

# **Röntgenkristallographische Strukturuntersuchungen an Mesogenen mit unkonventioneller Molekülgestalt**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Dipl.-Chem. Annett Stettler

geb. am 12. April 1973 in Lutherstadt Eisleben

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Hartung
2. Prof. Dr. W. Weissflog
3. Prof. Dr. J. Sieler

Halle (Saale), 20.April 2001

An dieser Stelle danke ich recht herzlich meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. H. Hartung, für die Überlassung des interessanten Themas und die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung.

Besonders möchte ich mich bei Frau Dr. U. Baumeister für ihre Hilfsbereitschaft sowie zahlreiche Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Einige Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Merzweiler am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt, dafür bedanke ich mich.

Herrn Dr. U. Englert von der RWTH Aachen danke ich für die Überlassung des Computerprogrammes PACK.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. W. Weissflog für anregende Diskussionen und Hinweise.

Für die Bereitstellung der untersuchten Verbindungen danke ich Frau Ch. Lischka, Frau Dr. A. Jacobi und Frau Dr. C. Stützer aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Weissflog.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie gilt Dank für freundliche Arbeitsatmosphäre und die angenehme Zusammenarbeit.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Vereinbarungen</b>	5
<b>3. Experimentelles</b>	7
<b>3.1. Kristallzüchtung</b>	7
<b>3.2. Röntgenkristallstrukturanalyse</b>	8
<b>4. Strukturanalysen</b>	19
<b>4.1. Mesogene Verbindungen mit großer lateraler Verzweigung</b>	19
<b>4.1.1. Einleitung</b>	19
<b>4.1.2. Lateral verzweigte Zweikernverbindungen</b>	21
4.1.2.1. Einleitung	21
4.1.2.2. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>ZWK1</b>	22
4.1.2.3. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>ZWK2</b>	27
4.1.2.4. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>ZWK3</b>	31
4.1.2.5. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>ZWK4</b>	36
<b>4.1.3. Lateral verzweigte Dreikernverbindungen</b>	41
4.1.3.1. Einleitung	41
4.1.3.2. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>DRK1</b>	43
4.1.3.3. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>DRK2</b>	47
4.1.3.4. Die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen <b>DRK3</b> und <b>DRK4</b>	51
4.1.3.5. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>DRK5</b>	55
4.1.3.6. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>DRK6</b>	59
4.1.3.7. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>DRK7</b>	64
<b>4.2. Verbindung mit gebogener (bananenförmiger) Molekülgestalt</b>	68
4.2.1. Einleitung	68
4.2.2. Die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen <b>BAN1</b> , <b>BAN2</b> und <b>BAN3</b>	71
<b>5. Diskussion</b>	82
<b>5.1. Betrachtungen und Berechnungen zur Packungsdichte</b>	82
<b>5.2. Betrachtungen und Berechnungen zum Strukturvergleich         zwischen den untersuchten Verbindungen</b>	85

<b>6. Zusammenfassung</b>	91
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	96
<b>8. Anhang</b>	100

## 1. Einleitung

Der flüssig-kristalline Zustand wird in seinem thermischen Existenzbereich und in seinen Eigenschaften entscheidend durch die Gestalt der ihn ausbildenden Moleküle bestimmt. Deshalb sind Fragen des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und Phasenverhalten mesogener Verbindungen seit langem und auch heute noch von beträchtlichem Interesse.

Bei der Entdeckung des flüssig-kristallinen Zustandes 1888 durch F. REINITZER [1] und seiner ersten eingehenden Untersuchung 1889 durch O. LEHMANN [2] war noch nicht einmal die chemische Konstitution der untersuchten Objekte, verschiedener Cholesterolester, bekannt (die Struktur des Cholesterols kennt man erst seit 1932).

Die umfangreichen und systematischen Arbeiten D. VORLÄNDERS (von 1903 bis in die 30er Jahre wurden in seinem halleschen Arbeitskreis nahezu 2000 mesogene Verbindungen synthetisiert und charakterisiert) führten zu seinem bis heute bewährten Modell der Stäbchenform kalamitischer Flüssigkristalle [3, 4]. Dabei beruhte die Vorstellung von langgestreckten Molekülen zunächst auf Plausibilitätsbetrachtungen, die anhand der chemischen Konstitution der entsprechenden Verbindungen angestellt wurden. Die Möglichkeit zur exakten Bestimmung von Molekülstrukturen ergab sich erst mit dem Nachweis der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen durch M. v. LAUE, W. FRIEDRICH und P. KNIPPING im Jahre 1912. In der Folgezeit konnte die Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA) aufgrund der zeitbedingten methodischen, experimentellen und rechentechnischen Beschränkungen zunächst nur auf einfache Strukturen (meist anorganischer Verbindungen) angewendet werden. Die ersten Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kristallen mesogener Verbindungen wurden zu Beginn der 30er Jahre in England von J. D. BERNAL und D. CROWFOOT durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse von ihnen 1933 publiziert [5]. Aufschlussreich für die damalige Situation sind die einleitenden Worte, mit denen die Autoren das Motiv für ihre Untersuchungen angaben: "It is surprising, in view of the immense amount of labour expended in the study of liquid crystals, how little attention has been paid to the solid crystalline forms of the same substances."

Die Untersuchungen von BERNAL und CROWFOOT wurden mit den damals zur Verfügung stehenden Mitteln (Filmmethoden, trial-and-error-Verfahren) durchgeführt. Untersuchungsgegenstand war zum einen das *p*-Azoxyanisol als eine nematogene Standardsubstanz. Der Vergleich mit den Ergebnissen der 1970 publizierten Strukturanalyse [6] zeigt eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Als charakteristisches Packungsprinzip wurde die Parallelausrichtung der Moleküllängsachsen bei Parallelversetzung benachbarter Moleküle um eine halbe Moleküllänge (in der Literatur meist als „parallel imbricated packing“

bezeichnet) erkannt. Zum anderen wurde als smektogene Substanz der *p*-(*p*'-Methoxybenzyliden)aminozimtsäureethylester untersucht. Hier wurde als (falsches) Ergebnis eine smektisch-analoge Schichtenbildung ermittelt. Die 1977 durchgeführte vollständige RKSA [7] ließ jedoch keine ausgeprägte Schichtstruktur erkennen.

Nach der oben genannten Arbeit von BERNAL und CROWFOOT dauerte es noch 35 Jahre bis zur ersten vollständigen und damit zuverlässigen RKSA einer mesogenen Verbindung in Gestalt des Anisaldehydazins durch GALIGNÉ und FALGUEIRETTES [8]. Eine Systematisierung der bis dahin etwa 80 bekannten Kristallmodifikationen kalamitischer Flüssigkristalle und der Versuch einer Ableitung von Korrelationen zwischen Kristallstruktur und deren Umwandlung in die entsprechende Mesophase wurde 1978 von R.F. BRYAN vorgenommen [9]. Seither ist eine größere Zahl von Kristallstrukturanalysen von Mesogenen publiziert worden. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. HAASE [10] sind insgesamt rund 150 derartige Strukturen zusammengestellt und beschrieben.

Um 1977 fanden, unabhängig voneinander, S. CHANDRASEKHAR [11] und J. BILLARD [12], dass auch Moleküle mit scheibenförmiger („diskusförmiger“, „disk-like“) Gestalt thermotrope Mesphasen ausbilden können, die als diskotische Flüssigkristalle bezeichnet werden und von denen seither viele Vertreter synthetisiert und sowohl in ihrem thermischen Phasenverhalten als auch strukturell charakterisiert worden sind. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass in der Literatur bezüglich des Sprachgebrauches bei Mesogenen und Mesphasen keine Einheitlichkeit besteht. Die Bezeichnungen „kalamatisch“ und „diskatisch“ beziehen sich eigentlich nicht auf die entsprechenden Mesphasen, sondern auf die sie bildenden Moleküle. So können diskotische Moleküle neben columnaren auch nematische und lamellare Phasen ausbilden. Auf diese Problematik wurde zwar verschiedentlich, so unlängst auch im „Handbook of Liquid Crystals“ [13], hingewiesen, eine einheitliche Haltung der verschiedenen Autoren ist in dieser Frage jedoch nicht zu erkennen.

Bereits von VORLÄNDER selbst wurde sein Modell der Stäbchenform von Molekülen mesogener Verbindungen daraufhin getestet, ob auch Abweichungen z.B. in Form sternförmiger oder verzweigter Molekülformen möglich sind. Im Laufe der Zeit, insbesondere aber in den letzten 20 Jahren, hat sich gezeigt, dass es – einmal abgesehen von den Diskoten – eine ganze Reihe von Mesogenen mit ungewöhnlicher Molekülgestalt gibt. Nach D. DEMUS [14, 15] zählen zu solchen „unkonventionellen“ Mesogenen (die Diskoten werden mittlerweile als „konventionell“ betrachtet) acyclische und flexible cyclische Verbindungen, Verbindungen mit großen lateralen Substituenten, Schwabenschwanz-Verbindungen,

polycatenare Verbindungen, Zwillings- und sternförmige Verbindungen, assoziierte Flüssigkristalle (wie Carbonsäuredimere), salzartige Verbindungen und Metallkomplexe.

Den Verbindungen mit großen lateralen Substituenten ist ein Hauptteil dieser Arbeit gewidmet. Damit werden systematische strukturochemische Untersuchungen im Arbeitskreis von H. HARTUNG fortgeführt, die mit der ersten Röntgenkristallstrukturanalyse einer derartigen Verbindung, des 4-Ethoxy-3'-(4-ethoxy-phenyliminomethyl)-4'-(4-methoxy)-azobenzols [17], begonnen worden waren. Mit dieser Thematik beschäftigte sich auch die Dissertation von F. HOFFMANN [18], in der die Kristallstrukturen mehrerer Zwei- und Dreikernmesogene mit größeren lateralen Substituenten vorgestellt wurden.

Auch gebogene (= „bananenförmige“) Moleküle können sowohl bereits bekannte als auch neuartige smektische Phasen mit ungewöhnlichen Eigenschaften ausbilden. Letztere sind nicht nur von theoretischem Interesse, sondern eröffnen auch interessante Möglichkeiten für verschiedene praktische Anwendungen [16].

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Strukturanalysen mesogener Verbindungen wurden mit der Zielstellung durchgeführt, präzise und umfassende Informationen sowohl über die Geometrie der jeweiligen Einzelmoleküle (Molekülstruktur) als auch ihre Packung im Kristallverband (Kristallstruktur) zu erhalten. Die Kenntnis der Molekülstruktur ist für Modellierungen und theoretische Untersuchungen wie auch für die Interpretation der Röntgenbeugungsdiagramme von Mesphasen von Interesse und Wert. Aus den Kristallstrukturen kann man Vorstellungen über bevorzugte intermolekulare Kontakte (wie Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken) und zur Erzielung hoher Packungsdichten günstige Molekülpakungen ableiten.

Die Übertragung gesicherter Strukturvorstellungen vom fest- auf den flüssig-kristallinen Zustand kann natürlich nur mit starken Einschränkungen und Vorbehalten vorgenommen werden. So geht es im Flüssigkristall im Gegensatz zum „chemischen Friedhof Kristall“ (RUZICKA) recht bewegt zu und es gibt kein „Einrasten“ in bestimmte Molekülkonformationen und auf festgelegte Gitterplätze. Trotzdem operiert man mit Packungsmodellen (dichte Packung, Dimerenbildung, Verzahnungen von Schichten, teilweise sogar Angabe von kristallographischen Raumgruppen), die sich von Kristallstrukturen gar nicht so sehr unterscheiden. Wenn auch eine allzu statische Betrachtungsweise, wie sie z.B. durch BRYAN [9] erfolgt ist, nicht gerechtfertigt erscheint, so sollte man doch auf Analogiebetrachtungen und -vergleiche zwischen den beiden kondensierten Phasen Kristall und Flüssigkristall nicht verzichten.

Es soll an dieser Stelle schon darauf hingewiesen werden, dass erfahrungsgemäß das größte Problem bei der Durchführung von Röntgenkristallstrukturanalysen an Mesogenen in der Gewinnung geeigneter Einkristalle besteht. Diese Schwierigkeit spielte auch in der vorliegenden Arbeit für die Auswahl und Anzahl der untersuchten Verbindungen eine entscheidende Rolle. So konnten einige zur Gewinnung wichtiger Erkenntnisse dringend notwendig erscheinende Untersuchungen nicht erfolgen, da die entsprechenden Kristallisationsversuche zu keinem positivem Ergebnis führten.

## 2. Vereinbarungen

An dieser Stelle soll kurz auf einige Festlegungen und Besonderheiten, deren Kenntnis das Lesen dieser Arbeit erleichtern soll, eingegangen werden.

Verwendete Abkürzungen und Symbole werden im Zusammenhang mit ihrer erstmaligen Verwendung erklärt. Bei einigen Symbolen konnte eine Doppelbelegung nicht vermieden werden, ihre jeweilige Bedeutung geht jedoch eindeutig aus dem entsprechenden Kontext hervor.

Die Standardabweichungen der angegebenen Zahlenwerte sind stets in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte(n) Dezimalstelle(n). Ist bei Bindungslängen und –winkeln keine Standardabweichung angegeben, wurden diese Parameter nicht verfeinert.

Die Bildung von Mittelwerten erfolgte ohne Einbeziehung der Standardabweichungen der einzelnen Werte. Um die Streuung der individuellen Werte beurteilen zu können, wurde die entsprechende Standardabweichung wie folgt berechnet:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$\sigma$	Standardabweichung des Mittelwertes
n	Anzahl der Einzelwerte
$x_i$	Einzelwert
$\bar{x}$	Mittelwert

Für jede der untersuchten Verbindungen wurde die Moleküllänge berechnet. Sie ergibt sich aus der Differenz der Atomkoordinaten der endständigen Atome und den beiden von der Waals-Radien dieser Endatome nach BONDI [19].

Im Anhang sind die Tabellen (A1 bis A36) mit den Atomkoordinaten, den äquivalenten isotropen und den anisotropen Auslenkungsparametern für die Nichtwasserstoffatome der einzelnen Verbindungen zu finden. Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden gemäß

$$U_{\text{aq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

berechnet. Auf Angaben zu den Wasserstoffatomen wurde generell verzichtet, da deren Lage stets nach geometrischen Gesichtspunkten berechnet wurde.

Bei den Abbildungen der Kristallstrukturen ist zur besseren Übersicht auf die Wasserstoffatome verzichtet worden. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome in den Molekülstrukturen wurden mit Hilfe von Auslenkungsellipsoiden – die Aufenthaltswahr-

scheinlichkeit der Elektronendichte beträgt stets 50% – dargestellt. Für die Abbildungen der Kalottenmodelle wurden die van der Waals-Radien nach BONDI [19] verwendet.

Die untersuchten Verbindungen wurden in zwei Gruppen eingeteilt, die lateral verzweigten und die bananenförmigen Mesogene. Bei den lateralen Mesogenen wurden entsprechend ihrer Anzahl an Phenylringen im Basismesogen zwischen Zweikern- und Dreikernverbindungen unterschieden. Die Einführung von Kurzbezeichnungen für die einzelnen Substanzen erschien zur Beschreibung und zum Vergleich der Molekül- und Kristallstrukturen als zweckmäßig und sinnvoll. Für die einzelnen Substanzklassen wurden die Bezeichnungen **ZWK** für die Zweikernverbindungen, **DRK** für die Dreikernverbindungen und **BAN** für die bananenförmigen Mesogene verwendet. Für die Reihenfolge der Behandlung der Verbindungsklassen **ZWK** und **DRK** existiert keine bestimmte Ordnung, die Verbindungen wurden mit **ZWK1**, **ZWK2** usw., die Dreikernverbindungen mit **DRK1**, **DRK2** usw. benannt. Bei den bananenförmigen Mesogenen handelt es sich um drei aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe, und diese wurden als **BAN1** (Hexylhomologes), **BAN2** (Heptylhomologes) und **BAN3** (Octylhomologes) bezeichnet. Diese festgelegten Kurzbezeichnungen sind durch Fettdruck hervorgehoben. Eine herausklappbare Übersicht aller untersuchten Verbindungen mit ihren Kürzeln, Phasenumwandlungstemperaturen und chemischen Namen befindet sich im Anhang (Tab. A37) dieser Arbeit.

### **3. Experimentelles**

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA) mit normalem Ablauf (Anwendung der RKSA als strukturanalytische Routinemethode) sind in zahlreichen Lehrbüchern und Monographien (vgl. z.B. [20] und die dort angegebene Literatur) ausführlich beschrieben und sollen hier nicht abgehandelt werden. Den Inhalt dieses Abschnitts bilden vielmehr experimentelle Details zur Gewinnung RKSA-tauglicher Einkristalle der zur Verfügung stehenden Verbindungen und zu ihrer röntgenographischen Untersuchung sowie die Zusammenstellung relevanter Parameter der Intensitätsdatensammlung und der Strukturlösung und -verfeinerung. Außerdem enthält dieses Kapitel Angaben zu den verwendeten Rechenprogrammen und eine Zusammenstellung der Kristalldaten aller untersuchter Verbindungen.

#### **3.1. Kristallzüchtung**

Voraussetzung für eine erfolgreiche Röntgenkristallstrukturanalyse ist das Vorliegen geeigneter Einkristalle der zu untersuchenden Verbindung. Dabei sollte die Kristallgröße im vorliegenden Fall (Untersuchung organischer Verbindungen mit Molybdänstrahlung) 0,5 mm nicht überschreiten und möglichst über 0,2 mm liegen.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen lagen als unmittelbare Syntheseprodukte in feinkristallinem Zustand mit zu geringer Kristallitgröße vor. Es mußte deshalb versucht werden, mittels Kristallzüchtung geeignete Einkristalle zu erhalten. Je nach Substanz und ihren physikalischen Eigenschaften kommen für die Kristallzüchtung verschiedene Methoden zur Anwendung. Sie kann grundsätzlich aus der Schmelze, Lösung oder Gasphase erfolgen [21]. Bei allen Verfahren ist darauf zu achten, dass die Wachstumsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Keimbildungsgeschwindigkeit gering zu halten ist.

Für die zu untersuchenden mesogenen Verbindungen ergab sich aus den experimentellen Gegebenheiten (relativ niedrige Schmelzpunkte, große Auswahlmöglichkeit an geeignet erscheinenden Lösungsmitteln) die Kristallzüchtung aus Lösung als Methode der Wahl. Dabei kamen die konventionellen Züchtungsmethoden – Temperaturdifferenz-, Abkühl- und Verfahren durch Verdampfen des Lösungsmittels [21] – zur Anwendung.

Bei allen angewendeten Methoden setzt die Kristallisation ein, wenn durch Eindampfen oder Abkühlen der jeweiligen Lösung die Sättigungskonzentration unter den vorliegenden Temperaturbedingungen erreicht wird. Im Folgenden soll jedoch nur auf das Abkühlverfahren und das Verfahren durch Verdampfen des Lösungsmittels eingegangen werden, da nur bei

diesen von den zur Verfügung stehenden Substanzen brauchbare Einkristalle erhalten werden konnten.

Beim Abkühlverfahren wurden die Substanzen bei höheren Temperaturen (abhängig vom verwendeten Lösungsmittel) in Ethanol, Methanol, *n*-Heptan u.a. gelöst. Danach wurde die Temperatur möglichst langsam erniedrigt, bis die von der Endtemperatur (in den meisten Fällen die Raumtemperatur der Umgebung) abhängige Sättigungskonzentration der gelösten Substanz erreicht wurde und diese auskristallisierte. Die optimale Abkühlrate und das am besten geeignete Lösungsmittel(gemisch) ergaben sich im Verlauf der Experimente für die einzelnen Substanzen. Als die praktikabelste Methode, Einkristalle von mesogenen Verbindungen zu erhalten, erwies sich die Abkühlung der Lösungen in einem Wasserbad, welches sich in einem Dewar-Gefäß befand.

Hält man die Temperatur und damit die Sättigungskonzentration konstant, kann die Kristallisation nur durch Verdampfen des Lösungsmittels (und damit die Erhöhung der Konzentration der Lösung) erreicht werden. Zur Durchführung dieser Methode wurde die Verbindung in einer ausreichenden Menge an Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen – Kombination mit dem Abkühlverfahren – gelöst (kleinere Reste der nicht gelösten Substanz wurden abfiltriert). Die Verdampfung des Lösungsmittels wurde mittels einer teilweise durchlässigen Abdeckung (Folie mit Löchern) der Reagenzgläser oder Petrischalen ermöglicht.

Diese beiden voranstehend beschriebenen Methoden der Einkristallzüchtung aus Lösungen erforderten einen beträchtlichen Aufwand an Versuchen, da keine Systematik erkennbar wurde, wie und wann die untersuchten mesogenen Verbindungen kristallisieren. Es konnte auch bei chemisch ähnlichen Verbindungen (mit nahezu gleichen Eigenschaften) nicht davon ausgegangen werden, dass die Kristallisation analog verläuft. Spezielle Kristallzüchtungsmethoden, bei denen der Ablauf reproduzierbar und voraussagbar ist, erfordern meist einen beträchtlichen experimentellen Aufwand [22].

### **3.2. Röntgenkristallstrukturanalyse**

Die wie voranstehend aus Lösungen gezüchteten Einkristalle wurden auf ihre RKSA-Tauglichkeit mittels photographischer Laue-Aufnahmen geprüft. Viele Laue-Aufnahmen zeigten keine sauberen Bragg-Reflexe, sondern Aufspaltungen, Schweifbildungen und andere Erscheinungen, die die entsprechenden Kristalle als für eine Röntgenkristallstrukturanalyse unbrauchbar auswiesen. Von nur relativ wenigen Einkristallen konnte die Bestimmung der Gitterkonstanten und eine Intensitätsdatensammlung durchgeführt werden. Die Messungen erfolgten in jedem Fall zuerst bei Raumtemperatur und danach bei Bedarf bei Tieftemperatur

(200 bzw. 220 K) mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer STADI4 der Firma Stoe & Cie [23], für die Tieftemperaturmessungen wurde ein CRYOSTREAM-Tieftemperaturaufsatz der Firma Oxford Cryosystems benutzt. Einige der Kristalle wurden jedoch bei der Abkühlung auf tiefere Temperaturen zerstört. Eine Verbindung (**BANI** – vgl. den Abschnitt zur Strukturbeschreibung dieser Substanz) wurde außerdem im Arbeitskreis MERZWEILER (Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) mit einem Flächendetektor (Stoe IPDS) bei 220 K vermessen. In allen Fällen wurde MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) mit vorgeschaltetem Graphitmonochromator verwendet.

Die Meßdatenerfassung mit dem Vierkreisdiffraktometer erfolgte nach diesen Arbeitsschritten:

- Bestimmung der Elementarzelle durch Abtastverfahren
- Indizierung der Reflexe und Versuch einer Raumgruppenbestimmung aus den systematischen Auslöschen unter Verwendung der „International Tables for Crystallography“ [24]. Bei den meisten vermessenen Verbindungen handelte es sich um eine trikline Elementarzelle, und die Zuordnung zu einer der beiden möglichen Raumgruppen P1 oder P $\bar{1}$  konnte erst im Verlauf der Strukturanalyse geklärt werden
- Messung der Reflexintensitäten (Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes) mit dem  $\omega/\theta$ -Scan-Modus

Während jeder Datensammlung wurden alle 60 Minuten drei zuvor festgelegte Standardreflexe vermessen und auf diese Weise sowohl die Streukraft des Kristalls als auch die Kristallzentrierung kontrolliert. Die Datenreduktion (LP-Korrektur) erfolgte mit dem Programm XRED der Firma Stoe & Cie [25]. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der Zusammensetzung der untersuchten Verbindungen und der Verwendung von MoK<sub>α</sub>-Strahlung verzichtet werden.

Zur Strukturlösung dienten direkte Methoden (Programme: SHELXS-86 [26] bzw. SHELXS-97 [27]). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf der Basis von F<sup>2</sup>-Werten (SHELXL-93 [28] bzw. SHELXL-97 [29]) zunächst isotrop und dann anisotrop für die Nichtwasserstoffatome. Die fehlgeordneten Atome in einzelnen Verbindungen sind isotrop verfeinert worden (darauf wird bei den speziellen Strukturbeschreibungen nochmals hingewiesen). Mit Hilfe von Differenz-fouriersynthesen konnten die Positionen der Wasserstoffatome nicht ermittelt werden. Die Festlegung ihrer Lagen erfolgte nach geometrischen Gesichtspunkten (C-H-Abstand für: Methylgruppe 0,96 Å, Methylengruppe 0,97 Å, aromatische C-H-Bindung 0,93 Å / Bindungswinkel H-C-X 109,5° (aliphatisch) bzw. 120° (aromatisch)).

Zur Beurteilung der Güte der ermittelten Strukturmodelle dienen, wie üblich [20], die folgenden Zuverlässigkeitssfaktoren:

$$R1 = \frac{\sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F_o| - |F_c|}{\sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F_o|}$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} w(F_o^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$S = \left[ \frac{\sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$F_o$	beobachteter Strukturfaktor
$F_c$	berechneter Strukturfaktor
$w$	Wichtungsfaktor
$n$	Anzahl der beobachteten Reflexe
$p$	Zahl der verfeinerten Parameter
Wichtungsschema:	
$w = [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]^{-1}$ mit	
$P = \frac{1}{3} \cdot (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)$	
$a, b$	empirische Konstanten
$\sigma$	Standardabweichung

Neben SHELXL (Bindungslängen und -winkel, Ausgleichsebenen und -geraden, Interplanarwinkel) dienten die Programme PLATON98 [30] und PARST [31] zur Berechnung von geometrischen Parametern wie intra- und intermolekularen Kontaktabständen bzw. Winkel zwischen windschiefen Ausgleichsgeraden.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Kristalldaten und in den Tabellen 5 bis 8 die Angaben zur Intensitätsmessung für die untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

**Tab. 1 :** Kristalldaten der Verbindungen **ZWK1**, **ZWK2**, **ZWK3** und **ZWK4**

Parameter	ZWK1	ZWK2	ZWK3	ZWK4
Formel	C <sub>36</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>8</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N O <sub>8</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>61</sub> NO <sub>8</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>6</sub>
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	619,73	549,60	732,06	541,62
Meßtemperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)	200(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
Z	2	2	4	2
Gitterparameter				
a (Å)	9,041(2)	8,261(1)	25,184(5)	25,186(5)
b (Å)	11,724(2)	10,089(2)	8,666(2)	8,452(2)
c (Å)	17,310(3)	17,947(3)	19,456(6)	19,472(6)
α (°)	93,52(2)	96,27(1)	90,00	90,00
β (°)	97,20(2)	91,28(1)	97,99(2)	97,76(2)
γ (°)	109,84(2)	93,21(2)	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	1701,7(5)	1483,9(4)	4205,1(19)	4107,1(18)
F(000)	664	584	1584	1020
μ (MoK <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0,085	0,089	0,080	0,080
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,209	1,230	1,156	1,184
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,304 · 0,228 · 0,114	0,680 · 0,337 · 0,100	0,230 · 0,177 · 0,110	0,270 · 0,203 · 0,070
				0,270 · 0,207 · 0,100

**Tab2** : Kristalldaten der Verbindungen **DRK1**, **DRK2**, **DRK3** und **DRK4**

Parameter	<b>DRK1</b>	<b>DRK2</b>	<b>DRK3</b>	<b>DRK4</b>
Formel	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> NO <sub>10</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>10</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>10</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>10</sub>
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	767,88	725,81	697,75	683,73
Meßtemperatur (K)	293(2)	220(2)	220(2)	220(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<b>P</b> 	<b>P</b> 	<b>P</b> 	<b>P</b> 
Z	2	2	2	2
Gitterparameter				
a (Å)	8,694(3)	8,640(2)	9,620(2)	9,819(3)
b (Å)	12,044(4)	12,013(2)	10,610(2)	11,821(4)
c (Å)	20,699(5)	20,517(4)	19,377(4)	17,369(5)
α (°)	104,56(2)	104,898(16)	96,468(15)	71,30(2)
β (°)	97,08(2)	96,190(13)	102,758(15)	79,61(3)
γ (°)	95,16(3)	95,157(13)	92,583(15)	77,97(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2065,1(6)	2030,5(7)	1911,7(6)	1853,6(10)
F(000)	820	820	772	740
μ (MoK <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0,087	0,088	0,090	0,090
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,235	1,256	1,261	1,250
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,340 · 0,203 · 0,080	0,340 · 0,203 · 0,080	0,230 · 0,167 · 0,080	0,380 · 0,223 · 0,100
				0,270 · 0,180 · 0,080

**Tab. 3 :** Kristalldaten der Verbindungen **DRK5**, **DRK6** und **DRK7**

Parameter	<b>DRK5</b>	<b>DRK6</b>	<b>DRK7</b>
Formel	C <sub>45</sub> H <sub>56</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>51</sub> O <sub>8</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>43,5</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11,5</sub>
Farbe	farblos	farblos	farblos
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	724,90	814,86	786,87
Meßtemperatur (K)	293(2)	293(2)	220(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Z	2	4	2
Gitterparameter			
a (Å)	8,295(1)	14,898(6)	14,692(3)
b (Å)	13,536(1)	8,849(3)	8,940(1)
c (Å)	19,472(3)	32,628(16)	32,204(5)
α (°)	85,914(14)	90,00	90,00
β (°)	79,808(11)	98,89(3)	101,240(11)
γ (°)	72,727(15)	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	2054,3(5)	4250(3)	4148,6(12)
F(000)	780	1720	1720
μ (MoK <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	0,079	0,100	0,100
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,172	1,245	1,305
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,570 · 0,287 · 0,100	0,646 · 0,342 · 0,114	0,646 · 0,342 · 0,114
			0,494 · 0,355 · 0,266

**Tab. 4 :** Kristalldaten der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

Parameter	<b>BAN1</b>	<b>BAN2</b>	<b>BAN3</b>
Formel	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Farbe	gelb	gelb	gelb
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	793,75	821,90	849,85
Meßtemperatur (K)	293(2)	220(2)	293(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	2	2	2
Gitterparameter			
a (Å)	8,303(1)	8,340(2)	8,738(2)
b (Å)	13,261(1)	13,143(4)	15,850(4)
c (Å)	19,736(3)	19,364(6)	17,618(5)
$\alpha$ (°)	95,482(14)	96,36(4)	115,73(2)
$\beta$ (°)	94,601(13)	93,33(4)	90,82(2)
$\gamma$ (°)	103,920(11)	103,07(1)	95,49(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2087,6(5)	2047,3(1,1)	2183,7(1,0)
F(000)	836	836	868
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,206	0,210	0,200
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,263	1,288	1,250
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,460 · 0,263 · 0,060	0,460 · 0,263 · 0,060	0,700 · 0,447 · 0,080
			0,270 · 0,207 · 0,080

**Tab. 5** : Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung der Verbindungen **ZWK1**, **ZWK2**, **ZWK3** und **ZWK4**

Parameter	ZWK1	ZWK2	ZWK3	ZWK4	
Meßtemperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)	200(2)	
<b>Intensitätsmessung</b>					
Meßbereich	$1,86 \leq \Theta \leq 22,49$	$1,14 \leq \Theta \leq 22,50$	$1,63 \leq \Theta \leq 24,99$	$1,63 \leq \Theta \leq 25,00$	$1,20 \leq \Theta \leq 24,96$
hkl-Bereich	$\bar{9}, \bar{12}, \bar{18} / 9, 12, 18$	$\bar{8}, \bar{10}, \bar{19} / 8, 10, 19$	$\bar{29}, \bar{10}, \bar{23} / 29, 10, 23$	$\bar{29}, \bar{10}, \bar{23} / 29, 10, 23$	$\bar{9}, \bar{12}, \bar{20} / 9, 12, 20$
Reflexe gemessen	8882	7754	14826	14784	10178
unabhängig	4441	3877	7413	7205	5089
beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	2259	2166	2518	2843	2948
<b>Bestimmung der Gitterparameter</b>					
Reflexe	72	72	72	72	72
Meßbereich	$7,6 \leq \Theta \leq 12,8$	$7,6 \leq \Theta \leq 12,0$	$7,5 \leq \Theta \leq 12,4$	$7,7 \leq \Theta \leq 12,4$	$7,5 \leq \Theta \leq 12,5$
<b>Strukturverfeinerung</b>					
Programm	SHELXL-93	SHELXL-93	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
R <sub>int</sub>	0,0619	0,0491	0,1901	0,1627	0,0853
verfeinerte Parameter	402	361	479	418	351
Wichtungsschema a / b	0,0512 / 1,0834	0,0768 / 0,4961	0,0293 / 1,2015	0,0291 / 0,0000	0,1119 / 4,4996
max. / min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0,326 / -0,202	0,351 / -0,224	0,170 / -0,200	0,223 / -0,254	1,430 / -0,557
R1 / wR2 (beob. Refl.)	0,0735 / 0,1421	0,0650 / 0,1510	0,1110 / 0,1369	0,0962 / 0,1262	0,1131 / 0,2616
R1 / wR2 (alle Reflexe)	0,1605 / 0,1996	0,1323 / 0,2047	0,3150 / 0,1899	0,2580 / 0,1690	0,2222 / 0,3326
S (alle Reflexe)	1,146	1,141	1,095	1,114	1,016

**Tab.6:** Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung der Verbindungen **DRK1**, **DRK2**, **DRK3** und **DRK4**

Parameter	DRK1	DRK2	DRK3	DRK4	
Meßtemperatur (K)	293(2)	220(2)	220(2)	293(2)	
<b>Intensitätsmessung</b>					
Meßbereich	$1,76 \leq \Theta \leq 22,49$	$1,04 \leq \Theta \leq 26,06$	$1,09 \leq \Theta \leq 25,99$	$1,84 \leq \Theta \leq 22,50$	$1,12 \leq \Theta \leq 26,00$
hkl-Bereich	$\bar{9}, \bar{12}, \bar{22} / 9, 12, 22$	$\bar{10}, \bar{12}, \bar{22} / 10, 12, 22$	$\bar{11}, \bar{13}, \bar{23} / 11, 13, 23$	$\bar{10}, \bar{12}, \bar{18} / 10, 12, 18$	$\bar{12}, \bar{13}, \bar{22} / 12, 13, 22$
Reflexe gemessen	10806	16109	14948	9708	13915
unabhängig	5403	8001	7474	4854	6895
beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	2098	2687	2618	1937	2161
<b>Bestimmung der Gitterparameter</b>					
Reflexe	72	72	72	72	72
Meßbereich	$6,7 \leq \Theta \leq 12,1$	$7,5 \leq \Theta \leq 12,2$	$7,5 \leq \Theta \leq 17,1$	$7,6 \leq \Theta \leq 10,6$	$7,6 \leq \Theta \leq 18,4$
<b>Strukturverfeinerung</b>					
Programm	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
R <sub>int</sub>	0,1896	0,2282	0,1733	0,0996	0,2036
verfeinerte Parameter	505	506	438	404	411
Wichtungsschema a / b	0,0198 / 1,2503	0,0124 / 2,0482	0,1406 / 9,9005	0,2000 / 0,0000	0,1633 / 10,4548
max. / min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0,190 / -0,197	0,239 / -0,229	1,142 / -0,568	0,884 / -0,631	1,130 / -0,514
R1 / wR2 (beob. Refl.)	0,1041 / 0,1276	0,1149 / 0,1320	0,1466 / 0,3272	0,1590 / 0,4056	0,1683 / 0,3727
R1 / wR2 (alle Reflexe)	0,2936 / 0,1975	0,3109 / 0,1829	0,3290 / 0,4332	0,2940 / 0,4847	0,3698 / 0,4913
S (alle Reflexe)	1,187	1,092	1,029	1,369	1,024

**Tab.7:** Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung der Verbindungen **DRK5**, **DRK6** und **DRK7**

Parameter	<b>DRK5</b>	<b>DRK6</b>	<b>DRK7</b>	
Meßtemperatur (K)	293(2)	293(2)	220(2)	
<b>Intensitätsmessung</b>				
Meßbereich	$1,76 \leq \Theta \leq 22,49$	$1,04 \leq \Theta \leq 25,97$	$1,29 \leq \Theta \leq 26,00$	$1,37 \leq \Theta \leq 25,98$
hkl-Bereich	$\overline{10}, \overline{16}, \overline{23} / 10, 16, 23$	$\overline{18}, \overline{10}, \overline{40} / 18, 10, 40$	$\overline{18}, \overline{11}, \overline{39} / 18, 11, 39$	$\overline{14}, \overline{15}, \overline{18} / 14, 15, 18$
Reflexe gemessen	16080	16804	16244	16402
unabhängig	8040	8306	8122	8151
beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	3423	2582	3567	2947
<b>Bestimmung der Gitterparameter</b>				
Reflexe	72	72	71	72
Meßbereich	$7,6 \leq \Theta \leq 12,4$	$7,5 \leq \Theta \leq 11,5$	$7,5 \leq \Theta \leq 11,3$	$7,6 \leq \Theta \leq 12,6$
<b>Strukturverfeinerung</b>				
Programm	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
R <sub>int</sub>	0,0936	0,1541	0,1150	0,1045
verfeinerte Parameter	434	513	523	516
Wichtungsschema a / b	0,1247 / 4,4939	0,0430 / 6,2973	0,0370 / 1,5517	0,1033 / 4,0339
max. / min. Restelektronendichte ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0,540 / -0,817	0,332 / -0,303	0,203 / -0,229	0,484 / -0,513
R1 / wR2 (beob. Refl.)	0,1146 / 0,2738	0,1180 / 0,1896	0,0838 / 0,1294	0,1228 / 0,2675
R1 / wR2 (alle Reflexe)	0,2399 / 0,3546	0,3132 / 0,2613	0,2153 / 0,1699	0,2783 / 0,3543
S (alle Reflexe)	1,025	1,066	1,131	1,036

**Tab. 8:** Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

Parameter	<b>BAN1</b>	<b>BAN2</b>	<b>BAN3</b>	
Meßtemperatur (K)	293(2)	220(2)	293(2)	
<b>Intensitätsmessung</b>				
Meßbereich	$1,04 \leq \Theta \leq 26,52$	$2,12 \leq \Theta \leq 25,93$	$2,31 \leq \Theta \leq 25,02$	$1,44 \leq \Theta \leq 24,93$
hkl-Bereich	$\overline{10}, \overline{16}, \overline{24} / 10, 16, 24$	$\overline{9}, \overline{16}, \overline{23} / 9, 16, 23$	$\overline{10}, \overline{18}, \overline{20} / 10, 18, 20$	$\overline{14}, \overline{16}, \overline{16} / 14, 16, 16$
Reflexe gemessen	17473	15674	15704	15741
unabhängig	8661	7336	7673	7777
beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	2761	3347	3466	3858
<b>Bestimmung der Gitterparameter</b>				
Reflexe	72	72	70	
Meßbereich	$7,6 \leq \Theta \leq 11,6$	$7,5 \leq \Theta \leq 12,6$	$15,2 \leq \Theta \leq 23,7$	
<b>Strukturverfeinerung</b>				
Programm	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-93
R <sub>int</sub>	0,1489	0,0766	0,1335	0,1158
verfeinerte Parameter	481	505	523	541
Wichtungsschema a / b	0,0601 / 3,2058	0,0316 / 0,000	0,0461 / 0,8930	0,0336 / 1,9453
max. / min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0,435 / -0,446	0,163 / -0,192	0,217 / -0,186	0,400 / -0,373
R1 / wR2 (beob. Refl.)	0,1196 / 0,2065	0,0461 / 0,0756	0,0937 / 0,1519	0,0778 / 0,1284
R1 / wR2 (alle Reflexe)	0,3073 / 0,2828	0,1306 / 0,0932	0,2550 / 0,2045	0,1864 / 0,1816
S (alle Reflexe)	1,054	0,813	1,101	1,158

## 4. Strukturanalysen

### 4.1. Mesogene Verbindungen mit großer lateraler Verzweigung

#### 4.1.1. Einleitung

In der Einleitung zu dieser Arbeit ist bereits auf den entscheidenden Einfluß der Molekülgestalt eines Mesogens auf die Art und den thermischen Existenzbereich der von ihm ausgebildeten Mesophase(n) hingewiesen worden. Ausgehend von den klassischen Arbeiten VORLÄNDERS [3, 4] wurde zunächst die Stäbchenform der Moleküle als unabdingbare Voraussetzung für die Ausbildung thermotroper Flüssigkristalle betrachtet (kalamitische Mesogene). Im Laufe der Zeit hat sich aber gezeigt, dass unter bestimmten Voraussetzungen auch bei größeren Abweichungen von der Stäbchenform die entsprechenden Mesogene mit scheibchen-, hantel-, schüssel-, bananenförmiger oder noch anderer „unkonventioneller“ Molekülgestalt Mesphasen ausbilden können (vgl. Zusammenstellungen in [14] und [15]).

Bereits von VORLÄNDER selbst wurde an Einzelbeispielen die Gültigkeit seines Stäbchenmodells unter dem Aspekt getestet, wie sich der Einbau lateraler Substituenten in das kalamitische Basismesogen auf dessen Mesphasenverhalten auswirkt. Systematische Untersuchungen zu dieser Problematik wurden in den 80er Jahren vor allem von WEISSFLOG und DEMUS aufgenommen [32, 33]. Es zeigte sich, dass insbesondere die Größe, Flexibilität, Polarität und Position des lateralen Substituenten im Molekül wesentlichen Einfluß auf das Phasenverhalten ausüben. WEISSFLOG und DEMUS fanden bei den 2-*n*-Alkyl-1,4-phenylenbis(4-*n*-octyloxybenzoaten) mit kontinuierlicher Verlängerung der terminalen Alkylkette zunächst einen starken und dann (etwa ab dem Butylhomologen) einen nur noch geringfügigen Abfall der Klärtemperaturen. Dieses Verhalten lässt auf eine nahezu parallele Ausrichtung der lateralen Verzweigung zum Basismesogen schließen und bedeutet eine weitgehende Beibehaltung der Stäbchenform (bei verringertem Länge-Breite-Verhältnis). Im Gegensatz dazu wurde von HOFFMANN et al. [18, 34] im Ergebnis einer RKSA für das Nonylhomologe der genannten Verbindungsreihe eine all-*trans*-Konformation des lateralen Alkylsubstituenten mit einem Abspreizwinkel zum Molekülgrundgerüst von etwa 60° gefunden. Zu einem analogen Ergebnis kamen PEREZ et al. [35] für die Molekülstruktur des 4-(4'-Ethoxybenzoyloxy)-2-butoxy-4'-(4-butoxysalicylaldimin)azobenzols. Beim Übergang kristallin-nematisch ist jedoch aus <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen auf einen Wechsel von der *trans*- zur *cis*-Konformation für die Anbindung des lateralen Substituenten und damit auf dessen Parallelorientierung zu schließen. In einer nachfolgenden Arbeit haben PEREZ et al. [36] für die homologe Reihe der 4-(4-Chlorbenzoyloxy)-2-alkoxy-3-methyl-4'-

(cyclohexanoyloxy)azobenzole gezeigt, dass ein derartiger Konformationswechsel bereits im kristallinen Zustand bei einer fest-fest-Umwandlung erfolgt.

Mittlerweile liegt auch eine ganze Reihe von Untersuchungen an Mesogenen mit einem Phenylring im lateralen Substituenten vor. Dabei ist vor allem die Länge des Spacers zwischen Basismesogen und Phenylring für das Phasenverhalten von Bedeutung [37]. Eine ungerade Zahl von Brückenatomen im Spacer begünstigt aus sterischen Gründen eine Parallelorientierung von Basismesogen und Substituent und damit höhere Packungsdichten und Klärpunkte. Entsprechendes Konformationsverhalten wurde im Ergebnis einer Reihe von Kristallstrukturanalysen beobachtet. So ist im 4-Ethoxy-3'-(4-ethoxy-phenyliminomethyl)-4'-(4-methoxy-benzoyloxy)azobenzol [17] mit einem zweiatomigen Azomethin-Spacer der laterale Ethoxyphenyl-Substituent stark abgespreizt. Im 4-Nitrobenzyl-2,5-bis(ethoxybenzoyloxy)benzoat [38] und 4-Nitrobenzyl-2-(3-chloro-4-n-octyloxybenzoyloxy)-5-(4-n-octyloxybenzoyloxy)benzoat [39] mit einem Methylenoxycarbonyl-Spacer (drei Brückenatome) liegt dagegen bereits im Kristall eine weitgehende Parallelausrichtung von Basismesogen und lateralem Substituenten vor.

Einfluß auf das Phasenverhalten hat auch ein Substituent in *para*-Stellung am Phenylring des lateralen Substituenten. Röntgenkristallstrukturanalysen, die zu dieser Problematik einen Beitrag leisten sollen, führten zu überraschenden Ergebnissen. In der Verbindungsreihe der 3-(4-Subst.-benzyloxycarbonyl)-4-(4-n-octyloxybenzoyloxy)-benzoësäuren liegt für den Cyano- und Nitrovertreter die erwartete Parallelausrichtung vor [40]. Für die Kristallstruktur der Verbindung mit unsubstituiertem Phenylring wurde dagegen eine annähernd senkrechte Ausrichtung gefunden [41].

Im Folgenden sollen Ergebnisse röntgenographischer Strukturuntersuchungen an Zwei- und Dreikernverbindungen (gemeint sind damit Verbindungen mit zwei bzw. drei Phenylringen im Basismesogen), deren laterale Verzweigung aus einem (substituierten) Phenylring mit dreizähligem Spacer besteht, beschrieben werden. Dabei werden die für den kristallinen Zustand ermittelte Molekülgestalt und -packung als besonders interessierende Ergebnisse im Mittelpunkt der Betrachtung stehen.

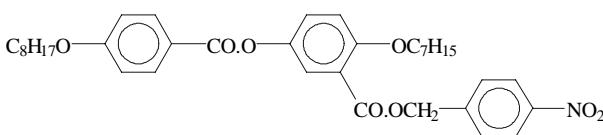
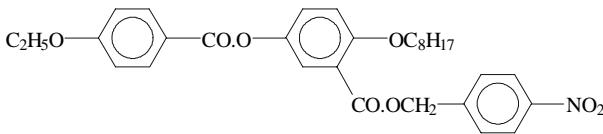
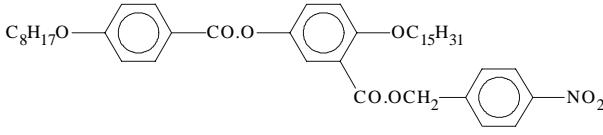
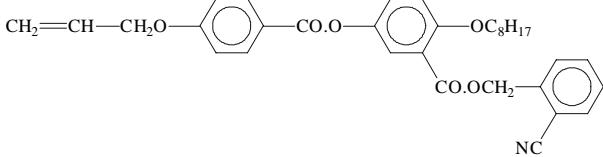
## 4.1.2. Lateral verzweigte Zweikernverbindungen

### 4.1.2.1. Einleitung

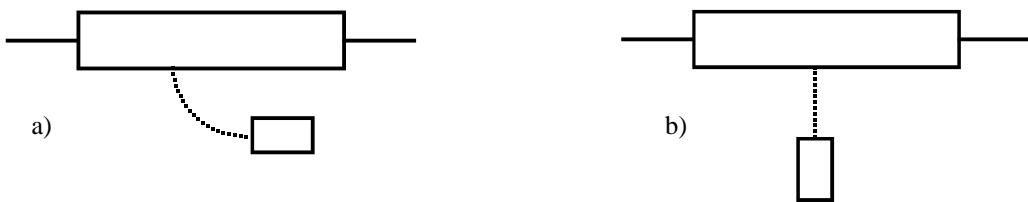
Abgesehen von den bereits genannten Benzoesäuren [42, 43], die im Kristall erwartungsgemäß als Dimere vorliegen und somit strukturell eine Sonderstellung einnehmen, war von Zweikernverbindungen bisher nur die Kristallstruktur des 2-Cyanbenzyl-2- $\omega$ -undecenyloxy-5-(4-n-octyloxybenzoyloxy)benzoats bestimmt worden [44]. In dieser Verbindung, die keine Mesphasen ausbildet, ist der laterale Substituent weitgehend parallel zum Molekülgrundgerüst ausgerichtet, die terminalen Flügelgruppen weisen all-*trans*-Konformation auf.

Für weitere Untersuchungen stand eine größere Zahl von HOHMUTH [45] aus dem Arbeitskreis WEISSFLOG synthetisierten Verbindungen zur Verfügung. Unter den bereits genannten Gesichtspunkten erschien ihre Strukturbestimmung von besonderem Interesse. Allerdings lagen sie alle in feinkristalliner und damit für Einkristalluntersuchungen unbrauchbarer Form vor. Auf die Schwierigkeiten, durch Umkristallisation für die RKSA geeignete Einkristalle von mesogenen Verbindungen zu erhalten, ist bereits früher hingewiesen worden [18]. Nach umfangreichen und langwierigen Kristallisierungsversuchen (vgl. Abschnitt 3.1.) konnten schließlich von den in Tab. 9 aufgeführten und im Folgenden mit den Substanzkürzeln **ZWK1** ... **ZWK4** bezeichneten Verbindungen brauchbare Kristalle in ausreichender Qualität erhalten und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden.

**Tab. 9:** Untersuchte Zweikernverbindungen und die dazugehörigen Phasenumwandlungstemperaturen

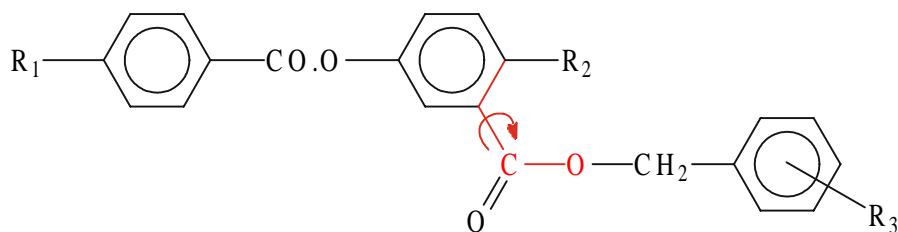
Bezeichnung	Strukturformel	Umwandlungstemperaturen (°C)
<b>ZWK1</b>		K 86 (S <sub>A</sub> 63) I
<b>ZWK2</b>		K 84 I
<b>ZWK3</b>		K 69 S <sub>A</sub> 95 I
<b>ZWK4</b>		K 92 I

Wie im vorausgegangenen Abschnitt angedeutet, ist die Orientierung des lateralen Substituenten zum Basismesogen ein wichtiges Strukturmerkmal der entsprechenden Verbindungen. Dafür gibt es zwei Grenzfälle, die in Abb. 1 schematisch dargestellt sind.



**Abb. 1:** Zwei Möglichkeiten der Orientierung des lateralen Substituenten in Bezug zum Molekülgrundgerüst, entweder parallel (a) oder senkrecht (b)

Für beide Möglichkeiten sind bereits Beispiele genannt worden. Als ein Maß für die Orientierung des lateralen Substituenten in den untersuchten Zweikernverbindungen kann der in Abb. 2 farbig dargestellte Torsionswinkel dienen. Bei einem Wert um  $0^\circ$  ist der laterale Substituent (weitgehend) parallel zum Molekülgrundgerüst orientiert. Beträgt er angenähert  $180^\circ$ , so liegt eine starke Abspreizung vor.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung des für die Lage des lateralen Substituenten entscheidenden Torsionswinkel für die vermessenen Benzoesäurephenylester

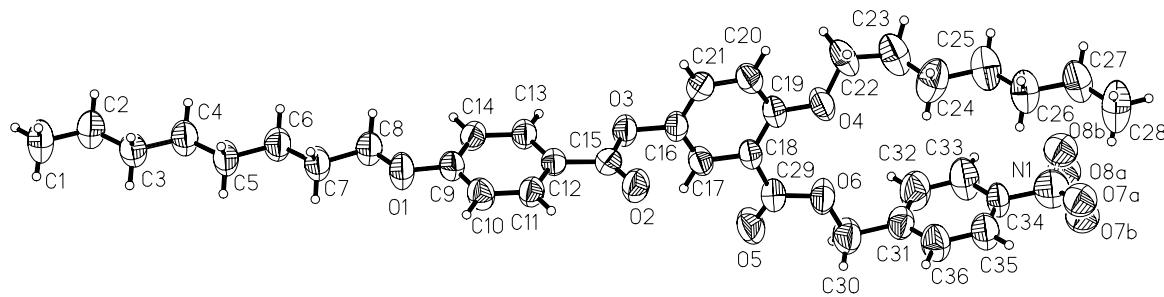
Die untersuchten Zweikernverbindungen sind ausnahmslos Benzoesäurephenylester. Deren Molekülkonformation wird durch die Orientierung der C- und O-gebundenen Phenylringe zur verbrückenden Carboxylgruppe bestimmt. Nach aller bisheriger Erfahrung [46] sind Carboxylgruppe und C-gebundener Phenylring annähernd parallel (Diederwinkel zwischen  $0$  und  $15^\circ$ ) und Carboxylgruppe und O-gebundener Phenylring annähernd senkrecht (Diederwinkel zwischen  $90$  und  $60^\circ$ ) zueinander ausgerichtet.

