	-38(3)
O(4A)	42(3)	112(5)	58(5)	-32(4)	-9(3)	3(3)
S(1B)	27(1)	33(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-13(1)
O(1B)	49(3)	45(2)	24(3)	-1(2)	6(2)	-20(2)
O(2B)	97(6)	46(2)	32(3)	8(2)	-11(3)	-38(3)
O(3B)	60(3)	73(3)	30(3)	-10(2)	-4(2)	-38(3)
O(4B)	42(3)	112(5)	58(5)	-32(4)	-9(3)	3(3)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für C₁₂ H₃₈ N₆ Ni O₁₄ S.

	x	y	z	U(eq)
H(11)	4509	13609	-401	27
H(11O)	3980(90)	12200(50)	-890(30)	34
H(12)	13280	6567	1336	27
H(6NA)	12210(70)	8860(40)	1120(30)	27
H(6NB)	10400(70)	8360(40)	1270(30)	27
H(13A)	12370	5448	589	33
H(13B)	10303	6396	830	33
H(14)	9673	13568	414	31
H(4NA)	11860(70)	11770(40)	90(30)	27
H(4NB)	11180(70)	11300(40)	780(30)	27
H(15A)	6402	13664	737	33
H(15B)	7801	12228	1190	33
H(16)	4775	12101	690	26
H(5NA)	7430(70)	10210(50)	920(30)	25
H(5NB)	6430(70)	10160(40)	300(30)	25
H(21)	12137	8262	5447	31
H(21O)	14110(70)	7760(50)	4520(30)	38
H(22)	6757	3866	3776	33
H(3NA)	7460(70)	5640(50)	3930(30)	29
H(3NB)	6550(80)	5250(40)	4540(30)	29
H(23A)	9861	4178	3277	42
H(23B)	9804	2645	3418	42
H(24)	12959	2490	3794	38
H(1NA)	13300(80)	3630(50)	4550(30)	31
H(1NB)	12380(70)	4630(50)	3980(30)	31

H(25A)	8146	9132	5417	42
H(25B)	7033	8528	4944	42
H(26)	10142	8864	4441	32
H(2NA)	11170(80)	6820(50)	4140(30)	31
H(2NB)	9200(70)	7330(40)	4000(30)	31

[Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungsnummer	sh2760	
Summenformel	C36 H107.60 Cu5 N12 O43.80 S3	
Formelmass	1823.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 14.5420(3) Å	α = 93.9480(10)°.
	b = 16.0164(3) Å	β = 100.1820(10)°.
	c = 16.3667(3) Å	γ = 97.9830(10)°.
Zellvolumen	3698.48(12) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.638 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.603 mm ⁻¹	
F(000)	1902	
Kristallgröße	0.32 x 0.18 x 0.06 mm ³	
theta Bereich	1.72 bis 26.00°.	
hkl Bereich	-17<=h<=17, -19<=k<=19, -19<=l<=20	
gemessene Reflexe	57261	
unabhängige Reflexe	14478 [R(int) = 0.0477]	

Vollständigkeit bis theta = 26.00°	99.7 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0.9100 und 0.6281
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	14478 / 373 / 994
Goodness-of-fit on F ²	1.047
R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1749
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1968
Restelektronendichte/größte Lücke	1.883 und -0.963 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für [Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O