#### 4.1.2.2. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **ZWK1**

Die Verbindung **ZWK1** wurde zunächst bei Raumtemperatur vermessen. Da die auf der Grundlage der Intensitätsdaten ermittelte Struktur Fehlordnungserscheinungen aufwies (s. unten), wurde versucht, die Messung bei  $220\text{ K}$  zu wiederholen. Dies scheiterte jedoch daran, dass der verwendete Einkristall beim Abkühlen zerstört wurde.

### Molekülstruktur

In Abb. 3 ist die Molekülstruktur mit den verwendeten Atombezeichnungen dargestellt. Aus ihr ist deutlich die gestreckte Molekülgestalt mit Parallelausrichtung des lateralen Substituenten zum Basismesogen C1 ... C28 zu erkennen. Der zur Charakterisierung der Substituentenorientierung dienende Torsionswinkel (vgl. Abschnitt 4.1.2.1) beträgt C19-C18-C29-O6 = 19,3(8)°.



**Abb. 3:** Molekülstruktur der Verbindung **ZWK1** mit Auslenkungsellipsoiden

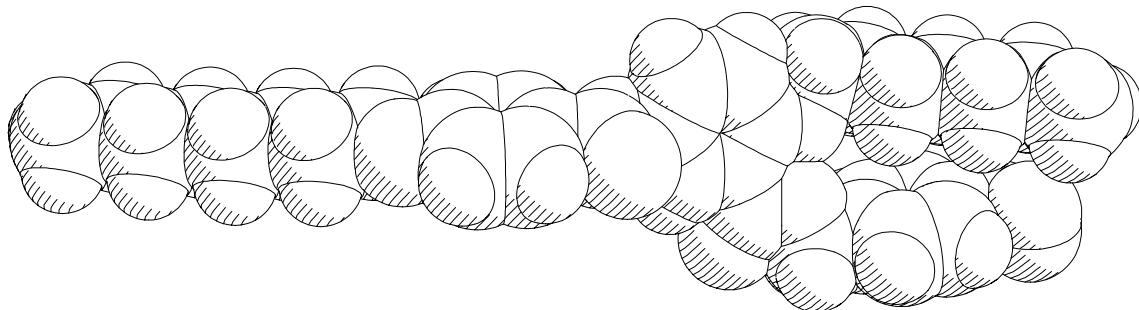
Während die Octyloxygruppe in all-trans-Konformation mit Bindungslängen und -winkeln, die Standardwerten [46, 47] entsprechen, vorliegt, zeigt die Heptyloxygruppe zwei Auffälligkeiten. Zum einen enthält sie eine *gauche*-Konformation ( $O4\text{-}C22\text{-}C23\text{-}C24 = -78,12(7)^\circ$ ), zum anderen ist zum Kettenende hin eine leichte Fehlordnung erkennbar. Als Indizien hierfür dienen die größer werdenden Auslenkungsellipsoide der C-Atome (vgl. Abb. 3) und die unter den Standardwerten liegenden C-C-Abstände (vgl. Tab. 10).

Die Nitrogruppe am Benzolring des lateralen Substituenten ist in der Weise fehlgeordnet, dass ihre Sauerstoffatome O7 und O8 mit gleicher Wahrscheinlichkeit die beiden Lagen A und B einnehmen (aus der Strukturverfeinerung ergaben sich für beide Lagen Platzbesetzungs faktoren von jeweils 0,5).

**Tab. 10:** Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Alkoxygruppen von **ZWK1**

Octyloxygruppe		Heptyloxygruppe	
<u>Bindungslängen</u>			
C8-O1	1,422(6)	O4-C22	1,429(6)
C9-O1	1,368(5)	O4-C19	1,362(5)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C	
C1 ... C8	1,513(6)	C22 ... C28	1,495(51)
<u>Bindungswinkel</u>			
C7-C8-O1	106,7(4)	O4-C22-C23	109,7(5)
C8-O1-C9	118,6(4)	C19-O4-C22	117,3(5)
Mittelwerte C-C-C		Mittelwerte C-C-C	
C1 ... C8	113,6(1,0)	C22 ... C28	114,4(1,2)

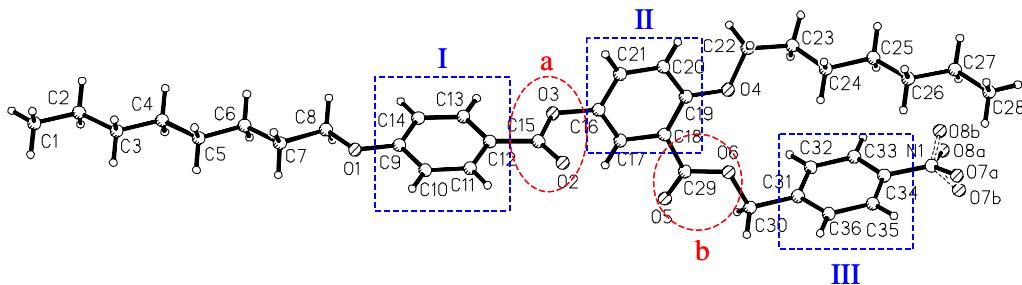
Das in Abb. 4 dargestellte Kalottenmodell veranschaulicht die durch die bereits beschriebene Orientierung bedingte Annäherung des lateralen Substituenten an die Hexyloxykette. Dabei unterschreiten jedoch auch die kürzesten Kontaktabstände nicht die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien nach BONDI [19].



**Abb. 4:** Kalottenmodell der Verbindung **ZWKI** (Atomradien nach BONDI [19])

Der Abstand zwischen den beiden endständigen Wasserstoffatomen des Basismesogens H1A und H28A errechnet sich aus ihren Koordinaten zu 30,60 Å. Addiert man zu diesem Wert noch die Radien der beiden H-Atome ( $r_H = 1,20 \text{ \AA}$ ), so ergibt sich als Gesamtlänge des Moleküls 33,00 Å.

Zur weiteren Beschreibung der Molekülstruktur von **ZWKI** dienen Ausgleichsebenen, die für Phenylringe und Carboxylgruppen berechnet wurden. Die für sie benutzten Bezeichnungen sind aus Abb. 5 zu ersehen.



**Abb. 5:** Verbindung **ZWKI** mit den berechneten Ausgleichsebenen

Die Phenylringe I (C9 ... C14) und III (C31 ... C36) liegen annähernd parallel zueinander. Der Diederwinkel zwischen ihren Ausgleichsebenen beträgt  $7,5(2)^\circ$ . Zu dem zentralen Phenylring II (C16 ... C21) liegen beide nahezu senkrecht - Diederwinkel: I/II =  $79,6(2)^\circ$ , II/III =  $83,4(2)^\circ$ . Die Carboxylgruppen befinden sich mit dem über ihr Kohlenstoffatom gebundenen Phenylring annähernd in einer Ebene ( I/a =  $1,0(2)^\circ$ , II/b =  $19,8(4)^\circ$ ). Da die Ebenen I und II zueinander senkrecht liegen, gilt dies auch für die Carboxylgruppen (a/b =  $83,1(2)^\circ$ ). Diese

Konformationen und auch die der Alkoxyketten können auch durch Torsionswinkel beschrieben werden. Entsprechende Angaben dazu sind in Tab. 11 zu finden.

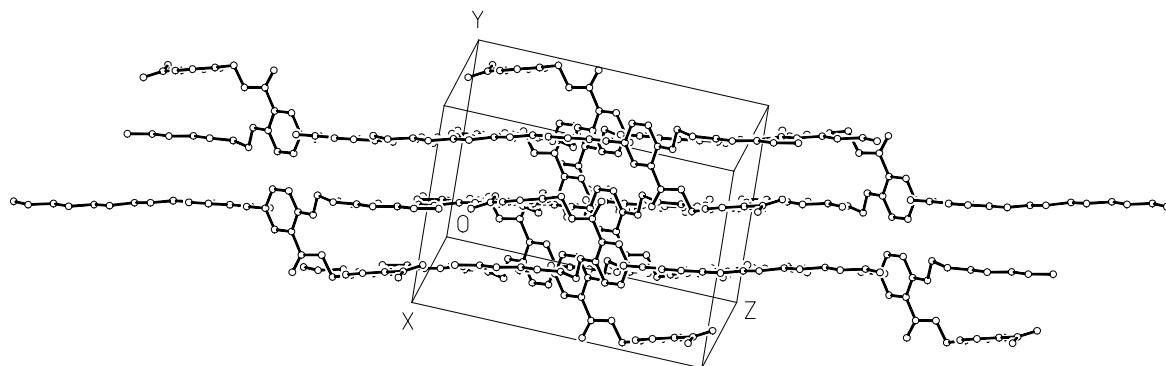
**Tab. 11:** Ausgewählte Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindung **ZWK1**

Atome	Torsionswinkel	Atome	Torsionswinkel
<u>Carboxylgruppen</u>			
C11-C12-C15-O2	0,5(8)	C17-C18-C29-O5	19,0(8)
C11-C12-C15-O3	-179,6(4)	C17-C18-C29-O6	-159,6(5)
C12-C15-O3-C16	-179,9(5)	C18-C29-O6-C30	178,2(5)
C15-O3-C16-C17	81,7(6)	C29-O6-C30-C31	163,5(5)
<u>Alkoxyketten</u>			
Octyloxygruppe		Heptyloxygruppe	
C1-C2-C3-C4	-178,8(5)	C25-C26-C27-C28	-179,1(7)
C2-C3-C4-C5	178,4(5)	C24-C25-C26-C27	-180,0(6)
C3-C4-C5-C6	-176,3(5)	C23-C24-C25-C26	174,0(7)
C4-C5-C6-C7	177,6(5)	C22-C23-C24-C25	-168,6(6)
C5-C6-C7-C8	-177,6(5)	O4-C22-C23-C24	-78,1(7)
C6-C7-C8-O1	-178,0(5)	C19-O4-C22-C23	-175,5(5)
C7-C8-O1-C9	175,5(5)		

### Kristallstruktur

Die Verbindung **ZWK1** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei über ein Inversionszentrum verknüpften Molekülen in der Elementarzelle.

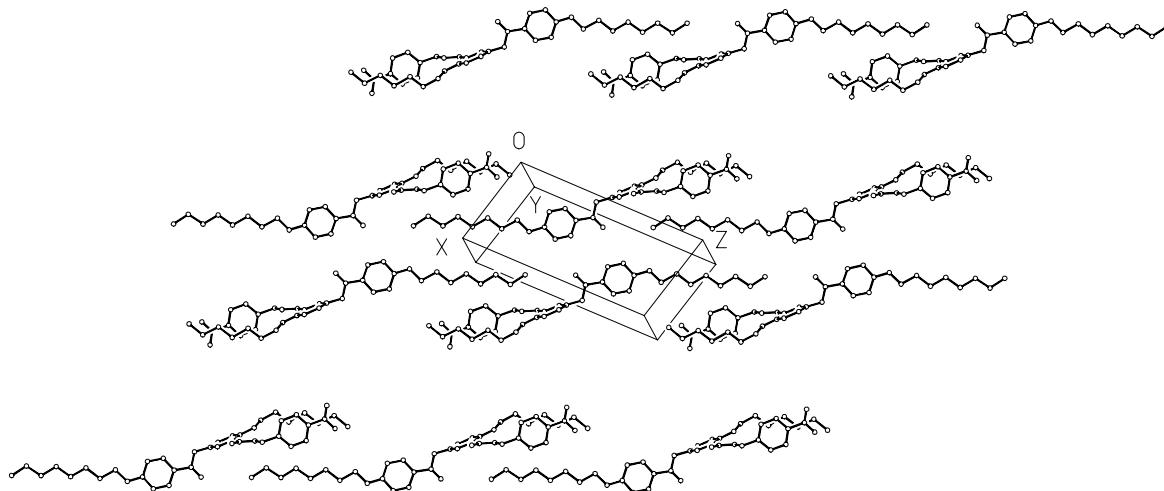
Die Molekülgrundgerüste (Benzoesäurephenylesterfragmente) und die Alkoxygruppen bilden lamellare Schichten parallel zur Ebene (1̄31), von denen drei in Abb. 6 dargestellt sind.



**Abb. 6:** Kristallstruktur von **ZWK1** – lamellare Schichten der Molekülgrundgerüste

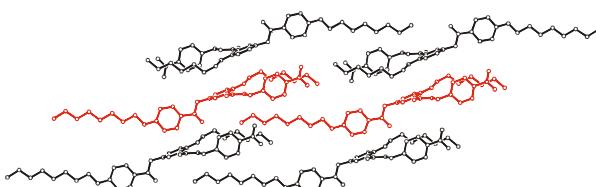
(die Blickrichtung ist parallel zu den Schichtebenen)

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, liegen die Phenylringe der lateralen Verzweigung nicht in derselben Schicht wie die dazugehörigen Molekülgrundgerüste, sondern ragen in Nachbarschichten hinein. Abb. 7 zeigt eine von Molekülgrundgerüsten gebildete Schicht parallel zur Ebene  $(1\bar{3}1)$ .

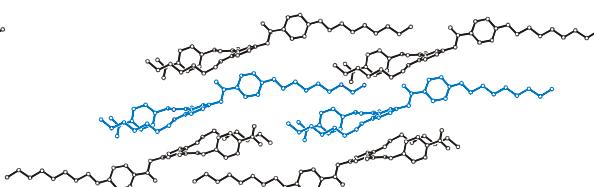


**Abb. 7:** Blick auf eine Schicht der Kristallpackung von **ZWK1** parallel zur Ebene  $(1\bar{3}1)$

Die Schichten ihrerseits bestehen aus Bändern, die von zwei eng benachbarten Molekülreihen gebildet werden (in Abb. 7 sind in der Mitte ein solches Band und oben und unten jeweils die Hälfte eines Bandes dargestellt). Die scheinbaren Lücken zwischen den Bändern werden durch die lateralen Substituenten von Molekülen, deren Basismesogen zu einer darunter- bzw. darüberliegenden Schicht gehören, ausgefüllt (Abb. 8). Die lateralen Substituenten verzahnen damit die einzelnen Schichten miteinander und führen zu einer dichten Molekülpackung (vgl. Packungsdichte Abschnitt 5.1.).

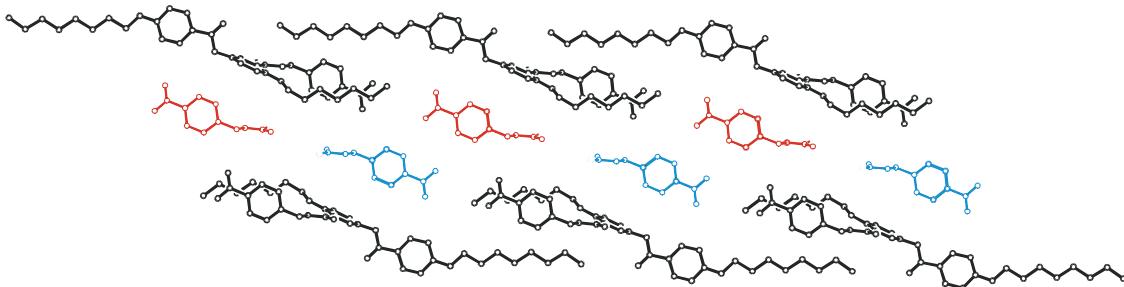


**Abb. 8a:** Packung zweier aufeinander folgender Schichten (darunter liegende Moleküle rot markiert)



**Abb. 8b:** Packung zweier aufeinander folgender Schichten (darüber liegende Moleküle blau markiert)

Aus Abb. 6 und Abb. 9 geht hervor, dass die Nitrobenzylfragmente jeweils Lücken in Nachbarschichten ausfüllen und die Methylenoxycarbonyl-Spacer die Verbindung zwischen den Schichten bilden.



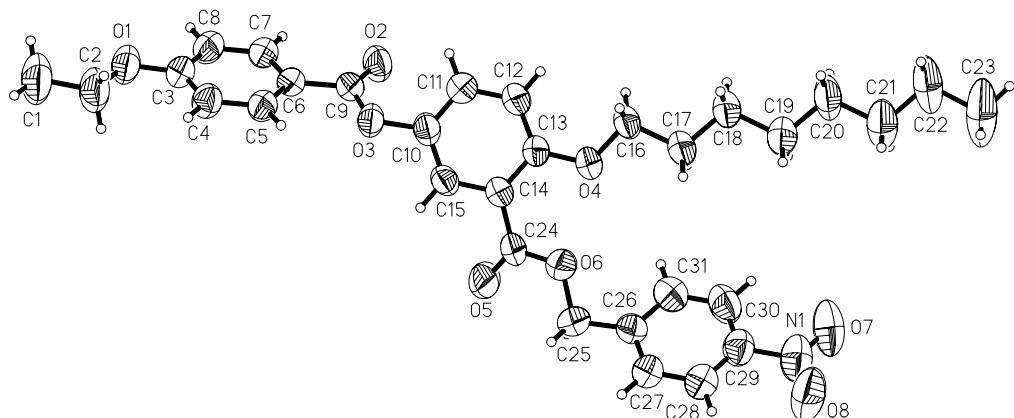
**Abb. 9:** Blick auf eine lamellare Schicht der Kristallstruktur. Die lateralen Substituenten der schwarz gezeichneten Moleküle ragen nach oben bzw. unten aus der Schicht heraus, die die Lücken in der Schicht ausfüllenden farbig dargestellten Nitrobenzyloxycarbonyl-Fragmente gehören zu Molekülen einer darunter (rot) bzw. darüber (blau) liegenden Schicht

#### 4.1.2.3. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung ZWK2

Nachdem mit der Verbindung **ZWK1** eine Zweikernverbindung vorgestellt wurde, bei der die beiden Flügelgruppen sich nur um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe unterschieden, soll nun die Molekül- und Kristallstruktur einer Substanz betrachtet werden, in der die Alkoxygruppen in ihrer Länge beträchtlich voneinander abweichen. Es werden Strukturuntersuchungen an einem lateral verzweigten Benzoësäurephenylestererivat beschrieben, das als Flügelgruppen eine Ethoxygruppe und eine Octyloxygruppe besitzt.

##### Molekülstruktur

Die Molekülstruktur und die verwendeten Atombezeichnungen von **ZWK2** sind in Abb. 10 dargestellt. Die aus Ethanol gezüchteten Einkristalle wurden zunächst bei Raumtemperatur vermessen. Wie an den Auslenkungsparametern zu sehen ist (s. Abb. 10), tritt in der Octyloxykette und in der Nitrogruppe eine leichte Fehlordnung auf. Hier konnte, wie schon bei **ZWK1**, die Art der Fehlordnung (dynamisch oder statisch) nicht geklärt werden. Auch bei langsamer Abkühlung (2 K/min) wurde der Kristall zerstört, und es konnte keine Tieftemperaturmessung durchgeführt werden.



**Abb. 10:** Molekülstruktur der Verbindung **ZWK2** mit Auslenkungsellipsoiden

Die Verbindung **ZWK2** besitzt eine langgestreckte Molekülform, bei der der laterale Substituent etwas abgespreizt zur Längsachse gerichtet ist ( $C_{13}-C_{14}-C_{24}-O_6 = 16,9(7)^\circ$ ). Die Gesamtlänge des Moleküls beträgt 27,15 Å. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tab. 12 zusammengestellt, sie entsprechen durchweg Standardwerten [46, 47] und sollen nicht näher diskutiert werden.

**Tab. 12:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **ZWK2**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Ethoxygruppe</u>			
$C_{1-C2}$	1,493(7)	$C_{1-C2-O1}$	107,3(5)
$C_{2-O1}$	1,436(6)	$C_{2-O1-C3}$	117,3(4)
$O_{1-C3}$	1,370(5)		
<u>Octyloxygruppe</u>			
$C_{13-O4}$	1,353(5)	$O_{4-C16-C17}$	106,5(4)
$O_{4-C16}$	1,436(5)	$C_{13-O4-C16}$	119,2(3)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
$C_{16 \dots C23}$	1,509(11)	$C_{16 \dots C23}$	113,6(8)
<u>Carboxylgruppen</u>			
$C_{6-C9}$	1,475(6)	$C_{6-C9-O2}$	124,1(4)
$C_{9-O2}$	1,210(5)	$C_{6-C9-O3}$	112,9(4)
$C_{9-O3}$	1,347(5)	$O_{2-C9-O3}$	122,9(4)
$O_{3-C10}$	1,411(5)	$C_{9-O3-C10}$	119,0(3)
$C_{14-C24}$	1,477(6)	$C_{14-C24-O5}$	123,2(4)
$C_{24-O5}$	1,182(5)	$C_{14-C24-O6}$	116,7(4)
$C_{24-O6}$	1,311(5)	$O_{5-C24-O6}$	120,1(5)
$O_{6-C25}$	1,446(5)	$C_{24-O6-C25}$	117,4(4)
<u>Nitrogruppe</u>			
$C_{29-N1}$	1,479(7)	$C_{29-N1-O7}$	117,2(6)
$N_{1-O7}$	1,220(6)	$C_{29-N1-O8}$	118,4(6)
$N_{1-O8}$	1,210(6)	$O_{7-N1-O8}$	124,3(6)

Im Gegensatz zu Heptyloxykette in der Verbindung **ZWK1** weist die in derselben Stellung am zentralen Phenyrring gebundene Octyloxykette von **ZWK2** ( $O_4$ ,  $C_{16 \dots C23}$ ) all-trans-Konformation auf.

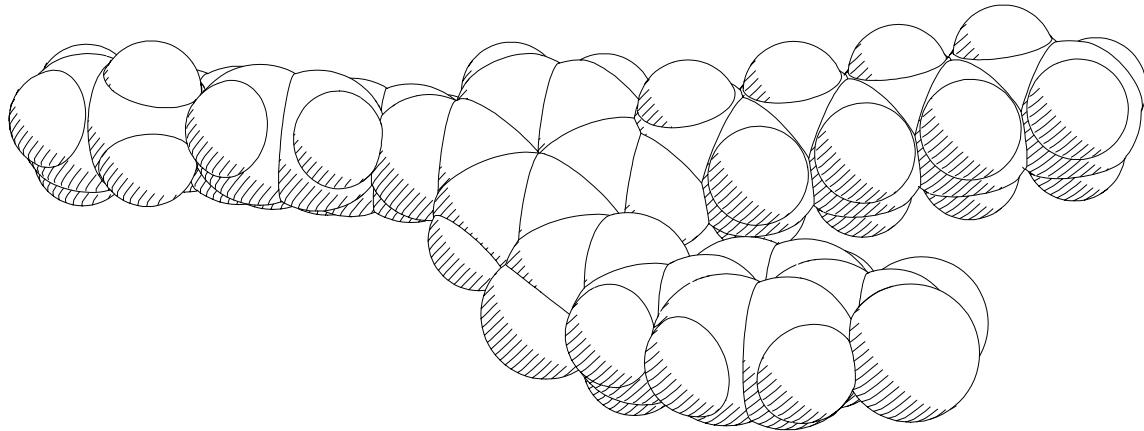
Analog zur Verbindung **ZWK1** wurden die berechneten Ausgleichsebenen wie folgt definiert:

- |     |                        |                                   |
|-----|------------------------|-----------------------------------|
| I   | Phenylring C3 ... C8   | a Carboxylgruppe C6, C9, O2, O3   |
| II  | Phenylring C10 ... C15 | b Carboxylgruppe C14, C24, O5, O6 |
| III | Phenylring C26 ... C31 |                                   |

**Tab. 13:** Ausgewählte Diederwinkel ( $^{\circ}$ ) zwischen den berechneten Ausgleichsebenen von **ZWK2**

Ebenen	I/II	I/III	II/III	I/a	II/b
Diederwinkel	68,3(1)	24,2(2)	45,0(2)	5,4(3)	17,8(3)

Die Phenylringe I und III sind stärker gegeneinander verdreht als in der Verbindung **ZWK1**. Die Ebenen der Carboxylgruppen liegen wie erwartet nur leicht verdreht zu den Phenylringen, an die sie mit ihrem Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Lage der Phenylringe zueinander lässt sich im Kalottenmodell der Struktur gut erkennen (Abb. 11).

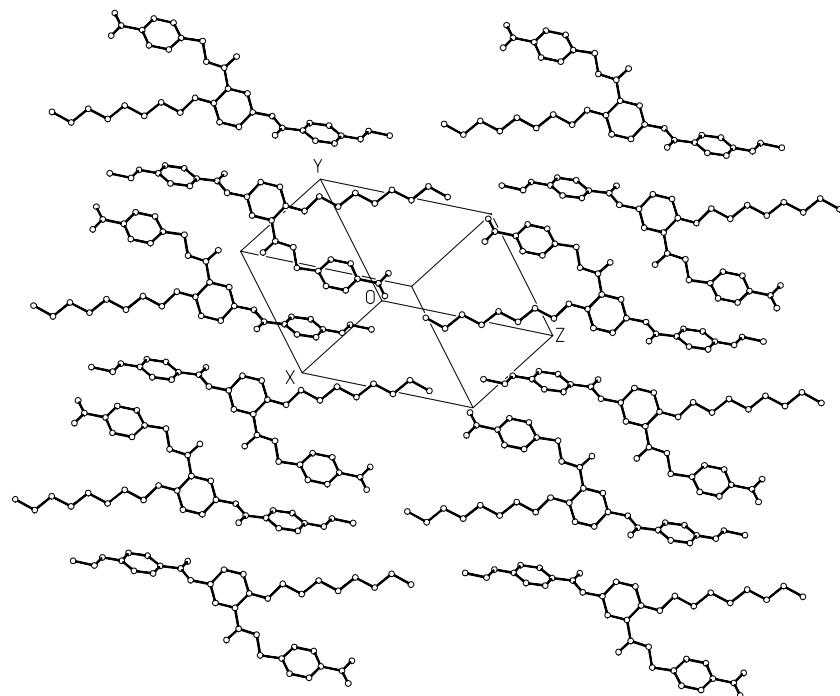


**Abb. 11:** Kalottenmodell der Verbindung **ZWK2** (Atomradien nach BONDI [19])

Phenylring III und die daran gebundene Nitrogruppe sind annähernd koplanar zueinander, die entsprechenden Torsionswinkel betragen  $C28-C29-N1-O8 = -6,5(8)^{\circ}$  und  $C28-C29-N1-O7 = 176,6(5)^{\circ}$ .

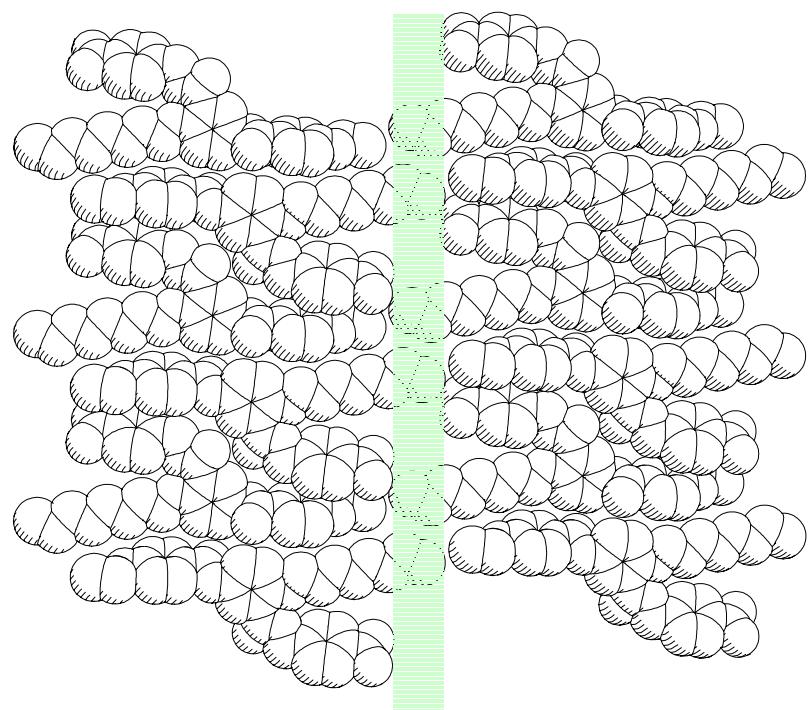
#### Kristallstruktur

Die Verbindung **ZWK2** kristallisiert gleichfalls in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Daraus folgt eine exakte Parallel- bzw. Antiparallelausrichtung der Moleküllängsachsen. Die Moleküle sind wieder in lamellaren Schichten angeordnet, aber in einer anderen Weise als in **ZWK1** gepackt. Abb. 12 zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht in der Draufsicht. Die Schichten liegen parallel (114) und bestehen aus Bändern, die ihrerseits jeweils aus einer Folge zentrosymmetrischer Molekülpaare aufgebaut sind. Die Ausbildung smektisch-analoger Schichten ist angedeutet, aber nicht ausgeprägt.



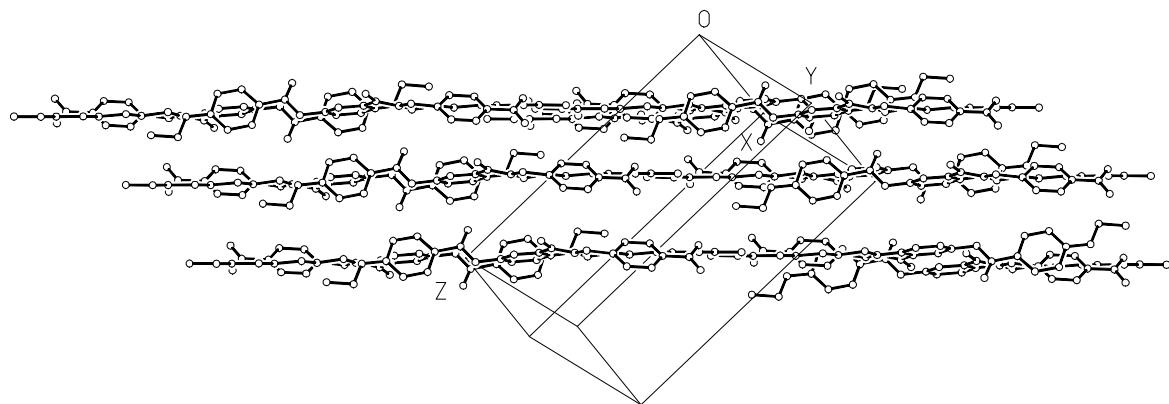
**Abb. 12:** Lamellare Schicht parallel (114) in der Kristallstruktur von **ZWK2**

Innerhalb der Schichten sind die Moleküle über ihre Octyloxyketten schwach miteinander verzahnt (der Überlappungsbereich ist in Abb. 13 farbig unterlegt), dies wird durch die Kürze des Ethoxysubstituenten ermöglicht.



**Abb. 13:** Raumfüllende Darstellung einer Schicht parallel (114) der Verbindung **ZWK2**

Im Gegensatz zu **ZWK1** liegen in **ZWK2** die lateralen Substituenten in der gleichen Schicht wie ihre Basismesogene, und es wird so keine Verzahnung der Schichten untereinander hergestellt (vgl. Abb. 14 mit Abb. 6 in Abschnitt 4.1.2.2.).



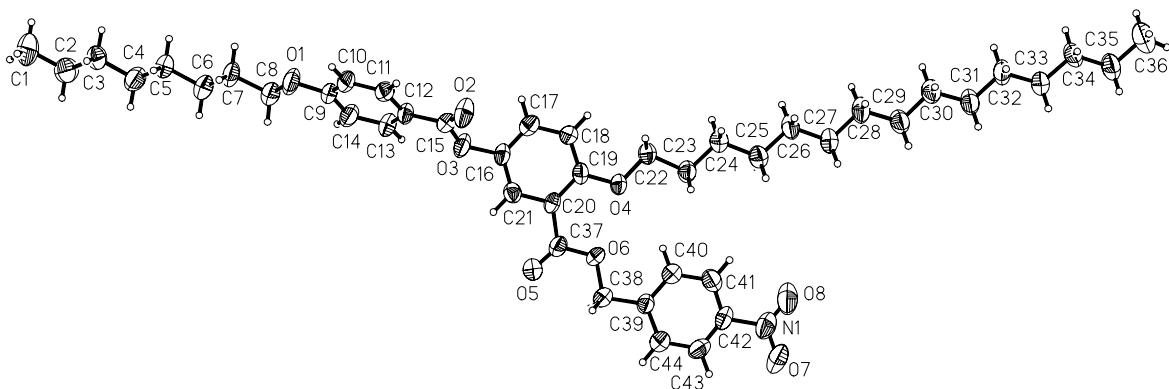
**Abb. 14:** Stapelung der Schichten in der Kristallstruktur von **ZWK2** (die Blickrichtung ist parallel zu den Schichthebenen)

#### 4.1.2.4. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **ZWK3**

Mit der Strukturanalyse der Verbindung **ZWK3** sollte untersucht werden, wie sich Flügelgruppen von beträchtlich größerer Länge als die des lateralen Substituenten auf die Molekülkonformation und Kristallpackung auswirken. Die Verbindung wurde sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur vermessen. Es konnten keine signifikanten Strukturunterschiede oder eine Phasenumwandlung beim Abkühlen festgestellt werden.

##### Molekülstruktur

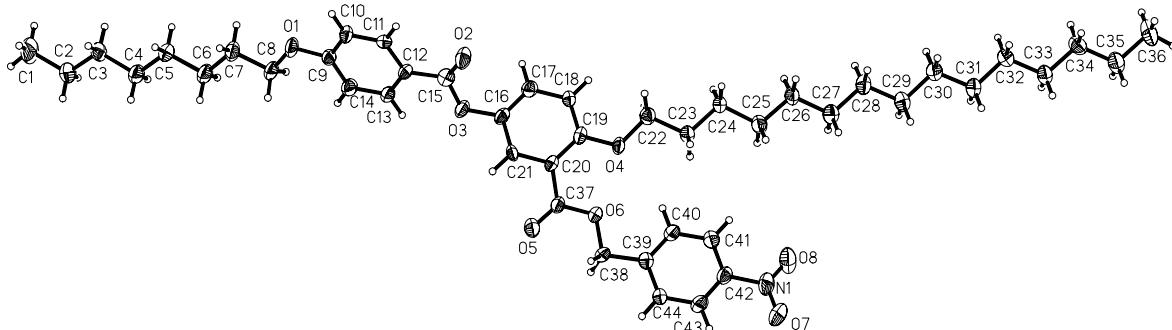
Die aus den Intensitätsdaten bei Raumtemperatur erhaltene Molekülstruktur zeigt Abb. 15.



**Abb. 15:** Molekülstruktur der Verbindung **ZWK3** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Raumtemperaturmessung)

Etwas erhöhte äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind bei den Sauerstoffatomen O7 und O8 der Nitrogruppe und den endständigen Kohlenstoffatomen C1 und C36 der

Alkyloxyketten zu beobachten. Die Molekülstruktur, basierend auf der Intensitätsdatensammlung bei 220 K, ist in Abb. 16 dargestellt. Wie zu erkennen ist (vgl. Abb. 15 und Abb. 16), sind die Auslenkungsparameter der Tieftemperaturstruktur deutlich kleiner. Für die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurde eine Verringerung um etwa 40% beobachtet, einige ausgewählte Daten sind in Tab. 14 zusammengestellt.



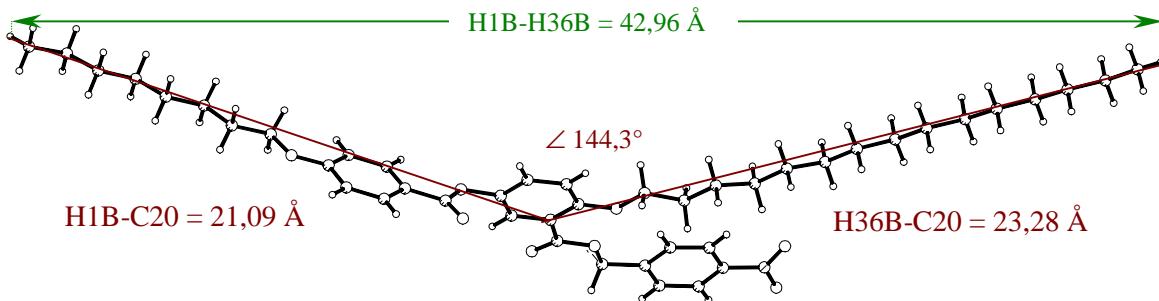
**Abb. 16:** Molekülstruktur der Verbindung **ZWK3** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Tieftemperaturmessung)

**Tab. 14:** Vergleich der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) einzelner Strukturfragmente der Verbindung **ZWK3** für unterschiedliche Meßtemperaturen

Atome	Raumtemperaturmessung	Tieftemperaturmessung
<u>Octyloxygruppe</u>		
C1	0,120(3)	0,072(2)
Mittelwert C2 ... C8, O1	0,073(8)	0,042(3)
<u>Pentadecyloxygruppe</u>		
C36	0,109(3)	0,068(2)
Mittelwert C22 ... C35, O4	0,063(8)	0,039(5)
<u>Nitrogruppe</u>		
O7 / O8	0,111(2) / 0,106(2)	0,068(1) / 0,064(1)
<u>Phenylringe</u>		
Phenylring C9 ... C14	0,055(5)	0,034(3)
Phenylring C16 ... C21	0,047(4)	0,030(3)
Phenylring C39 ... C44	0,057(8)	0,036(4)

Zur folgenden Beschreibung der Molekül- und Kristallstruktur werden aufgrund ihrer höheren Genauigkeit die Daten der Tieftemperaturmessung verwendet.

Die Molekülstruktur der Verbindung **ZWK3** weist eine insgesamt langgestreckte, etwas gebogene Gestalt auf. Die Moleküllänge, definiert als Abstand zwischen den endständigen Wasserstoffatomen H1B und H36B beträgt (einschließlich der van der Waals-Radien der Endatome nach BONDI [19]) 42,96 Å. Die Biegung wird durch den Winkel zwischen den beiden Geraden H1B ... C20 und H36B ... C20 beschrieben, er beträgt 144,3° (vgl. Abb. 17).



**Abb. 17:** Berechnete Abstände und Winkel in der Molekülstruktur der Verbindung **ZWK 3**

Die Octyloxy- und die Pentadecyloxykette als Flügelgruppen weisen beide all-*trans*-Konformation auf, was durch die Mittelwerte der entsprechenden Torsionswinkel (s. Tab. 16) belegt wird. Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den entsprechenden Standardwerten [46, 47] überein. Ausgewählte Werte für verschiedene Strukturelemente sind in Tab. 15 aufgelistet.

**Tab. 15:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindung **ZWK 3**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Octyloxygruppe</u>			
C8-O1	1,428(5)	C7-C8-O1	106,2(4)
C9-O1	1,360(5)	C8-O1-C9	118,6(49)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C1 ... C8	1,516(6)	C1 ... C8	113,8(1,3)
<u>Pentadecyloxygruppe</u>			
C19-O4	1,366(5)	O4-C22-C23	107,7(4)
C22-O4	1,456(5)	C19-O4-C22	117,4(4)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C22 ... C36	1,520(7)	C22 ... C36	113,7(1,1)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C12-C15	1,473(6)	C12-C15-O2	126,1(5)
C15-O2	1,196(5)	C12-C15-O3	110,4(4)
C15-O3	1,367(5)	O2-C15-O3	123,5(5)
O3-C16	1,408(5)	C15-O3-C16	117,3(4)
C20-C37	1,498(6)	C20-C37-O5	123,7(4)
C37-O5	1,199(5)	C20-C37-O6	113,7(4)
C37-O6	1,337(5)	O5-C37-O6	122,5(5)
O6-C38	1,437(5)	C37-O6-C38	115,4(4)

Beide Carboxylgruppen sind nur wenig zu den Phenylringen, an die sie über ihr Kohlenstoffatom gebunden sind, verdrillt (vgl. Torsionswinkel in Tab. 16). Zueinander bilden die berechneten Ausgleichsebenen der Carboxylgruppen einen Winkel von 56,4(2)°. Die

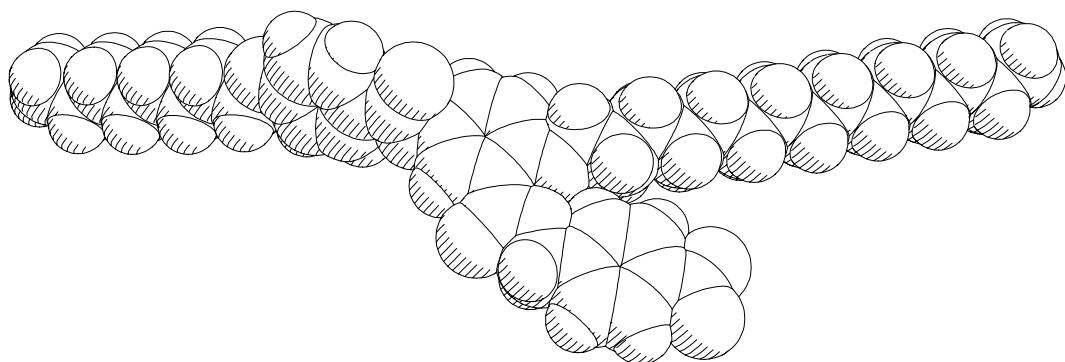
berechneten Ausgleichsebenen der Phenylringe wurden analog zu den beiden zuvor beschriebenen Zweikernverbindungen bezeichnet und die Diederwinkel betragen:

Phenylring I (C9 ... C14) — Phenylring II (C16 ... C21)  $62,7(1)^\circ$

Phenylring I (C9 ... C14) — Phenylring III (C39 ... C44)  $65,61)^\circ$

Phenylring II (C16 ... C21) — Phenylring III (C39 ... C44)  $3,6(3)^\circ$

Auffallend ist die nahezu koplanare Anordnung der Phenylringe II und III, bei den Verbindungen **ZWK1** und **ZWK2** hingegen stehen die vergleichbaren Phenylringe nahezu senkrecht zueinander (vgl. **ZWK1**) oder stark verdreht (vgl. **ZWK2**). Diese Orientierung und die gebogene Molekülgestalt in **ZWK3** hat eine stärkere Abspreizung des lateralen Substituenten zum Molekülgrundgerüst zur Folge (die wechselseitigen Fragmentorientierungen sind in Abb. 18 gut zu erkennen). In diesem Fall ist der Torsionswinkel C19-C20-C37-O6 =  $3,0(8)^\circ$  als Maß für die Ausrichtung von Grundgerüst und lateralen Substituenten zueinander ungeeignet.



**Abb. 18:** Kalottenmodell der Molekülstruktur von **ZWK 3** (Atomradien nach BONDI [19])

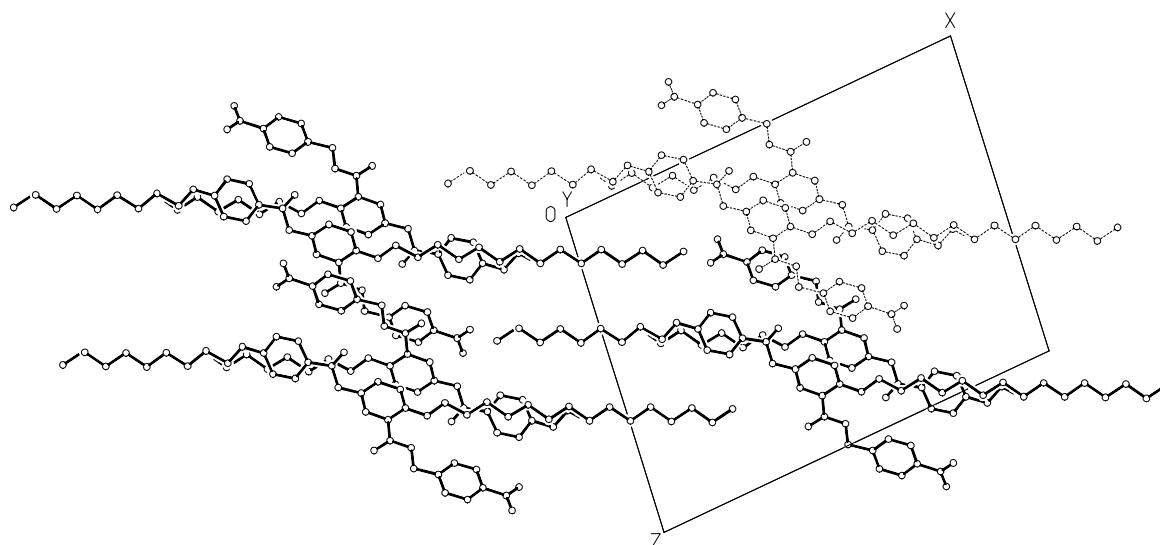
Im lateralen Substituenten sind Phenylring und Nitrogruppe weitgehend koplanar (vgl. die entsprechenden Torsionswinkel in Tab. 16).

**Tab. 16:** Ausgewählte Torsionswinkel ( $^\circ$ ) der Verbindung **ZWK 3**

Atome	Torsionswinkel	Atome	Torsionswinkel
<u>Octyloxygruppe</u>			
Mittelwerte C1 ... C8, O1	177,9(1,6)	Mittelwerte C22 ... C36, O4	177,2(4,0)
<u>Nitrogruppe</u>			
C43-C42-N1-O7	-8,6(7)	C43-C42-N1-O8	170,1(5)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C11-C12-C15-O2	-1,4(8)	C21-C20-C37-O5	3,9(8)
C11-C12-C15-O3	177,5(4)	C21-C20-C37-O6	-178,1(4)
C12-C15-O3-C16	174,2(4)	C20-C37-O6-C38	-176,5(4)
C15-O3-C16-C17	-59,5(7)	C37-O6-C38-C39	177,1(4)

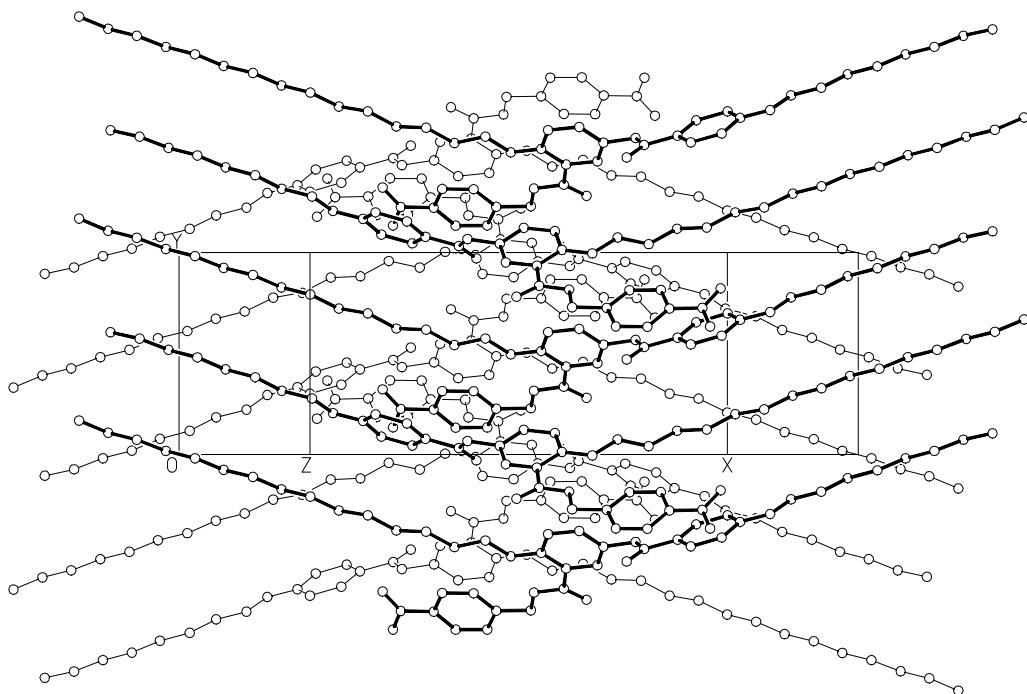
### Kristallstruktur

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen, die alle in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisieren, wurde für **ZWK3** die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  ermittelt. Dies hat folgende Konsequenzen für die Molekülpackung im Kristallgitter. Während in  $P\bar{1}$  nur eine exakte Parallel- bzw. Antiparallelausrichtung aller Moleküle möglich ist, sind in  $P2_1/c$  durch die Wirkung der c-Gleitspiegelebene die Moleküllängsachsen paarweise zueinander geneigt (sofern sie nicht zufällig senkrecht oder parallel zur Gleitspiegelebene orientiert sind, was im vorliegenden Fall nicht zutrifft – Winkel zwischen Molekülpaaaren bei **ZWK3**  $3,3^\circ$ ). Die Kristallstruktur von **ZWK3** ist in Abb. 19 in einer Projektion entlang [010] dargestellt. Sie lässt sich schwer in der bisher geübten Weise mit Strukturelementen wie Ketten, Bändern, Schichten oder Stapeln anschaulich beschreiben.



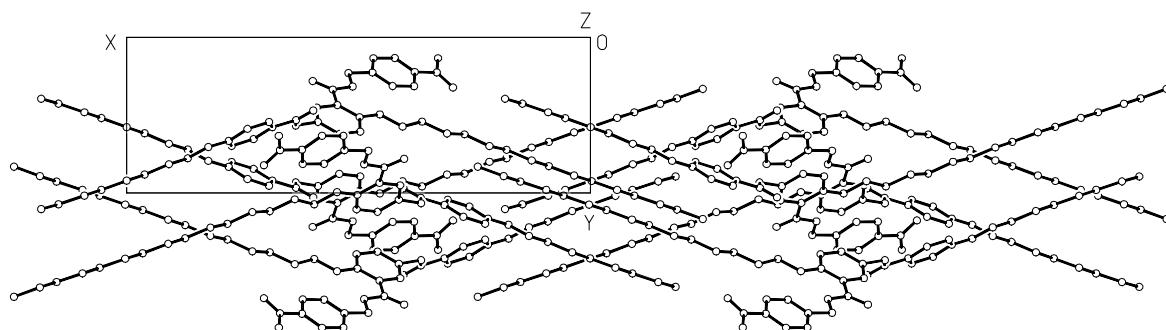
**Abb. 19:** Kristallpackung von **ZWK3** in Projektion entlang [010]

Als ein strukturprägendes Symmetrieelement erweist sich die zweizählige Schraubenachse. Zwei über die  $2_1$ -Achse in der Lage  $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$  symmetriekorrelierte Moleküle sind in Abb. 19 gestrichelt gezeichnet. Die entsprechende periodische Wiederholung ergibt einen Molekülstrang in y-Richtung mit „X-förmigem“ Profil. Benachbarte Stränge sind über die lateralen Substituenten verzahnt. Wie aus Abb. 20 hervorgeht, werden die Stränge übereinander gestapelt (es sind zwei Stränge in unterschiedlicher Strichstärke gekennzeichnet). Durch die Wirkung der c-Gleitspiegelebene kommt es dabei zu einer kreuzweisen Ausrichtung der Alkoxyketten.



**Abb. 20:** Auseinanderfolgende Stränge von Molekülen

Aus Abb. 21 kann man erkennen, dass benachbarte Stapel durch die Alkoxyketten miteinander verzahnt sind. Als weiteres Charakteristikum weist die Kristallstruktur eine Trennung in Bereiche mit aliphatischen und aromatischen Molekülfragmenten (letztere einschließlich der verbrückenden Carboxylgruppen) auf.



**Abb. 21:** Kristallpackung von **ZWK3** in einer Projektion entlang [001]

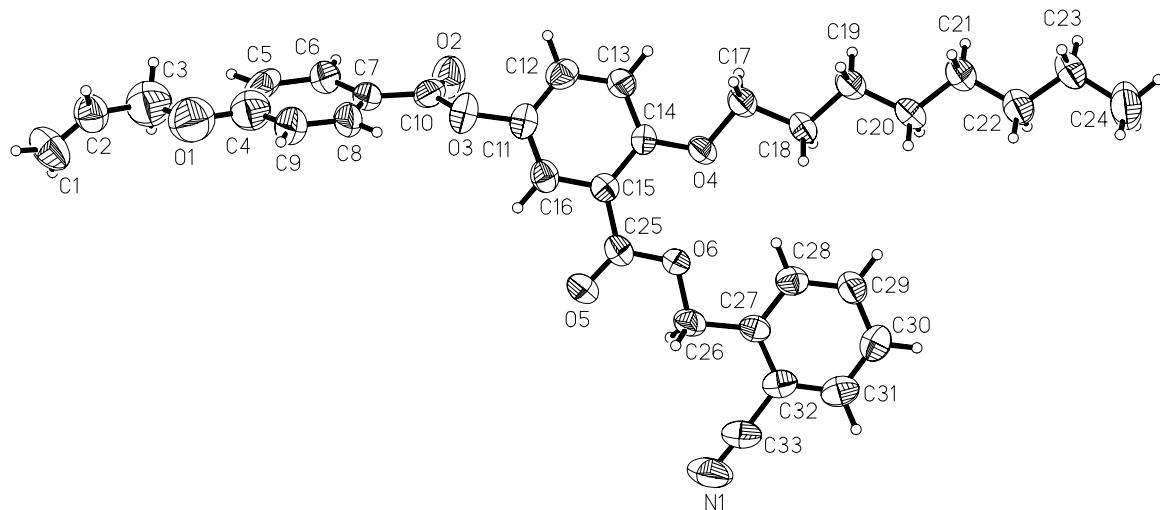
#### 4.1.2.5. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **ZWK4**

Die wichtigsten konstitutionellen Besonderheiten der Verbindung **ZWK4** gegenüber den zuvor besprochenen Verbindungen **ZWK1**, **ZWK2** und **ZWK3** bestehen zum einen in dem Einbau einer Doppelbindung in eine der Flügelgruppen (Allyloxygruppe) und zum anderen im Austausch des *p*-Nitrobenzyl- durch einen *o*-Cyanobenzylrest im lateralen Substituenten. Bei Raumtemperatur gemessene Reflexintensitäten führten zu keiner Strukturlösung, dagegen verlief die Strukturbestimmung auf der Grundlage von Tieftemperaturdaten (Messung bei 200

K) erfolgreich. Allerdings muss hierzu angemerkt werden, dass sich bei der Strukturverfeinerung einige Probleme ergaben, die auf die schlechte Kristallqualität und dadurch bedingte Unvollkommenheiten des Intensitätsdatensatzes zurückzuführen sind. So konnten C3, C4 und O1 nur isotrop und mit festgelegten Bindungslängen und -winkeln (entsprechend Standardwerten [46, 47]) verfeinert werden.

### Molekülstruktur

Die Molekülstruktur mit den verwendeten Atombezeichnungen zeigt Abb. 22.



**Abb. 22:** Molekülstruktur der Verbindung **ZWK4** mit Auslenkungsellipsoiden

Am Ende der Octyloxykette und in der Cyanogruppe des lateralen Substituenten sind leichte Fehlordnungseffekte zu erkennen. Hinweise darauf liefern erhöhte isotrope Auslenkungsparameter für diese Molekülfragmente. Die entsprechenden Werte können dem Anhang (vgl. Tab. A9) entnommen werden.

Die Bindungslängen und -winkel (vgl. Tab. 17) entsprechen weitgehend Standardwerten [46, 47] und sollen nicht weiter diskutiert werden.

**Tab. 17:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **ZWK4**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Allyloxygruppe</u>			
C1-C2	1,277(11)	C1-C2-C3	127,6(9)
C2-C3	1,544(11)	O1-C3-C2	101,5(6)
C3-O1	1,429(1)	C3-O1-C4	112,8(2)
<u>Octyloxygruppe</u>			
C14-O4	1,364(7)	C14-O4-C17	117,7(5)
O4-C17	1,444(7)	O4-C17-C18	106,6(5)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C	
C17 ... C24	1,514(10)	C17 ... C24	113,9(1,7)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C7-C10	1,474(10)	C7-C10-O2	126,3(7)
C10-O2	1,191(8)	C7-C10-O3	110,2(7)
C10-O3	1,365(8)	O2-C10-O3	123,5(7)
O3-C11	1,409(8)	C10-O3-C11	117,4(6)
C15-C25	1,483(9)	C15-C25-O5	123,1(6)
C25-O5	1,204(7)	C15-C25-O6	114,8(5)
C25-O6	1,347(7)	O5-C25-O6	122,1(6)
O6-C26	1,437(7)	C25-O6-C26	114,8(5)

Die langgestreckte Molekülstruktur von **ZWK4** weist einen nur wenig abgespreizten lateralen Substituenten auf (Torsionswinkel C14-C15-C25-O6 = -2,6(9)°). Die Moleküllänge beträgt 28,51 Å. Das Länge-Breite-Verhältnis vergrößert sich durch die Cyanogruppe in ortho-Stellung am Phenylring der Seitenkette.

Die Octyloxykette liegt in all-*trans*-Konformation vor. Der Mittelwert der Torsionswinkel der Octyloxygruppe beträgt 178,0(1,2)°, der die Allylgruppen-Konformation beschreibende Torsionswinkel C1-C2-C3-O1 119,2(1,0)°.

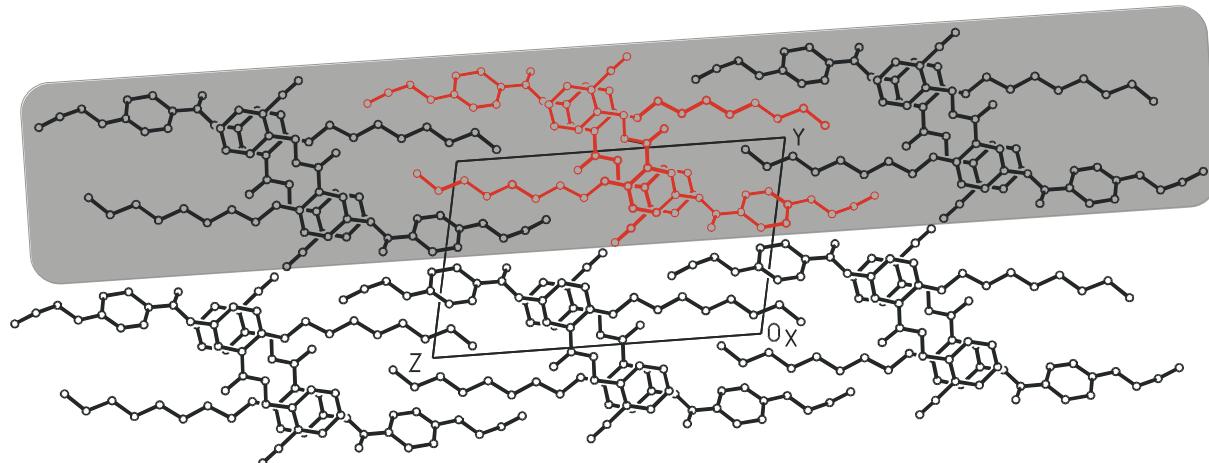
Die berechneten Ausgleichsebenen der Phenylringe II (C11 ... C16) und III (C27 ... C32) liegen exakt parallel zueinander, der Diederwinkel beträgt 0,6(4)°. Zum Phenylring I (C4 ... C9) sind sie um 70,6(2)°(I/II) bzw. 70,5(2)°(I/III) verdrillt angeordnet. Die Carboxylgruppen verhalten sich ähnlich wie in den vorher beschriebenen Zweikernverbindungen. Die Diederwinkel zwischen allen Phenylringebenen und den Ebenen der Carboxylgruppen sind in Tab. 18 zusammengestellt.

**Tab. 18:** Diederwinkel ( $^{\circ}$ ) zwischen den berechneten Ausgleichsebenen der Verbindung **ZWK4**

berechnete Ausgleichsebenen	Diederwinkel
Phenylring I (C4 ... C9) / Phenylring II (C11 ... C16)	70,6(2)
Phenylring I (C4 ... C9) / Phenylring III (C27 ... C32)	70,5(2)
Phenylring II (C11 ... C16) / Phenylring III (C27 ... C32)	0,6(4)
Phenylring I (C4 ... C9) / Carboxylgruppe a (C7 C10 O2 O3)	4,3(6)
Phenylring II (C11 ... C16) / Carboxylgruppe a (C7 C10 O2 O3)	73,3(2)
Phenylring II (C11 ... C16) / Carboxylgruppe b (C15 C25 O5 O6)	2,6(4)
Phenylring III (C27 ... C32) / Carboxylgruppe b (C15 C25 O5 O6)	3,2(4)
Carboxylgruppe a (C7 C10 O2 O3) / Carboxylgruppe b (C15 C25 O5 O6)	73,4(2)

### Kristallstruktur

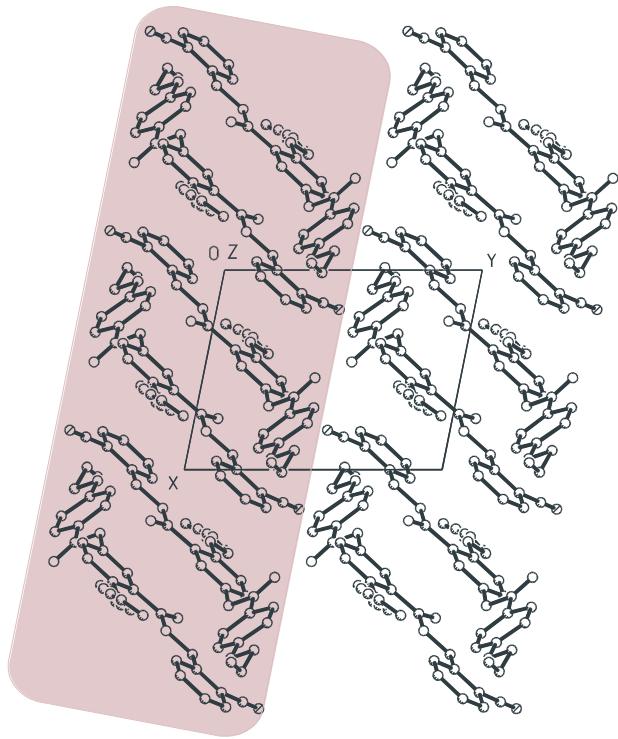
Die Verbindung **ZWK4** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

**Abb. 23:** Kristallpackung der Verbindung **ZWK4** in einer Projektion entlang [100]

Die Moleküle sind aufgrund der Raumgruppensymmetrie parallel zueinander ausgerichtet. Zentrosymmetrische Molekülpaare bilden Stapel in Richtung der kristallographischen x-Achse, in Abb. 23 ist ein Stapel farbig markiert.

Im Gegensatz zur Verbindung **ZWK3** erfolgt keine klare Trennung in Bereiche mit aliphatischen und mit aromatischen Strukturelementen. Die Ursache ist in der kurzen Flügelgruppe, der Allyloxygruppe, zu suchen.

Die Stapel sind mit den Kohlenwasserstoffketten des Basismesogens in z-Richtung verzahnt. Die translationsäquivalenten Stapel in Richtung der kristallographischen z-Achse sind



**Abb. 24:** Kristallpackung der Verbindung **ZWK4**  
in einer Projektion entlang [001]

effizient gepackt und bilden smektisch-analoge Schichten. Eine dieser Schichten ist in Abb. 23 grau unterlegt.

Die Packung von Molekülstapeln zu smektisch-analogen Schichten zeigt auch Abb. 24. Hier ist gleichfalls eine solche Schicht farbig unterlegt. Die Grenze zwischen den Schichten bildet die Fläche  $(x \frac{1}{2} z)$ .

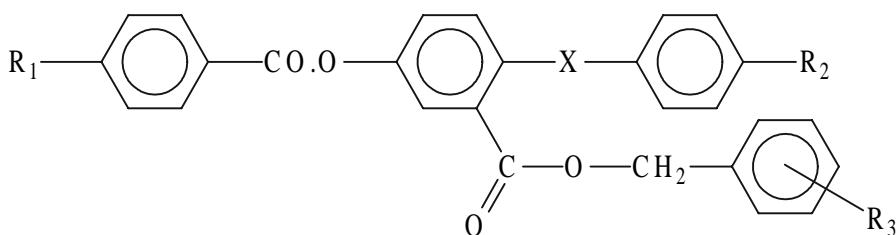
### 4.1.3. Lateral verzweigte Dreikernverbindungen

#### 4.1.3.1. Einleitung

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dreikernverbindungen mit einem Phenylring im lateralen Molekülfragment waren die Fragestellungen zunächst analog zu den im voranstehenden Abschnitt behandelten Zweikernern. Von Interesse hinsichtlich der Strukturproblematik waren vor allem die Ausrichtung des lateralen Substituenten zum Basismesogen, dessen Konformationsverhalten, die Konformation der Flügelgruppen und die Molekülpackung im Kristallverband.

Auf die RKSA-Ergebnisse von zwei derartigen Verbindungen, dem 4-Nitrobenzyl-2,5-bis(ethoxybenzoyloxy)benzoat [38] und dem 4-Nitrobenzyl-2-(3-chloro-4-*n*-octyloxybenzoyloxy)-5-(4-*n*-octyloxybenzoyloxy)benzoat [39], ist bereits kurz in Abschnitt 4.1.1. hingewiesen worden. In beiden Fällen liegt eine Parallelorientierung von Basismesogen und lateraler Verzweigung vor, in der zweitgenannten Verbindung zeigt die Octyloxykette all-*trans*-Konformation.

Im Rahmen einer den hier vorgestellten Untersuchungen vorausgegangenen Arbeit der Autorin [44] wurden Strukturanalysen von den mesogenen Verbindungen 4-Nitrobenzyl-5-(4-ethoxybenzoyloxy)-2-(4-*n*-octyloxybenzoyloxy)benzoat (**DRKa**) und 2-Cyanbenzyl-2-(4-allyloxybenzoyloxy)-5-(4-*n*-octyloxybenzoyloxy)benzoat (**DRKb**) durchgeführt. **DRKa** weist Parallelorientierung des lateralen Substituenten und eine bemerkenswerte Fehlordnung für die Octyloxykette (zwei alternative *gauche*-Konformationen) auf. Bei **DRKb** enthält die trikline Elementarzelle (Raumgruppe P1̄) insgesamt vier und damit zwei symmetrieunabhängige Moleküle A und B. Diese beiden Moleküle unterscheiden sich strukturell insofern deutlich voneinander, als für A eine nahezu senkrechte, für B dagegen eine weitgehende Parallelausrichtung des lateralen Substituenten vorliegt. Außerdem weist die Octyloxykette in A all-*trans*-Konformation, in B dagegen zwei *gauche*-Konformationen auf.



**Abb. 25:** Schematische Darstellung der untersuchten Verbindungsklasse

Für die von STÜTZER [41] synthetisierte Vielzahl von Dreikernverbindungen (schematisch in Abb. 25 dargestellt) gilt bezüglich der Kristallqualität das Gleiche wie für die Zweikernverbindungen. Umfangreiche Kristallisationsversuche führten zu den in Tab. 19

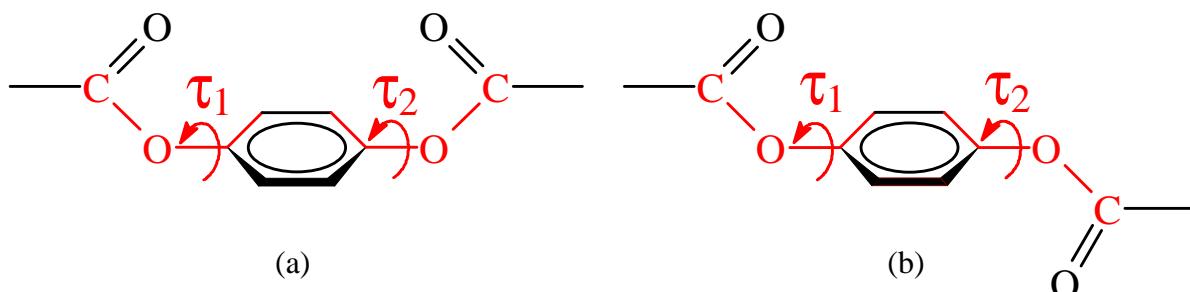
zusammengestellten Verbindungen mit RKSA-tauglichen Einkristallen (in Tab. 19 sind außerdem zu Vergleichszwecken die beiden oben genannten Verbindungen **DRKa** und **DRKb** aufgenommen worden).

**Tab. 19:** Untersuchte Dreikernverbindungen mit ihren Phasenumwandlungstemperaturen

Bezeichnung	Strukturformel	Umwandlungstemperaturen (°C)
<b>DRKa</b>		K 148 (S <sub>A</sub> 101) N 150 I
<b>DRKb</b>		K 109 (N 94) I
<b>DRK1</b>		K 99 S <sub>A</sub> 162 I
<b>DRK2</b>		K 116 S <sub>A</sub> 155 I
<b>DRK3</b>		K 129 S <sub>A</sub> 140 N 147 I
<b>DRK4</b>		K 127 S <sub>A</sub> 132 N 150 I
<b>DRK5</b>		K 85 (N 68) I
<b>DRK6</b>		K 89 (S <sub>C</sub> 68 N 78) I
<b>DRK7</b>		K 88 (N 63) I

Für die Strukturbeschreibung und -diskussion gelten, wie bereits gesagt, zunächst die gleichen Kriterien wie für die Zweikernverbindungen. Als weiteres interessantes Strukturmerkmal kommt bei den carboxylverbrückten Dreikernmesogenen (1,4-

Phenylenbisbenzoaten) noch die wechselseitige Orientierung der beiden Carboxylgruppen des Molekülgrundgerüstes mit Bezug auf die zentrale Phenylringebene hinzu. Hierfür gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten (vgl. Abb. 26): die Carboxylgruppen sind entweder gleichsinnig, d.h. beide nach oben bzw. unten („*cis*“-Konformation, Abb. 26a) oder entgegengesetzt („*trans*“-Konformation, Abb. 26b) ausgerichtet. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten erlaubt der Vergleich der Torsionswinkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (vgl. Markierung in Abb. 26). Bei gleichen Vorzeichen von  $\tau_1$  und  $\tau_2$  liegt die „*trans*“-Konformation (Abb. 26b), bei entgegengesetzten Vorzeichen dagegen die „*cis*“-Konformation (Abb. 26a) vor.



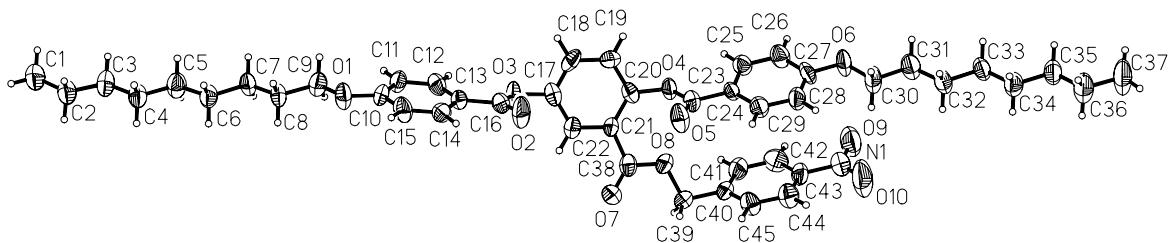
**Abb. 26:** Schematische Darstellung des Konformationsverhaltens der beiden Carboxylgruppen in 1,4-Phenylenbisbenzoaten. (a) „*cis*“-Konformation, (b) „*trans*“-Konformation

#### 4.1.3.2. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung DRK1

Die durch Umkristallisation aus *n*-Heptan erhaltenen Einkristalle der Verbindung **DRK1** wurden zunächst bei Raumtemperatur vermessen. Die ermittelte Struktur wies Fehlordnungserscheinungen auf (siehe unten). Daraufhin wurde die Intensitätsdatensammlung bei einer Temperatur von 220 K wiederholt.

##### Molekülstruktur

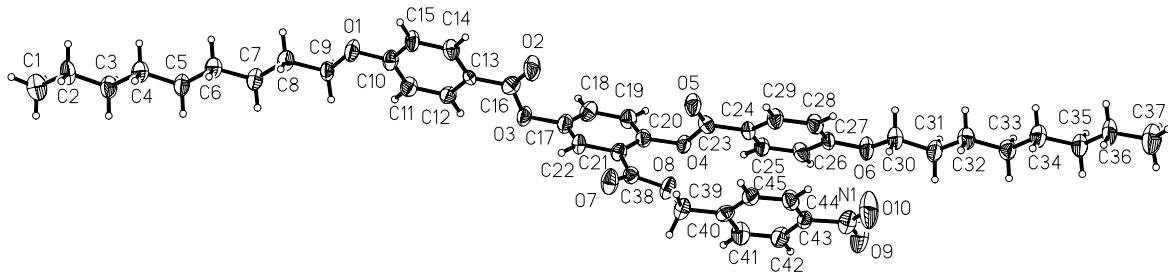
Im Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse bei 293 K konnte die Struktur eindeutig bestimmt werden. Abb. 27 zeigt die Molekülstruktur mit den verwendeten Atombezeichnungen.



**Abb. 27:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK1** mit Auslenkungsellipsoiden – Raumtemperaturmessung

Erhöhte äquivalente isotrope Auslenkungsparameter wurden bei den endständigen Atomen der Alkyloxygruppen sowie den Atomen der Nitrogruppe beobachtet. Unter Zuhilfenahme

einer Tieftemperaturmessung sollte die Art der Fehlordnungen (dynamisch oder statisch) geklärt werden. Abb. 28 zeigt die erhaltene Molekülstruktur bei einer Meßtemperatur von 220 K, die sich strukturell nicht von dem Ergebnis der Raumtemperaturmessung unterscheidet, jedoch verringerte Auslenkungsparameter aufweist.



**Abb. 28:** Molekülstruktur der Verbindung **DRKI** mit Auslenkungsellipsoiden –  
Tieftemperaturmessung

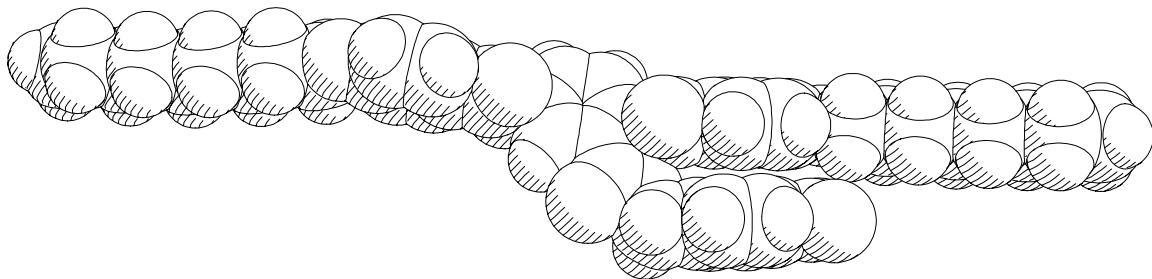
In Tab. 20 sind die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter einiger Atome beider Messungen gegenübergestellt. Die Auslenkungsparameter verringern sich bei der Tieftemperaturmessung durchschnittlich um etwa 30%. Die Gütekriterien R1 und *wR*2 ändern sich nicht entscheidend (vgl. Tab. 6 in Abschnitt 3.2.), Ursache dafür ist in der in beiden Fällen geringen Kristallqualität zu suchen.

**Tab. 20:** Vergleich der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) einzelner Strukturfragmente der Verbindung **DRKI** für verschiedene Meßtemperaturen

Atome	Raumtemperaturmessung	Tieftemperaturmessung
<u>Nonyloxygruppe</u>		
C1	0,093(4)	0,063(2)
Mittelwert C2 ... C9, O1	0,066(5)	0,046(3)
<u>Octyloxygruppe</u>		
C36	0,093(4)	0,060(2)
C37	0,122(5)	0,083(3)
Mittelwert C30 ... C35, O6	0,068(4)	0,048(2)
<u>Nitrogruppe</u>		
N1	0,078(3)	0,054(2)
O9 / O10	0,105 (3) / 0,141(4)	0,077(2) / 0,099(2)
<u>Phenylringe</u>		
Mittelwert Phenylring C10 ... C15	0,054(7)	0,038(4)
Mittelwert Phenylring C17 ... C22	0,053(5)	0,038(4)
Mittelwert Phenylring C24 ... C29	0,055(7)	0,038(4)
Mittelwert Phenylring C40 ... C45	0,060(12)	0,043(6)

Die folgende Beschreibung der Struktur basiert auf den genaueren Daten der Tieftemperaturmessung.

Die langgestreckte Molekülform der Verbindung **DRK1** mit einer Gesamtlänge von 42,42 Å zeigt eine parallele Orientierung des lateralen Substituenten zum Molekülgrundgerüst (Torsionswinkel C20-C21-C38-O8 = -11,8(9)°). Die Molekülkonformation wird im Kalottenmodell der Molekülstruktur sichtbar (Abb. 29).



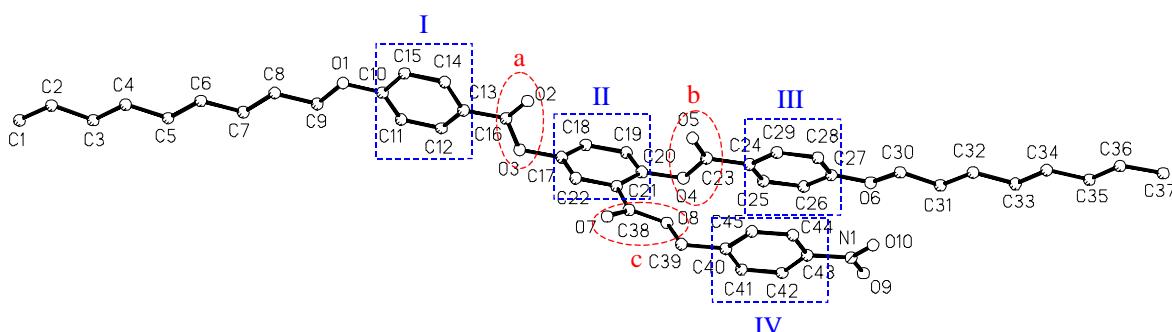
**Abb. 29:** Kalottenmodell der Verbindung **DRK1** (Atomradien nach BONDI [19])

Die Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen den Standardwerten [46, 47], einige ausgewählte Werte sind in Tab. 21 zu finden. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Phenylringe wurden nicht explizit aufgelistet. Die Standardabweichungen der Mittelwerte von Bindungslängen und -winkeln (vgl. Kapitel 2) und damit die Abweichungen von der idealen  $D_{6h}$ -Symmetrie sind für den zentralen Phenylring C17 ... C22 am größten :

$$\begin{aligned} \text{Mittelwert C17 ... C22} & \quad \text{C-C} = 1,378(12) \text{ \AA} \\ & \quad \text{C-C-C} = 120,0(2,9)^\circ \end{aligned}$$

Die Alkyloxyketten weisen all-*trans*-Konformation auf.

Zur besseren Beschreibung der Molekülstruktur wurden, wie schon bei den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Zweikernverbindungen, Ausgleichsebenen berechnet. Abb. 30 zeigt die Definitionen für diese Ebenen. Da die Wasserstoffatome, wie üblich, in die Berechnungen nicht einbezogen werden, sind sie zur besseren Übersicht in der Abbildung auch nicht dargestellt.



**Abb. 30:** Verbindung **DRK1** mit den berechneten und durch farbige Umrandung markierten Ausgleichsebenen

Die weitgehend parallele Orientierung der Phenylringe III und IV (Diederwinkel  $8,0(4)^\circ$ ) ist in der Kalottendarstellung (Abb. 29) deutlich zu erkennen. Der Phenylring I ist gleichfalls nur mäßig verdrillt zu diesen beiden Ebenen, die entsprechenden Diederwinkel betragen I/III =  $19,7(3)^\circ$  und I/IV =  $16,5(4)^\circ$ . Dagegen ist der zentrale Phenylring II zu allen drei anderen Phenylringen stark verdreht angeordnet (I/II =  $69,5(2)^\circ$ , II/III =  $54,2(2)^\circ$ , II/IV =  $62,0(2)^\circ$ ).

Die Carboxylgruppen sind mit den Phenylringen, an die sie über ihr Kohlenstoffatom gebunden sind, annähernd koplanar (I/a =  $7,7(5)^\circ$ , III/b =  $12,8(5)^\circ$  und II/c =  $11,0(4)^\circ$ ). Die Ebenen der Carboxylgruppen des Molekülgrundgerüstes bilden einen Winkel von  $14,9(5)^\circ$  und liegen auf derselben Seite des zentralen Phenylringes II („*cis*“-Konformation), wie die entsprechenden Torsionswinkel  $\tau_1$  = C19-C20-O4-C23 =  $112,6(6)^\circ$  und  $\tau_2$  = C18-C17-O3-C16 =  $-102,4(7)^\circ$  belegen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1.).

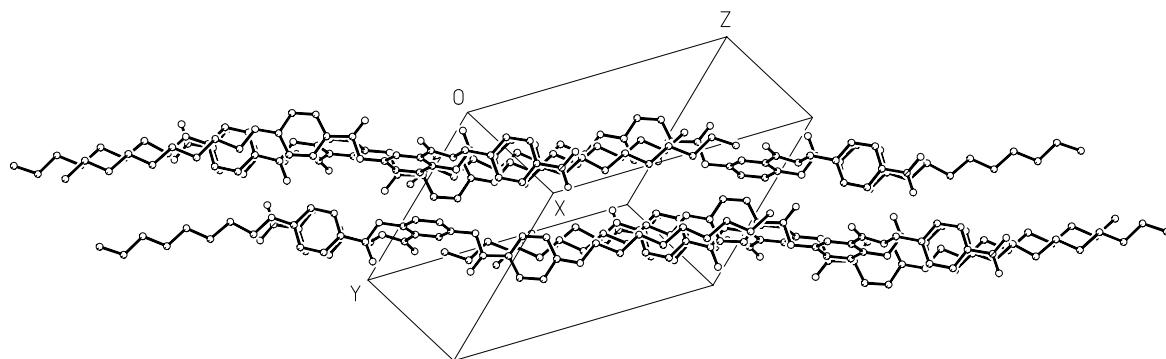
**Tab. 21:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **DRK1**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Nonyloxygruppe</u>			
C9-O1	1,432(7)	C8-C9-O1	106,7(5)
C10-O1	1,354(7)	C9-O1-C10	118,5(5)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C1 ... C9	1,523(10)	C1 ... C9	113,3(7)
<u>Octyloxygruppe</u>			
C27-O6	1,368(7)	O6-C30-C31	108,6(5)
C30-O6	1,431(7)	C27-O6-C30	117,6(5)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C30 ... C37	1,506(11)	C30 ... C37	114,2(2,4)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C13-C16	1,462(8)	C13-C16-O2	126,2(7)
C16-O2	1,193(7)	C13-C16-O3	112,2(6)
C16-O3	1,369(7)	O2-C16-O3	121,6(6)
O3-C17	1,427(7)	C16-O3-C17	115,0(5)
C23-C24	1,469(8)	C24-C23-O5	126,2(6)
C23-O5	1,197(7)	C24-C23-O4	111,2(6)
C23-O4	1,368(7)	O4-C23-O5	122,6(6)
C20-O4	1,403(7)	C23-O4-C20	117,7(5)
C21-C38	1,509(8)	C21-C38-O7	123,1(6)
C38-O7	1,193(6)	C21-C38-O8	112,4(5)
C38-O8	1,339(7)	O7-C38-O8	124,5(6)
O8-C39	1,461(7)	C38-O8-C39	114,8(5)
<u>Nitrogruppe</u>			
C43-N1	1,481(8)	C43-N1-O9	117,4(7)
N1-O9	1,230(7)	C43-N1-O10	118,7(7)
N1-O10	1,219(7)	O9-N1-O10	123,9(6)

### Kristallstruktur

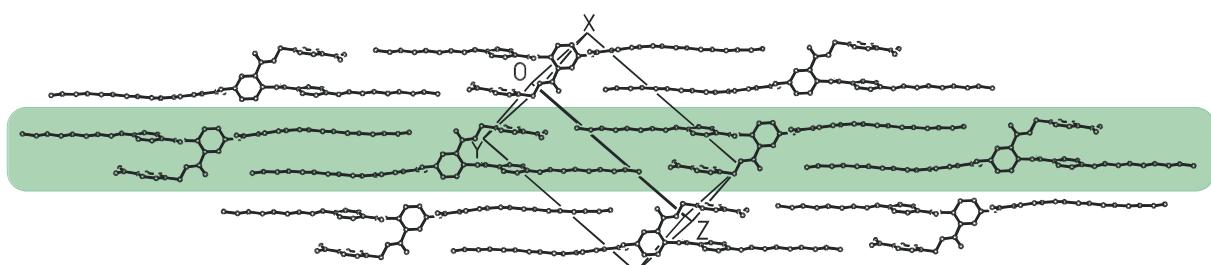
Die Verbindung **DRK1** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Die Moleküle im Kristall bilden Schichten parallel der Ebene  $(12\bar{1})$ , in Abb. 31 sind zwei solche Schichten dargestellt. Die Moleküle befinden sich vollständig in einer Schicht, d.h. die Schichten sind nicht miteinander verzahnt.



**Abb. 31:** Kristallstruktur der Verbindung **DRK1** – Schichten parallel  $(12\bar{1})$  (Blickrichtung parallel zu den Schichtebenen)

Die Schichten bestehen aus Bändern (in Abb. 32 ist ein solches Band durch farbige Unterlegung hervorgehoben), die ihrerseits durch Doppelreihen von Molekülen gebildet werden. In einem Band sind aufeinander folgende Moleküle antiparallel zueinander ausgerichtet, dadurch sind die Moleküle in einem Band über ihre lateralen Substituenten miteinander verzahnt, und ein Band hat die gleiche Breite wie ein Molekül.



**Abb. 32:** Lamellare Schicht in der Kristallpackung der Verbindung **DRK1**

Abb. 32 zeigt deutlich die Aufteilung der Kristallstruktur in zwei Arten von Bereichen, die sich durch den aliphatischen oder aromatischen Charakter der enthaltenen Strukturelemente unterscheiden.

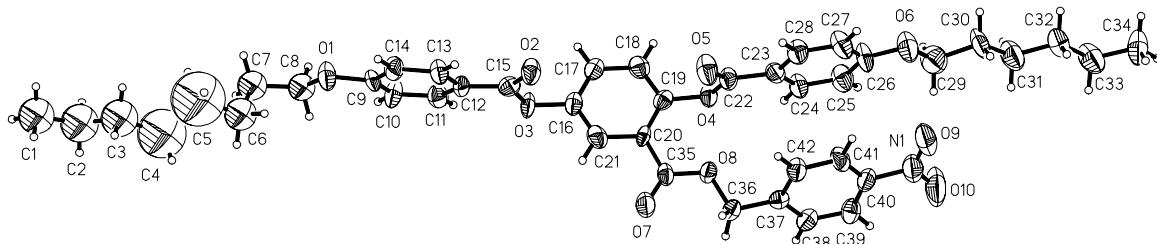
#### 4.1.3.3. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **DRK2**

Mit Verbindung **DRK2** wurde eine Substanz mit etwas verkürzten Alkoxyketten im Vergleich zu **DRK1** vermessen. Die Länge der terminalen Flügelgruppen unterscheidet sich im Vergleich zur Verbindung **DRK1** um eine bzw. zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Die Verbindung **DRK2** wurde zunächst bei Raumtemperatur untersucht. Wie schon bei der Verbindung **ZWK4** konnte mit den Daten der Raumtemperaturmessung die Molekül- und Kristallstruktur nicht bestimmt werden. Derselbe Einkristall wurde bei 220 K nochmals vermessen. Mit diesen Intensitätsdaten konnte die Struktur gelöst und verfeinert werden. Schwierigkeiten bereitete dabei die starke Fehlordnung der Octyloxykette.

### Molekülstruktur

Abb. 33 zeigt die Molekülstruktur von **DRK2** mit den verwendeten Atombezeichnungen.



**Abb. 33:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK2** mit Auslenkungsellipsoiden

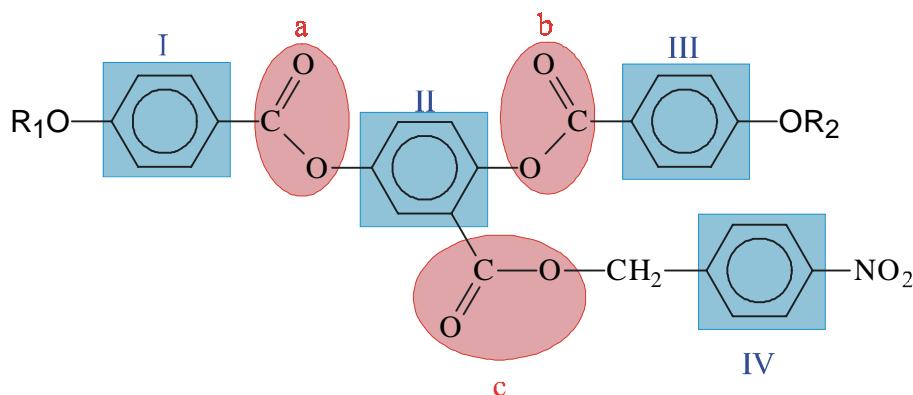
Mit einer Moleküllänge von 37,79 Å zeigt die Verbindung eine weitgehend langgestreckte Molekülform. Der laterale Substituent ist wie bei Verbindung **DRK1** parallel zum Molekülgrundgerüst ausgerichtet (Torsionswinkel C19-C20-C35-O8 = 3,0(1,2)°).

Die Bindungslängen und Bindungswinkel der fehlgeordneten Octyloxykette mussten festgelegt werden. Es wurde nur eine mögliche Lage für jedes C-Atom dieses Strukturfragmente definiert. Außerdem wurden die Parameter der Kohlenstoffatome der Octylkette nur isotrop verfeinert. Die Fehlordnung ist im Mittelteil der Kette besonders ausgeprägt, wie in Abb. 33 gut erkennbar ist.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen den Standardwerten [46, 47]. In Tab. 22 sind einige von ihnen zusammengefasst, auf die festgelegten Bindungslängen und Bindungswinkel der Octyloxygruppe wurde dabei verzichtet. Die Hexyloxykette weist eine all-trans-Konformation auf, die Konformation der Octyloxykette soll aufgrund der Fehlordnung nicht charakterisiert werden.

**Tab. 22:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **DRK2**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Hexyloxygruppe</u>			
C26-O6	1,358(11)	C30-C29-O6	106,9(1,0)
C29-O6	1,412(13)	C26-O6-C29	118,5(9)
Mittelwerte C-C C29 ... C34	1,510(12)	Mittelwerte C-C-C C29 ... C34	113,9(9)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C12-C15	1,471(12)	C12-C15-O2	125,6(9)
C15-O2	1,197(10)	C12-C15-O3	112,8(8)
C15-O3	1,364(10)	O2-C15-O3	121,7(8)
O3-C16	1,408(10)	C15-O3-C16	115,1(7)
C22-C23	1,458(12)	C23-C22-O5	125,9(9)
C22-O5	1,203(11)	C23-C22-O4	113,3(8)
C22-O4	1,375(10)	O4-C23-O5	120,8(8)
C19-O4	1,401(10)	C22-O4-C19	115,2(7)
C20-C35	1,481(12)	C20-C35-O7	122,6(8)
C35-O7	1,217(11)	C20-C35-O8	114,3(8)
C35-O8	1,312(10)	O7-C35-O8	123,1(9)
O8-C36	1,468(11)	C35-O8-C36	116,3(7)
<u>Nitrogruppe</u>			
C40-N1	1,467(13)	C40-N1-O9	119,3(1,0)
N1-O9	1,220(12)	C40-N1-O10	117,3(1,1)
N1-O10	1,202(12)	O9-N1-O10	123,3(1,0)

Abb. 34 zeigt schematisch die berechneten Ausgleichsebenen für die Verbindung **DRK2**.Abb. 34: Schematische Darstellung der berechneten Ausgleichsebenen für Verbindung **DRK2**

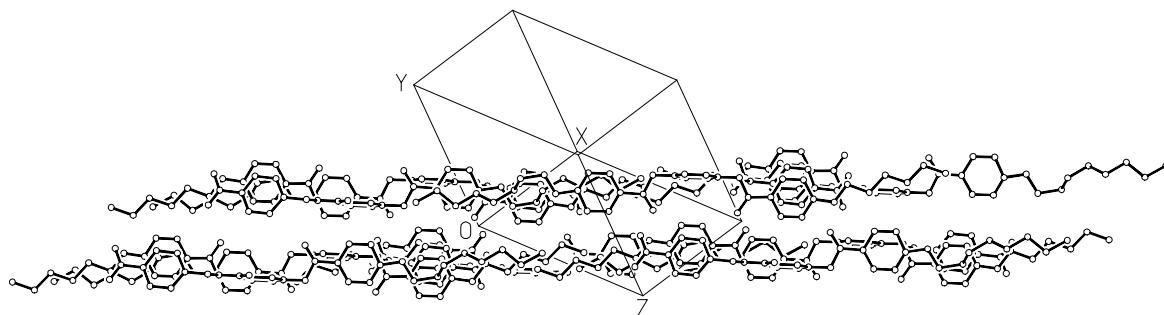
Die Phenylringe I, III und IV liegen zum zentralen Phenylring II weitgehend (Diederwinkel II/III = 87,2(3)°) bzw. angenähert senkrecht (Diederwinkel I/II = 79,3(3)°, II/IV = 76,1(3)°). Der Phenylring III weist zu den Ebenen I und IV etwa gleich große Diederwinkel auf (III/I = 16,4(6)°, III/IV = 16,(6)°). Aufgrund der nur leichten Verdrillung der Phenylringe III und IV kann sich der laterale Substituent parallel zum Molekülggrundgerüst ausrichten. Die

Carboxylgruppen zeigen keine außergewöhnliche Orientierung gegenüber den Phenylringen, sondern verhalten sich analog der Verbindung **DRK1**. Die Carboxylgruppen a und b liegen zueinander annähernd parallel, der Winkel zwischen den Ebenen dieser Strukturelemente beträgt  $8,2(4)^\circ$ . Die Nitrogruppe befindet sich parallel zur Ebene des Phenylringes IV (Torsionswinkel: C39-C40-N1-O9 =  $177,5(1,0)^\circ$ , C39-C40-N1-O10 =  $0,7(1,6)^\circ$ ).

### Kristallpackung

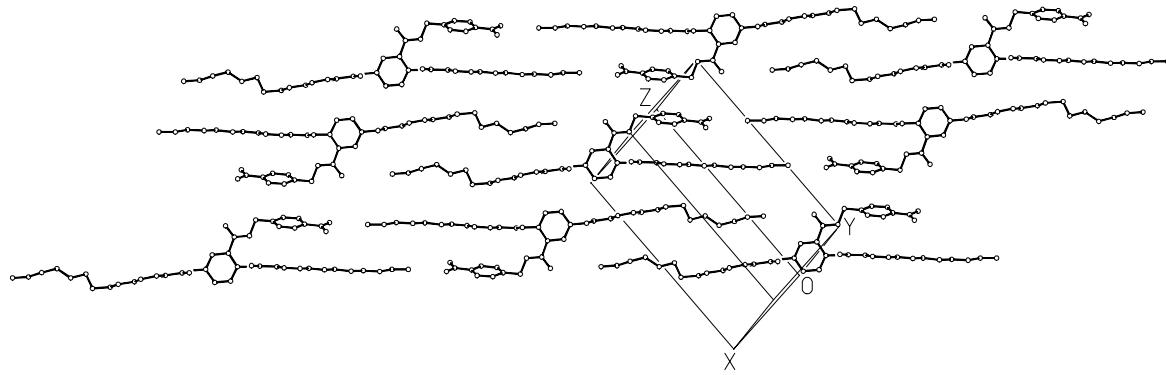
Bei gleicher Raumgruppe  $\bar{P}1$  und gleichem Elementarzelleninhalt von zwei Molekülen unterscheiden sich die Kristallstrukturen von **DRK1** und **DRK2** kaum voneinander.

Offensichtlich bewirkt die geringfügige Verkürzung der terminalen Flügelgruppen in diesem Fall keine entscheidende Änderung in der Packung der Moleküle. Die Betrachtung der Kristallpackung mit Blickrichtung  $[\bar{1}\bar{1}1]$  zeigt die Stapelung lamellarer Schichten (Abb. 35).



**Abb. 35:** Kristallpackung der Verbindung **DRK2** (Blickrichtung  $[\bar{1}\bar{1}1]$ )

Die lamellaren Schichten liegen genau wie bei Verbindung **DRK1** parallel der Ebene  $(1\bar{2}\bar{1})$ . Innerhalb einer lamellaren Schicht sind die Moleküle effizient gepackt. Die Packung der Moleküle in der Schicht erfolgt wie bei Verbindung **DRK1**. Entsprechend der Raumgruppensymmetrie sind die Moleküle exakt parallel bzw. antiparallel ausgerichtet. Die Molekülgrundgerüste bilden innerhalb der Schichten Reihen; die Moleküle, die mit ihrem Molekülgrundgerüsten eine Reihe bilden, sind translationsäquivalent. Zwischen die Alkyloxyketten dieser Reihen bildenden Moleküle lagern sich die lateralen Substituenten der Moleküle einer benachbarten Reihe. Diese Moleküle sind antiparallel zu den Molekülen der Reihe, in die ihre Nitrobenzyloxycarbonyl-Fragmente ragen, ausgerichtet. Abb. 36 zeigt die Packung in der lamellaren Schicht.



**Abb. 36:** Lamellare Schicht parallel ( $12\bar{1}$ ) in der Kristallpackung der Verbindung **DRK2**

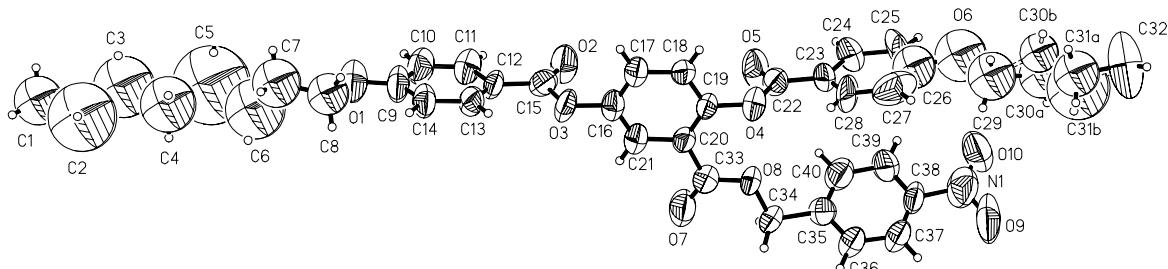
Auch hier sind innerhalb der lamellaren Schicht Bereiche aliphatischer und aromatischer Strukturelemente erkennbar.

#### 4.1.3.4. Die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen **DRK3** und **DRK4**

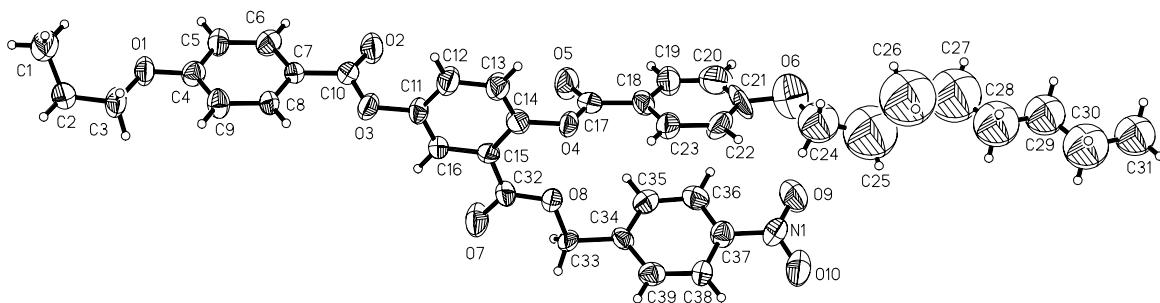
Die Verbindungen **DRK3** und **DRK4** besitzen als Flügelgruppen jeweils eine kurze und eine lange Alkoxykette. Die Verknüpfungsgruppen im Basismesogen sowie die laterale Verzweigung (einschließlich Spacer) sind die gleichen wie in den zuvor beschriebenen Dreikernverbindungen. Die Verbindungen **DRK3** und **DRK4** wurden bei Raumtemperatur vermessen. Die Struktur von **DRK3** konnte gelöst werden, obwohl starke Fehlordnungerscheinungen der Alkoxyketten auftraten. Der Versuch, die Kristalle der Verbindung **DRK3** bei tiefen Temperaturen zu vermessen, scheiterte an der Zerstörung der Einkristalle beim Abkühlen. Die Struktur der Verbindung **DRK4** hingegen konnte mittels der Daten der Raumtemperaturmessung nicht bestimmt werden. Der Kristall wurde deshalb bei einer Temperatur von 220 K nochmals vermessen, die Struktur konnte dann gelöst und verfeinert werden.

##### Molekülstrukturen

Abb. 37 und Abb. 38 zeigen die Molekülstrukturen der Verbindungen **DRK3** bzw. **DRK4** mit den verwendeten Bezeichnungen der Nichtwasserstoffatome.



**Abb. 37:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK3** mit Auslenkungsellipsoiden



**Abb. 38:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK4** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Tieftemperaturmessung)

Die Verbindungen **DRK3** und **DRK4** weisen eine langgestreckte Molekülstruktur auf, der laterale Substituent richtet sich parallel zum Molekülgrundgerüst aus (Torsionswinkel C19-C20-C33-O8 = 2,6(1,6) $^{\circ}$  für **DRK3**, C14-C15-C32-O8 = 1,6(1,7) $^{\circ}$  für **DRK4**). Die Moleküllängen der Verbindungen betragen 35,64 Å für die Verbindung **DRK3** und 34,22 Å für **DRK4**.

Die Alkoxyketten der Verbindung **DRK3** zeigen all-trans-Konformation. In der Molekülstruktur von **DRK4** sind deutlich gauche-Konformationen zu erkennen (Torsionswinkel: C1-C2-C3-O1 = -59,8(1,5) $^{\circ}$ , O6-C24-C25-C26 = 102,2(1,4) $^{\circ}$ , C25-C26-C27-C28 = -104,6(1,5) $^{\circ}$ ). Aufgrund starker Fehlordnungen wurden die Octyloxyketten beider Verbindungen isotrop verfeinert und die Bindungslängen und -winkel nach Standardwerten [46, 47] festgelegt. Wie bereits bei der Molekülstruktur von **DRK2** fällt auf, dass nicht, wie meist beobachtet, die endständigen, sondern inmitten der Kette befindliche Atome am stärksten von der Fehlordnung betroffen sind. In der Butyloxygruppe von **DRK3** traten ebenfalls Fehlordnungserscheinungen auf. Für die Atome C30 und C31 konnten zwei mögliche Lagen gefunden werden, die Lagen A und B werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit belegt (Platzbesetzungs faktoren nach Strukturverfeinerung jeweils 0,5).

Zur Beschreibung der Molekülstrukturen wurden Ausgleichsebenen für die beiden Strukturen berechnet. Die Definition erfolgte analog zu den Substanzen **DRK1** und **DRK2**, in Tab. 23 sind die definierten Ebenen zusammengestellt.