U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

Cu(1)	10000	10000	5000	20(1)
Cu(2)	10020(1)	10193(1)	2740(1)	22(1)
Cu(3)	7426(1)	9690(1)	4895(1)	29(1)
Cu(4)	5000	5000	10000	23(1)
Cu(5)	7321(1)	5040(1)	9360(1)	32(1)
Cu(6)	4662(1)	7211(1)	9681(1)	29(1)
N(1)	7015(3)	10709(4)	4370(3)	38(1)
N(2)	9273(3)	11130(3)	2494(3)	28(1)
N(3)	10171(3)	10080(3)	1531(3)	27(1)
N(4)	10836(3)	9337(3)	3079(3)	24(1)
N(5)	6068(3)	9108(4)	4658(3)	34(1)
N(6)	7945(3)	8709(3)	5347(3)	30(1)
N(7)	5863(4)	7878(3)	10346(3)	30(1)
N(8)	8177(4)	5940(3)	10162(3)	36(1)
N(9)	8240(4)	5105(4)	8554(4)	50(2)
N(10)	6336(4)	4208(3)	8622(3)	32(1)
N(11)	4175(4)	8285(3)	9331(3)	37(1)
N(12)	3432(4)	6514(3)	9156(3)	39(1)
O(1)	10035(2)	10555(2)	3939(2)	21(1)
O(2)	8728(2)	10323(2)	5031(2)	25(1)
O(3)	9636(3)	8504(2)	4568(2)	29(1)
O(4)	8847(3)	9030(2)	2344(2)	31(1)
O(5)	9698(4)	7701(3)	3095(3)	46(1)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(6)	8604(3)	8987(3)	589(3)	45(1)
O(7)	7156(3)	9952(3)	6251(2)	28(1)
O(8)	5160(3)	9539(3)	5929(3)	42(1)
O(9)	8236(3)	8899(3)	7113(2)	32(1)
O(10)	5498(3)	5228(2)	11481(2)	30(1)
O(11)	6411(3)	5128(2)	10131(2)	26(1)
O(12)	5068(3)	6240(2)	10272(2)	26(1)
O(13)	8012(3)	3838(3)	9712(3)	43(1)
O(14)	9593(4)	3956(4)	8896(4)	78(2)
O(15)	6505(4)	2562(3)	9082(3)	45(1)
O(16)	5010(4)	7017(3)	8380(3)	46(1)
O(17)	4995(4)	8656(3)	7928(3)	50(1)
O(18)	3556(5)	5723(3)	7497(3)	67(2)
C(1)	8098(4)	10928(4)	3394(3)	28(1)
C(2)	7860(4)	11255(4)	4214(4)	30(1)
C(3)	8665(4)	11183(4)	4942(3)	26(1)
C(4)	10406(4)	8326(4)	5187(3)	25(1)
C(5)	9817(4)	11400(3)	3964(3)	23(1)
C(6)	8994(4)	11455(4)	3264(3)	26(1)
C(7)	9110(4)	8345(4)	1860(4)	33(1)
C(8)	9914(4)	7983(4)	2333(4)	32(1)
C(9)	10856(4)	8581(4)	2500(4)	29(1)
C(10)	11084(4)	8877(4)	1681(4)	34(1)
C(11)	10283(4)	9238(4)	1154(4)	33(1)
C(12)	9363(4)	8627(4)	1047(4)	34(1)
C(13)	6707(4)	9231(4)	6584(3)	29(1)
C(14)	5732(4)	8884(4)	6057(4)	36(1)
C(15)	5765(4)	8455(4)	5211(4)	36(1)
C(16)	6408(4)	7779(4)	5295(4)	43(2)
C(17)	7394(4)	8121(4)	5810(4)	34(1)
C(18)	7318(4)	8554(4)	6645(4)	29(1)
C(19)	6220(4)	5910(3)	11406(3)	27(1)
C(20)	5733(4)	6591(3)	11008(3)	25(1)
C(21)	6436(4)	7305(3)	10794(3)	28(1)
C(22)	7083(4)	6964(3)	10252(4)	28(1)
C(23)	7598(4)	6324(3)	10707(4)	30(1)
C(24)	6909(4)	5589(3)	10890(3)	27(1)
C(25)	8064(5)	3268(4)	9009(5)	47(2)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(26)	7082(5)	2925(4)	8533(4)	42(2)
C(27)	6611(4)	3575(4)	8040(4)	35(1)
C(28)	7247(5)	3998(5)	7500(4)	48(2)
C(29)	8240(5)	4346(5)	7979(5)	51(2)
C(30)	8667(5)	3667(5)	8433(5)	52(2)
C(31)	3391(7)	6573(4)	7632(4)	57(2)
C(32)	2886(6)	6695(4)	8355(5)	51(2)
C(33)	2677(6)	7607(4)	8425(5)	52(2)
C(34)	3575(5)	8259(4)	8496(4)	41(2)
C(35)	4120(6)	8088(4)	7813(4)	46(2)
C(36)	4315(6)	7178(4)	7700(4)	49(2)
S(1)	5321(1)	9024(1)	2323(1)	30(1)
O(19)	5035(4)	8432(3)	2931(3)	53(1)
O(20)	6220(4)	8812(4)	2132(4)	65(2)
O(21)	5460(3)	9907(3)	2720(3)	39(1)
O(22)	4606(4)	8898(3)	1573(4)	70(2)
S(90)	8865(2)	7613(2)	8689(2)	44(1)
O(91)	8115(5)	6896(3)	8610(5)	84(3)
O(92)	9151(5)	7707(6)	7878(4)	35(2)
O(93)	8541(6)	8398(4)	8954(5)	45(2)
O(94)	9683(5)	7477(5)	9306(4)	90(4)
S(95)	8516(10)	7655(9)	8642(10)	44(1)
O(96)	7571(13)	7172(16)	8344(19)	84(3)
O(97)	8980(20)	7790(30)	7929(17)	35(2)
O(98)	8440(20)	8476(13)	9050(20)	45(2)
O(99)	9070(20)	7180(20)	9228(18)	90(4)
S(80)	9106(2)	5377(2)	2753(2)	49(1)
O(81)	9360(6)	4625(4)	3174(7)	187(9)
O(82)	9781(4)	6111(3)	3135(5)	62(2)
O(83)	9143(4)	5208(5)	1882(3)	62(2)
O(84)	8148(4)	5474(4)	2854(4)	60(2)
S(85)	7997(4)	6140(4)	3614(4)	49(1)
O(86)	7264(12)	6674(13)	3615(14)	58(9)
O(86W)	7545(11)	6746(9)	3743(9)	67(3)
O(87)	8657(11)	6285(11)	4411(6)	84(7)
O(88)	7564(11)	5246(8)	3469(9)	68(6)
O(89)	8512(10)	6340(10)	2938(7)	55(4)
O(31)	7383(4)	9888(3)	1379(4)	66(2)

O(32)	2952(5)	9415(4)	558(5)	89(2)
O(33)	3338(4)	8545(4)	3410(5)	75(2)
O(34)	5542(5)	6801(4)	3261(4)	88(2)
O(35)	3143(5)	7424(5)	4672(6)	108(3)
O(36)	3763(8)	3817(7)	2246(7)	99(4)
O(37)	7627(4)	8427(4)	3355(3)	54(1)
O(38)	8767(4)	1175(4)	625(3)	61(2)
O(39)	9561(6)	3957(6)	852(5)	99(3)
O(40)	6709(4)	8803(3)	9021(3)	60(1)
O(41)	3999(11)	4302(8)	4013(8)	91(5)
O(42)	5390(8)	9847(7)	288(8)	69(3)
O(43)	8503(10)	3767(9)	3909(8)	85(4)
O(44)	1046(14)	3824(8)	3068(9)	118(6)
O(45)	1402(8)	6441(13)	4262(10)	120(7)
O(46)	12246(15)	4119(13)	4649(12)	157(10)
O(48)	4577(11)	6161(10)	4573(13)	146(9)

Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $[\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Cu(1)-O(2)#1	1.997(3)
Cu(1)-O(2)	1.997(3)
Cu(1)-O(1)	2.011(4)
Cu(1)-O(1)#1	2.011(4)
Cu(1)-O(3)	2.409(4)
Cu(1)-O(3)#1	2.409(4)
Cu(2)-N(4)	1.980(4)
Cu(2)-N(2)	1.995(5)
Cu(2)-O(1)	2.002(3)
Cu(2)-N(3)	2.028(4)
Cu(2)-O(4)	2.316(4)
Cu(3)-N(6)	1.971(5)
Cu(3)-O(2)	1.988(4)
Cu(3)-N(1)	2.010(5)
Cu(3)-N(5)	2.021(5)
Cu(3)-O(7)	2.341(4)
Cu(4)-O(12)#2	1.991(3)
Cu(4)-O(12)	1.991(3)