**Tab. 23:** Definition der berechneten Ausgleichsebenen für die Verbindungen **DRK3** und **DRK4**

	Verbindung <b>DRK3</b>	Verbindung <b>DRK4</b>
Ebene I (Phenylring)	C9 ... C14	C4 ... C9
Ebene II (Phenylring)	C16 ... C21	C11 ... C16
Ebene III (Phenylring)	C23 ... C28	C18 ... C23
Ebene IV (Phenylring)	C35 ... C40	C34 ... C39
Ebene a (Carboxylgruppe)	C15, C16, O2, O3	C10, C11, O2, O3
Ebene b (Carboxylgruppe)	C19, C22, O4, O5	C14, C17, O4, O5
Ebene c (Carboxylgruppe)	C33, C34, O7, O8	C32, C33, O7, O8

Die Phenylringe I und II liegen bei beiden Molekülstrukturen annähernd senkrecht zum zentralen Phenylring II. Die Diederwinkel betragen bei Verbindung **DRK3** I/II 80,1(4)° und II/III 82,9(4)°, bei Verbindung **DRK4** I/II 85,0(4)° und II/III 81,9(4)°. Die Phenylringe I und III liegen damit annähernd koplanar zueinander (I/III bei **DRK3** 9,7(9)°, I/III bei **DRK4** 13,1(5)°). Der Phenylring des lateralen Substituenten ist gegenüber dem Phenylring II des Basismesogens stärker verdrillt als in den Verbindungen **DRK1** und **DRK2**, die entsprechenden Diederwinkel betragen III/IV = 32,0(7)° (**DRK3**) und 27,4(4)° (**DRK4**).

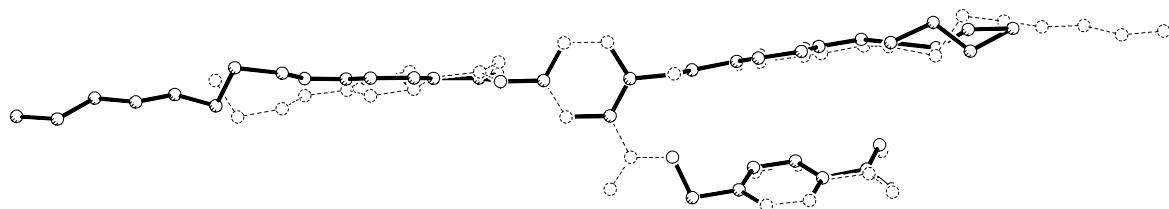
Die Konformationen der Carboxylgruppen im Basismesogen lassen keine Besonderheiten erkennen, einige ausgewählte Diederwinkel sind in Tab. 24 zu finden. Die Carboxylgruppen richten sich gleichsinnig in Bezug zur zentralen Phenylringebene aus („*cis*“-Konformation).

**Tab. 24:** Ausgewählte Diederwinkel zwischen berechneten Ausgleichsebenen der Verbindungen **DRK3** und **DRK4**

Ebenen	<b>DRK3</b>	<b>DRK4</b>
I/a	7,4(1,1)°	6,7(5)°
III/b	3,3(1,3)°	2,5(8)°
II/c	3,3(9)°	2,4(1,2)°
a/b	6,7(1,5)°	16,9(7)°
b/c	85,5(5)°	83,0(6)°

Die Nitrogruppe der lateralen Verzweigung ist in beiden Molekülen leicht aus der Ebene des Phenylringes IV herausgedreht. Die entsprechenden Torsionswinkel bei **DRK3** betragen C37-C38-N1-O10 = -171,0(1,6)° und C37-C38-N1-O9 = 8,4(2,1)°, die der Verbindung **DRK4** C36-C37-N1-O10 = -171,0(1,2)° und C36-C37-N1-O9 = 9,2(1,8)°.

In Abb. 39 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **DRK3** und **DRK4** übereinander gezeichnet. Die Aussagen, die bei dem Vergleich der berechneten Ausgleichsebenen getroffen wurden, sind deutlich in dieser Darstellung erkennbar. Es gibt kaum Unterschiede in der Struktur des Molekülgrundgerüstes. Die berechneten Ausgleichsebenen liegen nahezu übereinander.

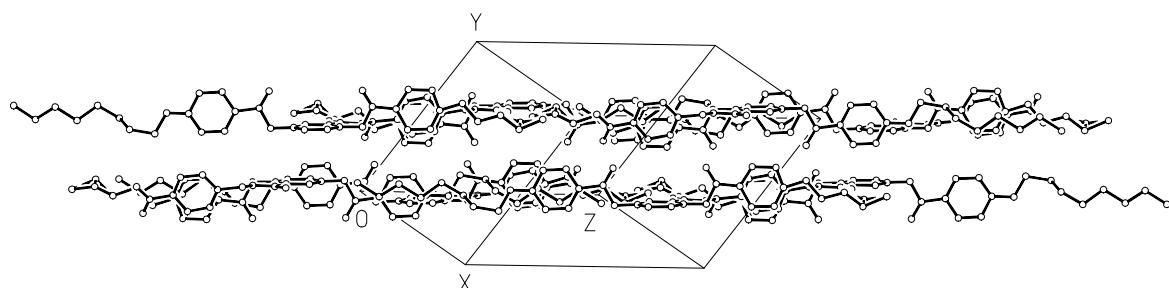


**Abb. 39:** Molekülstrukturen der Verbindung **DRK3** und Verbindung **DRK4** (gestrichelt) übereinander gezeichnet

### Kristallstrukturen

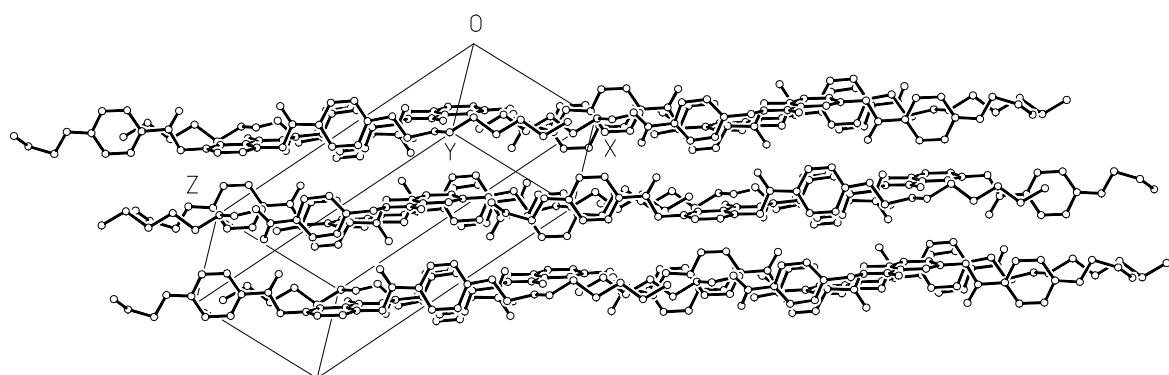
Die Verbindungen **DRK3** und **DRK4** kristallisieren beide in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind durch die Bildung lamellarer Schichten geprägt. Die Stapelung der Schichten erfolgt bei der Verbindung **DRK3** parallel der Ebene  $(\bar{1}20)$ , Abb. 40 zeigt zwei dieser Schichten.



**Abb. 40:** Stapelung der Schichten in der Kristallpackung der Verbindung **DRK3**

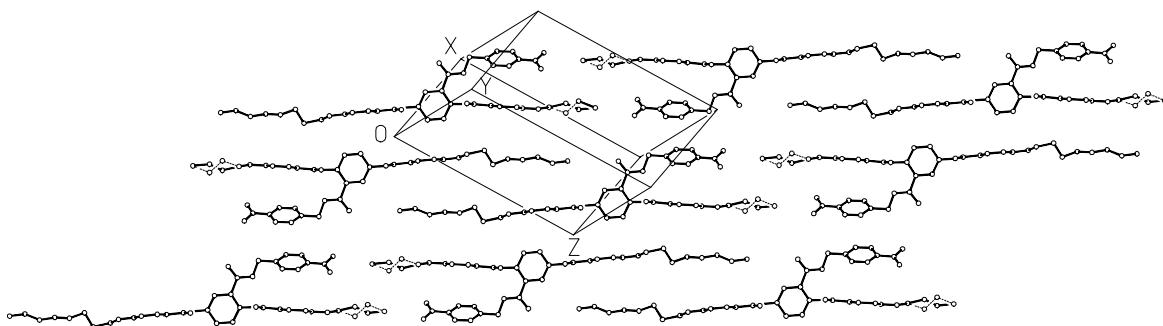
Die lamellaren Schichten der Verbindung **DRK4** liegen parallel der Ebene  $(112)$ . In Abb. 41 sind drei der Schichten dargestellt.



**Abb. 41:** Stapelung der Schichten in der Kristallpackung der Verbindung **DRK4**

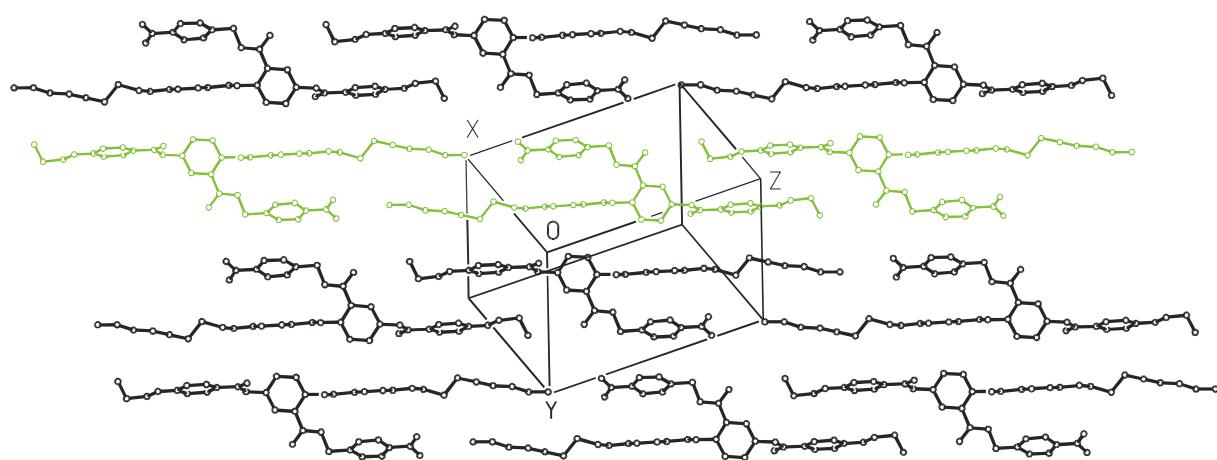
Die antiparallele Ausrichtung der Moleküllängssachsen als Ergebnis der Raumgruppensymmetrie ist deutlich innerhalb der gebildeten lamellaren Schichten erkennbar (Abb. 42). Der Aufbau der lamellaren Schichten ist vergleichbar mit denen der Verbindungen **DRK1** und **DRK2**. Die Moleküle bilden Reihen, deren Breite jeweils der Breite eines

Moleküls entspricht. Bei der Betrachtung der Moleküle entlang des Molekülgrundgerüstes wird die Verzahnung mit den Molekülen der unmittelbar benachbarten Reihe in der Schicht deutlich. Die lateralen Seitenketten der Moleküle befinden sich zwischen den Alkoxyketten der nächsten Reihe und vervollständigen so diese Reihe. In Abb. 43 ist dieses Packungsprinzip noch einmal durch die farbig markierten Moleküle für die Verbindung **DRK4** veranschaulicht. Die zwei möglichen Lagen der Atome C30 und C31 in **DRK3** sind mittels verschieden gezeichneter Bindungen kenntlich gemacht.



**Abb. 42:** Blick senkrecht zu einer lamellaren, parallel ( $\bar{1}20$ ) ausgerichteten Schicht der Verbindung **DRK3**

Im Gegensatz zu **DRK1** und **DRK2** sind innerhalb einer Schicht gesonderten Bereiche aliphatischer und aromatischer Strukturelemente nicht (**DRK4**) bzw. nicht so klar erkennbar (**DRK3**) erkennbar. Ursache dafür sind die jeweils sehr unterschiedlich langen terminalen Flügelgruppen der Verbindungen **DRK3** und **DRK4**.



**Abb. 43:** Lamellare Schicht parallel (112) in der Kristallpackung der Verbindung **DRK4**

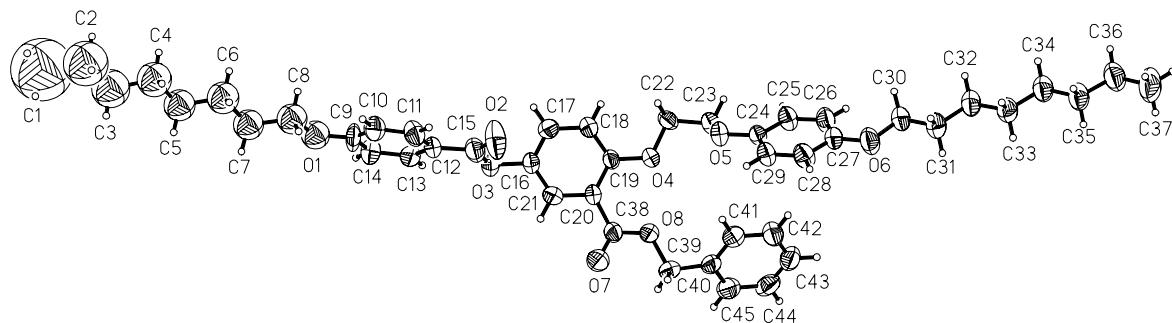
#### 4.1.3.5. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **DRK5**

Die Verbindung **DRK5** unterscheidet sich in der Art einer Verknüpfungsgruppe des Basismesogens sowie des lateralen Substituenten von den Verbindungen **DRK1** bis **DRK4**.

Als Verknüpfungsgruppen besitzt **DRK5** neben der Carboxylgruppe eine Dioxyethylengruppe, der Phenytring der lateralen Verzweigung ist unsubstituiert. Eine Messung konnte nur bei Raumtemperatur aufgrund der Zerstörung der Kristalle bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die Molekül- und Kristallstruktur konnte mit den Intensitätsdaten der Messung bei 298 K bestimmt werden.

### Molekülstruktur

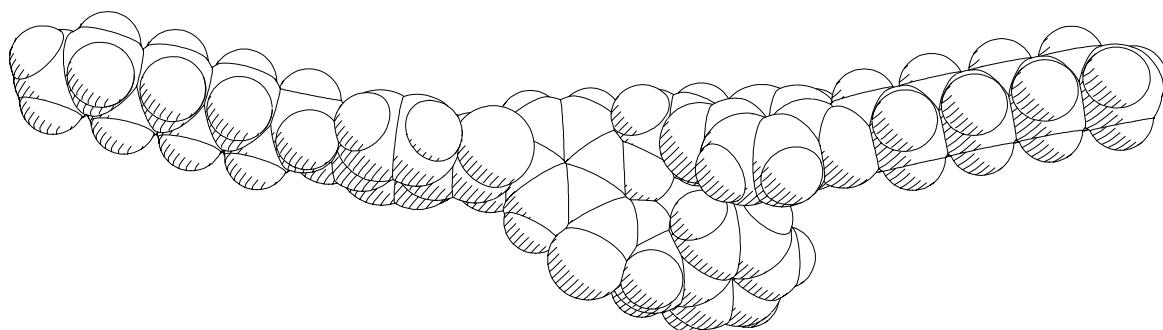
Die Molekülstruktur mit den verwendeten Bezeichnungen für die Nichtwasserstoffatome zeigt Abb. 44.



**Abb. 44:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK5** mit Auslenkungsellipsoide

Das Molekül mit einer Länge von 41,84 Å weist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Dreikernverbindungen eine leichte Krümmung auf. Der Winkel zwischen den Geraden, die durch den Mittelpunkt des zentralen Phenylringes und die endständigen Kohlenstoffatome C1 bzw. C37 bestimmt sind, beträgt 149,4°. Der laterale Substituent richtet sich weitgehend parallel zum Molekülgrundgerüst aus (Torsionswinkel C19-C20-C38-O8 = -17,8(9)°).

Die Atome der Octyloxygruppe C1 ... O1 konnten nur isotrop verfeinert werden. Diese Fehlordnungerscheinungen hatten eine Festlegung der Bindungslängen und Bindungswinkel zur Folge. Alle anderen Bindungslängen entsprechen Standardwerten [46, 47], einige davon sind in Tab. 25 zusammengefaßt.



**Abb. 45:** Kalottenmodell für die Verbindung **DRK5** (Atomradien nach BONDI [19])

Die Flügelgruppen weisen all-*trans*-Konformation auf. Der für die Molekülstruktur eine entscheidende Rolle spielende Torsionswinkel der Dioxyethylengruppe beträgt O4-C22-C23-

$O_5 = -68,9(6)$ . Durch diese *gauche*-Konformation nähert sich die Form des Moleküls weitgehend der Stäbchenform an. Abb. 45 zeigt ein raumfüllendes Modell für die Molekülstruktur der Verbindung **DRK5**, in der die Konformationsverhältnisse gut erkennbar sind.

**Tab. 25:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindung **DRK5**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Octyloxygruppe</u>			
C27-O6	1,376(7)	C30-C31-O6	107,4(6)
C30-O6	1,427(7)	C27-O6-C30	117,8(5)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C30 ... C37	1,512(14)	C30 ... C37	113,8(7)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C12-C15	1,461(9)	C12-C15-O2	124,9(7)
C15-O2	1,193(8)	C12-C15-O3	114,1(6)
C15-O3	1,364(8)	O2-C15-O3	121,0(6)
O3-C16	1,410(7)	C15-O3-C16	115,5(5)
C20-C38	1,481(8)	C20-C38-O7	124,1(5)
C38-O7	1,210(7)	C20-C38-O8	114,0(5)
C38-O8	1,330(7)	O7-C38-O8	121,9(6)
O8-C39	1,458(7)	C38-O8-C39	116,2(5)

Die berechneten Ausgleichsebenen wurden ähnlich den zuvor beschriebenen Dreikernverbindungen wie folgt definiert:

Ebene I	Phenylring C9 ... C14
Ebene II	Phenylring C16 ... C21
Ebene III	Phenylring C24 ... C29
Ebene IV	Phenylring C40 ... C45
Ebene a	Carboxylgruppe C15, C16, O2, O3
Ebene b	Carboxylgruppe C38, C39, O7, O8

Die Diederwinkel zwischen den Ausgleichsebenen für die Phenylringe unterscheiden sich deutlich von den in den Kapiteln 4.1.3.1. bis 4.1.3.4. beschriebenen Dreikernverbindungen. In Tab. 26 sind alle Diederwinkel zwischen diesen Ebenen zusammengefasst. Die beiden Carboxylgruppen liegen nahezu senkrecht zueinander ( $a/b = 86,9(3)^{\circ}$ ).

**Tab. 26:** Diederwinkel zwischen den berechneten Ausgleichsebenen der Phenylringe für die Verbindung **DRK5**

Ebenen	I/II	I/III	I/IV	II/III	II/IV	III/IV
Diederwinkel ( $^{\circ}$ )	84,2(2)	52,3(3)	33,0(3)	47,2(2)	55,6(2)	77,3(2)

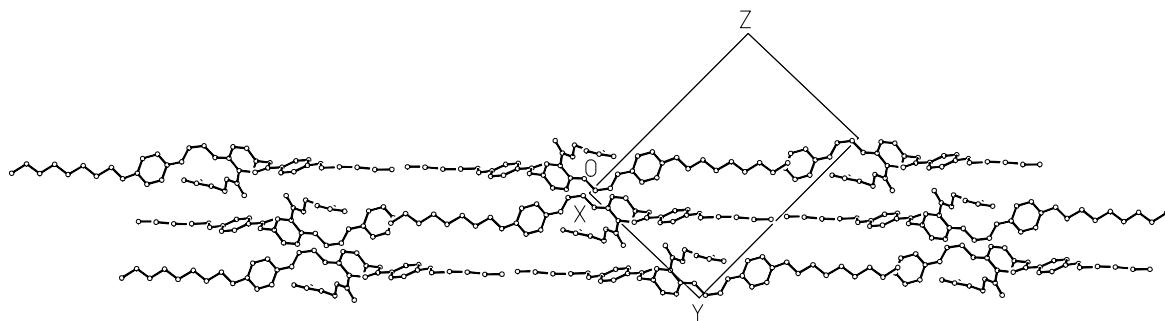
Auffallend an der Struktur von **DRK5** ist, dass alle Phenylringe erheblich gegeneinander verdrillt sind. Der kleinste Diederwinkel beträgt mehr als  $30^\circ$ . Wie schon im Kalottenmodell dieser Verbindung zu erkennen ist (vgl. Abb. 45), liegen die Ebenen der Phenylringe III und IV fast senkrecht zueinander. Dadurch wird die Annäherung des lateralen Substituenten an das Molekülgrundgerüst behindert. Da dieses Problem auch für andere in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen relevant ist, soll es hier etwas näher betrachtet werden.

Die bestmögliche Annäherung der beiden Phenylringe III und IV wäre gegeben, wenn die Mittelsenkrechten beider Ringe zusammenfallen würden, die Ringe also vollständig „auf Deckung“ zueinander stehen. Eine Verschiebung aus dieser Lage parallel zu den Ringebenen bedeutet eine Aufspaltung der gemeinsamen Mittelsenkrechten in zwei zueinander parallele, aber voneinander getrennte Geraden. Bei der Aufgabe der Parallelalausrichtung (Diederwinkel  $\neq 0^\circ$ ) sind die Flächennormalen entsprechend zueinander geneigt. Als Maß für die Verschiebung und Neigung der Ringe zueinander, also auch für ihre „Überlappung“, kann der Abstand zwischen den Ringmittelpunkten dienen. Er nimmt einen Minimalwert für zwei perfekt zur Deckung stehenden Ringe an und nimmt bei jeder Abweichung von dieser Ideallage zu. In **DRK5** sind die Mittelpunkte der beiden Phenylringe III und IV  $5,299 \text{ \AA}$  voneinander entfernt.

### Kristallstruktur

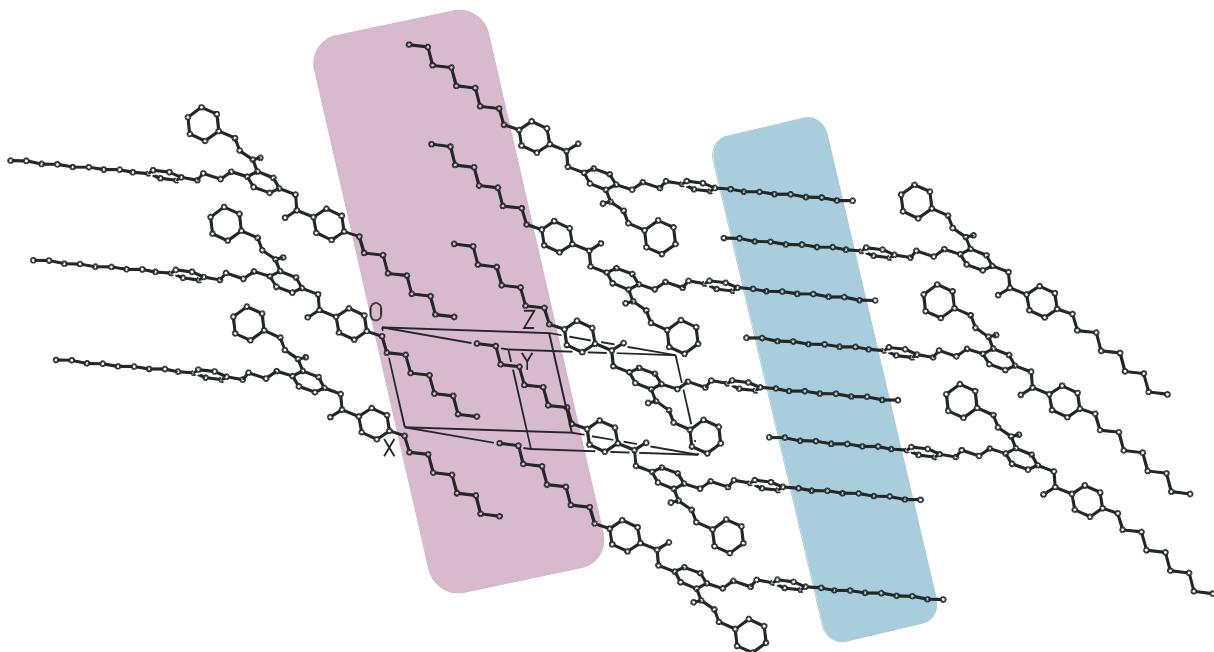
Die Verbindung **DRK5** kristallisiert mit 2 Molekülen in der Elementarzelle in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Abb. 46 zeigt die Kristallpackung in Richtung der kristallographischen x-Achse. Es bilden sich Schichten aus, die eng übereinander gestapelt sind. Dabei kommen sich die Dioxyethylengruppen der Molekülgrundgerüste am nächsten, der kürzeste Abstand zweier Nichtwasserstoffatome in benachbarten Schichten beträgt  $C22 \dots C22' = 4,785 \text{ \AA}$ .



**Abb. 46:** Kristallpackung der Verbindung **DRK5** in Richtung [100]

Die Parallelanordnung der Moleküle innerhalb der Schichten ist in Abb. 47 sichtbar.



**Abb. 47:** Packung einer lamellaren Schicht der Verbindung **DRK5**

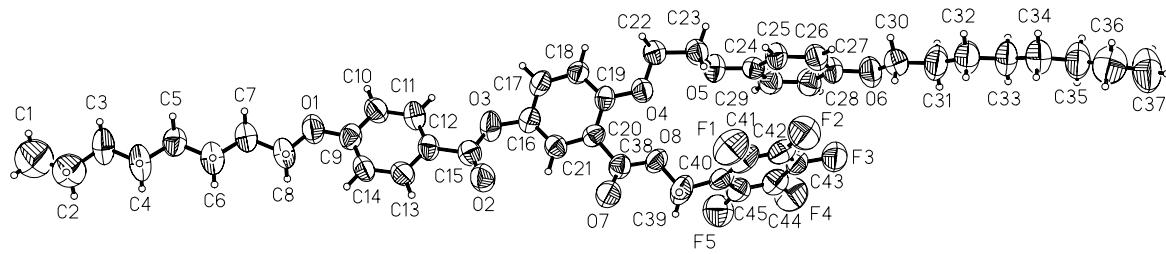
Es sind in der lamellaren Schicht getrennte Bereiche aliphatischer und aromatischer Strukturfragmente erkennbar. Dabei muss zwischen zwei verschiedenartigen aliphatischen Bereichen unterschieden werden, in denen jeweils die Octyloxyketten lokalisiert sind (vgl. Abb. 47 – mit zwei verschiedenen Farben unterlegt). Die Octyloxygruppen, die sich auf derselben Seite des zentralen Phenylringes wie die Dioxyethylengruppen befinden, weisen untereinander eine starke Verzahnung auf. Es bildet sich in diesem Bereich eine kammartige Struktur aus. Die anderen Octyloxygruppen verzahnen deutlich weniger miteinander und bilden so im Gegensatz zu den anderen Alkoxygruppen ein breiteres Band von aliphatischen Strukturelementen. Die Dreikern-Fragmente mit ihren aromatischen und polaren Gruppen sind innerhalb der lamellaren Schicht zwischen den verschiedenartigen Bereichen aliphatischer Fragmente lokalisiert.

#### 4.1.3.6. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **DRK6**

Die Verbindung **DRK6** unterscheidet sich von der Substanz **DRK5** in der vollständigen Fluorierung des Phenylringes in der lateralen Verzweigung. Ein aus Ethanol erhaltener Einkristall wurde bei Raumtemperatur vermessen. Leichte Fehlordnungen in der Molekülstruktur (siehe unten) sollten durch eine weitere Messung bei 220 K geklärt werden.

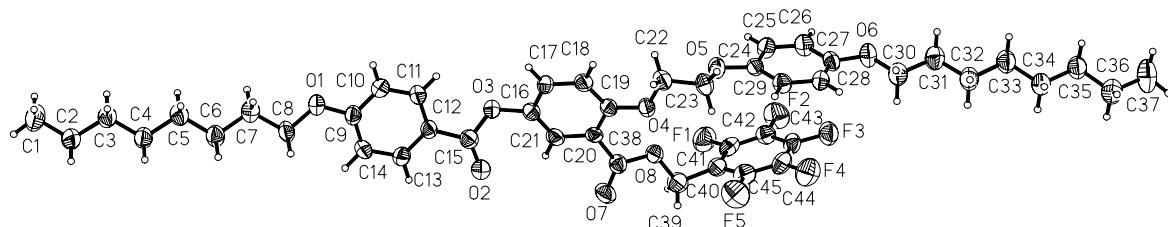
##### Molekülstruktur

Die Struktur der Verbindung **DRK6** konnte auf Grundlage der Intensitätsdatensammlung bei Raumtemperatur eindeutig bestimmt werden (Abb. 48).



**Abb. 48:** Molekülstruktur von **DRK6** mit Auslenkungsellipsoiden (Raumtemperaturmessung)

Leichte Fehlordnungen sind an den erhöhten Auslenkungsparametern der Kohlenstoffatome zum Ende der beiden Octyloxygruppen sowie den Fluoratomen in der lateralen Verzweigung erkennbar (vgl. Abb. 48 und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Tab. 27). Die Atome C1 und C2 konnten nur isotrop verfeinert werden, die Bindungslänge zwischen diesen Atomen ist im Vergleich zu den Standardwerten beträchtlich kürzer (C1-C2 = 1,411(12) Å). Wie bereits erwähnt, wurde der Einkristall der Verbindung **DRK6** aufgrund der Fehlordnungserscheinungen des Weiteren bei Tieftemperatur vermessen. Es wurden keine Phasenumwandlungen festgestellt, Abb. 49 zeigt die erhaltene Molekülstruktur.



**Abb. 49:** Molekülstruktur von **DRK6** mit Auslenkungsellipsoiden - Tieftemperaturmessung

Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter verringern sich erheblich (vgl. Tab. 27), alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden.

**Tab. 27:** Ausgewählte äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Verbindung **DRK6** für die verschiedenen Meßtemperaturen

Atome	Raumtemperaturmessung	Tieftemperaturmessung
<u>Octyloxygruppen</u>		
C1	0,192(5)	0,101(2)
C2	0,146(4)	0,077(2)
Mittelwert C3 ... C8, O1	0,100(9)	0,056(2)
C36	0,174(5)	0,075(2)
C37	0,196(6)	0,099(2)
Mittelwert C30 ... C35, O6	0,131(15)	0,061(2)
<u>Phenylringe</u>		
Phenylring C9 ... C14	0,080(6)	0,047(4)
Phenylring C16 ... C21	0,068(5)	0,043(3)
Phenylring C24 ... C29	0,080(8)	0,047(4)
Phenylring C40 ... C45	0,083(7)	0,050(3)

Die folgende Beschreibung der Struktur der Verbindung **DRK6** basiert auf den genaueren Daten der Tieftemperaturmessung.

Das langgestreckte Molekül der Verbindung **DRK6** besitzt eine Länge von 43,19 Å. Es ist damit länger als das der analogen unfluorierten Verbindung **DRK5** (41,84 Å). Die Ursache ist in der gebogenen Gestalt des Molekülgrundgerüstes der zuvor beschriebenen Verbindung **DRK5** zu suchen. Der vergleichbare „Biegungswinkel“ der Verbindung **DRK6** (analog zu **DRK5** definiert als Winkel zwischen den Geraden, die durch den Mittelpunkt des zentralen Phenylringes und die endständigen Kohlenstoffatomen C1 bzw. C37 führen) beträgt 176,4°. Der laterale Substituent richtet sich wie bei allen bisher beschriebenen Dreikernverbindungen weitgehend parallel zum Grundgerüst des Moleküls aus (Torsionswinkel C19-C20-C38-O8 = -24,2(6)°). Alle Bindungslängen und -winkel entsprechen Standardwerten [46, 47] und sollen im einzelnen nicht diskutiert werden (vgl. Zusammenstellung in Tab. 28).

Die Octyloxygruppen weisen all-*trans*-Konformation auf. Die Dioxyethylengruppe zeigt, wie auch bei Verbindung **DRK5**, eine *gauche*-Konformation (Torsionswinkel O4-C22-C23-O5 = 75,9(4)°).

**Tab. 28:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **DRK6**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Octyloxygruppen</u>			
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C1 ... C8	1,509(12)	C1 ... C8	114,2(1,0)
C8-O1	1,431(5)	C7-C8-O1	106,3(4)
C9-O1	1,364(4)	C8-O1-C9	119,8(3)
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C30 ... C37	1,508(11)	C30 ... C37	114,3(5)
C27-O6	1,372(4)	C31-C30-O6	106,9(4)
C30-O6	1,420(5)	C27-O6-C30	119,1(4)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C12-C15	1,475(5)	C12-C15-O2	125,5(4)
C15-O2	1,204(5)	C12-C15-O3	111,2(4)
C15-O3	1,355(5)	O2-C15-O3	123,3(4)
O3-C16	1,409(5)	C15-O3-C16	123,7(3)
C20-C38	1,493(5)	C20-C38-O7	123,4(4)
C38-O7	1,204(5)	C20-C38-O8	113,9(4)
C38-O8	1,343(5)	O7-C38-O8	122,7(4)
O8-C39	1,445(5)	C38-O8-C39	113,9(3)

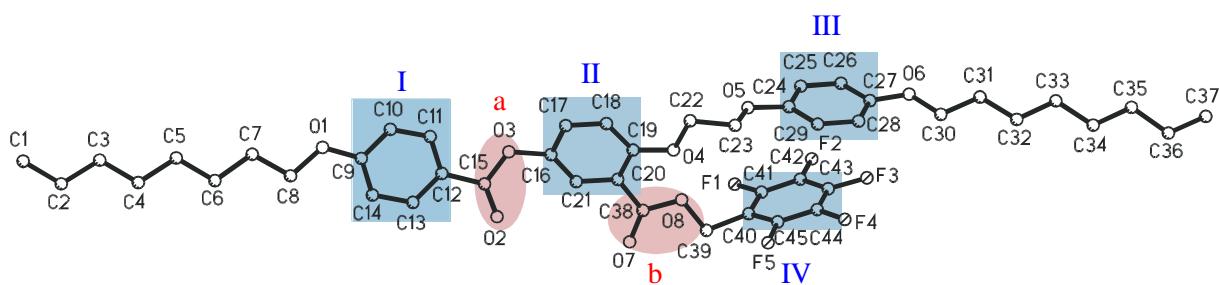


Abb. 50: Verbindung **DRK6** mit den berechneten Ausgleichsebenen

Während bei Verbindung **DRK5** die Phenylringe I und II nahezu senkrecht zueinander liegen, bilden die vergleichbaren Ebenen von **DRK6** einen Winkel von nur  $22,0(2)^\circ$ . Aus dem Diederwinkel  $\text{III/IV} = 16,6(2)^\circ$  und den Abbildungen 49 und 50 kann man erkennen, dass die Phenylringe III und IV stärker „auf Deckung“ als in **DRK5** (dort:  $\text{III/IV} = 77,3(2)^\circ$ ) stehen und damit der laterale Substituent dem Basismesogen stärker angenähert ist. Das dokumentiert auch der Abstand von  $3,933 \text{ \AA}$  zwischen den Mittelpunkten der beiden Phenylringe (in **DRK5** beträgt er  $5,299 \text{ \AA}$ ). Die Phenylringe I und III, I und IV, I und III sowie II und III befinden sich nahezu senkrecht zueinander. Die entsprechenden Diederwinkel betragen:

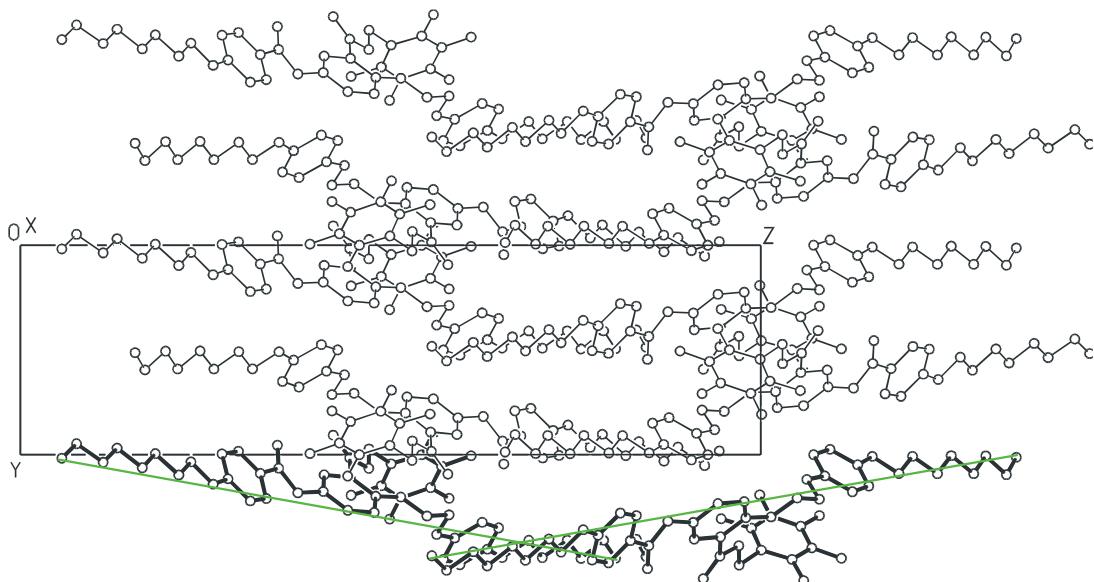
$$\begin{array}{lll} \text{I/III} & = & 79,3(1)^\circ \\ \text{I/IV} & = & 84,5(1)^\circ \end{array} \quad \begin{array}{lll} \text{II/III} & = & 82,4(1)^\circ \\ \text{II/IV} & = & 81,3(1)^\circ \end{array}$$

Die Ebenen der beiden Carboxylgruppen liegen im Vergleich zu **DRK5** nicht senkrecht zueinander, sondern nur leicht verdreht ( $a/b = 13,6(3)^\circ$ ).

### Kristallstruktur

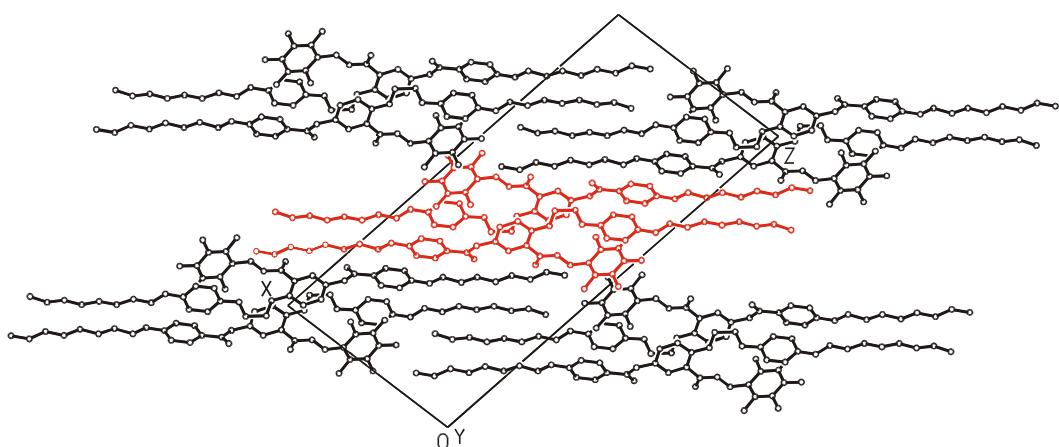
Die Verbindung **DRK6** kristallisiert im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Dreikernverbindungen (trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Molekülen in der Elementarzelle) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

In Abb. 51 ist die Kristallstruktur in einer Projektion entlang [100] dargestellt. Infolge der Raumgruppensymmetrie (Vorliegen von Gleitspiegelebenen, zu denen die als Verbindungsgeraden zwischen den Atomen C1 und C37 definierten Moleküllängsachsen weder senkrecht noch parallel stehen) sind die Moleküle nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern paarweise gegeneinander geneigt. Dieser Neigungswinkel beträgt zwar nur  $12,3^\circ$ , ist aber in Abb. 51 mit Hilfe der für zwei Moleküle eingezeichneten Längsachsen deutlich erkennbar.



**Abb. 51:** Kristallstruktur der Verbindung **DRK6** in einer Projektion entlang [100]

Die Beschreibung der Kristallstruktur der Verbindung **DRK6** ist, wie auch schon bei Verbindung **ZWK3**, schwer mit den sonst verwendeten Begriffen wie Schichten u.ä. möglich. Die Moleküle eines Paares in der Struktur sind über das Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Dieses Muster wiederholt sich periodisch in y-Richtung (vgl. farbig markierte Moleküle in Abb. 52). Es bilden sich so Stränge von Molekülpaaaren aus, die in x-Richtung gestapelt werden und schwach über ihre lateralen Substituenten miteinander verzahnt sind. Benachbarte Stapel sind durch die Wirkung der zweizähligen Schraubenachse in  $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$  symmetriekorreliert und mit ihren Octyloxyphenyl-Fragmenten miteinander verzahnt. In der Kristallstruktur der Verbindung **DRK6** gibt es keine Bereiche, in denen aliphatische und aromatische Strukturelemente getrennt voneinander vorliegen.



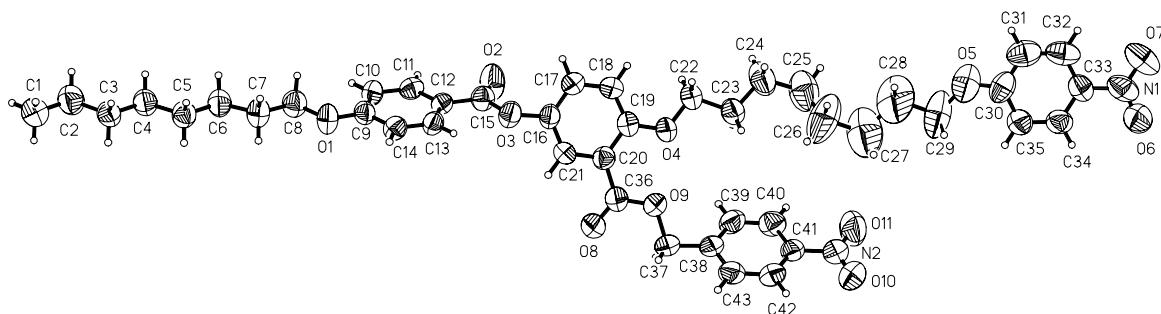
**Abb. 52:** Kristallpackung der Verbindung **DRK6** in einer Projektion entlang der kristallographischen y-Achse

#### 4.1.3.7. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung DRK7

Die Verbindung **DRK7** unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Dreikernverbindungen in der Konstitution des Molekülgrundgerüstes. Das Basismesogen weist zwischen den Phenylringen als Verknüpfungsgruppen eine Carboxylgruppe bzw. eine Octandioxygruppe auf, Flügelgruppen sind eine Octyloxygruppe und eine Nitrogruppe. Als einzige der bisher besprochenen Verbindungen kristallisiert **DRK7** als Solvat, in das Kristallgitter sind Moleküle des zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittels Methanol eingeschlossen, und zwar ein Methanolmolekül pro Elementarzelle. Die Verbindung **DRK7** wurde erst bei Raumtemperatur vermessen. Die Messung bei tiefer Temperatur scheiterte, wie schon bei einigen anderen besprochenen Verbindungen, an der Unbeständigkeit der Einkristalle unter diesen Bedingungen.

##### Molekülstruktur

Die Molekülstruktur der Verbindung **DRK7** mit den verwendeten Bezeichnungen für die Nichtwasserstoffatome zeigt Abb. 53.



**Abb. 53:** Molekülstruktur der Verbindung **DRK7** mit Auslenkungsellipsoiden

An den erhöhten Auslenkungsparametern der Octandioxygruppe (vgl. Abb. 53 und Tab. A27 im Anhang) sind Fehlordnungerscheinungen erkennbar. Fast alle Bindungslängen und -winkel dieses Strukturfragmentes wurden festgelegt, die Atome konnten jedoch ausnahmslos anisotrop verfeinert werden.

Schwierigkeiten bei der Strukturverfeinerung bereitete das Methanolmolekül. Es ist in der Weise fehlgeordnet, dass es zwei mögliche Lagen besetzen kann (weitere Erklärungen s. unten im Abschnitt über die Kristallstruktur). Die Atome des Lösungsmittels konnten nur isotrop verfeinert werden, alle Bindungslängen und -winkel wurden festgelegt.

Das Molekül zeigt eine langgestreckte Molekülgestalt mit einer Länge von 41,22 Å (berechnet zwischen dem endständigen Wasserstoffatom H1A und dem am weitesten entfernten Sauerstoffatom O7 der Nitrogruppe im Molekülgrundgerüst). Die Octyloxygruppe

zeigt all-*trans*-Konformation, die Bindungslängen und –winkel entsprechen, wie auch bei anderen Strukturfragmente, Standardwerten [46, 47] (vgl. Tab. 29).

**Tab. 29:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **DRK7**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
<u>Octyloxygruppe</u>			
Mittelwerte C-C		Mittelwerte C-C-C	
C1 ... C8	1,506(9)	C1 ... C8	113,8(8)
C8-O1	1,425(8)	C7-C8-O1	106,8(6)
C9-O1	1,359(8)	C8-O1-C9	119,0(6)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C12-C15	1,475(9)	C12-C15-O2	125,7(7)
C15-O2	1,189(8)	C12-C15-O3	112,6(7)
C15-O3	1,357(8)	O2-C15-O3	121,7(7)
O3-C16	1,421(8)	C15-O3-C16	117,8(6)
C20-C36	1,480(10)	C20-C36-O8	122,1(7)
C36-O8	1,211(8)	C20-C36-O9	116,1(7)
C36-O9	1,318(8)	O8-C36-O9	121,8(8)
O9-C37	1,449(8)	C36-O9-C37	115,5(6)

Die Octandioxygruppe weist zwei *gauche*-Konformationen auf (vgl. Abb. 53) (Torsionswinkel: C23-C24-C25-C26 = -65,9(9)°, C25-C26-C27-C28 = 72,9(1,2)°).

Wie schon bei den bisher beschrieben Verbindungen wurden auch für Verbindung **DRK7** Ausgleichsebenen berechnet, die wie folgt definiert wurden:

- Ebene I (Phenylring) : C9 ... C14
- Ebene II (Phenylring) : C16 ... C21
- Ebene III (Phenylring) : C30 ... C35
- Ebene IV (Phenylring) : C38 ... C43
- Ebene a (Carboxylgruppe) : C12, C15, O2, O3
- Ebene b (Carboxylgruppe) : C20, C36, O8, O9

Zur Ebene des zentralen Phenylringes II liegt der Phenylring III nahezu parallel (II/III = 9,2(4)°). Die beiden anderen Phenylringe I und IV sind stark verdreht dazu angeordnet (II/I = 64,5(2)°, II/IV = 48,1(2)°). Die Ebenen der Phenylringe I und IV bilden zueinander einen Winkel von 16,9(3)°. Wie schon bei den anderen Dreikernverbindungen **DRK1** bis **DRK6** liegen die Carboxylgruppen zu den Phenylringen, mit denen sie über ihr Kohlenstoffatom gebunden sind, etwa koplanar zueinander (I/a = 0,9(5)°, II/b = 13,1(6)°). Die Nitrogruppen im Molekülgrundgerüst und in der lateralen Verzweigung befinden sich mit den Phenylringen, an denen sie gebunden sind, in einer Ebene (Torsionswinkel: C32-C33-N1-O6 = -172,7(8)°,

$C_{32}-C_{33}-N_1-O_7 = 6,5(1,1)^\circ$  bzw.  $C_{40}-C_{41}-N_2-O_{10} = -179,1(8)^\circ$ ,  $C_{40}-C_{41}-N_2-O_{11} = 4,4(1,2)^\circ$ .

### Kristallstruktur

Die Verbindung **DRK7** kristallisiert wie auch die Verbindungen **DRK1** bis **DRK5** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Infolge dieser Raumgruppensymmetrie sind die Moleküle exakt parallel bzw. antiparallel ausgerichtet.

In der Kristallstruktur der Verbindung **DRK7** bilden sich lamellare Schichten parallel der Ebene  $(2\bar{3}2)$ , von denen drei in Abb. 54 zu sehen sind. Die Moleküle liegen vollständig in einer Schicht, es entsteht keine Verzahnung zwischen den Schichten.

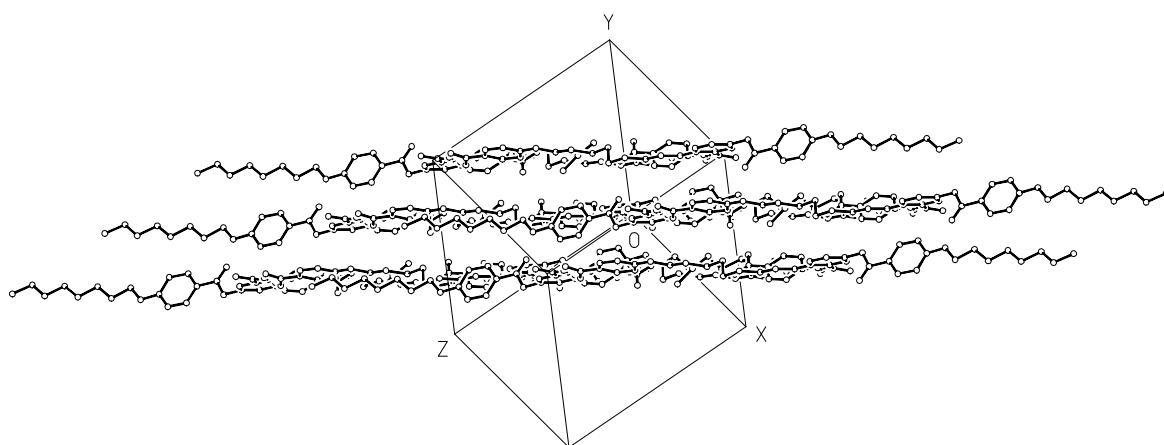


Abb. 54: Stapelung der lamellaren Schichten in der Kristallpackung der Verbindung **DRK7**

Das Packungsprinzip innerhalb der Schichten ist für **DRK7** ein anderes als für die Verbindungen **DRK1** bis **DRK5**. Die Moleküle sind wiederum in Reihen angeordnet. In einer Reihe aufeinanderfolgender Moleküle sind sie jedoch durch die Wirkung der Inversionszentren antiparallel zueinander ausgerichtet. Benachbarte Molekülreihen sind über ihre lateralen Substituenten miteinander verzahnt, dabei ragen die Nitrobenzylfragmente einer Reihe alternierend in die eine bzw. andere Nachbarreihe hinein (Abb. 55).

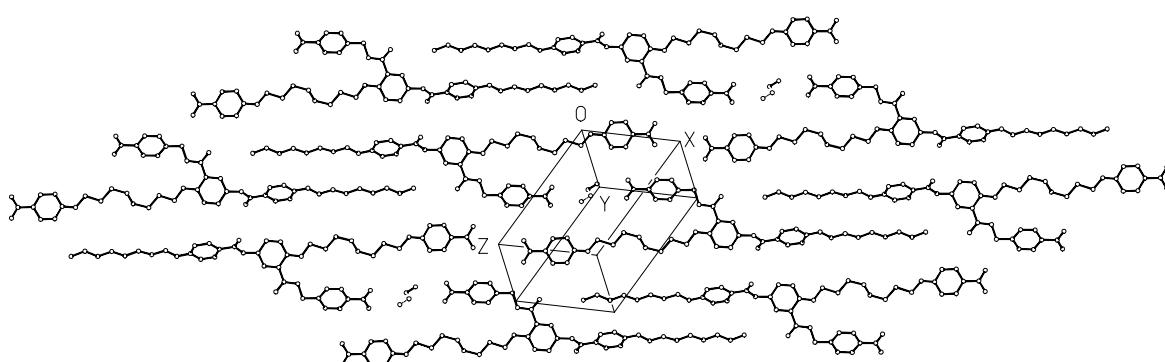
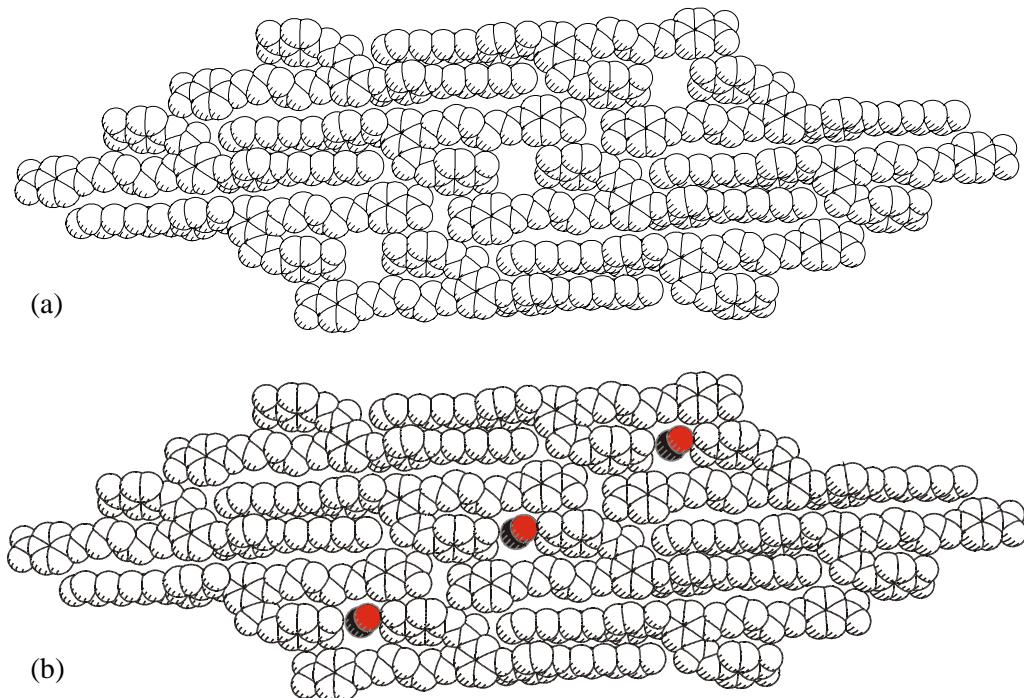


Abb. 55: Lamellare Schicht in der Kristallstruktur der Verbindung **DRK7** in der Draufsicht

Das Lösungsmittel Methanol kristallisiert im Kristallverband mit aus. In einer Elementarzelle kann sich ein Methanolmolekül in die Struktur einlagern. Das Methanolmolekül liegt in der Nähe des Symmetriezentrums und ist damit zwangsläufig fehlgeordnet. Die Atome können zwei über das Inversionszentrum verknüpfte Lagen einnehmen, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden (im Ergebnis der Strukturverfeinerung ergab sich ein Platzbesetzungsfaktor für die Atome C44 und O12 des Methanols von 0,5). In Abb. 55 sind die beiden möglichen Lagen durch unterschiedlich gezeichnete Bindungen symbolisiert.

Ursache für die Einlagerung eines Lösungsmittels sind Lücken, die sich aufgrund des Packungsprinzips der Moleküle in der Struktur von **DRK7** ausbilden. Es entsteht keine dichteste Packung der Moleküle (in Abschnitt 5.1. wird näher auf die Packungsdichte eingegangen). Im raumfüllenden Modell einer lamellaren Schicht sind deutlich die vorhandenen Hohlräume zu erkennen (Abb. 56a) (für die Darstellung wurden van der Waals-Radien nach BONDI [19] verwendet).



**Abb. 56:** Raumfüllende Darstellung einer lamellaren Schicht von DRK7 (a) ohne Lösungsmittel und (b) mit Methanol (farbig markiert)

Die gebildeten Lücken in der Kristallstruktur sind groß genug, damit sich ein relativ kleines Lösungsmittelmolekül wie Methanol einlagern kann. In Abb. 56b wurde zur besseren Veranschaulichung nur eine der beiden möglichen Lagen für das Methanol verwendet.

## 4.2. Verbindungen mit gebogener (bananenförmiger) Molekülgestalt

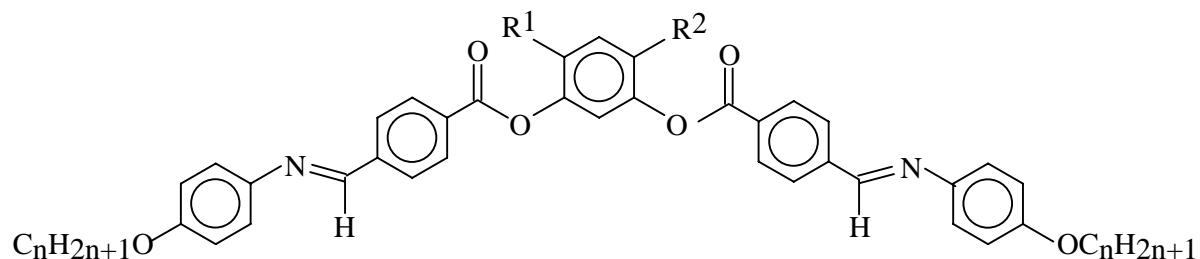
### 4.2.1. Einleitung

Eine weitere Klasse unkonventioneller thermotroper Mesogene bilden Verbindungen mit gebogener oder auch bananenförmiger Molekülgestalt [16] (im Folgenden oft auch kurz bananenförmige Flüssigkristalle genannt). Im Jahre 1996 machten TAKEZOE und Mitarbeiter [48] erstmals auf die ungewöhnlichen Eigenschaften der 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkylphenyliminomethyl)benzoate] und der 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] aufmerksam, und ihre Arbeiten gelten so als Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung der bananenförmigen Flüssigkristalle. Es muss allerdings erwähnt werden, dass bereits 1994 von AKUTAWAGA et al. [49] einige dieser Verbindungen synthetisiert wurden. Die aufgrund der Packung der gebogenen Moleküle möglichen ferro-, ferri- und antiferroelektrischen Eigenschaften von Substanzen mit einer derartigen Molekülgestalt [50] waren Anlass für viele weitere Synthesen und Charakterisierungen dieses Verbindungstyps [51, 52]. In den Arbeiten von WEISSFLOG et al. [53, 54] werden Verbindungen der gleichen Art beschrieben, die sich durch den Einbau von Substituenten am zentralen Phenylring von den oben genannten Substanzen unterscheiden. Die Variation der Verknüpfungsgruppen [55, 56], der Substituenten an den verschiedensten Phenylringen [57], der Austausch des zentralen Phenylringes durch eine Naphthalen-Einheit [16], der zusätzliche Einbau eines [58] oder mehrerer [59] Phenylringe sowie der Austausch der Alkylketten gegen perfluorierte Ketten [60] dokumentieren die systematischen Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse in den letzten Jahren.

Neben den bereits von den Kalamiten und Diskoten bekannten nematischen und smektischen Phasen zeigen die bananenförmigen Flüssigkristalle auch neuartige smektische Phasen, die mit denen bei stäbchenförmigen Molekülen beschriebenen nicht vergleichbar sind. Aus diesem Grund wurde eine neue Nomenklatur für diese Phasen notwendig, die Bezeichnungen B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ... erwiesen sich als sinnvoll, da so keine Verwechslungen auftreten können. Zur strukturellen Charakterisierung der einzelnen neuartigen Mesphasen sind neben Röntgen- und NMR-Messungen die Ergebnisse der dielektrischen und elektrooptischen Untersuchungen von besonderem Interesse. Das bereits von NIORI et al. [48] entdeckte ferroelektrische Schalten der Mesphasen wurde bisher allerdings nur bei zwei der Mesphasen, der B<sub>2</sub>- und der B<sub>5</sub>-Phase, beobachtet.

Auch beim Einbau kleiner Substituenten in den zentralen Phenylring der 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkylphenyliminomethyl)benzoate] und der 1,3-Phenylen-bis[4-(4-*n*-alkyloxyphenyliminomethyl)benzoate] werden die neuartigen Mesphasen beobachtet. Dabei erfolgte eine

Verschiebung der B-Phasen zu niedrigeren Temperaturbereichen im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen [16]. Am Beispiel der chlorsubstituierten Verbindungen wird dies deutlich. Bei den 4,6-Dichlorverbindungen ist nur noch eine nematische Phase zu beobachten (die Homologen ab  $n = 9$  zeigen zusätzlich smektische C-Phasen).



1: $R^1 = R^2 = H;$	$n = 8$	Cr	158	(B <sub>4</sub>	146)	B <sub>3</sub>	162	B <sub>2</sub>	175	I	[16]
2: $R^1 = Cl, R^2 = H;$	$n = 8$	Cr	120	B <sub>2</sub>	133	I					[61]
3: $R^1 = R^2 = Cl;$	3a:	$n = 6$	Cr	127	N	165	I				[62]
	3b:	$n = 7$	Cr	115	N	153	I				
	3c:	$n = 8$	Cr	126	N	148	I				

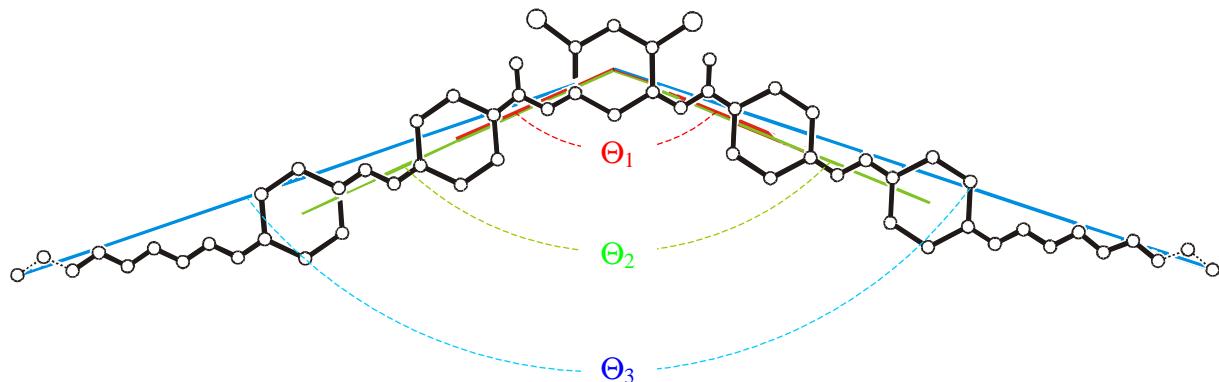
(Angabe der Umwandlungstemperaturen in °C)

Vertreter der von WEISSFLOG und Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen mit bananenförmiger Molekülgestalt sollten Gegenstand der Untersuchungen des kristallinen Zustandes mittels Röntgenkristallstrukturanalyse sein. Es konnten von drei Verbindungen der homologen Reihe der 4,6-Dichlor-1,3-phenylen-bis[4-(4-n-alkyloxyphenyliminomethyl)-benzoate] Einkristalle erhalten und vermessen werden. Von den entsprechenden unsubstituierten und monochlorsubstituierten Verbindungen konnten trotz intensiver Bemühungen keine für die Röntgenkristallstrukturanalysen brauchbaren Einkristalle gezüchtet werden.

Die Strukturen der vermessenen Hexyl-, Heptyl und Octylhomologen sollten von allem Aufschluss über die Molekülstruktur und Kristallpackung von Verbindungen mit bananenförmiger Gestalt geben.

Die bananenförmige Gestalt der Moleküle wird durch die 1,3-Substitution des zentralen Phenylringes erreicht. Die genaue Bestimmung der Molekülkrümmung bildete eine wichtige Aufgabe der durchgeführten Strukturanalysen. Ausgehend von der chemischen Konstitution der Verbindungen ist im Idealfall ein Krümmungswinkel von 120° zu erwarten. Je nach Konformationsverhalten der verbrückenden Strukturfragmente (Carboxyl- und Azomethingruppen) und der Alkoxygruppen sind aber teilweise beträchtliche Abweichungen von diesem Idealwert zu beobachten. Dies geht auch aus den NMR-Untersuchungen von GRANDE hervor [62]. Zur quantitativen Beschreibung der Molekülkrümmung wurden die drei Winkel  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  und  $\Theta_3$  in der durch Abb. 57 veranschaulichten Weise definiert. Zur

Berechnung der die Winkel aufspannenden Geraden wurden die Koordinaten der Phenylringmittelpunkte und der endständigen Kohlenstoffatome der Alkoxyketten benutzt.



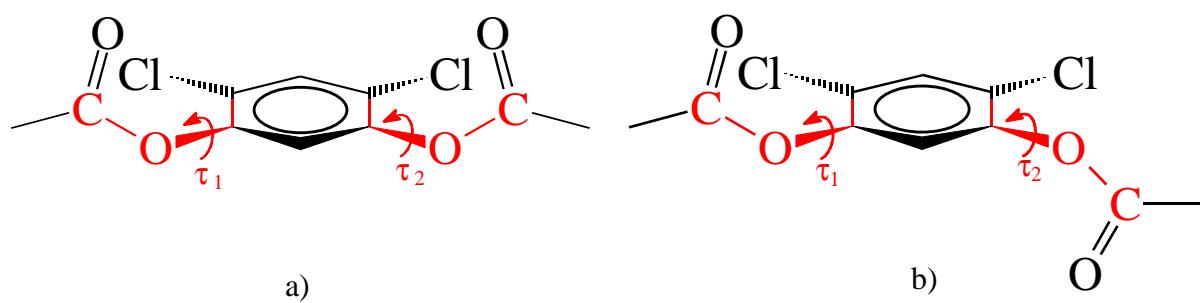
**Abb. 57:** Veranschaulichung der Krümmungswinkel  $\Theta_1$  bis  $\Theta_3$  für die 1,3-Phenylenbisbenzoate

$\Theta_1$  – Winkel zwischen den durch die Mittelpunkte des zentralen Phenylringes und der beiden benachbarten Phenylringe definierten Geraden

$\Theta_2$  – Winkel zwischen den durch die Mittelpunkte des zentralen Phenylringes und der beiden äußeren Phenylringe definierten Geraden

$\Theta_3$  – Winkel zwischen den durch den Mittelpunkt des zentralen Phenylringes und die endständigen Kohlenstoffatome der Alkoxyketten definierten Geraden

Ein weiteres strukturprägendes Merkmal ist, wie schon bei einigen zuvor beschriebenen Dreikernverbindungen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1.), die Orientierung der Carboxylgruppen mit Bezug zur zentralen Phenylringebene. Dafür gibt es wieder zwei verschiedene mögliche Anordnungen: Die Carboxylgruppen können entweder beide auf derselben Seite dieser Ebene liegen („*cis*“-Konformation) oder entgegengesetzt zur Phenylringebene ausgerichtet sein („*trans*“-Konformation). Abb. 58 zeigt schematisch diese beiden Konformationsvarianten.



**Abb. 58:** Schematische Darstellung des Konformationsverhaltens der beiden Carboxylgruppen in 1,3-Phenylenbisbenzoaten. (a) „*cis*“-Konformation, (b) „*trans*“-Konformation

Die Frage, welche der beiden Konformationen auftritt, kann wieder anhand der Torsionswinkel beantwortet werden. Bei gleichen Vorzeichen der beiden Torsionswinkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  liegt die „*trans*“-Konformation, bei entgegengesetzten die „*cis*“-Konformation vor.

Ihrer chemischen Konstitution nach bestehen die Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** aus zwei äquivalenten Hälften (C1 ... C4 gilt dabei als Halbierungslinie, die Atombezifferung bezieht sich hier wie im Folgenden auf Abb. 59 bis 61). Dieser Äquivalenz der beiden Molekülhälften tragen die Atombezeichnungen C2, C3 ... C24 (bzw. C25 oder C26) und C2', C3' ... C24' (bzw. C25' oder C26') Rechnung (Die Atome C1 und C4 gehören jeweils zu beiden Molekühlhälfte). Die Moleküle könnten somit  $C_{2-}$ - oder  $C_s$ -Symmetrie besitzen. Ob dies bei den untersuchten Verbindungen der Fall ist soll im Verlauf der Beschreibung der Molekülstrukturen geklärt werden.

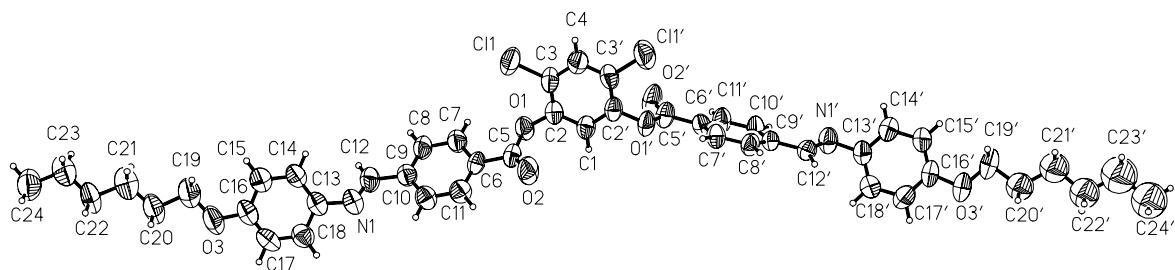
#### 4.2.2. Die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

##### Molekülstrukturen

###### - Die Verbindung **BAN1**

Der erhaltene Einkristall der Verbindung **BAN1** (Umkristallisation erfolgte aus Ethanol) wurde zunächst bei Raumtemperatur vermessen (Stoe STADI4). Die ermittelte Struktur wies einige Fehlordnungsscheinungen auf (vgl. unten). Die Messung wurde deshalb bei tiefer Temperatur (220 K) mit dem Stoe IPDS wiederholt.

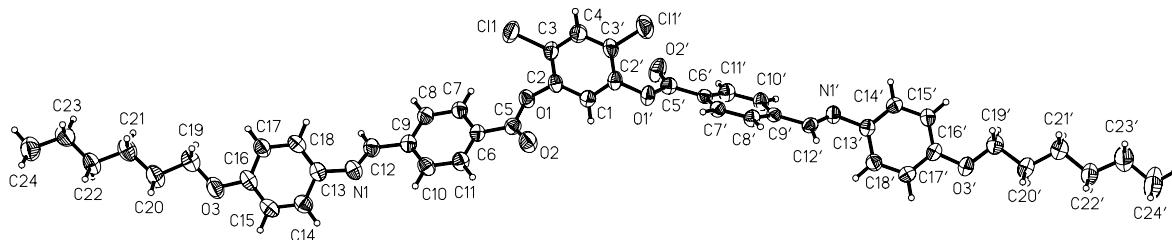
Die Struktur der Verbindung **BAN1** konnte auf Grundlage der Intensitätsdaten bei Raumtemperatur eindeutig bestimmt werden, Abb. 59 zeigt die Molekülstruktur.



**Abb. 59:** Molekülstruktur der Verbindung **BAN1** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Raumtemperaturmessung)

Die bereits erwähnten Fehlordnungsscheinungen sind an anomal großen Auslenkungsellipsoiden der Hexyloxygruppen in Abb. 59 zu erkennen (vgl. auch die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tab. 30). Die Atome C20' bis C24' konnten nur isotrop verfeinert werden, die Bindungslängen und Bindungswinkel in diesem

Strukturfragment wurden festgelegt. Wie aus den Daten in Tab. 30 hervorgeht, verringerten sich die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter bei der Tieftemperaturmessung erheblich, dies ist auch an den Auslenkungsellipsoiden in Abb. 60 zu erkennen.



**Abb. 60:** Molekülstruktur der Verbindung **BAN1** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Tieftemperaturmessung)

**Tab. 30:** Ausgewählte äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Verbindung **BAN1** für die verschiedenen Meßtemperaturen

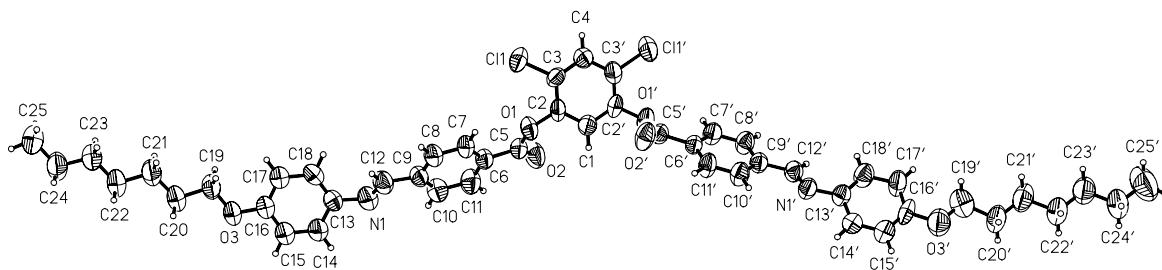
Atome	Raumtemperaturmessung	Tieftemperaturmessung
<u>Hexyloxygruppen</u>		
Mittelwert C19 ... C22, O3	0,114(2)	0,064(4)
C23, C24	0,120(3), 0,135(4)	0,067(1), 0,080(1)
Mittelwert C19'... C22', O3'	0,124(16)	0,060(6)
C23', C24'	0,213(6), 0,205(6)	0,109(2), 0,128(2)
<u>Phenylringe</u>		
Mittelwerte - Phenylringe:		
C1, C2, C3, C4, C2', C3'	0,075(9)	0,046(5)
C6 ... C11	0,074(6)	0,046(4)
C6' ... C11'	0,069(6)	0,040(4)
C13 ... C18	0,084(6)	0,051(4)
C13' ... C18'	0,085(6)	0,045(3)

Zur Beschreibung der Struktur werden im Folgenden aufgrund ihrer höheren Genauigkeit die Ergebnisse der Tieftemperaturmessung verwendet.

#### - Die Verbindung **BAN2**

Die Verbindung **BAN2** ist das Heptylhomologe der Verbindung **BAN1**. Brauchbare Einkristalle der Verbindung **BAN2** wurden durch Umkristallisieren aus Methanol gezüchtet und danach bei Raumtemperatur vermessen. Eine Intensitätsdatensammlung bei tiefen Temperaturen scheiterte an der Zerstörung der Einkristalle beim Abkühlen.

Die Struktur der Verbindung **BAN2** konnte eindeutig mit den Daten der Raumtemperaturmessung bestimmt werden. Abb. 61 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung mit den verwendeten Atombezeichnungen.



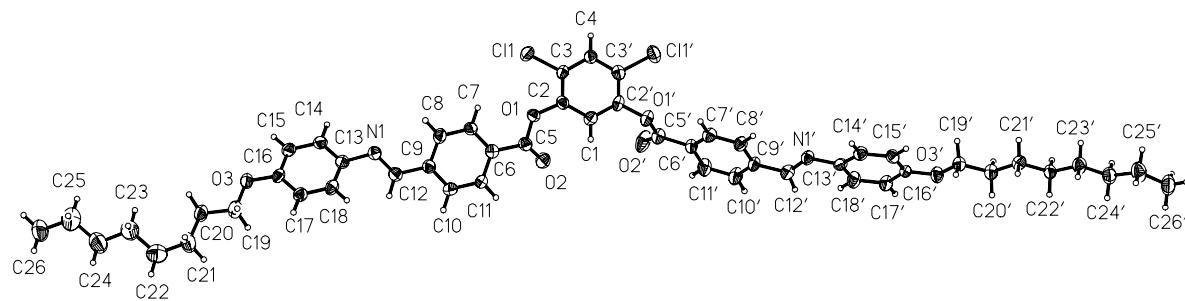
**Abb. 61:** Molekülstruktur der Verbindung **BAN2** mit Auslenkungsellipsoiden

Vergrößerte Auslenkungsellipsoide sind bei den endständigen Kohlenstoffatomen der Alkoxyketten zu erkennen (vgl. auch äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Tab. A33 im Anhang).

#### - Die Verbindung **BAN3**

Mit der Verbindung **BAN3** wurde das Octylhomologe der gleichen Verbindungsreihe vermessen. Ein Einkristall der Verbindung **BAN3** (gezüchtet aus Methanol) wurde zuerst bei Raumtemperatur vermessen. Die Struktur konnte auf Grundlage dieser Intensitätsdaten nicht gelöst werden, und die Messung wurde bei einer Temperatur von 200 K wiederholt.

Die Molekülstruktur der Verbindung **BAN3** mit den verwendeten Atombezeichnungen zeigt Abb. 62.



**Abb. 62:** Molekülstruktur der Verbindung **BAN3** mit Auslenkungsellipsoiden  
(Tieftemperaturmessung)

Es sind leicht vergrößerte Auslenkungsellipsoide in einer Octyloxykette (O3 ... C26) zu erkennen. Auffallend ist, dass dies vorrangig die mittleren Atome C21 und C22 (äquivalente isotrope Auslenkungsparameter: 0,082(2) Å<sup>2</sup> für C21 und 0,105(3) Å<sup>2</sup> für C22) und nicht wie meist üblich die Endatome der Alkoxyketten betrifft (vgl. auch Abschnitt 4.1.3.4.). Die Bindungslängen und Bindungswinkel in dieser Octyloxygruppe mussten im Verlauf der Strukturverfeinerung festgelegt werden.

Alle Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **BAN1** bis **BAN3** entsprechen Standardwerten [46, 47], für einzelne Strukturfragmente sind einige charakteristische Werte in den Tabellen 31 und 32 zusammengestellt.

**Tab. 31:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

Atome	Bindungslängen		
	<b>BAN1</b>	<b>BAN2</b>	<b>BAN3</b>
C3-Cl1	1,733(3)	1,727(5)	1,732(5)
C3'-Cl1'	1,714(3)	1,721(6)	1,731(5)
<u>Alkoxygruppen</u>			
C16-O3	1,368(3)	1,372(7)	*
C16'-O3'	1,374(3)	1,399(7)	1,375(6)
C19-O3	1,429(3)	1,418(7)	*
C19'-O3'	1,427(3)	1,366(7)	1,434(6)
Mittelwerte C-C			
C19 ... C24 ...	1,511(3)	1,488(15)	*
Mittelwerte C-C			
C19' ... C24' ...	1,503(18)	1,505(35)	1,516(8)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C2-O1	1,395(3)	1,402(6)	1,388(6)
C2'-O1'	1,409(3)	1,396(6)	1,398(6)
C5-O1	1,364(3)	1,355(7)	1,366(6)
C5'-O1'	1,369(3)	1,360(6)	1,375(6)
C5-O2	1,199(3)	1,182(7)	1,192(6)
C5'-O2'	1,193(3)	1,200(6)	1,192(6)
C5-C6	1,475(4)	1,503(8)	1,478(7)
C5'-C6'	1,478(4)	1,481(7)	1,484(7)
<u>Azomethingruppen</u>			
C9-C12	1,471(4)	1,497(8)	1,465(7)
C9'-C12'	1,476(3)	1,475(7)	1,470(7)
C12-N1	1,263(3)	1,224(7)	1,270(6)
C12'-N1'	1,264(3)	1,262(6)	1,257(6)
N1-C13	1,426(3)	1,435(7)	1,423(6)
N1'-C13'	1,429(3)	1,419(7)	1,428(6)

\* nach Standardwerten [46, 47] festgelegte Bindungslängen

**Tab. 32:** Ausgewählte Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

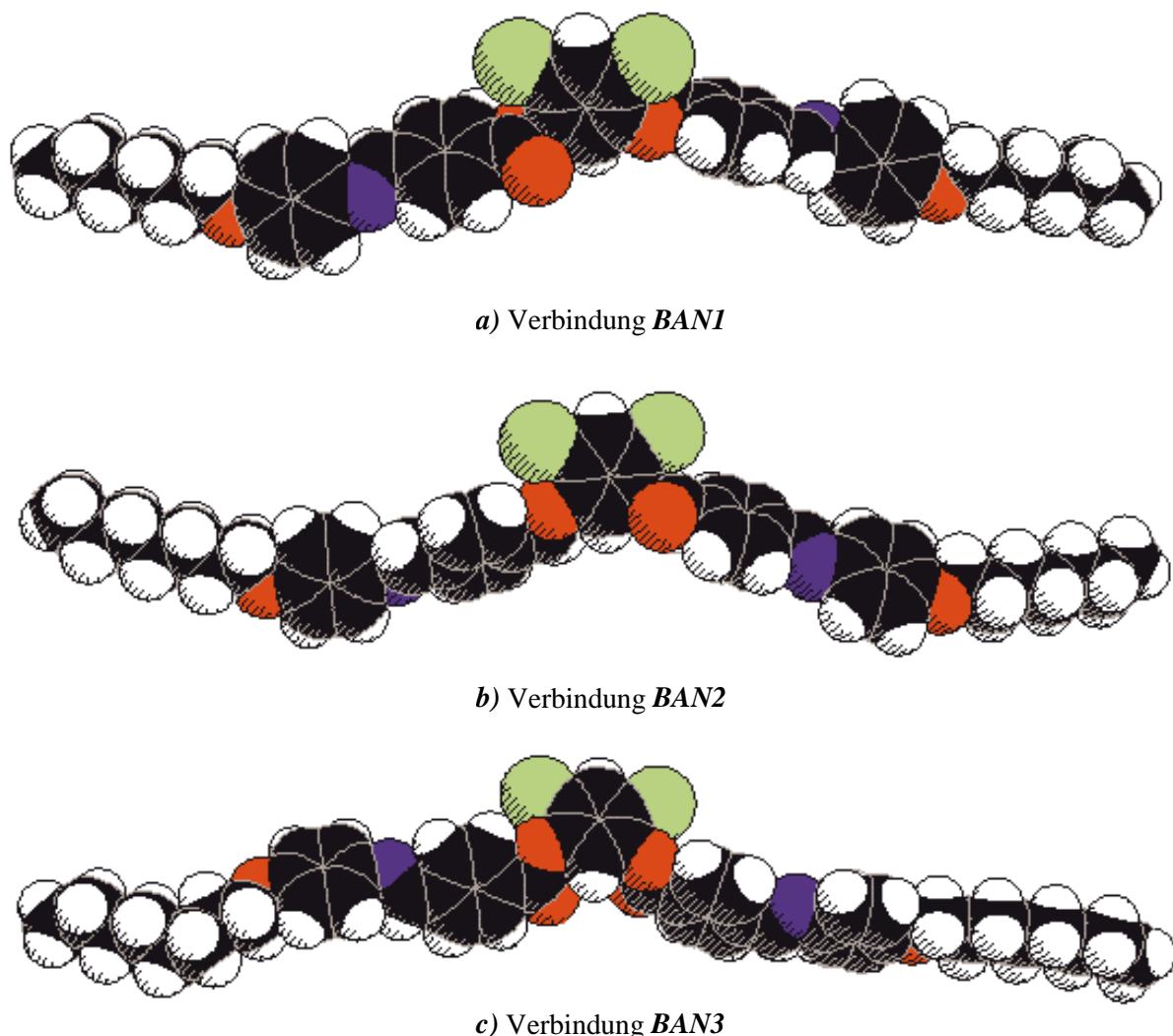
Atome	Bindungswinkel		
	<b>BAN1</b>	<b>BAN2</b>	<b>BAN3</b>
<u>Alkoxygruppen</u>			
O3-C19-C20	108,2(2)	109,3(5)	*
O3'-C19'-C20'	106,8(2)	107,5(6)	105,3(4)
C16-O3-C19	118,5(2)	118,3(5)	*
C16'-O3'-C19'	118,9(2)	116,7(6)	119,0(4)
Mittelwerte C-C-C			
C19 ... C24 ...	113,7(1,1)	116,8(1,7)	*
Mittelwerte C-C-C			
C19' ... C24' ...	114,6(1,7)	113,8(1,4)	113,8(1,7)
<u>Carboxylgruppen</u>			
C2-O1-C5	118,8(2)	120,2(5)	119,8(4)
C2'-O1'-C5'	114,2(2)	114,2(4)	115,9(4)
O1-C5-O2	122,0(3)	123,2(6)	123,5(5)
O1'-C5'-O2'	120,8(2)	121,5(5)	122,2(5)
O1-C5-C6	111,9(3)	109,7(6)	110,7(4)
O1'-C5'-C6'	113,4(3)	113,8(6)	111,2(5)
O2-C5-C6	126,0(3)	127,0(7)	125,8(5)
O2'-C5'-C6'	125,8(3)	124,7(6)	126,5(5)
<u>Azomethingruppen</u>			
C9-C12-N1	122,3(3)	122,7(7)	121,7(5)
C9'-C12'-N1'	122,8(2)	122,6(6)	123,0(5)
C12-N1-C13	118,6(2)	118,4(6)	119,7(5)
C12'-N1'-C13'	117,8(2)	120,2(5)	120,0(5)

\* nach Standardwerten [46, 47] festgelegte Bindungswinkel

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** zeigen eine gebogene Gestalt (Abb. 63) mit Längen von 47,80 Å (**BAN1**), 49,64 Å (**BAN2**) und 51,83 Å (**BAN3**). Zur Beschreibung der Krümmung der Moleküle wurden die verschiedenen, im vorangegangenen Kapitel bereits näher erläuterten Winkel  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  und  $\Theta_3$  berechnet. Diese sind in Tab. 33 zusammengestellt.

**Tab. 33:** Berechnete Krümmungswinkel ( $^{\circ}$ ) für die Verbindungen **BAN1** bis **BAN3**

	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$\Theta_3$
<b>BAN1</b>	134,7	144,3	157,8
<b>BAN2</b>	126,3	137,4	165,6
<b>BAN3</b>	123,9	147,1	155,5



**Abb. 63:** Kalottenmodelle der Verbindungen a) **BAN1**, b) **BAN2** und c) **BAN3**

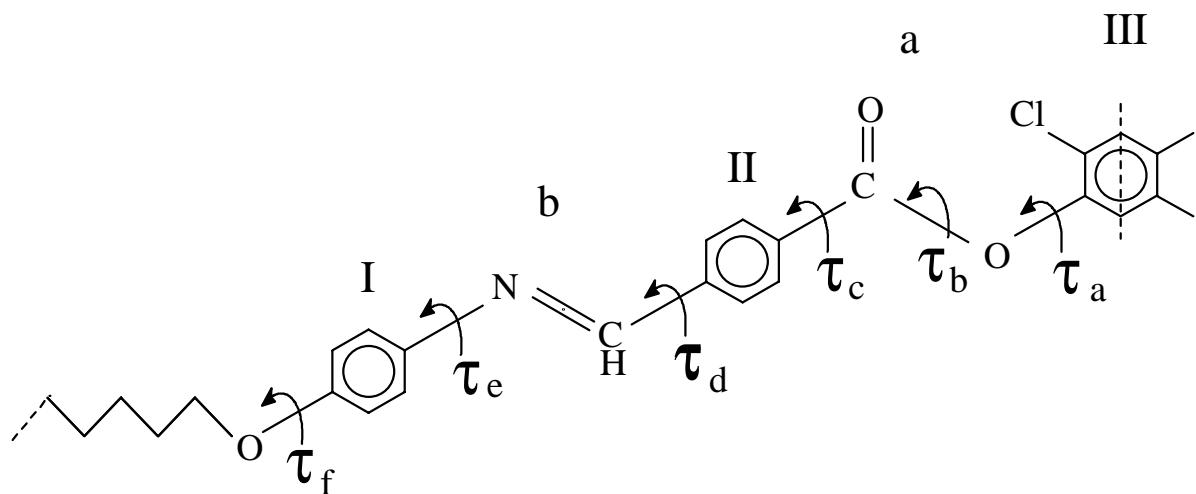
(Atomradien nach BONDI [19])

Der Winkel  $\Theta_1$  für diese Verbindungen weicht nur recht wenig von dem Idealwert für 1,3-Phenylenderivate ( $120^\circ$ ) ab. Infolge der vorliegenden Konformationen der Carboxylgruppen weitet sich der Krümmungswinkel auf, und  $\Theta_2$  vergrößert sich im Vergleich zu  $\Theta_1$ . Den kleinsten Wert für  $\Theta_2$  weist dabei die Verbindung **BAN2** auf, die im Gegensatz dazu jedoch den größten Winkel  $\Theta_3$  zeigt. Der Winkel  $\Theta_3$  für **BAN1** und **BAN3** ist etwa  $10^\circ$  kleiner als der von Verbindung **BAN2**. In allen drei Fällen weicht der Winkel  $\Theta_3$  erheblich von dem Idealwinkel von  $120^\circ$  im Sinne einer Aufweitung ab, und die Gesamtgestalt der Moleküle der drei Verbindungen nähert sich der Stäbchenform an.

In Abb. 63a-c ist das unterschiedliche Konformationsverhalten der jeweiligen chemisch äquivalenten Molekühlhälfte zu erkennen. Die Alkoxyketten der Verbindungen **BAN1** bis

**BAN3** zeigen mit Ausnahme einer Octyloxygruppe in Verbindung **BAN3** (C19 ... C26, O3) all-*trans*-Konformation. In der einen Octyloxygruppe von **BAN3** ist in Abb. 62 bzw. Abb. 63c eine *gauche*-Konformation zu erkennen (Torsionswinkel C20-C21-C22-C23 = -67,4(6) $^{\circ}$ ).

Zur näheren Beschreibung der Molekülstrukturen wurden wie schon bei den zuvor besprochenen Zwei- und Dreikernverbindungen Ausgleichsebenen für einzelne planare Strukturfragmente berechnet. Die Konformation eines Moleküls kann so gut mit Hilfe der Diederwinkel zwischen den Ebenen beschrieben werden. In Abb. 64 sind die für die Ausgleichsebenen und relevante Torsionswinkel einer Molekühlhälfte gewählten Bezeichnungen veranschaulicht. Für die andere (chemisch äquivalente) Molekühlhälfte gelten analoge, aber mit einem '-Index versehene Symbole (I', II' ...).



**Abb. 64:** Schematische Darstellung einer Molekühlhälfte der Verbindungen **BAN1** bis **BAN3** mit den berechneten Ausgleichsebenen und ausgewählten Torsionswinkeln

Betrachtet man zunächst die Neigung der Phenylringe zueinander, so wird schon hier deutlich, dass die Ebenen der jeweiligen Hälften der Moleküle unterschiedliche Diederwinkel aufweisen. In Tab. 34 sind die Diederwinkel zwischen den berechneten Ausgleichsebenen der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** für jeweils beide Molekühlhälften zusammengestellt (als ‚linke Seite‘ ist die Molekühlhälfte mit den Atome C2, C3, C5 ... , als ‚rechte Seite‘ die mit den Atomen C2', C3', C5' ... bezeichnet). Auffallend ist die nahezu gleiche Neigung der Phenylringe I und I' zum zentralen Phenylring III in der Verbindung **BAN1**, diese äußeren Phenylringebenen bilden einen Interplanarwinkel von 7,1(1) $^{\circ}$ . Bei den Verbindungen **BAN2** und **BAN3** ist dieses Verhalten nicht zu beobachten, die Phenylringe I und I' sind zum zentralen Phenylring verschieden stark verdrillt. Für die Phenylringe II und II' ist in allen drei Homologen eine unterschiedliche Neigung zum benachbarten zentralen Phenylring III zu beobachten.

**Tab. 34:** Diederwinkel ( $^{\circ}$ ) zwischen den berechneten Ausgleichsebenen für die Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3**

	<b>BAN1</b>		<b>BAN2</b>		<b>BAN3</b>	
	linke Seite	rechte Seite	linke Seite	rechte Seite	linke Seite	rechte Seite
I/II	28,9(1)	72,9(1)	37,8(2)	26,8(2)	49,6(2)	14,8(2)
I/III	25,2(1)	23,8(1)	8,9(3)	36,9(2)	16,0(2)	80,6(2)
II/III	53,9(1)	83,3(1)	43,9(2)	62,0(2)	33,6(2)	73,7(2)
II/a	8,7(2)	10,7(1)	8,4(2)	16,3(4)	14,3(3)	9,8(3)
III/a	60,8(1)	86,0(1)	50,5(2)	77,4(2)	47,8(2)	82,7(2)
I/b	37,1(2)	51,8(2)	41,3(6)	27,8(5)	36,4(4)	19,0(4)
II/b	9,0(3)	21,3(1)	8,1(4)	3,3(7)	13,7(8)	13,8(4)

Die Carboxylgruppen sind mit den Phenylringen, an die sie über ihr Kohlenstoffatom gebunden sind, nahezu koplanar. Zur zentralen Phenylringebene III weisen sie dagegen sehr große Diederwinkel auf (vgl. Tab. 34). So liegt die Ebene der Carboxylgruppe a' in der Verbindung **BAN1** nahezu senkrecht zur Ebene III. Ein solches Konformationsverhalten stimmt mit der aus zahlreichen Strukturuntersuchungen an Benzoesäurephenylestern gewonnenen Erfahrung [63, 64] gut überein. Die Carboxylgruppen zueinander bilden Diederwinkel von  $38,0(1)^{\circ}$  (**BAN1**),  $62,8(2)^{\circ}$  (**BAN2**) bzw.  $50,8(2)^{\circ}$  (**BAN3**).

Diese mit Hilfe der Diederwinkel zwischen den berechneten Ausgleichsebenen beschriebene Konformationen der Molekühlhälfte können auch mit entsprechend geeigneten Torsionswinkeln, die in Abb. 64 markiert sind, beschrieben werden. In Tab. 35 sind diese Winkel für die einzelnen Verbindungen aufgelistet.

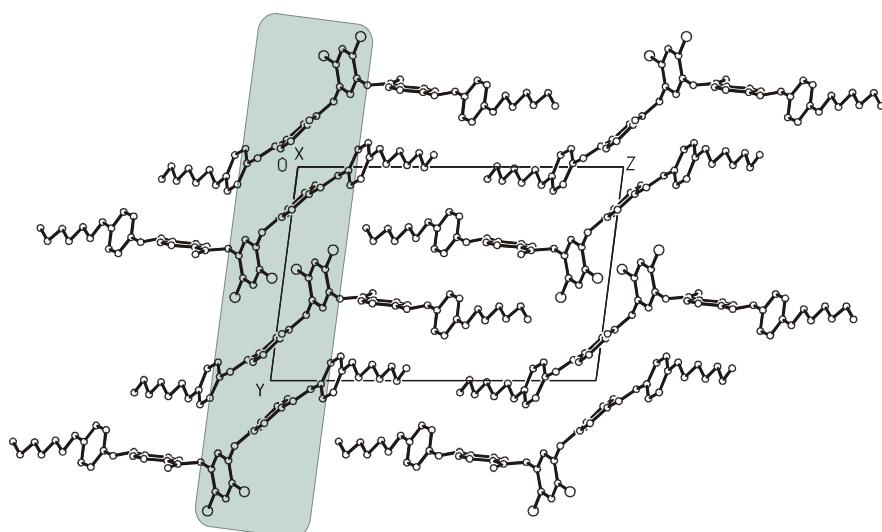
Wie bereits erwähnt (Abschnitt 4.2.1.), können zwei unterschiedliche Orientierungen der Carboxylgruppen zum zentralen Phenylring auftreten. Bei den Verbindungen **BAN1** und **BAN2** haben die Torsionswinkel C3-C2-O1-C5 und C3'-C2'-O1'-C5' das gleiche Vorzeichen (vgl. Tab. 35), es liegt die „*trans*“-Konformation vor. Im Gegensatz dazu ist bei der Verbindung **BAN3** die „*cis*“-Konformation zu beobachten, da die entsprechenden Torsionswinkel unterschiedliche Vorzeichen besitzen.

**Tab. 35:** Ausgewählte Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) der Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** entsprechend der Markierung in Abb. 64

	Atome	<b>BAN1</b>	<b>BAN2</b>	<b>BAN3</b>
$\tau_a$	C3-C2-O1-C5	-113,6(3)	126,5(6)	129,7(5)
$\tau_a'$	C3'-C2'-O1'-C5'	-82,5(3)	99,5(6)	-95,0(6)
$\tau_b$	C2-O1-C5-C6	161,7(2)	-166,5(5)	-172,4(4)
$\tau_b'$	C2'-O1'-C5'-C6'	169,2(2)	-172,2(5)	170,0(4)
$\tau_c$	O1-C5-C6-C7	-8,2(3)	7,0(8)	15,1(7)
$\tau_c'$	O1'-C5'-C6'-C7'	-11,0(3)	17,2(8)	-9,4(8)
$\tau_d$	C10-C9-C12-N1	8,0(4)	-4,4(1,0)	-165,6(5)
$\tau_d'$	C10'-C9'-C12'-N1'	20,2(4)	-1,1(9)	165,0(6)
$\tau_e$	C18-C13-N1-C12	-37,4(4)	41,5(1,0)	37,5(8)
$\tau_e'$	C18'-C13'-N1'-C12'	52,5(4)	28,6(9)	18,2(8)
$\tau_f$	C17-C16-O3-C19	-12,3(4)	3,3(1,0)	-5,7(7)
$\tau_f'$	C17'-C16'-O3'-C19'	-178,1(3)	-2,7(1,0)	-178,4(5)

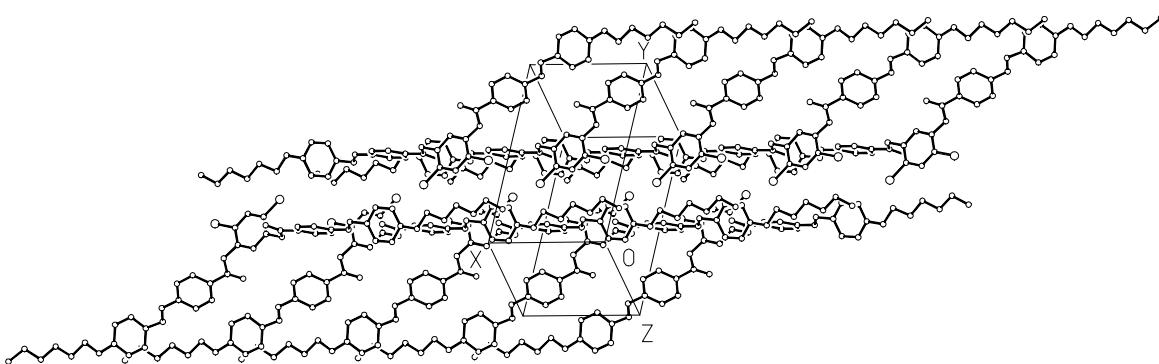
### Kristallstrukturen

Die Verbindung **BAN1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist in Abb. 65 in einer Projektion entlang [100] dargestellt, sie weist folgendes Bauprinzip auf. Translatorisch äquivalente Moleküle bilden Stapel in Richtung der kristallographischen x-Achse. Durch die Wirkung der Inversionszentren in der (001)-Ebene und der y-Translation entstehen aus den Stapeln Bänder, der zentrale Teil eines solchen Bandes ist in Abb. 65 farbig unterlegt. Benachbarte Bänder sind mit ihren Hexyloxyphenylgruppen in z-Richtung untereinander verzahnt.



**Abb. 65:** Kristallstruktur der Verbindung **BAN1** in einer Projektion entlang [100]

In Abb. 66 sind zwei Molekülstapel, deren Moleküle über Inversionszentren symmetriekorreliert sind, dargestellt.



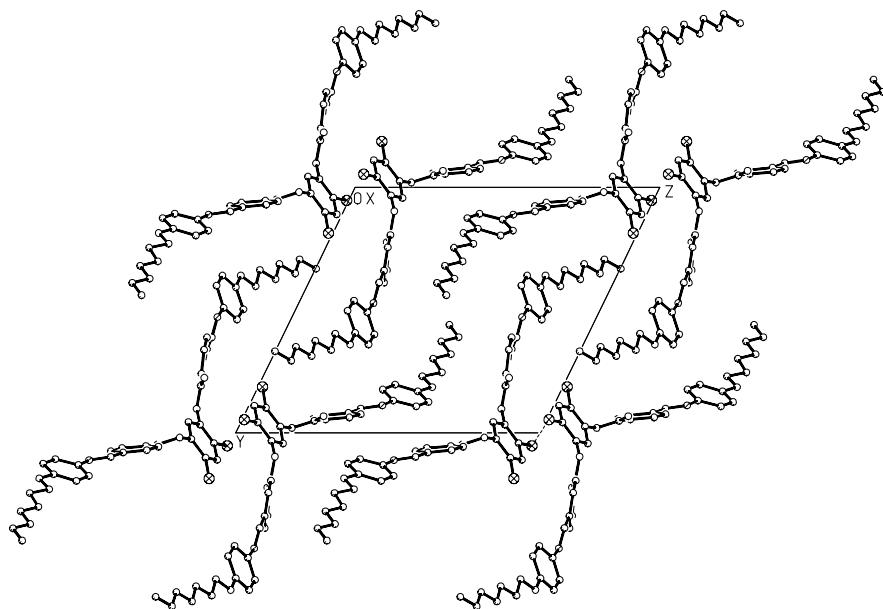
**Abb. 66:** Kristallpackung der Verbindung **BANI** – zwei benachbarte Molekülstapel

In der Kristallstruktur ist keine Auf trennung in Bereiche mit ausschließlich aliphatischen bzw. aromatischen Strukturfragmenten erkennbar.

Kurze intermolekulare Abstände sind zwischen den Cl1-Atomen, die über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen (vgl. Abb. 65), zu beobachten. Der Abstand der jeweiligen Atomkoordinaten beträgt 3,432 Å und liegt damit unter der Summe der van der Waals-Radien nach BONDI [19] (= 3,50 Å).

Die Verbindung **BAN2** kristallisiert wie die Verbindung **BANI** mit 2 Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$ .

Die Kristallpackung ist der zuvor beschriebenen Kristallstruktur der Verbindung **BANI** sehr ähnlich. Abb. 67 zeigt die Kristallpackung der Verbindung **BAN2** in einer Projektion entlang der kristallographischen x-Achse.

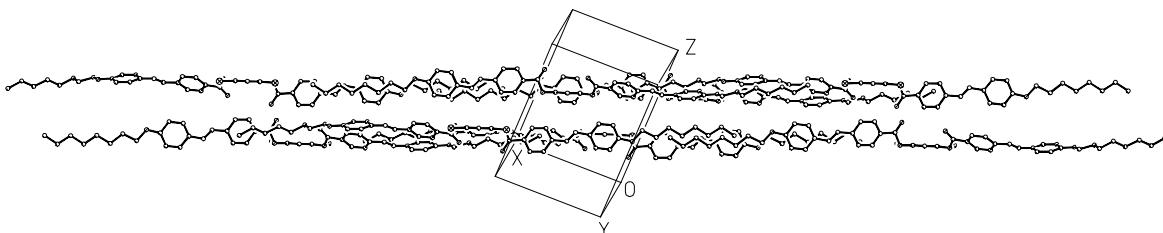


**Abb. 67:** Kristallstruktur der Verbindung **BAN2** entlang [100]

Die Moleküle sind in x-Richtung gestapelt, auch die Ausbildung von Bändern und deren Verzahnung erfolgt in zu **BANI** analoger Weise.

Genau wie die Verbindungen **BAN1** und **BAN2** kristallisiert auch die Verbindung **BAN3** in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und es befinden sich 2 Moleküle in der Elementarzelle. Das Packungsprinzip der Verbindung **BAN3** unterscheidet sich jedoch von dem der zuvor beschriebenen Hexyl- und Heptylhomologen.

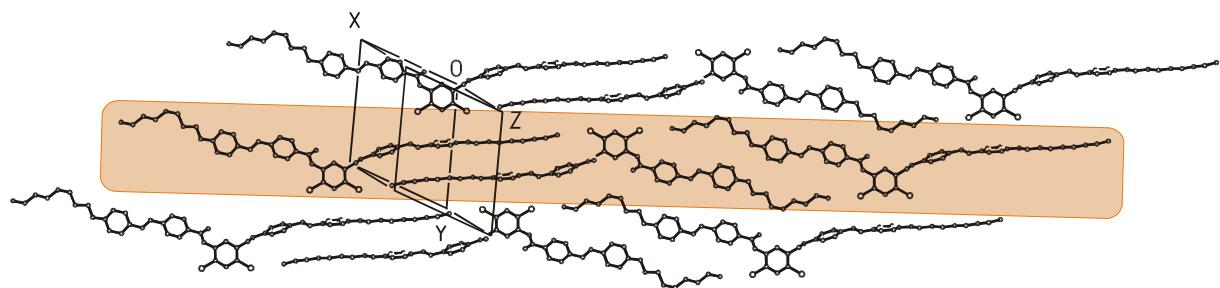
In der Kristallpackung sind die Moleküle in Schichten angeordnet, Abb. 68 zeigt zwei dieser Schichten, die parallel der Ebene  $(\bar{1}\bar{1}3)$  liegen.