Cu(4)-O(11)	2.005(4)
Cu(4)-O(11)#2	2.005(4)
Cu(4)-O(10)#2	2.391(4)
Cu(4)-O(10)	2.391(4)
Cu(5)-N(10)	1.980(5)
Cu(5)-O(11)	1.994(4)
Cu(5)-N(8)	2.003(5)
Cu(5)-N(9)	2.035(6)
Cu(5)-O(13)	2.353(5)
Cu(6)-N(12)	1.988(5)
Cu(6)-O(12)	1.991(4)
Cu(6)-N(7)	2.006(5)
Cu(6)-N(11)	2.029(5)
Cu(6)-O(16)	2.285(4)
N(1)-C(2)	1.477(8)
N(2)-C(6)	1.474(7)
N(3)-C(11)	1.485(7)
N(4)-C(9)	1.491(7)
N(5)-C(15)	1.500(8)
N(6)-C(17)	1.485(7)
N(7)-C(21)	1.471(7)
N(8)-C(23)	1.488(8)
N(9)-C(29)	1.486(8)
N(10)-C(27)	1.487(7)
N(11)-C(34)	1.479(8)
N(12)-C(32)	1.476(8)
O(1)-C(5)	1.431(6)
O(2)-C(3)	1.409(7)
O(3)-C(4)	1.445(6)
O(4)-C(7)	1.443(7)
O(5)-C(8)	1.427(7)
O(6)-C(12)	1.434(7)
O(7)-C(13)	1.435(7)
O(8)-C(14)	1.430(8)
O(9)-C(18)	1.432(6)
O(10)-C(19)	1.434(6)
O(11)-C(24)	1.421(6)
O(12)-C(20)	1.430(6)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(13)-C(25)	1.438(8)
O(14)-C(30)	1.422(9)
O(15)-C(26)	1.433(8)
O(16)-C(36)	1.428(8)
O(17)-C(35)	1.431(9)
O(18)-C(31)	1.425(8)
C(1)-C(6)	1.508(8)
C(1)-C(2)	1.521(8)
C(2)-C(3)	1.538(7)
C(3)-C(4)#1	1.522(8)
C(4)-C(3)#1	1.522(8)
C(4)-C(5)#1	1.530(7)
C(5)-C(6)	1.521(7)
C(5)-C(4)#1	1.530(7)
C(7)-C(8)	1.495(9)
C(7)-C(12)	1.524(9)
C(8)-C(9)	1.528(8)
C(9)-C(10)	1.527(8)
C(10)-C(11)	1.528(9)
C(11)-C(12)	1.518(9)
C(13)-C(18)	1.493(8)
C(13)-C(14)	1.531(8)
C(14)-C(15)	1.514(8)
C(15)-C(16)	1.525(10)
C(16)-C(17)	1.535(8)
C(17)-C(18)	1.519(8)
C(19)-C(20)	1.505(8)
C(19)-C(24)	1.537(8)
C(20)-C(21)	1.528(7)
C(21)-C(22)	1.530(8)
C(22)-C(23)	1.513(8)
C(23)-C(24)	1.519(8)
C(25)-C(26)	1.509(10)
C(25)-C(30)	1.511(11)
C(26)-C(27)	1.524(10)
C(27)-C(28)	1.513(9)
C(28)-C(29)	1.526(10)
C(29)-C(30)	1.501(12)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(31)-C(32)	1.513(12)
C(31)-C(36)	1.526(12)
C(32)-C(33)	1.534(9)
C(33)-C(34)	1.536(11)
C(34)-C(35)	1.512(10)
C(35)-C(36)	1.528(9)
S(1)-O(22)	1.444(5)
S(1)-O(20)	1.476(6)
S(1)-O(21)	1.486(4)
S(1)-O(19)	1.493(5)
S(90)-O(91)	1.451(5)
S(90)-O(93)	1.466(5)
S(90)-O(94)	1.470(5)
S(90)-O(92)	1.471(4)
S(95)-O(99)	1.459(8)
S(95)-O(96)	1.463(8)
S(95)-O(98)	1.463(15)
S(95)-O(97)	1.466(8)
S(80)-O(83)	1.444(5)
S(80)-O(82)	1.449(5)
S(80)-O(84)	1.459(5)
S(80)-O(81)	1.488(6)
S(85)-O(86W)	1.272(13)
S(85)-O(86)	1.457(7)
S(85)-O(87)	1.459(7)
S(85)-O(88)	1.466(11)
S(85)-O(89)	1.470(7)
O(42)-O(42)#3	1.50(2)

O(2)#1-Cu(1)-O(2)	180.0(2)
O(2)#1-Cu(1)-O(1)	89.89(14)
O(2)-Cu(1)-O(1)	90.11(14)
O(2)#1-Cu(1)-O(1)#1	90.11(14)
O(2)-Cu(1)-O(1)#1	89.89(14)
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	180.000(1)
O(2)#1-Cu(1)-O(3)	77.17(14)
O(2)-Cu(1)-O(3)	102.83(14)
O(1)-Cu(1)-O(3)	104.92(13)

O(1)#1-Cu(1)-O(3) 75.08(14)
 O(2)#1-Cu(1)-O(3)#1102.83(14)
 O(2)-Cu(1)-O(3)#1 77.17(14)
 O(1)-Cu(1)-O(3)#1 75.08(14)
 O(1)#1-Cu(1)-O(3)#1104.92(14)
 O(3)-Cu(1)-O(3)#1180.000(1)
 N(4)-Cu(2)-N(2) 174.41(19)
 N(4)-Cu(2)-O(1) 90.33(16)
 N(2)-Cu(2)-O(1) 85.26(16)
 N(4)-Cu(2)-N(3) 94.33(18)
 N(2)-Cu(2)-N(3) 89.32(18)
 O(1)-Cu(2)-N(3) 167.53(17)
 N(4)-Cu(2)-O(4) 84.14(17)
 N(2)-Cu(2)-O(4) 100.43(18)
 O(1)-Cu(2)-O(4) 107.23(14)
 N(3)-Cu(2)-O(4) 84.78(17)
 N(6)-Cu(3)-O(2) 89.93(17)
 N(6)-Cu(3)-N(1) 173.78(19)
 O(2)-Cu(3)-N(1) 85.22(18)
 N(6)-Cu(3)-N(5) 94.7(2)
 O(2)-Cu(3)-N(5) 174.40(19)
 N(1)-Cu(3)-N(5) 89.9(2)
 N(6)-Cu(3)-O(7) 83.41(17)
 O(2)-Cu(3)-O(7) 99.52(14)
 N(1)-Cu(3)-O(7) 101.22(18)
 N(5)-Cu(3)-O(7) 84.12(17)
 O(12)#2-Cu(4)-O(12)180.000(1)
 O(12)#2-Cu(4)-O(11)89.07(15)
 O(12)-Cu(4)-O(11) 90.93(15)
 O(12)#2-Cu(4)-O(11)#290.93(15)
 O(12)-Cu(4)-O(11)#289.07(15)
 O(11)-Cu(4)-O(11)#2180.000(1)
 O(12)#2-Cu(4)-O(10)#275.03(14)
 O(12)-Cu(4)-O(10)#2104.97(14)
 O(11)-Cu(4)-O(10)#2102.13(14)
 O(11)#2-Cu(4)-O(10)#277.87(14)
 O(12)#2-Cu(4)-O(10)104.97(14)
 O(12)-Cu(4)-O(10) 75.03(14)

O(11)-Cu(4)-O(10)	77.87(14)
O(11)#2-Cu(4)-O(10)	102.13(14)
O(10)#2-Cu(4)-O(10)	180.000(1)
N(10)-Cu(5)-O(11)	88.11(18)
N(10)-Cu(5)-N(8)	172.5(2)
O(11)-Cu(5)-N(8)	85.06(18)
N(10)-Cu(5)-N(9)	95.0(2)
O(11)-Cu(5)-N(9)	172.8(2)
N(8)-Cu(5)-N(9)	91.4(2)
N(10)-Cu(5)-O(13)	84.01(19)
O(11)-Cu(5)-O(13)	104.55(16)
N(8)-Cu(5)-O(13)	100.75(19)
N(9)-Cu(5)-O(13)	82.2(2)
N(12)-Cu(6)-O(12)	91.01(18)
N(12)-Cu(6)-N(7)	172.9(2)
O(12)-Cu(6)-N(7)	85.00(17)
N(12)-Cu(6)-N(11)	91.1(2)
O(12)-Cu(6)-N(11)	166.95(18)
N(7)-Cu(6)-N(11)	91.5(2)
N(12)-Cu(6)-O(16)	83.7(2)
O(12)-Cu(6)-O(16)	105.50(15)
N(7)-Cu(6)-O(16)	102.9(2)
N(11)-Cu(6)-O(16)	87.53(18)
C(2)-N(1)-Cu(3)	108.6(3)
C(6)-N(2)-Cu(2)	109.4(3)
C(11)-N(3)-Cu(2)	118.4(4)
C(9)-N(4)-Cu(2)	121.1(3)
C(15)-N(5)-Cu(3)	118.9(4)
C(17)-N(6)-Cu(3)	120.6(4)
C(21)-N(7)-Cu(6)	109.9(3)
C(23)-N(8)-Cu(5)	108.1(4)
C(29)-N(9)-Cu(5)	118.9(4)
C(27)-N(10)-Cu(5)	120.0(4)
C(34)-N(11)-Cu(6)	118.5(4)
C(32)-N(12)-Cu(6)	122.0(4)
C(5)-O(1)-Cu(2)	106.3(3)
C(5)-O(1)-Cu(1)	114.7(3)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	137.32(19)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(3)-O(2)-Cu(3)	108.3(3)
C(3)-O(2)-Cu(1)	115.0(3)
Cu(3)-O(2)-Cu(1)	134.9(2)
C(4)-O(3)-Cu(1)	91.8(3)
C(7)-O(4)-Cu(2)	114.7(3)
C(13)-O(7)-Cu(3)	114.8(3)
C(19)-O(10)-Cu(4)	91.4(3)
C(24)-O(11)-Cu(5)	108.3(3)
C(24)-O(11)-Cu(4)	114.1(3)
Cu(5)-O(11)-Cu(4)	135.36(19)
C(20)-O(12)-Cu(4)	114.8(3)
C(20)-O(12)-Cu(6)	106.9(3)
Cu(4)-O(12)-Cu(6)	136.79(19)
C(25)-O(13)-Cu(5)	114.4(4)
C(36)-O(16)-Cu(6)	116.4(4)
C(6)-C(1)-C(2)	108.9(5)
N(1)-C(2)-C(1)	109.2(5)
N(1)-C(2)-C(3)	106.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)	110.2(4)
O(2)-C(3)-C(4)#1	111.9(4)
O(2)-C(3)-C(2)	109.6(5)
C(4)#1-C(3)-C(2)	110.7(5)
O(3)-C(4)-C(3)#1	109.9(4)
O(3)-C(4)-C(5)#1	106.2(4)
C(3)#1-C(4)-C(5)#1	111.4(4)
O(1)-C(5)-C(6)	109.6(4)
O(1)-C(5)-C(4)#1	111.0(4)
C(6)-C(5)-C(4)#1	111.0(4)
N(2)-C(6)-C(1)	110.4(5)
N(2)-C(6)-C(5)	105.6(4)
C(1)-C(6)-C(5)	111.2(5)
O(4)-C(7)-C(8)	112.3(5)
O(4)-C(7)-C(12)	111.3(5)
C(8)-C(7)-C(12)	109.4(5)
O(5)-C(8)-C(7)	111.1(5)
O(5)-C(8)-C(9)	110.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)	114.0(5)
N(4)-C(9)-C(10)	109.0(5)