**Abb. 68:** Kristallstruktur der Verbindung **BAN3** mit Blickrichtung parallel zu den lamellaren Schichten

Innerhalb der Schichten sind die Moleküle parallel bzw. antiparallel orientiert. Das Packungsprinzip ähnelt dem der meisten in Abschnitt 4.1.3. beschriebenen Dreikernverbindungen.

Abb. 69 zeigt eine lamelleare Schicht von Molekülen. Zueinander translationsäquivalente Moleküle bilden Reihen. Zwischen die Octyloxyketten in einer Reihe aufeinander folgender Moleküle ragen die zentralen Phenylringe der Nachbarreihe. Diese zwei Molekülreihen bilden ein Band. Ein solches Band ist in Abb. 69 farbig unterlegt. Innerhalb eines Bandes sind die Moleküle einer Reihe über Inversionszentren mit den Molekülen der anderen Reihe, in welche sie mit ihren zentralen Phenylringen ragen, verknüpft. Untereinander sind diese Bänder schwach mit der Octyloxygruppe, die eine *gauche*-Konformation aufweist, verzahnt.



**Abb. 69:** Lamellare Schicht in der Kristallpackung der Verbindung **BAN3** in der Draufsicht

Es sind auch in der Kristallpackung der Verbindung **BAN3**, wie schon bei den Verbindungen **BAN1** und **BAN2**, keine gesonderten Bereiche aliphatischer und aromatischer Strukturelemente zu erkennen.

## 5. Diskussion

### 5.1. Betrachtungen und Berechnungen zur Packungsdichte

Um eine günstige Energiebilanz (Realisierung einer hohen Gitterenergie) zu erreichen, versuchen die Gitterbausteine in organischen Molekülkristallen möglichst viele zwischenmolekulare Kontakte auszubilden. Ungerichtete Wechselwirkungskräfte (normale van der Waals-Kräfte) führen zu hohen Koordinationszahlen und dichten Molekülpakungen. Erste systematische Untersuchungen zu den Packungsverhältnissen in Molekülkristallen sind in den fünfziger und sechziger Jahren von KITAIGORODSKIJ unternommen worden ([65] und weitere dort angegebene Literatur). Die wichtigsten von ihm fast ausschließlich aus geometrischen Betrachtungen und experimentellen Befunden abgeleitete Prinzipien sind folgende:

1. Bei Molekülen, die keine regelmäßige Form (z.B. Kugel- oder Zylinderform), sondern eine stark strukturierte Oberfläche aufweisen, ragen die „Ausbuchtungen“ eines Moleküls in die „Einbuchtungen“ eines benachbarten Moleküls.
2. Es werden hohe Koordinationszahlen erreicht (am häufigsten 12 wie bei der dichtesten Kugelpackung, seltener 10 und 14).
3. Die Packungskoeffizienten (zur Definition s. unten) sind gleichfalls hoch und liegen nach KITAIGORODSKIJ [1] zwischen 0,65 und 0,77, von anderen Autoren [66] wird ein Bereich von 0,62 – 0,80 angegeben. Zum Vergleich: Die dichteste Packung von Kugeln gleicher Größe hat einen Packungskoeffizienten von 0,74, für Flüssigkeiten ist der Bereich 0,5 – 0,6 [67]. Beim Auftreten gerichteter Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrücken wird ein signifikantes Absinken des Packungskoeffizienten beobachtet (z.B. Benzoesäure 0,62, Harnstoff 0,65 [66]). Wenn die Molekülgestalt keinen Packungskoeffizienten über 0,6 zulässt, so wird häufig keine kristalline Phase, sondern ein amorpher Festkörper ausgebildet [65]. Damit erklären sich vielleicht auch zumindest teilweise die Schwierigkeiten bei der Gewinnung von Einkristallen bei Mesogenen mit unkonventioneller Molekülgestalt (vgl. Abschnitt 3.1.).
4. Vergleicht man die Packungsmöglichkeiten der Moleküle in den verschiedenen Raumgruppen, so kommt man durch Symmetriebetrachtungen zu dem Ergebnis, dass für dichte Molekülpakungen nur eine sehr beschränkte Anzahl von Raumgruppen (5 für Moleküle ohne Eigensymmetrie und 4 für zentrosymmetrische Moleküle [65]) geeignet sind. Statistische Auswertungen bekannter Kristallstrukturen organischer Verbindungen bestätigen diese Überlegungen von KITAIGORODSKIJ. So kristallisieren allein in 5 von diesen 9 Raumgruppen 74,6% aller 1981 in der CSD [46] erfassten organischen Molekülstrukturen [68].

Als Maß für die Ausnutzung des im Kristall für die Moleküle zur Verfügung stehenden Raumes, also für die Raumerfüllung, dient der Packungskoeffizient  $P$  (oft auch als Packungsdichte bezeichnet). Er ist definiert als das Verhältnis der Eigenvolumina der in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle zum Volumen der Elementarzelle:

$$P = z \frac{V_M}{V_{EZ}}$$

$z$  - Zahl der Moleküle pro Elementarzelle

$V_M$  – Volumen eines Moleküls

$V_{EZ}$  – Volumen der Elementarzelle

Zur Umgrenzung der Moleküle für die Bestimmung ihrer Volumina dienen die von der Waals-Radien der entsprechenden Atome. Das Volumen der Elementarzelle erhält man aus den ermittelten Gitterkonstanten. Zur Bestimmung der Molekülvolumina gibt es verschiedene Methoden. Nach KITAIGORODSKIJ [65] zerlegt man die Moleküle in einzelne Atomgruppen (Inkременты), deren Volumina unter Benutzung bekannter Kovalenz- und van der Waals-Radien der entsprechenden Atome berechnet werden. Das Molekülgesamtvolume ergibt sich dann als Summe der Volumeninkrementen. Volumeninkrementa häufig auftretender Atomgruppen sind von KITAIGORODSKIJ berechnet und in Tabellenform publiziert worden [65], sie wurden auch in dieser Arbeit zur Berechnung der Packungskoeffizienten mit Hilfe des von SPEK [69] entwickelten Programms PLATON98 verwendet. Ein Nachteil der soeben beschriebenen Methode besteht darin, dass Überschneidungen von Atombereichen teilweise unberücksichtigt bleiben und die nach KITAIGORODSKIJ [65] berechneten Molekülvolumina und damit auch Packungskoeffizienten zu groß ausfallen können. Dieses Problem wird bei einem von GAVEZZOTTI [70] entwickelten Algorithmus umgangen. Man geht hier von der ermittelten Kristallstruktur aus und konstruiert wiederum mit Hilfe der van der Waals-Radien die Moleküloberfläche (Kalottenmodell). In die Elementarzelle wird ein Punktraster gelegt und für jeden Rasterpunkt geprüft, ob er innerhalb oder außerhalb eines Moleküls liegt. Aus dem Verhältnis der Zahl von „besetzten“ Rasterpunkten  $N_{\text{besetzt}}$  zur Gesamtzahl an Rasterpunkten  $N_{\text{total}}$  ergibt sich der Packungskoeffizient:

$$P = \frac{N_{\text{besetzt}}}{N_{\text{total}}}$$

Das Verfahren wird mit allmählich immer mehr verringertem Abstand der Rasterpunkte so lange wiederholt, bis hinreichende Konvergenz eingetreten ist. Ein entsprechendes Rechenprogramm ist von SPANIOL [71] entwickelt worden und konnte für Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden.

**Tab. 1:** Packungskoeffizienten für die untersuchten und diskutierten Verbindungen

Verbindung	Packungskoeffizient P nach KITAIGORODSKIJ [65]	Packungskoeffizient P nach GAVEZZOTTI [70]
<u>Zweikernverbindungen</u>		
<b>ZWK1</b>	0,664	0,619
<b>ZWK2</b>	0,648	0,631
<b>ZWK3</b>	0,650	0,652
<b>ZWK4</b>	0,675	0,678
<u>Dreikernverbindungen</u>		
<b>DRK1</b>	0,664	0,660
<b>DRK2</b>	0,672	0,676
<b>DRK3</b>	0,663	0,647
<b>DRK4</b>	0,679	0,620
<b>DRK5</b>	0,650	0,622
<b>DRK6</b>	0,650	0,630
<b>DRK7</b>	0,673	0,625
<u>Bananenverbindungen</u>		
<b>BAN1</b>	0,654	0,641
<b>BAN2</b>	0,652	0,606
<b>BAN3</b>	0,676	0,632

In Tab. 36 sind für alle strukturell charakterisierten Verbindungen die sowohl nach KITAIGORODSKIJ [65, 69] als auch nach GAVEZZOTTI [70, 71] berechneten Packungskoeffizienten zusammengestellt. Sie liegen alle in dem in der Literatur genannten Bereich von 0,62 – 0,80 [66]. Die nach der erstgenannten Methode berechneten Werte sind bis auf zwei Ausnahmen (**ZWK3**, **DRK2**) größer als die anderen Werte, eine mögliche Ursache wurde bereits oben genannt. Weiterhin fällt auf, dass die Werte näher an der unteren als an der oberen Grenze des genannten Erfahrungsbereiches liegen. Die Ursache hierfür ist sicherlich in der unkonventionellen Molekülgestalt (beträchtliche Abweichung von der Stäbchenform) zu suchen. Eine klare Korrelation zwischen Kristallstruktur und Packungskoeffizient ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen jedoch nicht erkennbar.

## 5.2. Betrachtungen und Berechnungen zum Strukturvergleich zwischen den untersuchten Verbindungen

Im voranstehenden Teil dieser Arbeit wurden die Strukturen einzelner Verbindungen im Detail beschrieben und diskutiert. Dabei wurden die untersuchten Mesogene drei Verbindungsklassen (Zwei- und Dreikernverbindungen mit großen lateralen Substituenten sowie Verbindungen mit bananenförmiger Molekülgestalt) zugeordnet. Innerhalb einer Klasse sind sich die einzelnen Vertreter hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution sehr ähnlich, in einigen Fällen handelt es sich sogar um benachbarte Glieder einer homologen Reihe. Es stellt sich nun die naheliegende Frage, ob und wie sich die chemischen auch in strukturellen Ähnlichkeiten widerspiegeln.

Das Problem des Strukturvergleichs und einer geeigneten Beschreibung seiner Ergebnisse spielt in der Chemie schon lange eine wichtige Rolle. Seit der Einführung des Begriffs der Isomorphie durch MITSCHERLICH, der sich zunächst nur auf die Kristallmorphologie bezog, gab es stets Bemühungen, Strukturgleichheit oder – bei weniger guter Übereinstimmung – Strukturgleichartigkeit zu erkennen und zu charakterisieren. Das ist in der anorganischen Chemie offensichtlich leichter als in der organischen Chemie. Begriffe wie isomorph, isotyp oder isostrukturell sind bisher überwiegend für anorganische Verbindungen geprägt und auf sie angewendet worden, für organische Verbindungen sind sie weniger geeignet. Erste ernsthafte Bemühungen zur Beschreibung der Ähnlichkeit von Kristallstrukturen organischer Verbindungen unternahm KITAIGORODSKIJ. Die beobachtete weitgehende Analogie bei den Kristallpackungen von Vertretern einer homologen Reihe (z.B. der Polyphenyle Di-, Ter- und Quaterphenyl) wurde von ihm als „homologe Isomorphie“ bezeichnet [65]. In einer Reihe von Arbeiten [72, 73, 74] hat KÁLMÁN versucht, für den Vergleich organischer Kristallstrukturen geeignete Begriffe und ein quantitatives Maß zu definieren und anzuwenden. Dazu gehört der Strukturgleichheitsindex („isostructurality index“, früher von ihm auch als „degree of isostructurality“ bezeichnet)  $I_D^n$ , der folgendermaßen definiert ist:

$$I_D^n = \left[ 1 - \left( \frac{\sum \Delta R_i^2}{n} \right)^{1/2} \right] \times 100$$

$n$  – Anzahl der für den Vergleich berücksichtigten Nichtwasserstoffatome

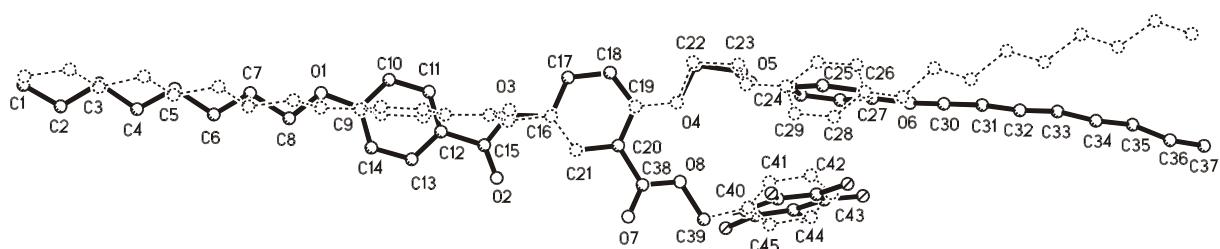
$\Delta R_i$  – Differenz zwischen den Atomkoordinaten jeweils entsprechender Paare von Nichtwasserstoffatomen in den beiden miteinander verglichenen Strukturen

Kristallpaare mit hohem  $I_D$ -Wert werden von KÁLMÁN als strukturgleich („isostructural“), mit niedrigem  $I_D$ -Wert (< 40%), aber noch deutlich erkennbarer Ähnlichkeit als strukturgleichartig („homeostructural“) bezeichnet.

Bereits kleinere Konformationsveränderungen eines Moleküls können zu einer drastischen Erniedrigung des  $I_D$ -Wertes führen, die vor allem auf einer Positionsveränderung peripherer Atome beruht, wobei aber durchaus noch eine prinzipielle Ähnlichkeit zwischen den verglichenen Molekülstrukturen bestehen kann. Man geht deshalb zweckmäßigerweise so vor, dass man in den Vergleich zunächst nur den Molekulkern („isostructural core“) einbezieht und dann schrittweise weitere Atome oder Atomgruppen berücksichtigt. Das ist dann naturgemäß mit einer Erniedrigung des  $I_D$ -Wertes verbunden.

Die Berechnungen von  $I_D$ -Werten wurden für verschiedene Kombinationen der untersuchten Verbindungen durchgeführt. An dieser Stelle soll jedoch nur auf zwei ausgewählte Beispiele eingegangen werden.

Der Vergleich der Strukturen der Verbindungen **DRK5** und **DRK6** erwies sich insofern als sinnvoll, als sich die beiden Substanzen nur in der Substitution des lateralen Phenylringes unterscheiden. Allerdings wird bereits aus den Strukturbeschreibungen (vgl. Abschnitte 4.1.3.5. und 4.1.3.6.) eine unterschiedliche Kristallpackung ersichtlich. Die Verbindungen weisen unterschiedliche Raumgruppen auf,  $P\bar{1}$  für **DRK5** und  $P2_1/n$  für **DRK6**. Trotz großer Ähnlichkeit der beiden Verbindungen in ihrer Konstitution weichen die Konformationen der einzelnen Molekülfragmente mehr oder weniger voneinander ab (vgl. Abb. 70a – die zentralen Phenylringe im Basismesogen der Verbindungen **DRK5** und **DRK6** wurden übereinandergelegt).



**Abb. 70a:** Molekülstrukturen der Verbindungen

**DRK5** (gestrichelt) und **DRK6** – Draufsicht auf die zentrale Phenylringebene.

Atombezeichnung für die Verbindung

**DRK6** (sie ist für **DRK5** völlig analog),  
die Fluoratome sind in **DRK6** nicht  
gekennzeichnet



**Abb. 70b:** Molekülstrukturen von **DRK5**

und **DRK6** - Blickrichtung  
parallel zur zentralen Phenyl-  
ringebene (C16 ... C21)

Inwieweit spiegelt sich diese Aussage in den berechneten  $I_D^n$ -Werten wider. Die Berechnung der Strukturgleichheitsindices erfolgte entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise ausgehend vom Molekülkern. In Tab. 37 sind die  $I_D^n$ -Werte für die einzelnen in den Vergleich einbezogenen Molekülfragmente (farbig markiert) zusammengestellt.

**Tab. 37:** Berechnete Strukturgleichheitsindices für den Vergleich der Verbindungen **DRK5** und **DRK6**

$I_D^n = \left[ 1 - \left( \frac{\sum \Delta R_i^2}{n} \right)^{1/2} \right] \times 100$	$I_D^n$	$I_D^n$	
	98		94
	94		87
	87		74
	88		*
	86		92
	86		55
	55		2
	3		*

\* Der  $I_D^n$  nimmt einen Wert  $< 0$  an, es besteht keine Strukturgleichartigkeit

Aus den berechneten Werten lassen sich folgende Erkenntnisse und Schlußfolgerungen ableiten:

- Der laterale Substituent weist für die beiden miteinander verglichenen Verbindungen große strukturelle Ähnlichkeit auf und führt selbst bei seiner vollständigen Einbeziehung

in die Berechnung zu einer relativ geringen Absenkung des  $I_D$ -Wertes. Man kann deshalb für dieses Strukturfragment von einer vorhandenen Strukturgleichartigkeit sprechen.

- Ganz anders ist es beim Vergleich des Basismesogen-Strukturfragmente in beiden Verbindungen. Für seine Konformation sind die verbrückende Carboxyl- bzw. Dioxyethylengruppe entscheidend. Bei ersterer führt die Berücksichtigung des Carbonyl-Sauerstoffatoms, bei letzterer die des zweiten (vom zentralen Phenylring weiter entfernten) Sauerstoffatoms zu einer solch drastischen Verringerung des  $I_D$ -Wertes, dass von Strukturgleichartigkeit nicht mehr gesprochen werden kann.
- Die beschriebene Tendenz der  $I_D$ -Werte lässt sich qualitativ auch bei einer vergleichenden Betrachtung der beiden Strukturen (Abb. 70a und 70b) erkennen. Zahlenmäßig spiegelt sie sich in den konformationsbestimmenden Torsionswinkeln wider: C15-O3-C16-C17 bei **DRK5**  $-79,9(8)^\circ$  und bei **DRK6**  $-147,9(4)^\circ$ , O4-C22-C23-O5 bei **DRK5**  $-68,9(6)^\circ$  und bei **DRK6**  $75,9(4)^\circ$ .

Auch für die drei untersuchten bananenförmig gebogenen Mesogene **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** wurden Strukturähnlichkeitsberechnungen und –betrachtungen der beschriebenen Art durchgeführt. Da die drei Verbindungen benachbarte Glieder einer homologen Reihe sind, sollte hier die Ähnlichkeit stärker ausgeprägt sein. Sie können, wie in Abschnitt 4.2.1. erläutert, formal in zwei konstitutionsäquivalente Hälften mit gleichem Mittelteil (= zentraler Phenylring) geteilt werden. Deshalb muß der Vergleich sowohl mit den Hälften gleicher Kennzeichnung (C2/C2, C3/C3, C5/C5 ...) als auch verschiedener Kennzeichnungen (C2/C2', C3/C3', C5/C5' ...) durchgeführt werden.

In Tab. 38 sind die  $I_D$ -Werte der Verbindungspaare zusammengestellt. Sie wurden, ausgehend vom zentralen Phenylring, zunächst jeweils für zwei Molekühlhälfte gleichartiger Benennung (z.B. C2, C3, C5 ... [**BAN1**] / C2, C3, C5 ... [**BAN2**]) und dann ungleicher Benennung (z.B. C2, C3, C5 ... [**BAN1**] / C2', C3', C5' ... [**BAN2**] – „umgekehrt“) berechnet. Das Paar **BAN1/BAN2** weist die geringste Ähnlichkeit auf, sie geht hier nicht über das Carbonyl-Kohlenstoffatom hinaus. Dagegen ähneln die beiden „Seiten“ von **BAN3** jeweils einer „Seite“ von **BAN1** und **BAN2**. Im jeweils günstigeren Fall reicht die Strukturgleichartigkeit bis zum Azomethin-Stickstoffatom. Die  $I_D$ -Werte belegen, dass die Verbindung **BAN3** im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen der Reihe zumindest in der Nähe des zentralen Molekülteils in ihrer Konformation annähernd spiegelsymmetrisch ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem in Abschnitt 4.2.2. beschriebenen Konformationsverhalten der Carboxylgruppen („*cis*“- bzw. „*trans*“-Anordnung).

**Tab. 38:** Berechnete Strukturgleichheitsindizes für den Vergleich der bananenförmigen Mesogene

$I_D^n = \left[ 1 - \left( \frac{\sum \Delta R_i^2}{n} \right)^{1/2} \right] \times 100$							
<b>BANI/BAN2</b>							
a) linke Seite	95	93	37	*	*	*	*
b) rechte Seite	98	98	*	*	*	*	*
umgekehrt							
a) linke Seite	96	95	25	*	*	*	*
b) rechte Seite	97	96	24	*	*	*	*
<b>BANI/BAN3</b>							
a) linke Seite	98	94	39	*	*	*	*
b) rechte Seite	97	97	91	84	77	77	45
umgekehrt							
a) linke Seite	97	95	27	*	*	*	*
b) rechte Seite	96	95	88	72	64	60	39
<b>BAN2/BAN3</b>							
a) linke Seite	94	94	94	93	76	72	49
b) rechte Seite	98	98	18	*	*	*	*
umgekehrt							
c) linke Seite	96	94	76	74	25	21	*
d) rechte Seite	98	96	29	*	*	*	*

\* Der  $I_D^n$  nimmt einen Wert  $< 0$  an, es besteht keine Strukturgleichartigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Strukturähnlichkeitsvergleiche zwischen dafür geeignet erscheinenden Verbindungen durchgeführt. Sie führten jedoch zu keinen neuen Erkenntnissen; hohe  $I_D$ -Werte waren in der Regel nur für relativ kleine Strukturfragmente mit geringer Entfernung der berücksichtigten Atome vom Ausgangsphenylring zu beobachten. Insgesamt lässt sich der Schluß ziehen, dass die untersuchten Verbindungen für quantitative Ähnlichkeitsvergleiche in der von KITAIGORODSKIJ [65] bzw. KÁLMAN [72, 73, 74] vorgeschlagenen Weise wenig geeignete Objekte sind. Sie enthalten Strukturfragmente mit Brückenfunktion, die ziemlich konformationsinstabil sind. Die drastische Abnahme der  $I_D$ -Werte bei der Entfernung vom Molekülzentrum zur Peripherie hin bedeutet, dass sich im kristallinen Zustand die miteinander verglichenen Moleküle in ihrer Konformation beträchtlich unterscheiden. Daraus kann für die Mesophase auf eine recht hohe innere Molekülbeweglichkeit geschlossen werden.

## 6. Zusammenfassung

Die wichtigsten für die vorliegende Arbeit gestellte Aufgabe bestand darin, Strukturanalysen an ausgewählten mesogenen Verbindungen durchzuführen und dadurch Daten und Erkenntnisse zur molekularen Struktur und Packung dieser Verbindungen im fest-kristallinen Zustand zu erhalten. Die Strukturaussagen sollten nach Möglichkeit mit dem Phasenverhalten und anderen Eigenschaften der untersuchten Mesogene in Beziehung gebracht werden. Den Untersuchungsgegenstand sollten in Fortführung bereits früher im Arbeitskreis HARTUNG durchgeföhrter Studien Mesogene mit unkonventioneller Molekülgestalt bilden.

Die experimentellen Arbeiten sollten durch Betrachtungen und Berechnungen zum Packungsverhalten derartiger Verbindungen ergänzt werden. Schließlich waren auch quantitative Strukturvergleiche für Verbindungen mit ähnlicher chemischer Konstitution vorgesehen.

Die Bestimmung einer unbekannten Struktur mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA) wird auch heute noch fast ausschließlich an Einkristallen durchgeführt. Dabei stellt im Falle von mesogenen Verbindungen die Gewinnung geeigneter Einkristalle meist ein großes Problem dar. Sie spielte in der vorliegenden Arbeit für die Anzahl und Auswahl der untersuchten Verbindungen eine entscheidende Rolle. So konnten einige zur Gewinnung wichtiger Erkenntnisse dringend notwendig erscheinende Untersuchungen nicht erfolgen, da die entsprechenden Kristallisationsversuche zu keinem positiven Ergebnis führten. Nach langwierigen Kristallisationsversuchen unter Einsatz verschiedener Züchtungsmethoden und Lösungsmittel(gemische) konnten von insgesamt 14 der aus dem Arbeitskreis WEISSFLOG zur Verfügung gestellten Substanzen RKSA-taugliche Einkristalle erhalten werden (vgl. die Zusammenstellung in Tab. A37 des Anhangs).

Nach der Anfertigung von Laue-Aufnahmen zur Überprüfung der Kristallqualität wurden alle weiteren kristallographischen Untersuchungen auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Stoe & Cie unter Einsatz von MoK<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt. Sie erfolgten zunächst bei Raumtemperatur. Bei Problemen in der Strukturlösung bzw. zur Klärung von Fehlordnungerscheinungen sollten die Messungen bei tieferen Temperaturen (200 oder 220 K) wiederholt werden. Dies scheiterte jedoch in einigen Fällen an der Zerstörung der Kristalle beim Abkühlen oder der Unbeständigkeit bei diesen Bedingungen.

Zur Strukturlösung dienten ausnahmslos direkte Methoden, die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf der Basis von F<sup>2</sup>-Werten. Die Wasserstoffatomlagen wurden nach geometrischen Gesichtspunkten festgelegt.

Zur Gütebeurteilung der ermittelten Strukturmodelle dienten die Zuverlässigkeitsfaktoren R1, wR2 und S.

Alle 14 untersuchten Verbindungen konnten hinsichtlich ihrer Molekül- und Kristallstruktur sowohl durch entsprechende geometrische Parameter (Bindungslängen und -winkel, Torsionswinkel, Ausgleichsebenen und Diederwinkel) als auch bildlich-modellmäßig (graphische Darstellungen) ausführlich charakterisiert werden.

Bei der Diskussion der erzielten Ergebnisse werden die untersuchten Verbindungen in zwei Gruppen eingeteilt:

- a) Mesogene mit großem lateralen Substituenten, bei denen wiederum zwischen Zweikern- (**ZWK**) und Dreikernverbindungen (**DRK**) unterschieden wird,
- b) Verbindungen mit bananenförmiger Molekülgestalt (**BAN**).

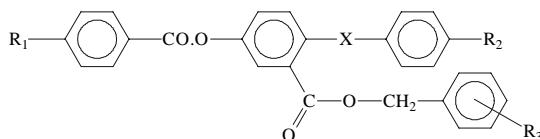
Die vier untersuchten **Zweikernverbindungen** mit lateraler Verzweigung sind ausnahmslos Benzoësäurephenylester und unterscheiden sich nur in den terminalen Flügelgruppen und der Substitution des lateralen Phenylringes.

Sie weisen für das Molekülgrundgerüst eine weitgehend gestreckte Molekülform auf, eine schwache Biegung ist für **ZWK3** am deutlichsten erkennbar (der Biegungswinkel beträgt hier nur 144,3°). Allen vier Verbindungen gemeinsam ist auch eine weitgehende Parallelorientierung des lateralen Substituenten zum Basismesogen. Die wechselseitige Orientierung der Carboxylgruppen und Phenylringe zueinander ist teilweise recht unterschiedlich und wird in der Arbeit im Detail beschrieben und diskutiert. Die terminalen Alkyloxyketten weisen in der Regel all-*trans*-Konformation auf, in **ZWK1** trägt eine *gauche*-Konformation wesentlich zur gestreckten Molekülgestalt bei. Leichte Fehlordnungserscheinungen werden in fast allen Verbindungen beobachtet, neben den Alkyloxyketten sind davon auch die Nitrogruppen im lateralen Substituenten betroffen.

Die Verbindungen **ZWK1**, **ZWK2** und **ZWK4** kristallisieren in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  und weisen damit exakt parallele bzw. antiparallele Orientierung der Moleküllängsachsen auf. Es werden lamellare Schichten gebildet, die zum Teil über die lateralen Substituenten miteinander verzahnt sind. In **ZWK2** und **ZWK4** ist die Ausbildung smektisch-analoger Schichten schwach bzw. deutlich ausgeprägt.

Eine Sonderstellung nimmt **ZWK3** (Raumgruppe  $P2_1/c$ ) ein. Hier sind die Moleküle paarweise schwach zueinander geneigt (3,3°) und, bedingt durch die gegenüber dem lateralen Substituenten lange Flügelgruppe (Pentadecyloxygruppe), liegt ein ganz anderes Packungsschema vor (Bildung von Molekülsträngen und -stapeln, Aufteilung des Kristallraumes in Bereiche mit polaren bzw. unpolaren Molekülfragmenten).

Für die sieben untersuchten lateral verzweigten **Dreikernverbindungen**



sollte der Einfluß verschiedener Flügel- und Verknüpfungsgruppen sowohl auf die Molekülgestalt als auch auf die Packung der Moleküle im Kristallverband untersucht werden. Nach der Art der Verknüpfungsgruppen im Basismesogen können die Verbindungen in zwei Gruppen unterteilt werden (vgl. Tab. A37)

a) Verbindungen mit zwei Carboxylbrücken

Während **DRK1** und **DRK2** nur geringe Unterschiede in den Längen der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  aufweisen, ist in **DRK3**  $R_2$  und in **DRK4**  $R_1$  wesentlich kürzer.

In allen vier Verbindungen, in denen  $R_3$  eine Nitrogruppe in 4-Stellung ist, sind die Moleküle weitgehend gestreckt und die lateralen Substituenten parallel zum Basismesogen orientiert. Dass die letztgenannte Feststellung nicht ganz trivial ist, zeigt der Vergleich mit einer bereits früher untersuchten Verbindung mit gleichem Grundgerüst ( $R_1 = -OC_8H_{17}$ ,  $R_2 = -OCH_2CH=CH_2$ ,  $R_3 = o\text{-CN}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle), für deren eine Molekülart eine nahezu senkrechte Ausrichtung des lateralen Substituenten zum Basismesogen beobachtet worden war.

Ein interessanter strukturochemischer Aspekt ist auch die Orientierung der beiden Carboxylgruppen zur zentralen Phenylringebene im Basismesogen, die stets gleichsinnig ist („*cis*“-Konformation), auch dies ist in Bezug auf die Literatur kein triviales Ergebnis. Die Alkyloxygruppen haben fast ausschließlich all-*trans*-Konformation, lediglich in **DRK4** tritt in beiden Flügelgruppen eine *gauche*-Konformation auf.

Die Kristallpackungsschemata sind paarweise sehr ähnlich. In **DRK1** und **DRK2** werden zunächst Bänder aus jeweils zwei miteinander verzahnten Molekülreihen gebildet, die lamellare Schichten aufbauen. Es erfolgt eine weitgehende Separation in Gebiete aus polaren und unpolaren Molekülfragmenten. In **DRK3** und **DRK4** treten keine Bänder auf, hier werden die Schichten aus miteinander verzahnten Molekülreihen gebildet und die beschriebene Separation wird nicht beobachtet.

b) Verbindungen mit einer Carboxyl- und einer Alkandioxybrücke

Die beiden Verbindungen **DRK5** und **DRK6** (mit Ethandioxybrücke) unterscheiden sich nur in der Substitution des Phenylringes im lateralen Substituenten ( $C_6H_5$  gegenüber  $C_6F_5$ ), weisen aber signifikante Unterschiede sowohl in der Molekül- als auch in der Kristallstruktur auf. Während das **DRK5**-Molekül stärker gekrümmmt ist ( $149,4^\circ$ ), ist das **DRK6**-Molekül optimal gestreckt und dadurch um  $1,4 \text{ \AA}$  länger.

Die unterschiedlichen Raumgruppen (**DRK5**:  $P\bar{1}$ , **DRK6**:  $P2_1/n$ ) ergeben auch unterschiedliche Packungsweisen (**DRK5**: exakte Parallel- bzw. Antiparallelausrichtung, dicht gepackte lamellare Schichten von miteinander verzahnten Molekülen, Separation in polare und unpolare Kristallbereiche; **DRK6**: Moleküle paarweise um  $12,3^\circ$  gegeneinander geneigt, Ausbildung von Molekülstapeln). Als einzige aller untersuchten Verbindungen kristallisiert **DRK7** (mit Octandioxybrücke) unter Einbau von einem Molekül Methanol (wurde zum Umkristallisieren verwendet) je Elementarzelle als Solvat.

Als Vertreter des neuartigen Typs von **Mesogenen mit bananenförmiger Molekülgestalt** wurden das Hexyl-, Heptyl- und Octylhomologe der Reihe der 4,6-Dichlor-1,3-diphenylen-bis[4-(4-n-alkyloxy-phenyliminomethyl)benzoate] **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** (vgl. Tab. A37) strukturell charakterisiert. Die Durchführung weiterer Röntgenkristallstrukturanalysen scheiterte trotz intensiver Bemühungen am ungenügenden Kristallisationsvermögen der dafür vorgesehenen Verbindungen.

Die wichtigste Zielstellung bei der Strukturanalyse der genannten Verbindungen bestand in der genauen Bestimmung der Molekülrückung. Ausgehend von der chemischen Konstitution (1,3-Substitution des zentralen Phenylringes) ist im Idealfall ein Krümmungswinkel von  $120^\circ$  zu erwarten. Mittels RKSA wurden für die Krümmungswinkel (definiert als Winkel zwischen den durch den Mittelpunkt des zentralen Phenylringes und die endständigen Kohlenstoffatome der Alkoxyketten führenden Geraden) Werte von  $157,8^\circ$ ,  $165,6^\circ$  und  $155,5^\circ$  erhalten. Damit ist die Gestalt der drei Verbindungen weitgehend der Stäbchenform angenähert, was sowohl mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen an den entsprechenden Mesophasen als auch mit ihrem flüssig-kristallinem Verhalten in guter Übereinstimmung steht.

Ausgehend von der chemischen Konstitution der Verbindungen **BAN1** bis **BAN3** könnte man für sie auf die Molekülsymmetrie  $C_2$  bzw.  $C_s$  schließen. Diese liegt jedoch auch in Näherung nicht vor, die beiden chemisch äquivalenten Molekühlhälfte zeigen deutlich unterschiedliches Konformationsverhalten.

Alle drei untersuchten Mesogene kristallisieren zwar in der gleichen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, weisen jedoch im Kristall unterschiedliche Packungsprinzipien auf. Die Moleküle des Hexyl- bzw. Heptylhomologen werden entlang der kristallographischen x-Achse gestapelt und die so gebildeten Stapel verzahnen untereinander. In der Kristallstruktur des Octylhomologen ist dagegen die Anordnung in lamellaren Schichten zu beobachten. Die 4,6-dichlorsubstituierten Verbindungen **BAN1**, **BAN2** und **BAN3** zeigen keine der bei anderen bananenförmigen Flüssigkristallen beobachteten

neuartigen Phasen ( $B_1$ -,  $B_2$ -Phase ...). Röntgenkristallstrukturanalysen der entsprechenden monochlor- bzw. chlorunsubstituierten Verbindungen wären deshalb wünschenswert; diese scheiterten jedoch, wie bereits gesagt, an der Gewinnung geeigneter Einkristalle.

Die in der Arbeit beschriebenen Packungsweisen, die für die untersuchten Verbindungen aus den röntgenographisch bestimmten Kristallstrukturen abgeleitet worden sind, lassen erkennen, dass trotz ungünstig erscheinender sterischer Voraussetzung auch für Mesogene mit unkonventioneller Molekülgestalt das allgemein für organische Molekulkristalle gültige Prinzip einer hohen Packungsdichte zutrifft. Als quantitatives Maß für die Raumerfüllung durch die Kristallbausteine dient der Packungskoeffizient, das ist das Verhältnis der Eigenvolumina der Moleküle zum Volumen der Elementarzelle. Er wurde für die untersuchten Verbindungen nach zwei verschiedenen, von KITAIGORODSKIJ bzw. GAVEZZOTTI entwickelten Methoden berechnet. Die ermittelten Werte liegen im Bereich von 0,61 bis 0,68 und damit näher an der unteren als an der oberen Grenze des Erfahrungsbereiches für organische Molekulkristalle (0,62 – 0,80). Eine Ursache hierfür wird in der unkonventionellen Molekülgestalt mit der starken Abweichung von der Stäbchenform gesehen, eindeutige Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Packungskoeffizient konnten jedoch nicht erkannt werden.

Schließlich sollten die jeweils einer Gruppe zugeordneten mesogenen Verbindungen daraufhin untersucht werden, ob und gegebenenfalls wie sich die chemischen auch in den strukturellen Ähnlichkeiten widerspiegeln. Ein dafür geeignetes Maß stellt der von KÁLMÁN definierte Struktur-gleichheitsindex dar, der für verschiedene Strukturelemente geeignet erscheinender Verbindungspaare bestimmt wurde. Diese Berechnungen führten jedoch zu keinen neuen Erkenntnissen, da Strukturgleichheit bzw. -gleichartigkeit (hohe Strukturgleichheitsindices  $I_D$ ) nur bei relativ kleinen Strukturfragmenten beobachtet werden konnte.

Es muß betont werden, dass die über die Molekül- und Kristallstrukturen der untersuchten mesogenen vermessenen Verbindungen erhaltenen Aussagen nur mit Einschränkungen und Vorbehalten auf das strukturelle Verhalten ihrer Mesophasen übertragen werden können. Sie liefern jedoch mit den durch sie gewonnenen präzisen Molekülparametern und Packungsmodellen zusätzliche Informationen zum Verständnis des flüssig-kristallinen Phasenverhaltens.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, Monatsh. Chem. **9**, 421 (1888)
- [2] O. Lehmann, Z. Physikal. Chem. **4**, 462 (1889)
- [3] D. Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Systeme“, Enke Verlag, Stuttgart (1908)
- [4] D. Vorländer, „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten“, Akademische Verlags-gesellschaft, Leipzig (1924)
- [5] J.D. Bernal, D. Crowfoot, Trans. Faraday Soc. **29**, 1032 (1933)
- [6] W.R. Krigbaum, Y. Chatani, P.G. Barber, Acta Cryst. **B26**, 97 (1970)
- [7] M. Cotrait, M. Pesquer, Acta Cryst. **B33**, 2826 (1977)
- [8] J.L. Galigné J. Falgueirettes, Acta Cryst. **B24**, 1523 (1968)
- [9] R.F. Bryan, „Crystal Structure and Liquid-Crystallinity“, in: Proceedings, Pre-Congress Symposium on Organic Crystal Chemistry, S. 105-154, UAM Poznan, Polen (1978)
- [10] W. Haase, M.A. Athanassopoulou, „Crystal Structures of LC Mesogens“, in: Structure and Bonding, Vol. 94, S. 139-197, Hrsg. D.M.P. Mingos, Springer Verlag, Berlin (1999)
- [11] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, Pramana **9**, 471 (1977)
- [12] J. Billard, J.C. Dubois, H.T. Nguyen, A. Zann, Nouv. J. Chim. **2**, 535 (1978)
- [13] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, „Handbook of Liquid Crystals“, Wiley - VCH, Weinheim (1998)
- [14] D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 45 (1988)
- [15] D. Demus, Liq. Cryst. **5**, 75 (1989)
- [16] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, Adv. Mater. **11**, 707 (1999)
- [17] U. Baumeister, Z. Kosturkiewicz, H. Hartung, D. Demus, W. Weissflog, Liq. Cryst. **7**, 241 (1990)
- [18] F. Hoffmann, Dissertation, Universität Halle (1995)
- [19] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964)
- [20] W. Massa, „Kristallstrukturbestimmung“, Teubner Verlag, Stuttgart (1994)
- [21] K.T. Wilke, J. Bohm, „Kristallzüchtung“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988)
- [22] J. Hulliger, Angew. Chem. **106**, 151 (1994)
- [23] STADI4, Diffractometer Control Program for Windows, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (1996)

- [24] The International Union of Crystallography, „International Tables for Crystallography“, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London (1989)
- [25] XRED, Data Reduction Program, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (1996)
- [26] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A***46**, 467 (1990)
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures, Universität Göttingen (1997)
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen (1993)
- [29] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen (1997)
- [30] A.L. Spek, *Acta Cryst. A***46**, C34 (1990)
- [31] M. Nardelli, PARST, A system of computer routines for calculating molecular parameters from results of crystal structure analysis, Universität Parma, Italien (1982)
- [32] W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.* **18**, K21 (1983)
- [33] W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.* **19**, 55 (1983)
- [34] F. Hoffmann, H. Hartung, W. Weissflog, P.G. Jones, A. Chrapkowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258**, 61 (1995)
- [35] F. Perez, P. Berdagué, P. Judeinstein, J.P. Bayle, H. Allouchi, D. Chasseau, M. Cotrait, E. Lafontaine, *Liq. Cryst.* **19**, 345 (1995)
- [36] F. Perez, P. Judeinstein, J.P. Bayle, H. Allouchi, M. Cotrait, E. Lafontaine, *Liq. Cryst.* **21**, 855 (1996)
- [37] W. Weissflog, D. Demus, S. Diele, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **191**, 9 (1990)
- [38] F. Hoffmann, H. Hartung, W. Weissflog, P.G. Jones, A. Chrapkowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **281**, 205 (1996)
- [39] H. Hartung, F. Hoffmann, C. Stützer, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **19**, 839 (1995)
- [40] W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.* **3**, 275 (1988)
- [41] C. Stützer, Dissertation, Universität Halle (1996)
- [42] W. Weissflog, E. Dietzmann, C. Stützer, M. Drewello, F. Hoffmann, H. Hartung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **275**, 75 (1996)
- [43] H. Hartung, F. Hoffmann, W. Weissflog, *J. Mol. Struct.* **415**, 205 (1997)
- [44] A. Stettler, Diplomarbeit, Universität Halle (1996)
- [45] A. Hohmuth, Dissertation, Universität Halle (1996)
- [46] Cambridge Structural Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK

- [47] P. Rademacher, „Strukturen organischer Verbindungen“, VCH Weinheim – New York (1987)
- [48] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996)
- [49] T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. Yasuhara, *Liq. Cryst.* **17**, 659 (1994)
- [50] H.R. Brand, P.E. Cladis, H. Pleiner, *Eur. Phys. J.* **B6**, 347 (1998)
- [51] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6455 (1997)
- [52] G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Lötzsch, S. Rauch, N. K. Sharma, Freiburger Arbeitstagung Flüssige Kristalle Freiburg (Poster P70) (1997)
- [53] S. Diele, S. Grande, H. Kruth, Ch. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog, I. Wirth, *Ferroelectrics* **212**, 169 (1998)
- [54] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, Ch. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **26**, 135 (1999)
- [55] W. Weissflog, Ch. Lischka, I. Benné, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE* **3319**, 14 (1998)
- [56] J.B. Bedel, H.T. Nguyen, R.C. Rouillon, J.P. Marcerou, G. Sigaud, P. Barois, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **332**, 163 (1999)
- [57] H.T. Nguyen, J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, J.P. Bedel, P. Barois, S. Sarmento, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328**, 177 (1999)
- [58] D. Shen, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *Chem. Commun.* 2573 (1998)
- [59] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **9**, 661 (1999)
- [60] L. Kovalenko, W. Weissflog, S. Grande, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Liq. Cryst.* **27**, 683 (2000)
- [61] W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328**, 101(1999)
- [62] W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, S. Grande, H. Kresse, H. Schmalfuß, H. Hartung, A. Stettler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333**, 203 (1999)
- [63] P. Birner, S. Kugler, K. Simon, G. Náray-Szabó, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **80**, **11** (1982)
- [64] U. Baumeister, W. Brandt, H. Hartung, M. Jaskólski, *J. prakt. Chem.* **325**, 742 (1983)
- [65] A.I. Kitaigorodski, „Molekülkristalle“, Akademie-Verlag, Berlin (1979)
- [66] W. Jones (Ed), „Organic Molekular Solids“, CRC Press, Boca Raton – New York (1997)

- [67] J.D. Dunitz, „X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules“, VCH, Weinheim (1995)
- [68] A.D. Mighell, V.L. Himes, J.F. Rodgers, *Acta Cryst. A* **59**, 757 (1983)
- [69] A.L. Spek, *Acta Cryst. A* **46**, C34 (1990)
- [70] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5220 (1983)
- [71] T.P. Spaniol, „FORTRAN Programm PACK“, RWTH Aachen (1991)
- [72] A. Kálmán, G. Argay, D. Scharfenberg-Pfeiffer, E. Höhne, B. Ribár, *Acta Cryst. B* **47**, 68 (1991)
- [73] A. Kálmán, L. Párkányi, G. Argay, *Acta Cryst. B* **49**, 1039 (1993)
- [74] L. Fábián, A. Kálmán, *Acta Cryst. B* **55**, 1099 (1999)

## 8. Anhang

<b>Tab. A1:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK1</b>	I
<b>Tab. A2:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK1</b>	II
<b>Tab. A3:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK2</b>	III
<b>Tab. A4:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK2</b>	IV
<b>Tab. A5:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK3</b> (Raumtemperaturmessung)	V
<b>Tab. A6:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK3</b> (Raumtemperaturmessung)	VI
<b>Tab. A7:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK3</b> (Tieftemperaturmessung)	VII
<b>Tab. A8:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK3</b> (Tieftemperaturmessung)	VIII
<b>Tab. A9:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK4</b> (Tieftemperaturmessung)	IX
<b>Tab. A10:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>ZWK4</b> (Tieftemperaturmessung)	X
<b>Tab. A11:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK1</b> (Raumtemperaturmessung)	XI
<b>Tab. A12:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK1</b> (Raumtemperaturmessung)	XII
<b>Tab. A13:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK1</b> (Tieftemperaturmessung)	XIII
<b>Tab. A14:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK1</b> (Tieftemperaturmessung)	XIV
<b>Tab. A15:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK2</b> (Tieftemperaturmessung)	XV
<b>Tab. A16:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK2</b> (Tieftemperaturmessung)	XVI
<b>Tab. A17:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK3</b>	XVII
<b>Tab. A18:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK3</b>	XVIII
<b>Tab. A19:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK4</b> (Tieftemperaturmessung)	XIX
<b>Tab. A20:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK4</b> (Tieftemperaturmessung)	XX
<b>Tab. A21:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK5</b>	XXI

<b>Tab. A22:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK5</b>	XXII
<b>Tab. A23:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK6</b> (Raumtemperaturmessung)	XXII
<b>Tab. A24:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK6</b> (Raumtemperaturmessung)	XXIV
<b>Tab. A25:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK6</b> (Tieftemperaturmessung)	XXV
<b>Tab. A26:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK6</b> (Tieftemperaturmessung)	XXVI
<b>Tab. A27:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK7</b>	XXVII
<b>Tab. A28:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>DRK7</b>	XXVIII
<b>Tab. A29:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN1</b> (Raumtemperaturmessung)	XXIX
<b>Tab. A30:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN1</b> (Raumtemperaturmessung)	XXX
<b>Tab. A31:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN1</b> (Tieftemperaturmessung)	XXXI
<b>Tab. A32:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN1</b> (Tieftemperaturmessung)	XXXII
<b>Tab. A33:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN2</b>	XXXIII
<b>Tab. A34:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN2</b>	XXXIV
<b>Tab. A35:</b> Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN3</b> (Tieftemperaturmessung)	XXXV
<b>Tab. A36:</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für <b>BAN3</b> (Tieftemperaturmessung)	XXXVI
<b>Tab. A37:</b> Übersicht der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen	

**Tab. A1:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>	Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>
C1	-2,0089(7)	-0,4169(6)	1,2989(3)	0,105(2)	C25	-0,1959(8)	-0,1370(6)	0,2473(4)	0,109(2)
C2	-1,8615(7)	-0,3638(6)	1,2612(3)	0,088(2)	C26	-0,2334(7)	-0,1783(6)	0,1626(4)	0,105(2)
C3	-1,8871(6)	-0,4061(5)	1,1752(3)	0,078(2)	C27	-0,0960(8)	-0,1371(7)	0,1170(4)	0,112(2)
C4	-1,7411(6)	-0,3571(5)	1,1352(3)	0,081(2)	C28	-0,1396(9)	-0,1793(8)	0,0308(4)	0,147(3)
C5	-1,7714(6)	-0,4049(6)	1,0495(3)	0,084(2)	C29	-0,7790(6)	-0,0307(5)	0,4120(3)	0,065(2)
C6	-1,6263(6)	-0,3647(5)	1,0087(3)	0,078(2)	C30	-0,7052(8)	0,0702(6)	0,3023(4)	0,096(2)
C7	-1,6621(6)	-0,4195(5)	0,9240(3)	0,079(2)	C31	-0,5790(8)	0,0842(5)	0,2510(4)	0,072(2)
C8	-1,5181(6)	-0,3852(5)	0,8825(3)	0,075(2)	C32	-0,4242(8)	0,1442(6)	0,2817(4)	0,101(2)
C9	-1,4663(6)	-0,4158(5)	0,7517(3)	0,064(2)	C33	-0,3052(7)	0,1620(6)	0,2361(4)	0,101(2)
C10	-1,5315(6)	-0,4570(5)	0,6746(3)	0,070(2)	C34	-0,3476(7)	0,1163(5)	0,1597(3)	0,072(2)
C11	-1,4351(6)	-0,4370(5)	0,6180(3)	0,064(2)	C35	-0,5006(7)	0,0535(6)	0,1271(3)	0,087(2)
C12	-1,2733(6)	-0,3750(4)	0,6370(3)	0,054(1)	C36	-0,6173(7)	0,0378(6)	0,1740(4)	0,087(2)
C13	-1,2096(6)	-0,3340(5)	0,7142(3)	0,064(2)	N1	-0,2222(7)	0,1374(5)	0,1088(3)	0,100(2)
C14	-1,3044(6)	-0,3529(5)	0,7723(3)	0,066(2)	O1	-1,5722(4)	-0,4398(4)	0,8038(2)	0,082(1)
C15	-1,1761(6)	-0,3546(5)	0,5731(3)	0,058(1)	O2	-1,2256(4)	-0,3867(4)	0,5051(2)	0,078(1)
C16	-0,9124(6)	-0,2671(5)	0,5461(3)	0,060(2)	O3	-1,0205(4)	-0,2938(3)	0,6004(2)	0,068(1)
C17	-0,8955(6)	-0,1673(5)	0,5051(3)	0,062(2)	O4	-0,5536(4)	-0,1591(3)	0,4123(2)	0,077(1)
C18	-0,7787(6)	-0,1342(5)	0,4572(3)	0,059(1)	O5	-0,8414(5)	0,0417(4)	0,4275(2)	0,101(2)
C19	-0,6755(6)	-0,1999(5)	0,4542(3)	0,062(2)	O6	-0,7050(5)	-0,0257(3)	0,3498(2)	0,084(1)
C20	-0,6985(6)	-0,3011(5)	0,4947(3)	0,071(2)	O7A	-0,2606(11)	0,0712(11)	0,0439(6)	0,087(1)
C21	-0,8188(7)	-0,3356(5)	0,5397(3)	0,073(2)	O8A	-0,0949(11)	0,2195(12)	0,1319(5)	0,087(1)
C22	-0,4385(7)	-0,2182(6)	0,4172(4)	0,094(2)	O7B	-0,2616(12)	0,1240(12)	0,0377(7)	0,087(1)
C23	-0,3074(7)	-0,1550(6)	0,3728(4)	0,109(2)	O8B	-0,0796(12)	0,1663(13)	0,1451(6)	0,087(1)
C24	-0,3442(8)	-0,1835(7)	0,2905(4)	0,113(3)					