N(4)-C(9)-C(8)	111.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	109.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	114.1(5)
N(3)-C(11)-C(12)	110.3(5)
N(3)-C(11)-C(10)	111.3(5)
C(12)-C(11)-C(10)	110.2(5)
O(6)-C(12)-C(11)	110.1(5)
O(6)-C(12)-C(7)	110.2(5)
C(11)-C(12)-C(7)	114.4(5)
O(7)-C(13)-C(18)	110.4(4)
O(7)-C(13)-C(14)	111.6(5)
C(18)-C(13)-C(14)	110.2(5)
O(8)-C(14)-C(15)	107.9(5)
O(8)-C(14)-C(13)	111.3(5)
C(15)-C(14)-C(13)	114.0(5)
N(5)-C(15)-C(14)	109.7(5)
N(5)-C(15)-C(16)	111.9(5)
C(14)-C(15)-C(16)	111.0(5)
C(15)-C(16)-C(17)	112.3(5)
N(6)-C(17)-C(18)	110.7(5)
N(6)-C(17)-C(16)	111.3(5)
C(18)-C(17)-C(16)	110.7(5)
O(9)-C(18)-C(13)	109.3(5)
O(9)-C(18)-C(17)	110.6(4)
C(13)-C(18)-C(17)	114.2(5)
O(10)-C(19)-C(20)	107.3(5)
O(10)-C(19)-C(24)	110.0(4)
C(20)-C(19)-C(24)	112.1(4)
O(12)-C(20)-C(19)	110.4(4)
O(12)-C(20)-C(21)	109.7(4)
C(19)-C(20)-C(21)	112.0(5)
N(7)-C(21)-C(20)	105.9(5)
N(7)-C(21)-C(22)	110.8(5)
C(20)-C(21)-C(22)	111.3(4)
C(23)-C(22)-C(21)	109.1(5)
N(8)-C(23)-C(22)	109.7(5)
N(8)-C(23)-C(24)	105.3(4)
C(22)-C(23)-C(24)	111.2(5)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(11)-C(24)-C(23)	109.9(5)
O(11)-C(24)-C(19)	110.9(5)
C(23)-C(24)-C(19)	110.6(4)
O(13)-C(25)-C(26)	110.0(5)
O(13)-C(25)-C(30)	113.2(6)
C(26)-C(25)-C(30)	110.4(6)
O(15)-C(26)-C(25)	110.4(6)
O(15)-C(26)-C(27)	111.4(5)
C(25)-C(26)-C(27)	113.5(6)
N(10)-C(27)-C(28)	111.4(5)
N(10)-C(27)-C(26)	109.6(5)
C(28)-C(27)-C(26)	111.4(6)
C(27)-C(28)-C(29)	113.2(6)
N(9)-C(29)-C(30)	111.6(6)
N(9)-C(29)-C(28)	111.4(6)
C(30)-C(29)-C(28)	110.3(6)
O(14)-C(30)-C(29)	112.9(7)
O(14)-C(30)-C(25)	108.7(7)
C(29)-C(30)-C(25)	113.1(6)
O(18)-C(31)-C(32)	112.2(6)
O(18)-C(31)-C(36)	109.5(7)
C(32)-C(31)-C(36)	114.3(6)
N(12)-C(32)-C(31)	112.9(6)
N(12)-C(32)-C(33)	109.6(6)
C(31)-C(32)-C(33)	109.1(6)
C(32)-C(33)-C(34)	111.9(6)
N(11)-C(34)-C(35)	111.3(6)
N(11)-C(34)-C(33)	110.0(5)
C(35)-C(34)-C(33)	112.2(6)
O(17)-C(35)-C(34)	111.6(5)
O(17)-C(35)-C(36)	109.1(6)
C(34)-C(35)-C(36)	114.7(6)
O(16)-C(36)-C(31)	111.2(5)
O(16)-C(36)-C(35)	110.3(5)
C(31)-C(36)-C(35)	109.0(6)
O(22)-S(1)-O(20)	109.9(4)
O(22)-S(1)-O(21)	111.7(3)
O(20)-S(1)-O(21)	110.2(3)

O(22)-S(1)-O(19)	109.5(3)
O(20)-S(1)-O(19)	106.6(3)
O(21)-S(1)-O(19)	108.8(3)
O(91)-S(90)-O(93)	110.8(4)
O(91)-S(90)-O(94)	109.8(4)
O(93)-S(90)-O(94)	109.1(4)
O(91)-S(90)-O(92)	109.5(4)
O(93)-S(90)-O(92)	108.3(3)
O(94)-S(90)-O(92)	109.3(4)
O(99)-S(95)-O(96)	109.6(7)
O(99)-S(95)-O(98)	109.8(7)
O(96)-S(95)-O(98)	109.5(7)
O(99)-S(95)-O(97)	109.6(7)
O(96)-S(95)-O(97)	109.1(7)
O(98)-S(95)-O(97)	109.1(7)
O(83)-S(80)-O(82)	111.4(4)
O(83)-S(80)-O(84)	110.6(4)
O(82)-S(80)-O(84)	111.4(4)
O(83)-S(80)-O(81)	107.1(4)
O(82)-S(80)-O(81)	108.4(4)
O(84)-S(80)-O(81)	107.8(4)
O(86W)-S(85)-O(86)	16.0(15)
O(86W)-S(85)-O(87)	96.6(12)
O(86)-S(85)-O(87)	110.1(6)
O(86W)-S(85)-O(88)	123.8(13)
O(86)-S(85)-O(88)	109.7(6)
O(87)-S(85)-O(88)	109.6(6)
O(86W)-S(85)-O(89)	107.9(12)
O(86)-S(85)-O(89)	109.4(6)
O(87)-S(85)-O(89)	109.4(6)
O(88)-S(85)-O(89)	108.6(6)

Benutzte Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 $-x+2, -y+2, -z+1$ #2 $-x+1, -y+1, -z+2$ #3 $-x+1, -y+2, -z$

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{Cu}_5(\text{daci})_4(\text{H}_2\text{daci})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
 Der anisotrope Exponent des Auslenkungsparameters hat die Form: $-2p^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	15(1)	29(1)	16(1)	0(1)	5(1)	5(1)
Cu(2)	21(1)	28(1)	16(1)	-3(1)	6(1)	5(1)
Cu(3)	15(1)	52(1)	22(1)	7(1)	5(1)	4(1)
Cu(4)	35(1)	13(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
Cu(5)	39(1)	23(1)	32(1)	-6(1)	12(1)	-2(1)
Cu(6)	48(1)	15(1)	23(1)	1(1)	4(1)	5(1)
N(1)	19(2)	67(4)	32(3)	13(3)	7(2)	15(2)
N(2)	27(2)	39(3)	18(2)	0(2)	8(2)	8(2)
N(3)	31(2)	30(2)	20(2)	0(2)	7(2)	4(2)
N(4)	27(2)	25(2)	18(2)	-5(2)	3(2)	3(2)
N(5)	20(2)	62(3)	22(2)	0(2)	7(2)	4(2)
N(6)	22(2)	42(3)	24(2)	-3(2)	7(2)	1(2)
N(7)	48(3)	15(2)	27(3)	-2(2)	12(2)	0(2)
N(8)	36(3)	26(3)	43(3)	-5(2)	9(2)	0(2)
N(9)	51(4)	42(3)	56(4)	-13(3)	28(3)	-10(3)
N(10)	37(3)	27(2)	32(3)	-7(2)	11(2)	1(2)
N(11)	58(3)	26(3)	27(3)	1(2)	5(2)	14(2)
N(12)	56(3)	20(2)	36(3)	3(2)	-1(3)	5(2)
O(1)	18(2)	28(2)	17(2)	-3(1)	5(1)	7(1)
O(2)	18(2)	36(2)	23(2)	3(2)	5(2)	6(2)
O(3)	23(2)	36(2)	26(2)	-3(2)	2(2)	7(2)
O(4)	27(2)	29(2)	32(2)	-14(2)	7(2)	-1(2)
O(5)	76(3)	33(2)	31(2)	-7(2)	23(2)	-3(2)
O(6)	43(3)	53(3)	35(2)	-14(2)	-6(2)	16(2)
O(7)	23(2)	41(2)	20(2)	5(2)	8(2)	4(2)
O(8)	22(2)	76(3)	31(2)	3(2)	7(2)	16(2)
O(9)	24(2)	42(2)	27(2)	4(2)	0(2)	-2(2)
O(10)	43(2)	21(2)	27(2)	6(2)	10(2)	0(2)
O(11)	35(2)	19(2)	22(2)	-7(2)	4(2)	0(2)
O(12)	40(2)	15(2)	19(2)	-1(1)	2(2)	-1(2)
O(13)	44(3)	38(2)	43(3)	-14(2)	6(2)	7(2)
O(14)	38(3)	89(5)	94(5)	-24(4)	0(3)	0(3)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

O(15)	61(3)	27(2)	44(3)	-5(2)	12(2)	1(2)
O(16)	81(4)	38(2)	25(2)	6(2)	7(2)	30(2)
O(17)	79(4)	38(3)	38(3)	13(2)	16(3)	15(3)
O(18)	126(5)	26(2)	40(3)	-4(2)	-16(3)	24(3)
C(1)	23(3)	38(3)	24(3)	-1(2)	2(2)	10(2)
C(2)	18(3)	47(3)	27(3)	6(3)	7(2)	12(2)
C(3)	22(3)	39(3)	21(3)	-1(2)	7(2)	13(2)
C(4)	23(3)	31(3)	20(3)	-3(2)	1(2)	9(2)
C(5)	18(2)	26(3)	24(3)	0(2)	3(2)	5(2)
C(6)	29(3)	34(3)	17(3)	2(2)	6(2)	12(2)
C(7)	29(3)	31(3)	34(3)	-18(3)	4(3)	-4(2)
C(8)	48(4)	25(3)	23(3)	-10(2)	12(3)	4(3)
C(9)	30(3)	28(3)	27(3)	-4(2)	6(2)	7(2)
C(10)	37(3)	41(3)	29(3)	-3(3)	16(3)	11(3)
C(11)	40(3)	44(3)	18(3)	-4(2)	13(2)	8(3)
C(12)	32(3)	38(3)	29(3)	-16(3)	0(2)	4(3)
C(13)	23(3)	49(4)	17(3)	3(2)	9(2)	1(2)
C(14)	22(3)	61(4)	23(3)	2(3)	7(2)	-2(3)
C(15)	20(3)	58(4)	25(3)	-2(3)	4(2)	-7(3)
C(16)	30(3)	52(4)	40(4)	-11(3)	3(3)	-9(3)
C(17)	25(3)	38(3)	38(3)	3(3)	7(3)	0(2)
C(18)	17(3)	41(3)	29(3)	8(2)	4(2)	-2(2)
C(19)	40(3)	17(2)	19(3)	2(2)	2(2)	-3(2)
C(20)	38(3)	17(2)	17(3)	-6(2)	5(2)	-2(2)
C(21)	40(3)	17(3)	23(3)	-2(2)	6(2)	-2(2)
C(22)	40(3)	17(3)	26(3)	-2(2)	8(2)	-4(2)
C(23)	35(3)	23(3)	31(3)	-6(2)	5(3)	0(2)
C(24)	38(3)	19(3)	20(3)	-1(2)	-1(2)	3(2)
C(25)	44(4)	42(4)	52(4)	-14(3)	3(3)	14(3)
C(26)	47(4)	34(3)	44(4)	-16(3)	13(3)	3(3)
C(27)	37(3)	37(3)	30(3)	-10(3)	8(3)	1(3)
C(28)	49(4)	56(4)	37(4)	-14(3)	17(3)	0(3)
C(29)	48(4)	54(4)	52(4)	-18(3)	26(4)	-4(3)
C(30)	41(4)	61(5)	51(4)	-19(4)	6(3)	11(3)
C(31)	107(7)	21(3)	33(4)	0(3)	-20(4)	23(4)
C(32)	70(5)	28(3)	46(4)	5(3)	-13(4)	10(3)
C(33)	64(5)	40(4)	47(4)	4(3)	-12(4)	17(3)
C(34)	63(4)	28(3)	33(3)	6(3)	-2(3)	16(3)

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

C(35)	81(5)	28(3)	28(3)	9(3)	4(3)	13(3)
C(36)	93(6)	35(4)	23(3)	8(3)	7(3)	23(4)
S(1)	34(1)	30(1)	25(1)	-5(1)	6(1)	3(1)
O(19)	73(4)	39(3)	48(3)	8(2)	11(3)	9(2)
O(20)	59(3)	63(4)	77(4)	-10(3)	29(3)	12(3)
O(21)	57(3)	27(2)	33(2)	-4(2)	15(2)	6(2)
O(22)	83(4)	47(3)	62(4)	-1(3)	-25(3)	2(3)
S(90)	76(2)	30(1)	35(1)	4(1)	28(2)	16(2)
O(91)	118(8)	31(4)	116(7)	-4(4)	78(7)	-7(4)
O(92)	43(4)	38(3)	29(2)	2(2)	19(2)	10(3)
O(93)	77(4)	33(3)	33(3)	-4(2)	29(3)	11(3)
O(94)	157(10)	81(6)	36(4)	-4(4)	-11(5)	68(7)
S(95)	76(2)	30(1)	35(1)	4(1)	28(2)	16(2)
O(96)	118(8)	31(4)	116(7)	-4(4)	78(7)	-7(4)
O(97)	43(4)	38(3)	29(2)	2(2)	19(2)	10(3)
O(98)	77(4)	33(3)	33(3)	-4(2)	29(3)	11(3)
O(99)	157(10)	81(6)	36(4)	-4(4)	-11(5)	68(7)
S(80)	41(1)	38(1)	67(2)	-11(1)	16(1)	-2(1)
O(81)	86(8)	42(6)	440(30)	26(10)	45(13)	26(6)
O(82)	56(5)	35(4)	85(6)	-12(4)	-10(4)	6(3)
O(83)	35(4)	102(6)	43(4)	-28(4)	17(3)	2(4)
O(84)	42(4)	63(5)	73(5)	-30(4)	22(4)	0(4)
S(85)	41(1)	38(1)	67(2)	-11(1)	16(1)	-2(1)
O(86)	49(15)	66(15)	66(16)	16(12)	2(12)	35(12)
O(86W)	69(8)	78(7)	58(6)	-4(5)	13(6)	31(6)
O(87)	69(14)	74(14)	92(17)	-8(12)	-17(12)	4(11)
O(88)	63(12)	45(10)	74(13)	3(9)	-20(10)	-21(9)
O(89)	61(11)	55(10)	43(10)	10(8)	6(8)	-11(8)
O(31)	68(4)	43(3)	98(5)	9(3)	42(3)	17(3)
O(32)	63(4)	76(4)	124(6)	21(4)	-1(4)	13(3)
O(33)	63(4)	60(4)	115(5)	17(4)	42(4)	23(3)
O(34)	100(5)	69(4)	82(5)	-2(4)	-17(4)	12(4)
O(35)	74(4)	98(5)	150(7)	-63(5)	71(5)	-18(4)
O(36)	110(8)	92(7)	113(8)	-15(6)	59(7)	47(6)
O(37)	45(3)	76(4)	42(3)	10(3)	11(2)	10(3)
O(38)	76(4)	75(4)	37(3)	8(3)	11(3)	24(3)
O(39)	98(6)	119(7)	66(5)	-33(5)	-26(4)	47(5)
O(40)	77(4)	58(3)	49(3)	15(3)	20(3)	9(3)