**Tab. A2:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK1**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,102(5)	0,126(6)	0,083(5)	0,008(4)	0,049(4)	0,023(4)	C23	0,081(5)	0,125(6)	0,120(6)	-0,004(5)	0,041(4)	0,029(4)
C2	0,084(4)	0,101(5)	0,072(4)	0,003(4)	0,028(3)	0,019(4)	C24	0,113(6)	0,117(6)	0,084(5)	0,016(5)	0,028(4)	0,003(5)
C3	0,072(4)	0,093(5)	0,070(4)	0,004(3)	0,023(3)	0,026(3)	C25	0,111(5)	0,108(6)	0,109(6)	0,001(5)	0,051(5)	0,031(4)
C4	0,072(4)	0,098(5)	0,070(4)	0,006(4)	0,025(3)	0,020(3)	C26	0,098(5)	0,114(6)	0,098(5)	0,006(4)	0,047(4)	0,022(4)
C5	0,073(4)	0,115(5)	0,064(4)	0,006(4)	0,027(3)	0,028(4)	C27	0,097(5)	0,136(7)	0,110(6)	0,008(5)	0,049(5)	0,040(5)
C6	0,069(4)	0,096(5)	0,067(4)	0,014(3)	0,024(3)	0,022(3)	C28	0,147(7)	0,177(8)	0,108(6)	0,008(6)	0,070(5)	0,030(6)
C7	0,069(4)	0,098(5)	0,068(4)	0,009(3)	0,027(3)	0,023(3)	C29	0,067(4)	0,068(4)	0,061(4)	0,004(3)	0,025(3)	0,018(3)
C8	0,074(4)	0,085(4)	0,065(4)	0,011(3)	0,025(3)	0,023(3)	C30	0,119(5)	0,096(5)	0,106(5)	0,044(4)	0,062(4)	0,057(4)
C9	0,061(4)	0,072(4)	0,065(4)	0,018(3)	0,024(3)	0,023(3)	C31	0,086(5)	0,066(4)	0,072(4)	0,019(3)	0,033(4)	0,027(4)
C10	0,051(3)	0,087(4)	0,063(4)	-0,002(3)	0,010(3)	0,013(3)	C32	0,098(5)	0,132(6)	0,064(4)	-0,014(4)	0,015(4)	0,032(5)
C11	0,063(4)	0,078(4)	0,048(3)	0,003(3)	0,013(3)	0,021(3)	C33	0,071(4)	0,131(6)	0,079(5)	-0,020(4)	0,020(4)	0,009(4)
C12	0,055(3)	0,056(3)	0,053(3)	0,007(3)	0,014(3)	0,020(3)	C34	0,067(4)	0,088(5)	0,065(4)	0,011(3)	0,034(3)	0,023(3)
C13	0,054(3)	0,081(4)	0,053(4)	0,009(3)	0,015(3)	0,019(3)	C35	0,069(4)	0,112(5)	0,071(4)	-0,002(4)	0,020(4)	0,019(4)
C14	0,061(4)	0,088(4)	0,047(3)	0,010(3)	0,011(3)	0,022(3)	C36	0,070(4)	0,097(5)	0,084(5)	0,003(4)	0,024(4)	0,013(4)
C15	0,060(4)	0,061(4)	0,053(4)	0,008(3)	0,010(3)	0,024(3)	N1	0,082(4)	0,111(5)	0,088(4)	-0,008(4)	0,005(3)	0,015(4)
C16	0,056(3)	0,075(4)	0,049(3)	0,007(3)	0,018(3)	0,018(3)	O1	0,070(3)	0,104(3)	0,064(3)	0,003(2)	0,028(2)	0,016(2)
C17	0,057(3)	0,076(4)	0,059(3)	0,004(3)	0,019(3)	0,028(3)	O2	0,071(3)	0,102(3)	0,052(2)	0,002(2)	0,012(2)	0,020(2)
C18	0,056(3)	0,068(4)	0,055(3)	0,005(3)	0,021(3)	0,022(3)	O3	0,054(2)	0,093(3)	0,052(2)	0,010(2)	0,016(2)	0,015(2)
C19	0,057(3)	0,071(4)	0,060(3)	0,001(3)	0,023(3)	0,020(3)	O4	0,067(2)	0,090(3)	0,086(3)	0,013(2)	0,037(2)	0,036(2)
C20	0,071(4)	0,080(5)	0,077(4)	0,013(4)	0,028(3)	0,040(3)	O5	0,131(4)	0,107(4)	0,111(3)	0,035(3)	0,069(3)	0,078(3)
C21	0,085(4)	0,087(5)	0,062(4)	0,020(3)	0,021(3)	0,043(4)	O6	0,121(3)	0,079(3)	0,084(3)	0,034(2)	0,062(3)	0,055(2)
C22	0,066(4)	0,118(6)	0,111(5)	0,005(4)	0,039(4)	0,041(4)							

**Tab. A3:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK2**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
C1	0,2185(9)	0,6477(7)	-0,4302(4)	0,0150(3)	C21	-1,1358(7)	-0,1323(6)	0,4207(3)	0,0116(2)
C2	0,1220(8)	0,5668(6)	-0,3801(3)	0,0108(2)	C22	-1,2856(8)	-0,0962(7)	0,4631(4)	0,0145(3)
C3	0,0340(6)	0,5897(5)	-0,2532(3)	0,0068(1)	C23	-1,3392(11)	-0,2013(9)	0,5131(4)	0,0196(4)
C4	-0,0353(6)	0,4633(5)	-0,2600(3)	0,0072(1)	C24	-0,2284(6)	-0,0281(5)	0,0860(3)	0,0076(1)
C5	-0,1092(5)	0,4163(4)	-0,1984(2)	0,0064(1)	C25	-0,2293(6)	-0,2322(5)	0,1385(3)	0,0076(1)
C6	-0,1116(5)	0,4958(4)	-0,1306(2)	0,0058(1)	C26	-0,3368(5)	-0,3081(5)	0,1866(3)	0,0066(1)
C7	-0,0419(5)	0,6227(4)	-0,1255(2)	0,0064(1)	C27	-0,3513(6)	-0,4441(5)	0,1759(3)	0,0074(1)
C8	0,0312(6)	0,6710(5)	-0,1858(3)	0,0070(1)	C28	-0,4391(6)	-0,5174(5)	0,2235(3)	0,0080(1)
C9	-0,1907(5)	0,4470(5)	-0,0651(3)	0,0059(1)	C29	-0,5132(6)	-0,4508(6)	0,2817(3)	0,0077(1)
C10	-0,3164(5)	0,2565(4)	-0,0183(2)	0,0062(1)	C30	-0,5050(7)	-0,3161(6)	0,2937(3)	0,0091(2)
C11	-0,4630(5)	0,2966(4)	0,0078(3)	0,0067(1)	C31	-0,4162(6)	-0,2435(5)	0,2460(3)	0,0086(2)
C12	-0,5359(5)	0,2306(4)	0,0628(2)	0,0066(1)	O1	0,1115(4)	0,6471(3)	-0,3095(2)	0,0088(1)
C13	-0,4653(5)	0,1240(4)	0,0912(2)	0,0060(1)	O2	-0,2059(4)	0,5147(3)	-0,0060(2)	0,0076(1)
C14	-0,3175(5)	0,0844(4)	0,0631(2)	0,0057(1)	O3	-0,2408(4)	0,3169(3)	-0,0768(2)	0,0067(1)
C15	-0,2439(5)	0,1524(4)	0,0082(2)	0,0060(1)	O4	-0,5316(4)	0,0585(3)	0,01461(2)	0,0077(1)
C16	-0,6874(5)	0,0934(5)	0,1734(3)	0,0074(1)	O5	-0,0895(5)	-0,0408(5)	0,0745(3)	0,0165(2)
C17	-0,7283(6)	0,0027(5)	0,2324(3)	0,0086(2)	O6	-0,3107(4)	-0,1155(3)	0,1214(2)	0,0071(1)
C18	-0,8835(6)	0,0326(5)	0,2704(3)	0,0089(2)	O7	-0,6652(6)	-0,4643(6)	0,3873(3)	0,0143(2)
C19	-0,9305(7)	-0,0639(5)	0,3273(3)	0,0098(2)	O8	-0,6264(6)	-0,6473(6)	0,3186(3)	0,0141(2)
C20	-1,0805(7)	-0,0308(6)	0,3691(3)	0,0103(2)	N1	-0,6068(6)	-0,5275(7)	0,3336(3)	0,0102(2)

**Tab. A4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK2**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,200(8)	0,151(6)	0,109(5)	0,042(5)	0,076(5)	0,007(6)	C21	0,127(5)	0,126(5)	0,094(4)	0,019(4)	0,038(4)	-0,025(4)
C2	0,142(6)	0,110(5)	0,075(4)	0,017(3)	0,040(4)	-0,001(4)	C22	0,142(6)	0,181(7)	0,111(5)	0,023(5)	0,063(5)	-0,033(5)
C3	0,074(3)	0,068(3)	0,065(3)	0,022(3)	0,011(3)	0,009(3)	C23	0,216(9)	0,234(10)	0,140(7)	0,054(7)	0,078(7)	-0,064(7)
C4	0,085(3)	0,074(4)	0,057(3)	0,011(3)	0,006(3)	0,002(3)	C24	0,067(4)	0,090(4)	0,077(3)	0,029(3)	0,032(3)	0,017(3)
C5	0,070(3)	0,058(3)	0,064(3)	0,011(2)	0,008(2)	0,002(2)	C25	0,078(3)	0,071(3)	0,084(3)	0,025(3)	0,009(3)	0,020(3)
C6	0,060(3)	0,059(3)	0,055(3)	0,013(2)	0,008(2)	0,011(2)	C26	0,060(3)	0,072(3)	0,068(3)	0,013(3)	0,005(2)	0,013(2)
C7	0,073(3)	0,059(3)	0,062(3)	0,011(2)	0,011(2)	0,009(2)	C27	0,078(3)	0,076(4)	0,069(3)	0,018(3)	0,008(3)	0,010(3)
C8	0,079(3)	0,058(3)	0,075(3)	0,016(3)	0,007(3)	-0,002(2)	C28	0,086(4)	0,079(3)	0,078(4)	0,017(3)	0,006(3)	0,005(3)
C9	0,053(3)	0,064(3)	0,063(3)	0,015(3)	0,011(2)	0,011(2)	C29	0,076(4)	0,092(4)	0,065(3)	0,020(3)	0,002(3)	0,001(3)
C10	0,067(3)	0,061(3)	0,057(3)	0,003(2)	0,016(2)	-0,003(2)	C30	0,093(4)	0,109(5)	0,070(3)	0,003(3)	0,022(3)	0,012(3)
C11	0,068(3)	0,066(3)	0,070(3)	0,015(3)	0,007(3)	0,008(2)	C31	0,092(4)	0,084(4)	0,082(4)	0,007(3)	0,016(3)	0,014(3)
C12	0,055(3)	0,072(3)	0,073(3)	0,011(3)	0,015(2)	0,005(2)	O1	0,109(3)	0,088(2)	0,072(2)	0,025(2)	0,026(2)	0,000(2)
C13	0,058(3)	0,061(3)	0,063(3)	0,013(2)	0,015(2)	0,002(2)	O2	0,091(2)	0,075(2)	0,060(2)	0,003(2)	0,023(2)	0,002(2)
C14	0,051(3)	0,062(3)	0,059(3)	0,008(2)	0,009(2)	0,004(2)	O3	0,082(2)	0,062(2)	0,058(2)	0,012(2)	0,020(2)	0,000(2)
C15	0,052(3)	0,063(3)	0,066(3)	0,005(2)	0,016(2)	0,004(2)	O4	0,069(2)	0,086(2)	0,084(2)	0,029(2)	0,033(2)	0,016(2)
C16	0,069(3)	0,071(3)	0,084(3)	0,014(3)	0,034(3)	0,004(2)	O5	0,095(3)	0,200(5)	0,242(6)	0,157(4)	0,099(4)	0,077(3)
C17	0,088(4)	0,082(3)	0,094(4)	0,021(3)	0,043(3)	0,013(3)	O6	0,065(2)	0,069(2)	0,083(2)	0,021(2)	0,011(2)	0,008(2)
C18	0,094(4)	0,087(4)	0,092(4)	0,025(3)	0,041(3)	0,007(3)	O7	0,157(4)	0,194(5)	0,079(3)	0,025(3)	0,044(3)	-0,011(4)
C19	0,114(5)	0,089(4)	0,097(4)	0,028(3)	0,042(4)	0,008(3)	O8	0,173(5)	0,132(4)	0,118(4)	0,039(3)	0,033(3)	-0,036(4)
C20	0,108(4)	0,116(5)	0,088(4)	0,021(3)	0,045(3)	-0,010(4)	N1	0,099(4)	0,137(5)	0,073(3)	0,029(4)	0,005(3)	-0,015(4)

**Tab. A5:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK3** (Raumtemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	-0,6838(3)	-0,1000(9)	-0,2490(4)	0,120(3)	C28	0,3734(2)	0,2082(8)	0,5273(3)	0,067(2)
C2	-0,6449(3)	-0,0660(9)	-0,1842(3)	0,091(3)	C29	0,4111(2)	0,1744(8)	0,5939(3)	0,064(2)
C3	-0,5910(2)	-0,0123(8)	-0,1965(3)	0,068(2)	C30	0,4652(2)	0,1141(8)	0,5816(3)	0,062(2)
C4	-0,5527(2)	0,0246(8)	-0,1314(3)	0,071(2)	C31	0,5032(2)	0,0778(8)	0,6469(3)	0,068(2)
C5	-0,4996(2)	0,0833(8)	-0,1462(3)	0,067(2)	C32	0,5586(2)	0,0224(9)	0,6350(3)	0,070(2)
C6	-0,4598(2)	0,1218(8)	-0,0820(3)	0,072(2)	C33	0,5955(2)	-0,0132(8)	0,7010(3)	0,067(2)
C7	-0,4079(2)	0,1883(8)	-0,1011(3)	0,069(2)	C34	0,6509(2)	-0,0675(8)	0,6911(3)	0,068(2)
C8	-0,3669(2)	0,2255(8)	-0,0391(3)	0,070(2)	C35	0,6871(2)	-0,1008(8)	0,7575(3)	0,080(2)
C9	-0,2790(2)	0,3358(8)	-0,0187(3)	0,056(2)	C36	0,7423(3)	-0,1599(9)	0,7479(4)	0,109(3)
C10	-0,2401(2)	0,4130(8)	-0,0483(3)	0,061(2)	C37	-0,0549(3)	0,6621(8)	0,3864(3)	0,053(2)
C11	-0,1927(2)	0,4572(7)	-0,0072(3)	0,053(2)	C38	-0,0208(2)	0,7679(7)	0,4942(3)	0,057(2)
C12	-0,1851(2)	0,4243(7)	0,0634(3)	0,046(2)	C39	0,0296(2)	0,7713(7)	0,5441(3)	0,044(2)
C13	-0,2249(2)	0,3475(7)	0,0907(3)	0,054(2)	C40	0,0742(2)	0,6873(8)	0,5342(3)	0,057(2)
C14	-0,2723(2)	0,3040(8)	0,0506(3)	0,061(2)	C41	0,1205(2)	0,6871(8)	0,5828(3)	0,062(2)
C15	-0,1343(3)	0,4698(8)	0,1046(3)	0,050(2)	C42	0,1204(3)	0,7772(9)	0,6401(3)	0,053(2)
C16	-0,0863(2)	0,4580(8)	0,2186(3)	0,047(2)	C43	0,0778(3)	0,8639(8)	0,6516(3)	0,065(2)
C17	-0,0406(2)	0,3780(7)	0,2103(3)	0,051(2)	C44	0,0320(2)	0,8599(8)	0,6035(3)	0,061(2)
C18	0,0048(2)	0,3944(7)	0,2594(3)	0,051(2)	O1	-0,3234(2)	0,2992(6)	-0,0649(2)	0,076(2)
C19	0,0038(2)	0,4850(7)	0,3176(3)	0,045(2)	O2	-0,0975(2)	0,5317(6)	0,0839(2)	0,073(2)
C20	-0,0438(2)	0,5625(7)	0,3265(3)	0,041(2)	O3	-0,1341(1)	0,4325(5)	0,1729(2)	0,060(1)
C21	-0,0895(2)	0,5461(7)	0,2760(3)	0,046(2)	O4	0,0469(2)	0,5041(5)	0,3672(2)	0,051(1)
C22	0,0959(2)	0,4262(7)	0,3565(3)	0,054(2)	O5	-0,0970(2)	0,7172(7)	0,3921(2)	0,104(2)
C23	0,1376(2)	0,4564(7)	0,4180(3)	0,052(2)	O6	-0,0122(2)	0,6783(5)	0,4348(2)	0,054(1)
C24	0,1911(2)	0,3818(8)	0,4096(3)	0,062(2)	O7	0,1705(2)	0,8637(7)	0,7411(3)	0,111(2)
C25	0,2296(2)	0,3752(7)	0,4771(3)	0,059(2)	O8	0,2043(2)	0,6859(7)	0,6859(3)	0,106(2)
C26	0,2827(2)	0,3001(8)	0,4699(3)	0,060(2)	N1	0,1688(2)	0,7765(9)	0,6924(3)	0,073(2)
C27	0,3200(2)	0,2787(8)	0,5375(3)	0,059(2)					

**Tab. A6:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK3** (Raumtemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,058(6)	0,146(9)	0,149(8)	-0,042(7)	-0,016(5)	-0,028(6)	C28	0,047(4)	0,092(6)	0,057(4)	0,011(4)	-0,007(3)	0,003(4)
C2	0,055(5)	0,121(8)	0,099(6)	-0,033(5)	0,020(4)	-0,021(5)	C29	0,049(4)	0,084(6)	0,058(4)	0,007(4)	0,002(3)	0,013(4)
C3	0,042(4)	0,089(6)	0,073(5)	-0,010(4)	0,007(4)	-0,009(4)	C30	0,052(4)	0,079(6)	0,054(4)	0,009(4)	0,001(3)	0,007(4)
C4	0,064(5)	0,089(6)	0,058(5)	-0,011(4)	0,000(4)	-0,014(5)	C31	0,044(4)	0,089(6)	0,067(5)	0,008(4)	-0,002(4)	0,006(4)
C5	0,050(5)	0,081(6)	0,066(5)	-0,016(4)	-0,009(4)	-0,004(4)	C32	0,040(4)	0,104(7)	0,061(4)	-0,002(4)	-0,006(3)	0,001(4)
C6	0,057(5)	0,083(6)	0,071(5)	-0,017(4)	-0,009(4)	-0,011(4)	C33	0,046(4)	0,087(6)	0,065(5)	-0,007(4)	-0,006(4)	0,009(4)
C7	0,045(4)	0,096(6)	0,061(4)	-0,012(4)	-0,012(4)	-0,011(4)	C34	0,046(4)	0,089(6)	0,068(5)	0,006(4)	0,002(4)	0,020(4)
C8	0,051(5)	0,093(6)	0,062(5)	-0,017(4)	-0,005(4)	-0,005(4)	C35	0,052(5)	0,103(7)	0,079(5)	0,005(5)	-0,007(4)	0,021(5)
C9	0,038(4)	0,076(6)	0,050(4)	-0,016(4)	-0,007(4)	0,000(4)	C36	0,061(5)	0,136(8)	0,125(7)	0,001(6)	0,002(5)	0,020(6)
C10	0,053(4)	0,089(6)	0,037(4)	-0,005(4)	-0,008(3)	0,009(4)	C37	0,044(4)	0,063(5)	0,050(4)	-0,012(4)	-0,001(4)	-0,009(4)
C11	0,047(4)	0,072(5)	0,041(4)	-0,005(4)	0,005(3)	0,001(4)	C38	0,056(4)	0,068(5)	0,045(4)	-0,013(4)	-0,004(3)	0,007(4)
C12	0,035(4)	0,056(5)	0,044(4)	-0,002(4)	-0,003(3)	-0,007(4)	C39	0,039(4)	0,056(5)	0,037(4)	0,002(3)	0,002(3)	-0,003(4)
C13	0,048(4)	0,060(5)	0,049(4)	-0,001(4)	-0,007(3)	-0,011(4)	C40	0,054(4)	0,065(5)	0,049(4)	-0,009(4)	0,001(3)	0,005(4)
C14	0,050(4)	0,089(6)	0,043(4)	-0,010(4)	-0,001(3)	-0,013(4)	C41	0,048(4)	0,070(6)	0,066(5)	0,001(4)	0,006(4)	0,010(4)
C15	0,049(5)	0,057(5)	0,043(4)	-0,008(4)	-0,001(4)	0,000(4)	C42	0,048(5)	0,068(6)	0,040(4)	0,003(4)	-0,006(4)	-0,013(4)
C16	0,040(4)	0,058(5)	0,039(4)	0,004(4)	-0,006(3)	-0,002(4)	C43	0,075(5)	0,065(6)	0,052(5)	-0,020(4)	-0,004(4)	0,002(5)
C17	0,062(5)	0,044(5)	0,043(4)	0,000(3)	-0,004(4)	-0,003(4)	C44	0,055(5)	0,077(6)	0,050(4)	-0,010(4)	0,002(4)	0,003(4)
C18	0,047(4)	0,060(5)	0,044(4)	-0,008(4)	-0,001(3)	0,009(4)	O1	0,050(3)	0,116(4)	0,055(3)	-0,010(3)	-0,014(2)	-0,016(3)
C19	0,037(4)	0,047(5)	0,049(4)	0,005(4)	-0,006(3)	0,002(3)	O2	0,056(3)	0,104(4)	0,055(3)	0,017(3)	-0,007(2)	-0,029(3)
C20	0,044(4)	0,046(5)	0,031(3)	0,007(3)	-0,006(3)	-0,003(3)	O3	0,046(3)	0,091(4)	0,040(3)	-0,003(3)	-0,008(2)	-0,014(3)
C21	0,036(4)	0,057(5)	0,045(4)	0,004(4)	0,007(3)	-0,001(3)	O4	0,043(3)	0,058(3)	0,048(2)	-0,004(2)	-0,011(2)	0,010(2)
C22	0,051(4)	0,059(5)	0,049(4)	0,002(4)	-0,007(3)	0,014(4)	O5	0,058(3)	0,149(6)	0,096(4)	-0,060(4)	-0,019(3)	0,034(4)
C23	0,045(4)	0,061(5)	0,048(4)	0,004(4)	-0,001(3)	0,003(4)	O6	0,049(3)	0,071(3)	0,039(2)	-0,018(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
C24	0,046(4)	0,079(6)	0,056(4)	-0,005(4)	-0,003(3)	0,006(4)	O7	0,080(4)	0,161(6)	0,082(4)	-0,036(4)	-0,025(3)	-0,011(4)
C25	0,050(4)	0,065(5)	0,059(4)	0,003(4)	0,000(3)	0,010(4)	O8	0,064(4)	0,126(6)	0,117(5)	-0,009(4)	-0,025(3)	0,004(4)
C26	0,038(4)	0,081(6)	0,060(4)	0,010(4)	0,001(3)	0,002(4)	N1	0,059(5)	0,094(7)	0,062(4)	-0,003(4)	-0,002(4)	-0,024(4)
C27	0,043(4)	0,068(5)	0,061(4)	0,008(4)	-0,005(3)	0,002(4)							

**Tab. A7:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK3** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>	Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>
C1	1,1837(2)	0,3948(8)	0,7540(3)	0,072(2)	C28	0,1264(2)	0,7081(7)	-0,0272(3)	0,040(2)
C2	1,1465(2)	0,4263(7)	0,6877(3)	0,049(2)	C29	0,0897(2)	0,6723(7)	-0,0938(3)	0,040(2)
C3	1,0910(2)	0,4819(7)	0,6986(3)	0,038(2)	C30	0,0349(2)	0,6111(7)	-0,0817(3)	0,042(2)
C4	1,0541(2)	0,5191(7)	0,6330(3)	0,042(2)	C31	-0,0028(2)	0,5757(7)	-0,1476(3)	0,041(2)
C5	0,9995(2)	0,5781(7)	0,6464(3)	0,040(2)	C32	-0,0578(2)	0,5182(7)	-0,1356(3)	0,040(2)
C6	0,9608(2)	0,6172(7)	0,5817(3)	0,042(2)	C33	-0,0950(2)	0,4820(7)	-0,2024(3)	0,041(2)
C7	0,9083(2)	0,6841(7)	0,5997(2)	0,041(2)	C34	-0,1506(2)	0,4270(7)	-0,1920(3)	0,044(2)
C8	0,8679(2)	0,7221(7)	0,5375(3)	0,041(2)	C35	-0,1869(2)	0,3922(7)	-0,2585(3)	0,051(2)
C9	0,7795(2)	0,8333(6)	0,5185(3)	0,033(1)	C36	-0,2425(2)	0,3315(8)	-0,2476(3)	0,068(2)
C10	0,7392(2)	0,9111(6)	0,5475(3)	0,035(1)	C37	0,5555(2)	1,1644(6)	0,1115(2)	0,032(1)
C11	0,6927(2)	0,9548(6)	0,5061(2)	0,032(1)	C38	0,5215(2)	1,2710(6)	0,0032(2)	0,033(1)
C12	0,6855(2)	0,9219(6)	0,4353(2)	0,029(1)	C39	0,4699(2)	1,2735(6)	-0,0455(3)	0,029(1)
C13	0,7261(2)	0,8459(6)	0,4072(2)	0,034(1)	C40	0,4260(2)	1,1869(7)	-0,0346(2)	0,036(1)
C14	0,7735(2)	0,8013(7)	0,4485(2)	0,038(2)	C41	0,3801(2)	1,1854(7)	-0,0815(3)	0,036(1)
C15	0,6344(2)	0,9678(6)	0,3942(3)	0,032(1)	C42	0,3786(2)	1,2776(7)	-0,1404(3)	0,036(1)
C16	0,5872(2)	0,9562(7)	0,2804(2)	0,032(1)	C43	0,4215(2)	1,3671(7)	-0,1527(3)	0,041(2)
C17	0,5411(2)	0,8781(6)	0,2897(2)	0,033(1)	C44	0,4677(2)	1,3661(7)	-0,1050(2)	0,036(2)
C18	0,4962(2)	0,8940(6)	0,2400(2)	0,031(1)	O1	0,8235(1)	0,7946(5)	0,5638(2)	0,044(1)
C19	0,4976(2)	0,9871(6)	0,1814(2)	0,029(1)	O2	0,5973(1)	1,0291(5)	0,4160(2)	0,047(1)
C20	0,5453(2)	1,0646(6)	0,1719(2)	0,026(1)	O3	0,6351(1)	0,9331(4)	0,3258(2)	0,037(1)
C21	0,5900(2)	1,0484(6)	0,2229(2)	0,028(1)	O4	0,4539(1)	1,0041(4)	0,1321(2)	0,032(1)
C22	0,4046(2)	0,9257(6)	0,1444(2)	0,035(1)	O5	0,5985(2)	1,2189(5)	0,1049(2)	0,062(1)
C23	0,3629(2)	0,9582(7)	0,0827(2)	0,034(1)	O6	0,5125(1)	1,1836(4)	0,0640(2)	0,036(1)
C24	0,3091(2)	0,8820(7)	0,0917(2)	0,033(1)	O7	0,3285(2)	1,3660(6)	-0,2416(2)	0,068(1)
C25	0,2713(2)	0,8760(7)	0,0233(2)	0,038(1)	O8	0,2960(2)	1,1776(5)	-0,1854(2)	0,064(1)
C26	0,2175(2)	0,8008(7)	0,0305(2)	0,037(1)	N1	0,3309(2)	1,2742(7)	-0,1925(3)	0,047(1)
C27	0,1808(2)	0,7769(7)	-0,0368(3)	0,039(2)					

**Tab. A8:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK3** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,041(4)	0,082(6)	0,087(5)	0,027(4)	-0,013(4)	0,013(4)	C28	0,033(3)	0,044(4)	0,040(3)	-0,006(3)	-0,004(3)	-0,001(3)
C2	0,031(3)	0,064(5)	0,051(4)	0,008(3)	0,002(3)	0,008(3)	C29	0,032(3)	0,042(4)	0,045(4)	-0,005(3)	0,000(3)	-0,005(3)
C3	0,025(3)	0,039(4)	0,048(4)	0,008(3)	0,003(3)	0,010(3)	C30	0,033(3)	0,052(4)	0,040(4)	-0,001(3)	0,003(3)	0,000(3)
C4	0,035(3)	0,053(4)	0,038(3)	0,006(3)	-0,002(3)	0,009(3)	C31	0,032(3)	0,051(4)	0,038(3)	-0,001(3)	-0,003(3)	-0,005(3)
C5	0,036(3)	0,048(4)	0,035(3)	0,007(3)	-0,003(3)	0,002(3)	C32	0,030(3)	0,048(4)	0,041(3)	0,000(3)	0,006(3)	-0,002(3)
C6	0,036(3)	0,052(4)	0,036(3)	0,006(3)	-0,006(3)	0,008(3)	C33	0,030(3)	0,048(4)	0,044(4)	-0,002(3)	-0,001(3)	-0,005(3)
C7	0,034(3)	0,048(4)	0,038(3)	0,004(3)	-0,008(3)	0,001(3)	C34	0,036(4)	0,048(4)	0,050(4)	-0,002(3)	0,010(3)	-0,010(3)
C8	0,032(3)	0,053(4)	0,034(3)	0,009(3)	-0,007(3)	0,010(3)	C35	0,034(4)	0,061(5)	0,057(4)	-0,003(3)	0,000(3)	-0,006(3)
C9	0,028(3)	0,036(4)	0,034(3)	0,011(3)	-0,003(3)	-0,003(3)	C36	0,031(3)	0,083(6)	0,086(5)	-0,007(4)	-0,002(3)	-0,010(4)
C10	0,030(3)	0,042(4)	0,029(3)	-0,001(3)	-0,007(3)	-0,007(3)	C37	0,029(3)	0,035(4)	0,028(3)	0,002(3)	-0,003(3)	0,001(3)
C11	0,028(3)	0,041(4)	0,028(3)	0,008(3)	0,005(2)	-0,003(3)	C38	0,032(3)	0,039(4)	0,026(3)	0,009(3)	0,001(2)	0,003(3)
C12	0,029(3)	0,032(4)	0,026(3)	0,008(3)	-0,002(2)	0,003(3)	C39	0,027(3)	0,028(3)	0,033(3)	-0,004(3)	0,003(2)	0,003(3)
C13	0,028(3)	0,046(4)	0,026(3)	0,004(3)	0,000(2)	0,006(3)	C40	0,036(3)	0,042(4)	0,028(3)	0,004(3)	0,000(2)	0,003(3)
C14	0,031(3)	0,049(4)	0,032(3)	0,003(3)	0,003(3)	0,011(3)	C41	0,031(3)	0,039(4)	0,039(3)	-0,002(3)	0,003(3)	0,000(3)
C15	0,038(4)	0,023(4)	0,036(4)	-0,002(3)	0,002(3)	0,000(3)	C42	0,032(3)	0,043(4)	0,030(3)	0,001(3)	0,000(3)	0,010(3)
C16	0,033(3)	0,037(4)	0,025(3)	0,003(3)	-0,001(2)	0,011(3)	C43	0,041(4)	0,047(4)	0,033(3)	0,012(3)	0,000(3)	0,007(3)
C17	0,033(3)	0,034(4)	0,033(3)	0,006(3)	0,003(3)	0,007(3)	C44	0,027(3)	0,046(4)	0,032(3)	0,005(3)	-0,001(3)	-0,006(3)
C18	0,024(3)	0,038(4)	0,031(3)	0,002(3)	-0,001(2)	-0,005(3)	O1	0,027(2)	0,066(3)	0,037(2)	0,004(2)	-0,009(2)	0,012(2)
C19	0,026(3)	0,032(4)	0,027(3)	-0,004(3)	-0,005(2)	0,005(3)	O2	0,034(2)	0,065(3)	0,038(2)	-0,013(2)	-0,005(2)	0,017(2)
C20	0,028(3)	0,026(3)	0,022(3)	-0,003(2)	-0,002(2)	0,004(3)	O3	0,031(2)	0,056(3)	0,022(2)	-0,001(2)	-0,003(2)	0,011(2)
C21	0,015(3)	0,037(4)	0,032(3)	-0,007(3)	0,001(2)	-0,003(3)	O4	0,026(2)	0,037(2)	0,031(2)	0,003(2)	-0,008(2)	-0,006(2)
C22	0,033(3)	0,032(4)	0,037(3)	0,001(3)	0,000(3)	-0,003(3)	O5	0,035(2)	0,090(4)	0,057(3)	0,033(3)	-0,009(2)	-0,019(3)
C23	0,028(3)	0,040(4)	0,033(3)	-0,002(3)	0,000(2)	-0,003(3)	O6	0,029(2)	0,049(3)	0,028(2)	0,009(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
C24	0,025(3)	0,043(4)	0,031(3)	0,000(3)	-0,002(2)	-0,004(3)	O7	0,057(3)	0,092(4)	0,049(3)	0,023(3)	-0,015(2)	0,005(3)
C25	0,029(3)	0,044(4)	0,040(3)	-0,003(3)	0,002(2)	0,000(3)	O8	0,040(3)	0,068(4)	0,076(3)	0,000(3)	-0,014(2)	-0,004(3)
C26	0,028(3)	0,044(4)	0,036(3)	-0,004(3)	-0,002(2)	-0,004(3)	N1	0,033(3)	0,053(4)	0,050(3)	-0,004(3)	-0,006(3)	0,013(3)
C27	0,036(3)	0,039(4)	0,041(3)	-0,003(3)	0,000(3)	-0,003(3)							

**Tab. A9:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK4** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	0,9652(12)	1,3323(9)	1,2968(5)	0,093(3)	C21	0,3771(10)	1,1894(8)	0,1054(4)	0,065(2)
C2	1,0130(11)	1,3799(8)	1,2364(5)	0,072(2)	C22	0,2969(10)	1,0995(8)	0,0306(4)	0,067(2)
C3	0,9037(13)	1,4114(10)	1,1725(4)	0,114(4)	C23	0,3474(11)	1,1428(8)	-0,0451(4)	0,077(2)
C4	0,8664(12)	1,3457(10)	1,0331(4)	0,088(3)	C24	0,2699(13)	1,0467(10)	-0,1178(5)	0,102(3)
C5	0,7675(12)	1,4412(9)	1,0352(4)	0,100(4)	C25	0,2785(8)	0,9778(6)	0,5764(4)	0,047(2)
C6	0,6893(11)	1,4536(8)	0,9593(4)	0,080(3)	C26	0,0740(8)	0,8244(6)	0,4951(4)	0,052(2)
C7	0,7191(9)	1,3667(7)	0,8922(4)	0,059(2)	C27	0,0000(8)	0,7968(6)	0,4130(4)	0,044(2)
C8	0,8209(10)	1,2789(9)	0,9002(5)	0,073(2)	C28	0,0427(8)	0,8819(7)	0,3617(4)	0,050(2)
C9	0,8921(12)	1,2708(9)	0,9696(5)	0,088(3)	C29	-0,0310(9)	0,8550(7)	0,2864(4)	0,057(2)
C10	0,6357(9)	1,3679(7)	0,8168(4)	0,053(2)	C30	-0,1479(9)	0,7406(7)	0,2616(4)	0,062(2)
C11	0,5948(8)	1,2529(7)	0,6845(4)	0,051(2)	C31	-0,1903(9)	0,6535(7)	0,3109(5)	0,059(2)
C12	0,6333(8)	1,3374(7)	0,6322(4)	0,055(2)	C32	-0,1169(8)	0,6820(6)	0,3862(4)	0,049(2)
C13	0,5554(8)	1,3064(6)	0,5583(4)	0,051(2)	C33	-0,1641(9)	0,5918(7)	0,4394(5)	0,062(2)
C14	0,4386(8)	1,1906(6)	0,5351(3)	0,043(2)	O1	0,9443(8)	1,3280(6)	1,1034(4)	0,116(2)
C15	0,3992(7)	1,1041(6)	0,5887(3)	0,042(2)	O2	0,5397(8)	1,4350(5)	0,8069(3)	0,077(2)
C16	0,4808(8)	1,1403(7)	0,6635(4)	0,049(2)	O3	0,6813(6)	1,2778(5)	0,7581(3)	0,064(1)
C17	0,4199(9)	1,2348(7)	0,4045(4)	0,052(2)	O4	0,3605(5)	1,1567(4)	0,4623(2)	0,050(1)
C18	0,3367(8)	1,1621(7)	0,3267(3)	0,049(2)	O5	0,2558(6)	0,9096(5)	0,6251(3)	0,064(1)
C19	0,4038(9)	1,2207(7)	0,2562(4)	0,057(2)	O6	0,1929(5)	0,9457(4)	0,5065(2)	0,047(1)
C20	0,3216(10)	1,1390(7)	0,1790(4)	0,060(2)	N1	-0,1979(9)	0,5246(7)	0,4830(5)	0,090(2)

**Tab. A10:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **ZWK4** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,084(7)	0,118(8)	0,096(7)	0,059(6)	0,009(5)	0,032(6)	C22	0,081(6)	0,071(5)	0,052(4)	0,018(4)	0,004(4)	0,014(4)
C2	0,077(6)	0,077(6)	0,068(5)	0,019(5)	-0,001(4)	0,024(5)	C23	0,100(7)	0,083(6)	0,051(5)	0,029(4)	0,008(4)	0,012(5)
C5	0,116(8)	0,095(7)	0,045(5)	-0,023(4)	0,030(5)	-0,053(6)	C24	0,128(9)	0,126(9)	0,055(5)	0,020(5)	-0,009(5)	0,026(7)
C6	0,105(7)	0,074(6)	0,047(5)	0,013(4)	0,002(4)	-0,016(5)	C25	0,053(4)	0,050(4)	0,043(4)	0,015(3)	0,009(3)	0,019(3)
C7	0,061(5)	0,061(5)	0,048(4)	0,019(4)	-0,004(4)	-0,013(4)	C26	0,049(4)	0,051(4)	0,055(4)	0,019(3)	0,011(3)	0,002(3)
C8	0,068(5)	0,089(6)	0,054(5)	0,027(4)	-0,017(4)	-0,012(5)	C27	0,039(4)	0,045(4)	0,050(4)	0,014(3)	0,010(3)	0,007(3)
C9	0,089(7)	0,096(7)	0,071(6)	0,024(5)	-0,022(5)	-0,007(5)	C28	0,047(4)	0,049(4)	0,054(4)	0,009(3)	0,014(3)	0,007(3)
C10	0,052(4)	0,048(4)	0,051(4)	0,001(3)	0,005(3)	-0,002(4)	C29	0,068(5)	0,059(5)	0,046(4)	0,015(3)	0,005(4)	0,012(4)
C11	0,046(4)	0,065(5)	0,042(4)	0,002(3)	-0,001(3)	0,017(4)	C30	0,061(5)	0,066(5)	0,054(4)	-0,001(4)	-0,002(4)	0,015(4)
C12	0,044(4)	0,057(4)	0,059(5)	0,006(4)	0,003(3)	0,002(3)	C31	0,045(4)	0,050(4)	0,081(6)	0,008(4)	0,004(4)	0,009(3)
C13	0,057(4)	0,050(4)	0,043(4)	0,010(3)	0,007(3)	0,004(3)	C32	0,040(4)	0,040(4)	0,067(5)	0,009(3)	0,004(3)	0,011(3)
C14	0,043(4)	0,050(4)	0,035(4)	0,006(3)	-0,001(3)	0,010(3)	C33	0,049(4)	0,049(4)	0,087(6)	0,021(4)	0,010(4)	0,004(3)
C15	0,039(4)	0,045(4)	0,043(4)	0,009(3)	0,006(3)	0,011(3)	O1	0,115(6)	0,114(6)	0,115(6)	0,017(4)	0,009(4)	0,014(5)
C16	0,056(4)	0,054(4)	0,040(4)	0,009(3)	0,008(3)	0,021(4)	O2	0,098(5)	0,076(4)	0,060(3)	0,000(3)	-0,007(3)	0,036(4)
C17	0,055(4)	0,055(4)	0,047(4)	0,019(3)	0,005(3)	0,008(3)	O3	0,060(3)	0,082(4)	0,047(3)	-0,002(3)	-0,008(2)	0,022(3)
C18	0,054(4)	0,056(4)	0,043(4)	0,021(3)	0,003(3)	0,013(3)	O4	0,051(3)	0,055(3)	0,045(3)	0,022(2)	0,004(2)	0,001(2)
C19	0,060(5)	0,060(4)	0,054(4)	0,024(4)	0,002(4)	0,005(4)	O5	0,074(4)	0,061(3)	0,059(3)	0,029(3)	-0,002(3)	0,001(3)
C20	0,072(5)	0,061(5)	0,053(4)	0,028(4)	0,006(4)	0,007(4)	O6	0,053(3)	0,043(3)	0,042(3)	0,013(2)	0,003(2)	0,001(2)
C21	0,072(5)	0,073(5)	0,052(4)	0,024(4)	0,004(4)	0,006(4)	N1	0,077(5)	0,075(5)	0,118(6)	0,047(5)	0,009(4)	-0,009(4)

**Tab. A11:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK1** (Raumtemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
C1	-1,5703(12)	0,8344(8)	-0,7109(5)	0,093(4)	C29	0,1477(10)	0,1782(8)	0,1901(4)	0,056(3)
C2	-1,5572(11)	0,7348(8)	-0,6782(5)	0,074(3)	C30	0,4838(11)	0,2002(8)	0,3581(5)	0,074(3)
C3	-1,4170(11)	0,7538(8)	-0,6251(5)	0,072(3)	C31	0,6225(11)	0,2328(8)	0,4140(5)	0,071(3)
C4	-1,4043(11)	0,6600(8)	-0,5893(5)	0,067(3)	C32	0,6432(11)	0,1357(8)	0,4472(4)	0,066(3)
C5	-1,2652(10)	0,6839(8)	-0,5336(5)	0,067(3)	C33	0,7749(10)	0,1622(8)	0,5056(4)	0,063(3)
C6	-1,2573(10)	0,5923(8)	-0,4951(4)	0,061(3)	C34	0,7910(11)	0,0625(8)	0,5379(5)	0,066(3)
C7	-1,1249(10)	0,6159(8)	-0,4365(4)	0,060(3)	C35	0,9206(11)	0,0851(8)	0,5966(5)	0,071(3)
C8	-1,1255(10)	0,5227(8)	-0,3994(4)	0,060(3)	C36	0,9306(12)	-0,0167(9)	0,6275(5)	0,093(4)
C9	-0,9929(11)	0,5433(8)	-0,3418(5)	0,063(3)	C37	1,0531(13)	-0,0005(9)	0,6859(5)	0,122(5)
C10	-0,8934(12)	0,4365(9)	-0,2651(5)	0,054(3)	C38	0,0008(10)	0,1994(9)	-0,0649(5)	0,048(3)
C11	-0,7579(10)	0,5106(8)	-0,2412(4)	0,053(3)	C39	0,2193(10)	0,1017(8)	-0,0429(4)	0,057(3)
C12	-0,6453(10)	0,4824(8)	-0,1973(4)	0,053(3)	C40	0,3335(10)	0,1033(8)	0,0184(4)	0,041(3)
C13	-0,6644(11)	0,3841(8)	-0,1756(4)	0,044(3)	C41	0,4452(12)	0,1966(8)	0,0485(5)	0,065(3)
C14	-0,8040(11)	0,3110(7)	-0,1996(4)	0,053(3)	C42	0,5496(12)	0,1985(9)	0,1044(5)	0,072(3)
C15	-0,9194(11)	0,3378(8)	-0,2429(5)	0,065(3)	C43	0,5362(11)	0,1049(10)	0,1297(5)	0,053(3)
C16	-0,5472(11)	0,3512(9)	-0,1281(5)	0,052(3)	C44	0,4290(12)	0,0101(9)	0,1022(5)	0,069(3)
C17	-0,2940(11)	0,4014(9)	-0,0684(5)	0,052(3)	C45	0,3274(10)	0,0120(8)	0,0456(4)	0,057(3)
C18	-0,2723(10)	0,4730(8)	-0,0049(5)	0,059(3)	O1	-1,0118(7)	0,4485(5)	-0,3115(3)	0,067(2)
C19	-0,1600(11)	0,4555(8)	0,0440(5)	0,058(3)	O2	-0,5650(8)	0,2751(6)	-0,1030(4)	0,085(3)
C20	-0,0699(11)	0,3658(8)	0,0277(5)	0,052(3)	O3	-0,4099(7)	0,4226(5)	-0,1167(3)	0,057(2)
C21	-0,0897(10)	0,2967(8)	-0,0383(4)	0,046(3)	O4	0,0423(6)	0,3568(5)	0,0796(3)	0,048(2)
C22	-0,2020(10)	0,3148(8)	-0,0863(4)	0,051(3)	O5	-0,0842(7)	0,1869(6)	0,0812(3)	0,071(2)
C23	0,0192(11)	0,2644(9)	0,1051(5)	0,048(3)	O6	0,4652(7)	0,2977(5)	0,3319(3)	0,066(2)
C24	0,1351(10)	0,2723(8)	0,1649(4)	0,041(3)	O7	-0,0314(7)	0,1317(6)	-0,1194(3)	0,073(2)
C25	0,2310(10)	0,3744(8)	0,1977(4)	0,053(3)	O8	0,1287(7)	0,1972(5)	-0,0221(3)	0,059(2)
C26	0,3384(10)	0,3795(8)	0,2536(5)	0,060(3)	O9	0,7291(9)	0,1946(7)	0,2212(4)	0,105(3)
C27	0,3526(11)	0,2831(9)	0,2776(4)	0,057(3)	O10	0,6414(11)	0,0207(8)	0,2116(4)	0,141(4)
C28	0,2560(11)	0,1819(8)	0,2455(4)	0,061(3)	N1	0,6430(12)	0,1067(9)	0,1917(4)	0,078(3)

**Tab. A12:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRKI** (Raumtemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,120(10)	0,090(9)	0,068(8)	0,027(7)	-0,014(7)	0,030(8)	C29	0,066(7)	0,049(7)	0,051(7)	0,014(6)	-0,004(6)	0,002(6)
C2	0,085(8)	0,079(9)	0,059(8)	0,026(6)	-0,008(6)	0,017(7)	C30	0,076(8)	0,078(9)	0,069(8)	0,036(7)	-0,018(6)	0,008(7)
C3	0,070(8)	0,084(9)	0,068(8)	0,037(6)	-0,004(6)	0,020(7)	C31	0,074(8)	0,073(8)	0,062(7)	0,023(6)	-0,011(6)	-0,001(7)
C4	0,060(7)	0,075(8)	0,063(8)	0,022(6)	-0,008(6)	0,013(6)	C32	0,074(8)	0,068(8)	0,050(7)	0,020(6)	-0,012(6)	0,004(6)
C5	0,067(7)	0,057(7)	0,075(8)	0,030(6)	-0,012(6)	-0,003(6)	C33	0,072(7)	0,062(8)	0,047(7)	0,015(6)	-0,015(6)	0,003(6)
C6	0,066(7)	0,064(7)	0,055(7)	0,025(6)	-0,002(6)	0,013(6)	C34	0,074(8)	0,061(8)	0,064(7)	0,027(6)	-0,008(6)	0,007(6)
C7	0,058(7)	0,076(8)	0,046(6)	0,019(6)	-0,008(5)	0,014(6)	C35	0,074(8)	0,070(8)	0,065(8)	0,023(6)	-0,017(6)	0,011(6)
C8	0,058(7)	0,072(8)	0,049(7)	0,022(6)	-0,011(5)	0,014(6)	C36	0,091(9)	0,097(10)	0,092(9)	0,043(8)	-0,020(7)	0,011(7)
C9	0,064(7)	0,066(8)	0,065(8)	0,030(6)	-0,001(6)	0,013(6)	C37	0,121(11)	0,130(12)	0,116(11)	0,065(9)	-0,045(9)	0,014(9)
C10	0,057(7)	0,055(8)	0,054(7)	0,023(6)	-0,004(6)	0,023(6)	C38	0,035(6)	0,063(8)	0,051(7)	0,024(6)	0,003(6)	0,003(6)
C11	0,052(7)	0,049(7)	0,060(7)	0,022(6)	-0,005(6)	0,010(6)	C39	0,059(7)	0,058(7)	0,054(7)	0,007(6)	0,003(5)	0,028(6)
C12	0,041(6)	0,066(8)	0,046(7)	0,011(6)	-0,005(5)	-0,001(6)	C40	0,038(6)	0,044(7)	0,047(7)	0,017(6)	0,008(5)	0,012(5)
C13	0,049(7)	0,048(7)	0,038(6)	0,017(5)	0,003(5)	0,010(6)	C41	0,077(8)	0,053(8)	0,065(7)	0,022(6)	-0,004(6)	0,015(6)
C14	0,070(7)	0,041(7)	0,048(6)	0,014(5)	0,002(6)	0,008(6)	C42	0,071(8)	0,049(8)	0,081(9)	0,004(7)	-0,007(7)	-0,011(6)
C15	0,048(7)	0,073(8)	0,064(7)	0,018(6)	-0,016(6)	-0,011(6)	C43	0,040(6)	0,067(8)	0,052(7)	0,021(6)	-0,001(6)	0,012(6)
C16	0,044(7)	0,055(8)	0,049(7)	0,006(6)	-0,008(6)	0,004(6)	C44	0,076(8)	0,077(9)	0,060(8)	0,027(7)	0,005(7)	0,011(7)
C17	0,044(7)	0,069(8)	0,042(7)	0,020(6)	-0,003(6)	0,000(6)	C45	0,061(7)	0,046(7)	0,056(7)	0,015(6)	-0,010(6)	-0,018(6)
C18	0,036(6)	0,058(8)	0,089(9)	0,025(7)	0,005(6)	0,021(5)	O1	0,056(5)	0,075(5)	0,067(5)	0,031(4)	-0,020(4)	-0,001(4)
C19	0,061(7)	0,052(7)	0,055(7)	0,000(6)	0,005(6)	0,020(6)	O2	0,085(6)	0,080(6)	0,094(6)	0,056(5)	-0,026(4)	-0,009(4)
C20	0,060(7)	0,062(8)	0,033(6)	0,016(6)	0,002(6)	0,007(6)	O3	0,052(4)	0,065(5)	0,060(5)	0,037(4)	-0,012(4)	0,005(4)
C21	0,046(6)	0,046(7)	0,044(6)	0,013(5)	-0,005(5)	0,014(5)	O4	0,047(4)	0,052(5)	0,043(4)	0,018(3)	-0,012(3)	0,002(3)
C22	0,050(6)	0,054(7)	0,052(7)	0,023(5)	0,000(6)	0,010(6)	O5	0,062(5)	0,081(6)	0,067(5)	0,038(4)	-0,016(4)	-0,018(4)
C23	0,039(7)	0,059(8)	0,046(7)	0,017(6)	0,000(6)	0,003(6)	O6	0,065(5)	0,072(5)	0,058(5)	0,030(4)	-0,025(4)	-0,003(4)
C24	0,048(6)	0,038(6)	0,032(6)	0,009(5)	-0,005(5)	0,000(5)	O7	0,079(5)	0,073(5)	0,053(5)	-0,003(4)	-0,011(4)	0,028(4)
C25	0,063(7)	0,046(7)	0,047(7)	0,014(5)	0,001(6)	0,002(6)	O8	0,053(4)	0,057(5)	0,062(5)	0,010(4)	-0,006(4)	0,024(4)
C26	0,061(7)	0,058(8)	0,054(7)	0,017(6)	-0,006(6)	-0,007(6)	O9	0,112(7)	0,098(7)	0,088(6)	0,024(5)	-0,040(5)	0,005(6)
C27	0,063(8)	0,074(9)	0,029(6)	0,011(6)	-0,008(6)	0,006(7)	O10	0,179(10)	0,116(8)	0,119(8)	0,065(6)	-0,063(7)	-0,003(7)
C28	0,075(8)	0,051(7)	0,054(7)	0,022(6)	-0,012(6)	0,008(6)	N1	0,088(8)	0,085(9)	0,056(7)	0,017(6)	-0,008(6)	0,022(7)