O(41)	124(12)	53(7)	73(9)	6(6)	-6(8)	-33(7)
O(42)	74(8)	42(6)	83(9)	-5(6)	10(6)	-3(5)
O(43)	97(10)	90(10)	58(8)	6(7)	14(7)	-17(8)
O(44)	190(17)	60(8)	89(10)	-68(8)	1(10)	38(10)
O(45)	24(6)	199(18)	113(12)	-41(12)	2(7)	-22(8)
O(46)	169(18)	141(15)	135(15)	-122(13)	73(14)	-60(13)
O(48)	96(11)	107(12)	185(18)	92(12)	-60(11)	-84(10)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **[Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O**.

	x	y	z	U(eq)
H(1NA)	6597	10541	3876	46
H(1NB)	6717	11004	4720	46
H(2NA)	9630	11559	2290	33
H(2NB)	8742	10934	2095	33
H(3NA)	9651	10246	1215	32
H(3NB)	10690	10459	1480	32
H(4NA)	11446	9617	3227	29
H(4NB)	10670	9139	3556	29
H(5NA)	5689	9521	4671	41
H(5NB)	5943	8852	4121	41
H(6NA)	8081	8390	4907	36
H(6NB)	8512	8914	5696	36
H(7NA)	6199	8160	9995	36
H(7NB)	5722	8273	10721	36
H(8NA)	8646	5707	10480	43
H(8NB)	8456	6347	9876	43
H(9NA)	8124	5542	8234	60
H(9NB)	8840	5251	8865	60
H(10N)	5990	3912	8958	39
H(11N)	5933	4509	8308	39
H(12N)	3836	8457	9720	44
H(13N)	4690	8698	9361	44
H(14N)	3541	5964	9087	46
H(15N)	3041	6529	9539	46

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

H(1A)	8186	10327	3408	34
H(1B)	7574	10966	2928	34
H(2)	7745	11855	4197	36
H(3)	8507	11438	5465	31
H(4)	10437	7705	5142	30
H(5)	10382	11791	3875	28
H(6)	8898	12059	3230	31
H(7)	8551	7885	1717	40
H(8)	9998	7472	1983	39
H(9)	11366	8268	2757	34
H(10A)	11237	8393	1349	41
H(10B)	11653	9317	1807	41
H(11)	10442	9308	590	40
H(12)	9436	8109	703	41
H(13)	6621	9414	7159	35
H(14)	5410	8456	6372	43
H(15)	5111	8171	4954	43
H(16A)	6473	7555	4733	52
H(16B)	6113	7304	5565	52
H(17)	7739	7630	5918	40
H(18)	7033	8111	6967	35
H(19)	6576	6138	11975	32
H(20)	5379	6836	11413	30
H(21)	6827	7616	11320	33
H(22A)	6703	6692	9714	34
H(22B)	7544	7435	10137	34
H(23)	8011	6602	11237	37
H(24)	7276	5202	11221	32
H(25)	8357	2780	9228	57
H(26)	7145	2456	8120	51
H(27)	6023	3273	7666	42
H(28A)	6956	4467	7251	57
H(28B)	7293	3582	7038	57
H(29)	8639	4523	7563	62
H(30)	8718	3210	8003	62
H(31)	2958	6690	7121	68
H(32)	2271	6302	8235	61
H(33A)	2389	7701	8922	63

Kristallographischer Anhang und Diskussion relevanter Molekülstrukturen

H(33B)	2214	7691	7928	63
H(34)	3377	8829	8439	50
H(35)	3727	8201	7278	55
H(36)	4560	7097	7171	59

Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328-8344; b) S. Bordiga, F. Bonino, K. Petter Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4885-4927; c) B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115-1124.
- [2] K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969-2970.
- [3] a) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644 – 3662; b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 276–288; c) J. A. R. Navarro, E. Barea, M. A. Galindo, J. M. Salas, M. A. Romero, M. Quiros, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, B. Lippert, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2436-2451; d) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466 – 1496; e) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334 –2375; f) W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 650 – 658.
- [4] a) A. Zimmer, D. Kuppert, T. Weyhermüller, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 917 – 931; b) Y. V. Mironov, N. Naumov, K. Brylev, O. A. Efremova, V. E. Fedorov, K. Hegetschweiler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1297-1300; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1317-1321.
- [5] K. Hegetschweiler, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 239-249.
- [6] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, (*85*), 3533.
- [7] a) O. Ermer, A. Eling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1994, *2*, 925-944; b) S. Hanessian, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7630-7645; c) J. H. Loehlin, E. L. N. Okasako, *Acta Crystallogr. Sect B* **2007**, *63*, 132-141; d) G. Mehta,

S. Sen, T. N. Guru Row, D. Chopra, S. Chattopadhyay, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 805–815.

[8] a) K. Hegetschweiler, I. Erni, W. Schneider, H. Schmalle, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 97-105.

[9] a) F. Kehrmann, N. Poehl, *Helv. Chim. Acta* **1926**, 9, 485-491;

[10] Y. Huang, H. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 917–923.

[11] D. Dijkstra, *Recl. Trav. Chim. Pay-B.* 1968, 87, 161-180.

[12] Zwei Arten von Nebenreaktionen können auftreten. Diese sind meist abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem Katalysatortyp. So können „falsche“ Diastereomere entstehen oder durch Hydrogenolyse bedingt entsprechende dehydroxylierte Nebenprodukte auftreten.

[13] Das Protokoll in der Quellenangabe [8] wurde bis zu einer Höhe von 10 kg Trinitrochloroglucinol upgescaled, hydriert in einem 600 L Autoclaven, mit 1.5 kg Rh/Pt Katalysator.

[14] G. Quadbeck, E. Röhm, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1645-1648.

[15] Der Trigonalitätsparameter t ist 0.012 (Cu₃), 0.121 (Cu₂), 0.009 (Cu₅) and 0.100 (Cu₆); siehe: A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.

[16] a) S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, G. A. Khitrov, A. G. Marshall, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9795-9806; b) A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, Y. Sanakis, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, *Dalton Trans.* **2007**, 3582-3589; c) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107-2110; d) R. Ishikawa, M.

Nakano, A. Fuyuhiko, T. Takeuchi, S. Kimura, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, K. Kindo, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11139-11144; e) X. Zhu, J.-W. Zhao, B.-L. Li, Y. Song, Y.-M. Zhang, Y. Zhang, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1266-1270; f) J. Legendziewicz, M. Puchalska, Z. Ciunik, W. Wojciechowski, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1331-1337; g) M. Murrie, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, P. A. Tasker, S. S. Turner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3031-3043; h) A. A. Doyle, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2131-2137.

[17] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375; b) S. Bureekaew, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 1-12.

[18] SHELXS-97 and SHELXL-97; see G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.

[19] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.

[20] K. Hegetschweiler, Dissertation, ETH Nr. 7625, ETH Zürich, 1984.

[21] G. Heller, *Berichte*, **1912**, *45*, 421.

[22] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, **1986**, *34*, 115.

[23] R. Nietzki, F. Moll, *Berichte*, **1893**, *26*, 2185.

[24] K. Ichinos, Yebizuka, U. Sankawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **2001**, *49*(2), 192 – 196.

[25] H. Tanaka, Y. Ohne, N. Ogawa, T. Tamura, *Agr. Biol. Chem.*, **1963**, *27*(1), 48 – 55.

[26] L. A. Meijer, F. A. M. Leermakers, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*(13), 6560 – 6579.

[27] Hübschmann, H.-J., *Handbuch der GC/MS*, VCH Weilheim, **1996**

[28] K. Ichinos, Yebizuka, U. Sankawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **2001**, *49*(2), 192 – 196.

[29] K. Sato, M. Niwano, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1993**, 10 pp.

- [30] Hartmann, K. (Hrsg.): Modellierung und Optimierung verfahrenstechnischer Systeme. (Grundlagen der Verfahrenstechnik und chemischen Technologie). *Akademie-Verlag Berlin*, **1978**.
- [31] A.R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles*, **1991**, 32, 127 – 161.
- [32] Sariah Sana, K. C. Rajanna, Mir Moazzam Ali, and P. K. Saiprakash, *Chemistry Letters*, **2000**, 48–49.
- [33] a) M. Orama, H. Saarinen, J. Korvenranta, *Acta Chem. Scand* **1994**, 48, 127-133;
 b) B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4840-4849; c) S. Meenakumari, M. Lakshminarayanan, S. K. Tiwary, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5091; d) Y. Song, J.-C. Liu, Y.-J. Liu, D.-R. Zhu, J.-Z. Zhuang, X.-Z. You, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 135-142; e) G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4658-4662; f) D. Gaynor, Z. A. Starikova, S. Ostrovsky, W. Haase, K. B. Nolan, *CHEM. COMMUN.* **2002**, 506–507; g) E. Gumienna-Kontecka, I. A. Golenya, N. M. Dudarenko, A. Dobosz, M. Haukka, I. O. Fritsky, J. Swiatek-Kozlowska, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1798-1805; h) L.-P. Zhang, J. Yang, J.-F. Ma, Z.-F. Jia, Y.-P. Xie, G.-H. Wei, *Cryst Eng. Comm.* **2008**, 10, 1410-1420.
- [34] M. Murrie, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, P. A. Tasker, S. S. Turner, *Polyhedron* **1998**, 17, 3031-3043.
- [35] a) E. Gojon, J. Gaillard, J.-M. Latour, J. Laugier, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2046-2052; b) B. Kurzak, E. Farkas, T. Glowiak, H. Kozlowski, *J. Chem. Soc. Dalton*

- Trans.* **1991**, 163-167; c) S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, G. A. Khitrov, A. G. Marshall, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9795-9806.
- [36] a) G. Pon, R. D. Willett, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1122-1123; b) S. S. Tandon, L. N. Dawe, V. A. Milway, J. L. Collins, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2007**, 1948–1953; c) A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, Y. Sanakis, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, *Dalton Trans.* **2007**, 3582–3589; d) Y. Takemura, T. Nakajima, T. Tanase, M. Usuki, H. Takenaka, E. Gotoa, M. Mikuriya, *Chem. Commun.* **2009**, 1664–1666.
- [37] P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553-557.
- [38] T. Afrati, C. M. Zaleski, C. Dendrinou-Samara, G. Mezei, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, D. P. Kessissoglou, *Dalton Trans.* **2007**, 2658–2668.
- [39] E. De Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry, Principles and application*; Wiley, Chichester, UK (**2002**).
- [40] CCDC-819693 [Zn(tachol)₂]Br₂, , -819694 [Ni(tachol)(H₂O)₃]SO₄, [Cu₅(daci)₄(H₂daci)₂](SO₄)₃·18H₂O -819695 , -819696 (ddci·H₂SO₄·H₂O)
- enthalten zusätzliche kristallographische Daten . Diese Daten können kostenlos vom Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif heruntergeladen werden.
- [41] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354-1358.
- [42] A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, Niederlande **2006**; siehe auch: P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194-201.

[43] Krogh Andersen, *Acta Cryst.* **1967**, 22, 204

[44] a) C. A. Reed et al., *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5403-5404, b) C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1484-1485.