**Tab. A13:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK1** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	-1,5725(9)	0,8357(6)	-0,7109(4)	0,063(2)	C29	0,1463(7)	0,1789(6)	0,1903(3)	0,042(2)
C2	-1,5596(8)	0,7360(6)	-0,6780(3)	0,049(2)	C30	0,4862(8)	0,2029(6)	0,3584(3)	0,048(2)
C3	-1,4169(8)	0,7571(6)	-0,6242(3)	0,049(2)	C31	0,6208(7)	0,2365(6)	0,4149(3)	0,049(2)
C4	-1,4051(7)	0,6608(6)	-0,5894(3)	0,044(2)	C32	0,6424(8)	0,1377(6)	0,4472(3)	0,048(2)
C5	-1,2649(8)	0,6860(6)	-0,5324(3)	0,048(2)	C33	0,7758(7)	0,1630(6)	0,5056(3)	0,045(2)
C6	-1,2578(7)	0,5919(6)	-0,4951(3)	0,043(2)	C34	0,7907(8)	0,0616(6)	0,5363(3)	0,049(2)
C7	-1,1240(7)	0,6167(6)	-0,4367(3)	0,045(2)	C35	0,9182(8)	0,0832(6)	0,5958(3)	0,050(2)
C8	-1,1244(7)	0,5202(6)	-0,4003(3)	0,045(2)	C36	0,9319(8)	-0,0174(6)	0,6255(4)	0,060(2)
C9	-0,9934(7)	0,5413(6)	-0,3422(3)	0,039(2)	C37	1,0528(9)	-0,0020(7)	0,6859(4)	0,083(3)
C10	-0,8962(8)	0,4338(6)	-0,2664(3)	0,037(2)	C38	0,0038(7)	0,1970(5)	-0,0660(3)	0,034(2)
C11	-0,7598(7)	0,5084(5)	-0,2422(3)	0,040(2)	C39	0,2207(7)	0,0998(6)	-0,0434(3)	0,043(2)
C12	-0,6459(7)	0,4825(5)	-0,1976(3)	0,036(2)	C40	0,3337(7)	0,1026(6)	0,0178(3)	0,036(2)
C13	-0,6648(7)	0,3816(6)	-0,1769(3)	0,031(2)	C41	0,4443(8)	0,1976(6)	0,0482(3)	0,049(2)
C14	-0,8050(7)	0,3071(5)	-0,2001(3)	0,040(2)	C42	0,5467(8)	0,1992(6)	0,1043(3)	0,048(2)
C15	-0,9194(7)	0,3341(6)	-0,2439(3)	0,042(2)	C43	0,5358(7)	0,1056(6)	0,1311(3)	0,035(2)
C16	-0,5476(8)	0,3506(6)	-0,1299(3)	0,040(2)	C44	0,4298(8)	0,0095(6)	0,1021(3)	0,046(2)
C17	-0,2934(7)	0,4022(6)	-0,0681(3)	0,040(2)	C45	0,3271(7)	0,0084(6)	0,0453(3)	0,041(2)
C18	-0,2728(7)	0,4760(6)	-0,0040(3)	0,044(2)	O1	-1,0135(5)	0,4464(4)	-0,3123(2)	0,049(1)
C19	-0,1597(7)	0,4564(6)	0,0435(3)	0,040(2)	O2	-0,5641(5)	0,2722(4)	-0,1045(2)	0,060(2)
C20	-0,0718(7)	0,3659(6)	0,0265(3)	0,036(2)	O3	-0,4094(5)	0,4229(4)	-0,1172(2)	0,042(1)
C21	-0,0898(7)	0,2952(5)	-0,0395(3)	0,033(2)	O4	0,0395(4)	0,3579(3)	0,0797(2)	0,035(1)
C22	-0,2045(7)	0,3143(5)	-0,0874(3)	0,035(2)	O5	-0,0864(5)	0,1868(4)	0,0819(2)	0,049(1)
C23	0,0173(8)	0,2644(6)	0,1056(3)	0,037(2)	O6	0,4639(5)	0,3010(4)	0,3325(2)	0,048(1)
C24	0,1336(7)	0,2748(5)	0,1653(3)	0,030(2)	O7	-0,0311(5)	0,1289(4)	-0,1205(2)	0,054(1)
C25	0,2288(7)	0,3784(5)	0,1983(3)	0,036(2)	O8	0,1298(5)	0,1965(4)	-0,219(2)	0,045(1)
C26	0,3362(7)	0,3833(6)	0,2538(3)	0,040(2)	O9	0,7277(6)	0,1983(5)	0,2216(3)	0,077(2)
C27	0,3504(7)	0,2861(6)	0,2781(3)	0,038(2)	O10	0,6412(7)	0,0196(5)	0,2125(3)	0,099(2)
C28	0,2548(7)	0,1848(6)	0,2466(3)	0,041(2)	N1	0,6417(7)	0,1076(6)	0,1933(3)	0,054(2)

**Tab. A14:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK1** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,081(6)	0,054(5)	0,052(5)	0,016(4)	-0,002(4)	0,009(4)	C29	0,044(4)	0,041(4)	0,033(4)	0,006(3)	-0,007(4)	-0,003(4)
C2	0,065(5)	0,051(5)	0,029(4)	0,009(4)	-0,003(4)	0,020(4)	C30	0,052(5)	0,052(5)	0,036(4)	0,013(4)	-0,008(4)	0,005(4)
C3	0,053(5)	0,047(5)	0,050(5)	0,024(4)	-0,005(4)	0,007(4)	C31	0,044(4)	0,057(5)	0,045(5)	0,018(4)	-0,009(4)	0,004(4)
C4	0,046(4)	0,045(5)	0,035(4)	0,007(4)	-0,003(3)	0,003(4)	C32	0,054(5)	0,043(5)	0,047(5)	0,018(4)	-0,004(4)	0,005(4)
C5	0,046(4)	0,052(5)	0,046(5)	0,022(4)	-0,010(4)	0,002(4)	C33	0,044(4)	0,047(5)	0,041(4)	0,016(4)	-0,005(4)	-0,004(4)
C6	0,045(4)	0,041(4)	0,039(4)	0,009(4)	-0,005(3)	0,003(4)	C34	0,050(5)	0,046(5)	0,046(5)	0,013(4)	-0,012(4)	0,000(4)
C7	0,043(4)	0,045(5)	0,046(4)	0,016(4)	-0,009(4)	0,004(4)	C35	0,051(5)	0,053(5)	0,045(5)	0,019(4)	-0,010(4)	0,003(4)
C8	0,044(4)	0,048(5)	0,039(4)	0,009(4)	-0,003(4)	0,013(4)	C36	0,063(5)	0,063(6)	0,055(5)	0,030(4)	-0,020(4)	0,006(4)
C9	0,040(4)	0,046(5)	0,036(4)	0,020(4)	-0,004(3)	0,008(4)	C37	0,086(6)	0,079(7)	0,086(7)	0,041(5)	-0,023(5)	0,007(5)
C10	0,042(4)	0,033(4)	0,037(4)	0,009(3)	-0,001(4)	0,015(3)	C38	0,035(4)	0,033(4)	0,036(4)	0,013(3)	0,003(3)	0,005(3)
C11	0,040(4)	0,034(4)	0,047(5)	0,018(4)	-0,002(4)	0,001(3)	C39	0,040(4)	0,043(5)	0,039(4)	0,002(3)	-0,007(3)	0,014(4)
C12	0,033(4)	0,036(4)	0,039(4)	0,013(3)	0,002(3)	0,003(3)	C40	0,029(4)	0,036(4)	0,041(4)	0,004(4)	0,009(3)	0,011(3)
C13	0,031(4)	0,043(4)	0,023(4)	0,016(3)	0,003(3)	0,002(3)	C41	0,057(5)	0,037(5)	0,050(5)	0,014(4)	-0,006(4)	-0,001(4)
C14	0,048(4)	0,034(4)	0,038(4)	0,012(3)	-0,002(3)	0,003(3)	C42	0,042(4)	0,050(5)	0,052(5)	0,017(4)	-0,001(4)	0,007(4)
C15	0,043(4)	0,047(5)	0,032(4)	0,011(3)	-0,013(3)	-0,001(4)	C43	0,033(4)	0,039(4)	0,035(4)	0,012(4)	0,000(3)	0,010(3)
C16	0,036(4)	0,036(4)	0,044(5)	0,007(4)	0,004(4)	0,006(4)	C44	0,051(5)	0,047(5)	0,045(5)	0,025(4)	0,001(4)	0,006(4)
C17	0,035(4)	0,044(5)	0,044(5)	0,020(4)	-0,003(4)	0,005(4)	C45	0,034(4)	0,045(5)	0,044(5)	0,018(4)	0,001(4)	0,000(4)
C18	0,039(4)	0,044(5)	0,052(5)	0,016(4)	0,002(4)	0,014(4)	O1	0,039(3)	0,049(3)	0,059(3)	0,030(3)	-0,015(3)	-0,001(2)
C19	0,043(4)	0,041(4)	0,034(4)	0,008(3)	0,001(3)	0,009(4)	O2	0,060(3)	0,055(3)	0,069(4)	0,040(3)	-0,018(3)	-0,006(3)
C20	0,037(4)	0,039(4)	0,035(4)	0,016(3)	-0,001(3)	0,003(3)	O3	0,034(3)	0,047(3)	0,050(3)	0,027(2)	-0,006(2)	0,007(2)
C21	0,033(4)	0,030(4)	0,035(4)	0,007(3)	0,001(3)	0,007(3)	O4	0,032(3)	0,038(3)	0,033(3)	0,011(2)	-0,006(2)	0,000(2)
C22	0,039(4)	0,035(4)	0,031(4)	0,010(3)	-0,005(3)	0,009(3)	O5	0,049(3)	0,047(3)	0,046(3)	0,019(3)	-0,015(2)	-0,011(3)
C23	0,045(5)	0,038(4)	0,032(4)	0,015(3)	0,006(4)	0,004(4)	O6	0,051(3)	0,050(3)	0,038(3)	0,016(2)	-0,017(2)	-0,004(3)
C24	0,037(4)	0,028(4)	0,025(4)	0,007(3)	-0,002(3)	0,005(3)	O7	0,063(3)	0,049(3)	0,040(3)	-0,002(3)	-0,010(3)	0,020(3)
C25	0,036(4)	0,035(4)	0,035(4)	0,013(3)	-0,004(3)	-0,002(3)	O8	0,040(3)	0,047(3)	0,045(3)	0,006(2)	-0,008(2)	0,020(2)
C26	0,050(5)	0,036(4)	0,034(4)	0,015(3)	0,003(4)	-0,001(4)	O9	0,080(4)	0,073(4)	0,062(4)	0,010(3)	-0,033(3)	0,002(3)
C27	0,034(4)	0,049(5)	0,029(4)	0,017(4)	-0,006(3)	-0,005(4)	O10	0,131(6)	0,072(4)	0,092(5)	0,042(4)	-0,042(4)	0,009(4)
C28	0,048(4)	0,036(4)	0,044(4)	0,021(4)	0,001(4)	0,005(4)	N1	0,051(4)	0,055(5)	0,049(4)	0,007(4)	-0,006(3)	0,012(4)

**Tab. A15:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK2** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	-1,6847(12)	0,6768(14)	-0,7037(8)	0,127(6)	C28	0,1071(10)	0,0801(10)	0,2060(5)	0,051(3)
C2	-1,5364(13)	0,7056(10)	-0,6527(9)	0,143(7)	C29	0,5420(12)	0,1649(13)	0,3826(7)	0,076(4)
C3	-1,4817(12)	0,5871(12)	-0,6191(7)	0,134(6)	C30	0,6161(12)	0,0994(12)	0,4459(6)	0,074(4)
C4	-1,3236(9)	0,6090(2)	-0,5791(6)	0,235(13)	C31	0,7573(13)	0,1680(13)	0,4852(6)	0,079(4)
C5	-1,3006(11)	0,5738(15)	-0,5026(5)	0,293(17)	C32	0,8378(12)	0,1025(12)	0,5451(6)	0,070(3)
C6	-1,1427(11)	0,5961(11)	-0,4625(5)	0,102(5)	C33	0,9848(13)	0,1627(13)	0,5798(6)	0,081(4)
C7	-1,1214(9)	0,6991(7)	-0,3975(4)	0,084(4)	C34	1,0667(12)	0,0921(12)	0,6368(7)	0,085(4)
C8	-0,9854(8)	0,6828(6)	-0,3408(4)	0,071(3)	C35	0,0327(9)	0,2476(9)	-0,0620(5)	0,039(2)
C9	-0,8556(7)	0,5361(8)	-0,2715(4)	0,054(3)	C36	0,2421(9)	0,1365(10)	-0,0389(5)	0,046(2)
C10	-0,7407(10)	0,6129(10)	-0,2464(6)	0,053(3)	C37	0,3419(9)	0,0995(8)	0,0249(4)	0,033(2)
C11	-0,6279(10)	0,5697(9)	-0,2014(5)	0,046(2)	C38	0,4814(10)	0,1523(9)	0,0475(5)	0,046(2)
C12	-0,6310(10)	0,4463(9)	-0,1840(5)	0,044(2)	C39	0,5739(10)	0,1171(9)	0,1052(5)	0,049(3)
C13	-0,7547(10)	0,3648(10)	-0,2109(5)	0,047(2)	C40	0,5238(10)	0,0306(10)	0,1426(5)	0,049(3)
C14	-0,8713(10)	0,4078(10)	-0,2557(5)	0,048(3)	C41	0,3868(11)	-0,0269(9)	0,1223(5)	0,053(3)
C15	-0,5145(9)	0,3986(9)	-0,1330(5)	0,041(2)	C42	0,2975(10)	0,0088(9)	0,0627(5)	0,048(2)
C16	-0,2814(9)	0,4412(9)	-0,0639(5)	0,042(2)	O1	-0,9850(6)	0,5577(5)	-0,3200(3)	0,063(2)
C17	-0,2729(10)	0,4812(10)	0,0067(5)	0,048(3)	O2	-0,5208(7)	0,3011(7)	-0,1078(4)	0,057(2)
C18	-0,1650(10)	0,4429(9)	0,0577(5)	0,045(2)	O3	-0,3934(6)	0,4784(6)	-0,1159(3)	0,047(2)
C19	-0,0654(9)	0,3671(8)	0,0382(5)	0,037(2)	O4	0,0416(6)	0,3345(6)	0,0937(3)	0,042(2)
C20	-0,0708(8)	0,3252(8)	-0,0334(5)	0,030(2)	O5	-0,0872(8)	0,1499(7)	0,0864(4)	0,069(2)
C21	-0,1840(10)	0,3644(9)	-0,0849(5)	0,046(2)	O6	0,4133(8)	0,0913(8)	0,3503(4)	0,072(2)
C22	0,0179(10)	0,2177(9)	0,1152(5)	0,044(2)	O7	0,0215(7)	0,2177(7)	-0,1256(4)	0,060(2)
C23	0,1284(10)	0,1907(10)	0,1753(5)	0,044(2)	O8	0,1355(6)	0,2120(6)	-0,0130(3)	0,043(2)
C24	0,2510(10)	0,2688(10)	0,2042(5)	0,048(3)	O9	0,5709(10)	-0,0805(10)	0,2409(5)	0,094(3)
C25	0,3483(11)	0,2397(10)	0,2618(5)	0,058(3)	O10	0,7378(11)	0,0431(11)	0,2236(6)	0,117(4)
C26	0,3270(12)	0,1294(11)	0,2921(5)	0,060(3)	N1	0,6181(11)	-0,0065(10)	0,2064(5)	0,065(3)
C27	0,2062(12)	0,0507(11)	0,2633(5)	0,062(3)					

**Tab. A16:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK2** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C9	0,057(7)	0,077(8)	0,036(6)	0,029(5)	0,010(5)	0,032(6)	C32	0,075(8)	0,081(9)	0,052(7)	0,022(6)	-0,001(6)	0,013(7)
C10	0,035(5)	0,046(6)	0,075(8)	0,022(6)	-0,004(5)	0,006(5)	C33	0,082(9)	0,095(10)	0,058(8)	0,021(7)	-0,001(7)	-0,020(8)
C11	0,051(6)	0,042(6)	0,045(6)	0,007(5)	0,007(5)	0,008(5)	C34	0,061(8)	0,088(10)	0,094(10)	0,037(8)	-0,019(7)	0,005(7)
C12	0,038(5)	0,054(6)	0,045(6)	0,024(5)	0,008(4)	0,016(5)	C35	0,029(5)	0,046(6)	0,040(6)	0,017(5)	-0,004(4)	-0,004(4)
C13	0,044(6)	0,048(6)	0,046(6)	0,017(5)	-0,003(5)	0,000(5)	C36	0,030(5)	0,060(7)	0,049(6)	0,013(5)	0,006(4)	0,006(5)
C14	0,034(5)	0,058(7)	0,044(6)	0,004(5)	-0,005(4)	-0,005(5)	C37	0,038(5)	0,025(5)	0,038(5)	0,000(4)	0,012(4)	0,003(4)
C15	0,035(5)	0,040(6)	0,048(6)	0,006(5)	0,013(4)	-0,004(4)	C38	0,038(5)	0,041(6)	0,060(7)	0,011(5)	0,013(5)	0,005(4)
C16	0,033(5)	0,041(6)	0,051(6)	0,016(5)	0,002(5)	0,005(4)	C39	0,038(5)	0,051(7)	0,051(6)	0,002(5)	-0,005(5)	0,000(5)
C17	0,038(5)	0,058(7)	0,048(6)	0,007(5)	0,008(5)	0,013(5)	C40	0,037(6)	0,058(7)	0,052(6)	0,008(5)	0,004(5)	0,016(5)
C18	0,049(6)	0,040(6)	0,045(6)	0,011(5)	0,008(5)	-0,001(5)	C41	0,068(7)	0,046(6)	0,047(6)	0,024(5)	0,009(6)	0,020(5)
C19	0,029(5)	0,034(5)	0,050(6)	0,009(4)	0,010(4)	-0,001(4)	C42	0,039(5)	0,050(6)	0,051(6)	0,012(5)	0,002(5)	0,001(5)
C20	0,017(4)	0,028(5)	0,044(5)	0,012(4)	-0,001(4)	-0,001(3)	O1	0,055(4)	0,068(5)	0,060(5)	0,026(4)	-0,007(4)	0,013(4)
C21	0,052(6)	0,041(6)	0,045(6)	0,019(5)	0,007(5)	-0,002(5)	O2	0,039(4)	0,059(5)	0,073(5)	0,036(4)	0,002(3)	-0,002(3)
C22	0,036(5)	0,048(6)	0,048(6)	0,022(5)	0,003(5)	0,000(5)	O3	0,024(3)	0,057(4)	0,058(4)	0,028(3)	-0,007(3)	0,003(3)
C23	0,039(5)	0,057(7)	0,036(5)	0,012(5)	0,005(4)	-0,001(5)	O4	0,034(3)	0,046(4)	0,043(4)	0,014(3)	-0,001(3)	0,001(3)
C24	0,046(6)	0,052(6)	0,043(6)	0,017(5)	-0,001(5)	0,000(5)	O5	0,053(4)	0,071(5)	0,074(5)	0,036(4)	-0,011(4)	-0,018(4)
C25	0,050(6)	0,062(7)	0,051(6)	0,005(6)	-0,008(5)	-0,013(5)	O6	0,059(5)	0,084(6)	0,066(5)	0,035(4)	-0,010(4)	-0,010(4)
C26	0,063(7)	0,065(8)	0,046(6)	0,025(6)	-0,011(6)	0,008(6)	O7	0,059(5)	0,074(5)	0,043(4)	0,006(4)	0,000(4)	0,025(4)
C27	0,071(8)	0,062(8)	0,048(6)	0,021(6)	-0,003(6)	-0,008(6)	O8	0,035(3)	0,050(4)	0,048(4)	0,018(3)	0,008(3)	0,014(3)
C28	0,041(6)	0,055(7)	0,056(6)	0,017(5)	0,002(5)	-0,009(5)	O9	0,087(7)	0,123(8)	0,070(6)	0,047(6)	-0,002(5)	0,021(6)
C29	0,065(8)	0,089(10)	0,071(8)	0,015(7)	0,007(7)	-0,010(7)	O10	0,071(6)	0,159(10)	0,110(8)	0,063(7)	-0,028(6)	0,004(7)
C30	0,070(8)	0,096(10)	0,049(7)	0,041(7)	-0,012(6)	-0,007(7)	N1	0,066(7)	0,070(7)	0,055(6)	0,014(5)	0,001(6)	0,021(6)
C31	0,078(9)	0,098(10)	0,052(7)	0,018(7)	-0,006(7)	-0,006(7)							

**Tab. A17:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK3**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>	Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>
C1	-0,4810(2)	-0,1730(2)	-0,7137(11)	0,212(10)	C28	0,5937(16)	0,2183(17)	0,2718(8)	0,120(6)
C2	-0,3650(2)	-0,2070(3)	-0,6581(17)	0,420(3)	C29	0,7294(15)	0,3439(13)	0,4450(10)	0,203(9)
C3	-0,3998(15)	-0,1390(3)	-0,5926(15)	0,335(19)	C30A	0,7800(2)	0,4250(13)	0,4843(10)	0,179(17)
C4	-0,2810(2)	-0,1696(16)	-0,5387(14)	0,276(14)	C31A	0,8460(4)	0,3508(13)	0,5631(16)	0,184(18)
C5	-0,2920(2)	-0,0750(2)	-0,4934(15)	0,560(4)	C30B	0,7269(15)	0,3850(2)	0,5208(10)	0,134(12)
C6	-0,1600(2)	-0,0920(2)	-0,4518(9)	0,321(18)	C31B	0,8720(3)	0,4100(5)	0,5274(17)	0,350(4)
C7	-0,1753(18)	-0,1742(13)	-0,3627(9)	0,208(10)	C32	0,8750(2)	0,4326(17)	0,6097(11)	0,229(12)
C8	-0,0761(17)	-0,1528(17)	-0,3112(9)	0,153(7)	C33	0,5994(12)	0,2614(11)	-0,0348(9)	0,074(3)
C9	-0,0388(16)	0,0014(15)	-0,2609(8)	0,092(4)	C34	0,7779(11)	0,3540(11)	-0,0229(7)	0,076(4)
C10	-0,0819(15)	0,1174(15)	-0,2538(8)	0,098(4)	C35	0,8220(13)	0,3942(10)	0,0419(7)	0,068(3)
C11	-0,0210(13)	0,1562(12)	-0,2039(7)	0,087(4)	C36	0,9544(13)	0,3618(10)	0,0618(7)	0,075(3)
C12	0,0833(11)	0,0790(11)	-0,1581(7)	0,065(3)	C37	0,9968(14)	0,3999(12)	0,1179(8)	0,081(4)
C13	0,1237(12)	-0,0335(11)	-0,1644(8)	0,076(4)	C38	0,9013(15)	0,4728(13)	0,1545(7)	0,076(4)
C14	0,0624(14)	-0,0717(12)	-0,2155(7)	0,082(4)	C39	0,7641(15)	0,5149(11)	0,1342(8)	0,087(4)
C15	0,1397(12)	0,1299(12)	-0,1064(7)	0,071(3)	C40	0,7302(14)	0,4684(13)	0,0784(8)	0,091(4)
C16	0,3120(12)	0,0874(10)	-0,0178(8)	0,066(3)	O1	-0,1050(11)	-0,0277(9)	-0,3098(6)	0,120(4)
C17	0,2674(12)	0,0519(11)	0,0646(8)	0,078(4)	O2	0,0971(9)	0,2233(9)	-0,0920(6)	0,098(3)
C18	0,3295(11)	0,0854(12)	0,1172(8)	0,081(4)	O3	0,2523(8)	0,0512(7)	-0,0701(5)	0,079(2)
C19	0,4361(11)	0,1545(10)	0,0868(7)	0,065(3)	O4	0,4924(8)	0,1839(7)	0,1441(4)	0,076(2)
C20	0,4820(10)	0,1890(9)	0,0053(7)	0,059(3)	O5	0,3560(10)	0,3598(9)	0,1179(6)	0,106(4)
C21	0,4165(11)	0,1567(10)	-0,0485(7)	0,067(3)	O6	0,6133(15)	0,4065(13)	0,4005(9)	0,239(7)
C22	0,4375(13)	0,2929(12)	0,1565(8)	0,072(3)	O7	0,6339(11)	0,2869(11)	-0,1086(7)	0,130(4)
C23	0,4944(13)	0,3064(13)	0,2243(8)	0,087(4)	O8	0,6631(7)	0,2877(6)	0,0161(4)	0,067(2)
C24	0,4457(15)	0,4130(14)	0,2452(9)	0,109(5)	O9	1,0599(17)	0,4973(15)	0,2263(8)	0,186(7)
C25	0,5010(2)	0,4368(16)	0,3087(10)	0,142(8)	O10	0,8486(17)	0,5708(15)	0,2566(8)	0,161(6)
C26	0,5900(2)	0,3472(19)	0,3451(12)	0,162(9)	N1	0,9340(19)	0,5181(14)	0,2165(10)	0,123(5)
C27	0,6419(16)	0,2469(18)	0,3322(11)	0,139(6)					

**Tab. A18:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK3**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C9	0,111(11)	0,115(13)	0,073(9)	-0,028(9)	-0,032(8)	-0,048(10)	C32	0,380(4)	0,180(2)	0,180(2)	-0,057(17)	-0,120(2)	-0,070(2)
C10	0,097(11)	0,120(13)	0,088(10)	-0,025(9)	-0,040(8)	-0,023(9)	C33	0,064(8)	0,086(9)	0,081(10)	-0,034(8)	-0,012(7)	-0,016(7)
C11	0,095(10)	0,086(9)	0,085(9)	-0,015(8)	-0,034(8)	-0,025(8)	C34	0,053(7)	0,102(10)	0,091(9)	-0,044(8)	-0,012(6)	-0,025(7)
C12	0,061(7)	0,084(9)	0,065(7)	-0,023(7)	-0,018(6)	-0,033(7)	C35	0,074(9)	0,050(7)	0,087(9)	-0,032(7)	0,002(7)	-0,019(6)
C13	0,066(8)	0,072(9)	0,113(10)	-0,060(8)	-0,017(7)	-0,003(6)	C36	0,063(8)	0,073(8)	0,096(9)	-0,027(7)	-0,022(7)	-0,015(6)
C14	0,102(10)	0,090(10)	0,076(8)	-0,032(8)	-0,020(8)	-0,041(8)	C37	0,066(9)	0,086(9)	0,106(10)	-0,034(8)	-0,026(8)	-0,022(7)
C15	0,055(8)	0,071(9)	0,093(9)	-0,032(8)	-0,006(7)	-0,012(7)	C38	0,084(10)	0,099(10)	0,063(8)	-0,022(7)	-0,019(7)	-0,050(8)
C16	0,071(8)	0,057(7)	0,080(9)	-0,029(7)	-0,028(7)	-0,004(6)	C39	0,097(11)	0,088(10)	0,096(10)	-0,053(8)	-0,005(8)	-0,023(8)
C17	0,075(9)	0,101(10)	0,077(9)	-0,038(8)	-0,013(7)	-0,032(7)	C40	0,082(10)	0,103(11)	0,094(10)	-0,027(9)	-0,015(8)	-0,034(9)
C18	0,054(7)	0,119(11)	0,098(9)	-0,072(9)	0,003(7)	-0,021(7)	O1	0,147(9)	0,128(9)	0,106(7)	-0,030(6)	-0,044(7)	-0,048(7)
C19	0,047(7)	0,087(9)	0,077(9)	-0,044(7)	-0,017(6)	-0,010(6)	O2	0,099(7)	0,086(6)	0,128(8)	-0,054(6)	-0,055(6)	0,014(5)
C20	0,052(7)	0,064(7)	0,071(8)	-0,031(6)	-0,009(6)	-0,013(6)	O3	0,060(5)	0,085(6)	0,115(6)	-0,049(5)	-0,044(5)	-0,002(4)
C21	0,070(8)	0,063(7)	0,079(8)	-0,025(6)	-0,024(6)	-0,014(6)	O4	0,082(6)	0,079(6)	0,078(5)	-0,021(5)	-0,035(4)	-0,020(5)
C22	0,060(8)	0,072(9)	0,099(10)	-0,051(8)	-0,013(7)	-0,001(7)	O5	0,101(7)	0,111(7)	0,128(8)	-0,070(6)	-0,069(6)	0,040(6)
C23	0,083(9)	0,128(12)	0,087(9)	-0,070(9)	0,006(8)	-0,047(9)	O7	0,135(9)	0,202(12)	0,091(8)	-0,056(8)	-0,001(7)	-0,101(8)
C24	0,118(12)	0,133(13)	0,111(11)	-0,083(11)	-0,002(9)	-0,029(10)	O8	0,060(5)	0,082(5)	0,077(5)	-0,037(4)	-0,019(4)	-0,022(4)
C25	0,220(2)	0,148(16)	0,120(13)	-0,107(13)	0,022(13)	-0,094(16)	O9	0,182(13)	0,273(18)	0,180(13)	-0,141(12)	-0,081(11)	-0,032(12)
C27	0,076(11)	0,168(18)	0,140(15)	-0,005(13)	-0,025(10)	0,000(11)	O10	0,187(14)	0,222(15)	0,130(10)	-0,112(10)	0,014(9)	-0,089(12)
C28	0,107(12)	0,211(19)	0,071(9)	-0,050(11)	-0,043(9)	-0,047(12)	N1	0,140(15)	0,125(12)	0,129(13)	-0,040(10)	-0,021(11)	-0,066(11)

**Tab. A19:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK4** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
C1	-0,4038(16)	0,0527(15)	0,1232(8)	0,081(4)	C26	1,1720(2)	0,6176(18)	-0,8778(8)	0,254(15)
C2	-0,2658(14)	0,0302(14)	0,1350(7)	0,066(4)	C27	1,2027(14)	0,5710(2)	-0,9532(7)	0,229(14)
C3	-0,1411(14)	0,1048(14)	0,0863(6)	0,061(3)	C28	1,3703(12)	0,6490(2)	-0,9688(7)	0,166(9)
C4	-0,1121(12)	0,0988(12)	-0,0445(6)	0,047(3)	C29	1,3961(11)	0,6183(19)	-1,0486(6)	0,131(7)
C5	-0,1832(14)	0,0486(13)	-0,1154(6)	0,059(3)	C30	1,5653(11)	0,6870(2)	-1,0625(7)	0,164(9)
C6	-0,0976(13)	0,0820(13)	-0,1757(7)	0,058(3)	C31	1,5903(16)	0,6625(19)	-1,1435(7)	0,131(7)
C7	0,0575(12)	0,1701(11)	-0,1661(6)	0,041(3)	C32	0,6287(13)	0,1542(13)	-0,3524(6)	0,051(3)
C8	0,1252(13)	0,2196(12)	-0,0959(5)	0,047(3)	C33	0,7922(12)	0,0859(12)	-0,4115(6)	0,048(3)
C9	0,0408(13)	0,1847(11)	-0,0344(6)	0,051(3)	C34	0,8758(12)	0,1167(11)	-0,4806(6)	0,041(3)
C10	0,1460(13)	0,2007(13)	-0,2317(7)	0,050(3)	C35	0,7991(13)	0,0868(12)	-0,5493(7)	0,055(3)
C11	0,3852(12)	0,2989(11)	-0,2741(6)	0,046(3)	C36	0,8693(14)	0,1127(13)	-0,6145(7)	0,058(3)
C12	0,4077(14)	0,4068(13)	-0,3164(7)	0,064(4)	C37	1,0236(13)	0,1669(12)	-0,6082(6)	0,050(3)
C13	0,5005(14)	0,4321(13)	-0,3733(7)	0,062(4)	C38	1,1105(13)	0,1995(12)	-0,5407(6)	0,052(3)
C14	0,5707(13)	0,3508(12)	-0,3880(6)	0,048(3)	C39	1,0336(13)	0,1759(11)	-0,4773(7)	0,051(3)
C15	0,5530(11)	0,2427(10)	-0,3446(6)	0,039(3)	O1	-0,2060(8)	0,0568(8)	0,0108(4)	0,058(2)
C16	0,4601(11)	0,2198(11)	-0,2866(6)	0,042(3)	O2	0,0929(9)	0,1578(11)	-0,2942(5)	0,084(3)
C17	0,5952(14)	0,3046(13)	-0,5111(6)	0,051(3)	O3	0,2958(8)	0,2760(8)	-0,2145(4)	0,052(2)
C18	0,6915(14)	0,3511(12)	-0,5736(6)	0,048(3)	O4	0,6633(8)	0,3850(7)	-0,4473(4)	0,045(2)
C19	0,6330(16)	0,2810(14)	-0,6412(7)	0,064(4)	O5	0,4695(9)	0,2150(10)	-0,5155(4)	0,074(3)
C20	0,7080(2)	0,3091(18)	-0,6995(9)	0,083(5)	O6	0,9129(13)	0,4312(13)	-0,7606(7)	0,128(4)
C21	0,8490(2)	0,4090(2)	-0,6934(7)	0,086(5)	O7	0,6077(11)	0,0643(9)	-0,3107(5)	0,077(3)
C22	0,9219(15)	0,4902(16)	-0,6277(9)	0,080(5)	O8	0,7173(8)	0,1752(8)	-0,4049(4)	0,048(2)
C23	0,8373(14)	0,4572(14)	-0,5649(7)	0,062(4)	O9	1,0320(12)	0,1832(13)	-0,7333(5)	0,101(4)
C24	1,0679(14)	0,5314(15)	-0,7551(6)	0,133(7)	O10	1,2395(12)	0,2250(13)	-0,6697(5)	0,102(4)
C25	1,1524(17)	0,5132(18)	-0,8201(9)	0,233(14)	N1	1,1023(13)	0,1933(12)	-0,6756(7)	0,068(3)

**Tab. A20:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK4** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>32</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,090(11)	0,097(12)	0,080(10)	0,020(9)	0,031(9)	0,060(10)	C22	0,049(8)	0,095(11)	0,112(13)	0,053(10)	0,040(9)	0,039(8)
C2	0,074(9)	0,090(10)	0,054(8)	0,022(7)	0,019(7)	0,050(8)	C23	0,063(9)	0,073(9)	0,066(9)	0,028(7)	0,025(7)	0,040(8)
C3	0,058(8)	0,081(10)	0,044(7)	0,001(7)	0,019(6)	0,029(7)	C32	0,045(7)	0,063(8)	0,043(7)	0,020(6)	0,014(6)	0,020(6)
C4	0,040(7)	0,048(7)	0,048(7)	0,001(6)	0,004(6)	0,014(6)	C33	0,052(7)	0,060(8)	0,056(7)	0,026(6)	0,024(6)	0,043(7)
C5	0,048(7)	0,081(10)	0,045(7)	0,013(7)	0,015(6)	0,025(7)	C34	0,041(7)	0,040(7)	0,038(6)	0,015(5)	0,003(5)	0,013(5)
C6	0,041(7)	0,070(9)	0,058(8)	0,007(7)	0,005(6)	0,019(7)	C35	0,041(7)	0,065(8)	0,059(8)	0,005(6)	0,004(6)	0,024(6)
C7	0,045(7)	0,057(7)	0,032(6)	0,009(5)	0,008(5)	0,030(6)	C36	0,054(8)	0,072(9)	0,046(7)	0,007(6)	-0,005(6)	0,026(7)
C8	0,046(7)	0,069(8)	0,031(6)	0,005(6)	0,009(5)	0,029(6)	C37	0,049(7)	0,053(8)	0,045(7)	-0,001(6)	0,006(6)	0,019(6)
C9	0,051(8)	0,048(7)	0,040(7)	-0,004(6)	0,008(6)	0,010(6)	C38	0,044(7)	0,067(8)	0,049(7)	0,016(6)	0,016(6)	0,025(6)
C10	0,046(7)	0,068(9)	0,048(8)	0,018(6)	0,014(6)	0,034(7)	C39	0,052(7)	0,044(7)	0,059(8)	0,009(6)	0,002(6)	0,024(6)
C11	0,039(6)	0,048(7)	0,047(7)	0,014(6)	0,017(5)	0,012(6)	O1	0,051(5)	0,078(6)	0,039(5)	0,006(4)	0,017(4)	0,023(5)
C12	0,068(9)	0,074(10)	0,068(9)	0,020(7)	0,032(7)	0,043(8)	O2	0,050(5)	0,147(9)	0,041(5)	0,012(6)	0,009(4)	0,031(6)
C13	0,072(9)	0,067(9)	0,070(9)	0,027(7)	0,031(7)	0,045(8)	O3	0,037(5)	0,063(5)	0,052(5)	0,005(4)	0,015(4)	0,018(4)
C14	0,055(7)	0,050(7)	0,043(7)	0,007(6)	0,008(6)	0,026(6)	O4	0,038(4)	0,045(5)	0,050(5)	0,014(4)	0,019(4)	0,015(4)
C15	0,041(6)	0,039(6)	0,043(6)	0,011(5)	0,006(5)	0,023(5)	O5	0,041(5)	0,102(7)	0,052(5)	0,006(5)	0,005(4)	0,005(5)
C16	0,039(6)	0,053(7)	0,037(6)	0,010(5)	0,009(5)	0,021(6)	O6	0,140(11)	0,116(10)	0,111(10)	0,014(8)	0,026(8)	0,039(9)
C17	0,048(8)	0,063(8)	0,049(8)	0,016(6)	0,003(6)	0,032(7)	O7	0,102(7)	0,074(6)	0,086(7)	0,041(6)	0,057(6)	0,058(6)
C18	0,061(8)	0,045(7)	0,048(7)	0,020(6)	0,017(6)	0,029(6)	O8	0,048(4)	0,060(5)	0,048(5)	0,018(4)	0,017(4)	0,030(4)
C19	0,078(9)	0,073(10)	0,058(9)	0,021(8)	0,027(8)	0,045(8)	O9	0,085(8)	0,161(11)	0,051(6)	0,024(7)	0,005(6)	0,048(8)
C20	0,086(12)	0,093(13)	0,079(12)	0,008(10)	-0,002(10)	0,050(11)	O10	0,083(8)	0,156(11)	0,070(7)	0,022(7)	0,033(6)	0,051(8)
C21	0,151(17)	0,117(14)	0,020(7)	0,021(8)	0,024(9)	0,085(13)	N1	0,057(7)	0,089(9)	0,071(8)	0,016(7)	0,024(7)	0,042(7)

**Tab. A21:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK5**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>	Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>äq</sub>
C1	-0,8743(17)	0,0300(2)	-0,4716(14)	0,490(2)	C28	0,2336(9)	1,1039(5)	0,3256(4)	0,067(2)
C2	-0,8707(10)	0,1089(12)	-0,4190(9)	0,249(9)	C29	0,2273(8)	1,0545(5)	0,2670(3)	0,059(2)
C3	-0,6876(9)	0,1147(9)	-0,4194(7)	0,182(6)	C30	0,2621(10)	1,3479(5)	0,3809(4)	0,068(2)
C4	-0,6867(7)	0,2012(7)	-0,3723(6)	0,149(4)	C31	0,2526(10)	1,3769(5)	0,4546(3)	0,069(2)
C5	-0,5038(7)	0,2055(7)	-0,3709(5)	0,121(3)	C32	0,2519(10)	1,4873(5)	0,4610(4)	0,071(2)
C6	-0,5034(6)	0,2870(7)	-0,3195(5)	0,126(4)	C33	0,2427(10)	1,5175(5)	0,5361(3)	0,067(2)
C7	-0,3203(6)	0,2886(6)	-0,3158(4)	0,113(3)	C34	0,2452(10)	1,6271(5)	0,5444(4)	0,071(2)
C8	-0,3192(7)	0,3660(7)	-0,2616(3)	0,112(3)	C35	0,2382(10)	1,6539(6)	0,6194(4)	0,077(2)
C9	-0,1232(11)	0,4432(6)	-0,2265(4)	0,075(2)	C36	0,2456(11)	1,7608(6)	0,6286(5)	0,093(3)
C10	-0,2195(10)	0,4772(5)	-0,1643(4)	0,075(2)	C37	0,2380(13)	1,7860(8)	0,7044(5)	0,125(4)
C11	-0,1624(10)	0,5318(5)	-0,1218(4)	0,072(2)	C38	0,5276(8)	0,6889(5)	0,0464(3)	0,051(2)
C12	-0,0074(8)	0,5528(5)	-0,1417(3)	0,055(2)	C39	0,7351(8)	0,7094(5)	0,1090(3)	0,060(2)
C13	0,0880(9)	0,5179(5)	-0,2057(4)	0,061(2)	C40	0,7862(8)	0,7947(5)	0,1350(3)	0,051(2)
C14	0,0314(10)	0,4626(5)	-0,2479(4)	0,070(2)	C41	0,6667(8)	0,8768(5)	0,1707(3)	0,061(2)
C15	0,0434(11)	0,6161(5)	-0,0966(4)	0,067(2)	C42	0,7189(10)	0,9504(5)	0,1993(4)	0,068(2)
C16	0,2426(8)	0,7022(5)	-0,0831(3)	0,054(2)	C43	0,8882(10)	0,9437(6)	0,1928(4)	0,071(2)
C17	0,1768(8)	0,8062(5)	-0,0956(3)	0,058(2)	C44	1,0076(9)	0,8651(6)	0,1551(4)	0,071(2)
C18	0,2173(8)	0,8757(5)	-0,0578(3)	0,053(2)	C45	0,9571(9)	0,7899(5)	0,1269(4)	0,065(2)
C19	0,3254(7)	0,8425(4)	-0,0094(3)	0,042(1)	O1	-0,1593(6)	0,3894(4)	-0,2720(3)	0,098(2)
C20	0,4010(7)	0,7366(4)	-0,0002(3)	0,045(1)	O2	-0,0418(8)	0,6547(5)	-0,0439(3)	0,109(2)
C21	0,3546(8)	0,6674(5)	-0,0370(3)	0,053(2)	O3	0,1994(6)	0,6309(3)	-0,1205(2)	0,064(1)
C22	0,2610(8)	1,0165(4)	0,0271(3)	0,052(2)	O4	0,3582(5)	0,9100(3)	0,0310(2)	0,048(1)
C23	0,3027(9)	1,0766(5)	0,0796(3)	0,056(2)	O5	0,2368(5)	1,0460(3)	0,1475(2)	0,055(1)
C24	0,2507(7)	1,0992(4)	0,2023(3)	0,048(1)	O6	0,2597(7)	1,2428(4)	0,3821(2)	0,081(2)
C25	0,2828(9)	1,1943(5)	0,1966(3)	0,059(2)	O7	0,5650(7)	0,5985(4)	0,0640(3)	0,082(2)
C26	0,2869(9)	1,2440(5)	0,2559(4)	0,068(2)	O8	0,6036(5)	0,7537(3)	0,0657(2)	0,056(1)
C27	0,2608(9)	1,2003(5)	0,3198(4)	0,060(2)					

**Tab. A22:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK5**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C9	0,112(7)	0,070(5)	0,067(5)	-0,011(4)	-0,037(5)	-0,049(5)	C31	0,082(5)	0,070(5)	0,059(4)	-0,016(3)	-0,011(4)	-0,024(4)
C10	0,073(5)	0,063(4)	0,102(6)	-0,005(4)	-0,026(5)	-0,031(4)	C32	0,083(5)	0,071(5)	0,067(5)	-0,019(4)	-0,014(4)	-0,028(4)
C11	0,080(5)	0,059(4)	0,083(5)	-0,012(4)	-0,011(4)	-0,028(4)	C33	0,078(5)	0,068(4)	0,059(4)	-0,012(3)	-0,011(4)	-0,022(4)
C12	0,061(4)	0,045(3)	0,063(4)	-0,012(3)	-0,019(3)	-0,015(3)	C34	0,074(5)	0,074(5)	0,070(5)	-0,022(4)	-0,007(4)	-0,025(4)
C13	0,067(4)	0,053(4)	0,070(5)	-0,001(3)	-0,025(4)	-0,017(3)	C35	0,082(5)	0,080(5)	0,071(5)	-0,027(4)	-0,006(4)	-0,026(4)
C14	0,079(5)	0,076(5)	0,064(4)	-0,013(4)	-0,017(4)	-0,030(4)	C36	0,087(6)	0,083(6)	0,111(7)	-0,042(5)	-0,009(5)	-0,022(5)
C15	0,087(6)	0,056(4)	0,063(5)	-0,010(4)	-0,016(4)	-0,022(4)	C37	0,117(8)	0,140(9)	0,124(8)	-0,075(7)	-0,019(6)	-0,029(7)
C16	0,057(4)	0,047(4)	0,063(4)	-0,016(3)	-0,017(3)	-0,014(3)	C38	0,064(4)	0,040(3)	0,054(4)	0,000(3)	-0,018(3)	-0,018(3)
C17	0,057(4)	0,058(4)	0,056(4)	-0,006(3)	-0,019(3)	-0,005(3)	C39	0,061(4)	0,054(4)	0,066(4)	0,006(3)	-0,030(3)	-0,010(3)
C18	0,061(4)	0,042(3)	0,057(4)	-0,006(3)	-0,015(3)	-0,014(3)	C40	0,059(4)	0,048(4)	0,050(4)	0,007(3)	-0,022(3)	-0,015(3)
C19	0,045(3)	0,040(3)	0,043(3)	-0,010(3)	-0,005(3)	-0,012(3)	C41	0,051(4)	0,063(4)	0,070(4)	-0,004(3)	-0,013(3)	-0,015(3)
C20	0,051(4)	0,041(3)	0,047(3)	-0,009(3)	-0,011(3)	-0,016(3)	C42	0,078(5)	0,060(4)	0,069(5)	-0,011(4)	-0,013(4)	-0,021(4)
C21	0,055(4)	0,040(3)	0,062(4)	-0,001(3)	-0,016(3)	-0,008(3)	C43	0,079(5)	0,071(5)	0,076(5)	0,000(4)	-0,032(4)	-0,033(4)
C22	0,058(4)	0,038(3)	0,055(4)	-0,007(3)	-0,008(3)	-0,004(3)	C44	0,058(5)	0,079(5)	0,090(5)	0,018(4)	-0,035(4)	-0,029(4)
C23	0,068(4)	0,046(4)	0,054(4)	-0,009(3)	-0,004(3)	-0,017(3)	C45	0,060(4)	0,067(4)	0,065(4)	0,001(3)	-0,016(3)	-0,012(4)
C24	0,051(4)	0,042(3)	0,052(4)	-0,011(3)	-0,008(3)	-0,012(3)	O2	0,121(5)	0,132(5)	0,094(4)	-0,058(4)	0,025(4)	-0,076(4)
C25	0,076(5)	0,050(4)	0,056(4)	-0,005(3)	-0,006(3)	-0,027(3)	O3	0,063(3)	0,060(3)	0,074(3)	-0,020(2)	-0,020(2)	-0,018(2)
C26	0,093(5)	0,054(4)	0,066(5)	-0,006(3)	-0,020(4)	-0,032(4)	O4	0,053(2)	0,039(2)	0,053(2)	-0,008(2)	-0,013(2)	-0,010(2)
C27	0,072(5)	0,053(4)	0,057(4)	-0,015(3)	-0,019(3)	-0,013(3)	O5	0,066(3)	0,054(3)	0,050(2)	-0,011(2)	-0,004(2)	-0,028(2)
C28	0,091(5)	0,054(4)	0,058(4)	-0,003(3)	-0,006(4)	-0,026(4)	O6	0,126(5)	0,061(3)	0,062(3)	-0,011(2)	-0,027(3)	-0,029(3)
C29	0,073(5)	0,049(4)	0,061(4)	-0,009(3)	-0,008(3)	-0,026(3)	O7	0,104(4)	0,049(3)	0,109(4)	0,014(3)	-0,056(3)	-0,026(3)
C30	0,082(5)	0,058(4)	0,066(4)	-0,018(3)	-0,017(4)	-0,017(4)	O8	0,065(3)	0,041(2)	0,069(3)	0,003(2)	-0,030(2)	-0,015(2)

**Tab. A23:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK6** (Raumtemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	1,8062(8)	0,9835(14)	-0,4456(3)	0,192(5)	C30	0,5304(5)	0,5937(11)	0,1891(2)	0,109(3)
C2	1,7374(7)	1,0480(12)	-0,4259(3)	0,146(4)	C31	0,4522(6)	0,5173(13)	0,2066(3)	0,141(4)
C3	1,7139(6)	0,9642(10)	-0,3888(3)	0,114(3)	C32	0,4241(6)	0,5874(12)	0,2412(3)	0,135(4)
C4	1,6349(6)	1,0309(10)	-0,3719(3)	0,111(3)	C33	0,3458(6)	0,5094(13)	0,2578(3)	0,135(4)
C5	1,6029(5)	0,9396(9)	-0,3389(2)	0,090(2)	C34	0,3087(6)	0,5836(13)	0,2902(3)	0,142(4)
C6	1,5223(5)	1,0055(10)	-0,3212(2)	0,101(3)	C35	0,2266(6)	0,5095(13)	0,3044(3)	0,143(4)
C7	1,4913(5)	0,9064(10)	-0,2894(2)	0,095(3)	C36	0,1810(8)	0,5965(14)	0,3325(4)	0,174(5)
C8	1,4091(5)	0,9652(9)	-0,2723(2)	0,091(3)	C37	0,0987(8)	0,5246(15)	0,3435(3)	0,196(6)
C9	1,3196(5)	0,8855(10)	-0,2204(2)	0,077(2)	C38	0,8457(5)	0,9851(9)	-0,0544(2)	0,071(2)
C10	1,3110(5)	0,7824(9)	-0,1893(2)	0,086(2)	C39	0,7081(5)	1,0251(10)	-0,0305(3)	0,115(3)
C11	1,2409(5)	0,7950(9)	-0,1670(2)	0,084(2)	C40	0,6536(5)	0,9565(10)	-0,0007(3)	0,080(2)
C12	1,1778(5)	0,9099(9)	-0,1750(2)	0,070(2)	C41	0,6607(5)	0,9988(10)	0,0397(4)	0,095(3)
C13	1,1873(5)	1,0120(9)	-0,2061(2)	0,081(2)	C42	0,6060(6)	0,9489(11)	0,0661(3)	0,086(2)
C14	1,2574(5)	1,0005(10)	-0,2289(2)	0,080(2)	C43	0,5420(5)	0,8439(10)	0,0526(3)	0,076(2)
C15	1,1049(5)	0,9346(10)	-0,1496(2)	0,075(2)	C44	0,5327(5)	0,7925(9)	0,0130(3)	0,082(2)
C16	1,0525(5)	0,8252(8)	-0,0896(2)	0,069(2)	C45	0,5873(6)	0,8496(10)	-0,0130(3)	0,077(2)
C17	1,0893(5)	0,7367(8)	-0,0566(3)	0,077(2)	O1	1,3906(3)	0,8610(6)	-0,2414(2)	0,097(2)
C18	1,0473(5)	0,7257(8)	-0,0219(2)	0,068(2)	O2	1,0549(4)	1,0407(7)	-0,1523(2)	0,102(2)
C19	0,9677(5)	0,8016(8)	-0,0196(2)	0,062(2)	O3	1,1028(3)	0,8197(6)	-0,1225(2)	0,090(2)
C20	0,9303(4)	0,8912(8)	-0,0532(2)	0,063(2)	O4	0,9222(3)	0,7983(5)	0,0131(2)	0,077(1)
C21	0,9729(5)	0,9031(8)	-0,0883(2)	0,070(2)	O5	0,8175(3)	0,6207(6)	0,0629(1)	0,078(1)
C22	0,9589(5)	0,7107(9)	0,0482(2)	0,079(2)	O6	0,5409(3)	0,5161(7)	0,1529(2)	0,109(2)
C23	0,8925(5)	0,7156(9)	0,0781(2)	0,079(2)	O7	0,8301(4)	1,0935(7)	-0,0765(2)	0,115(2)
C24	0,7519(5)	0,6028(8)	0,0874(2)	0,066(2)	O8	0,7886(3)	0,9331(5)	-0,0303(2)	0,083(2)
C25	0,7501(5)	0,6794(8)	0,1239(2)	0,077(2)	F1	0,7226(4)	1,1020(7)	0,0541(2)	0,149(2)
C26	0,6796(5)	0,6549(9)	0,1470(2)	0,084(2)	F2	0,6138(4)	0,9969(7)	0,1056(2)	0,136(2)
C27	0,6119(5)	0,5538(10)	0,1332(3)	0,081(2)	F3	0,4850(3)	0,7930(5)	0,0781(2)	0,114(2)
C28	0,6142(5)	0,4781(9)	0,0964(3)	0,088(2)	F4	0,4669(3)	0,6916(6)	-0,0002(2)	0,127(2)
C29	0,6828(5)	0,5038(9)	0,0740(2)	0,081(2)	F5	0,5722(3)	0,8029(6)	-0,0527(2)	0,124(2)

**Tab. A24:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK6** (Raumtemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C3	0,133(7)	0,098(7)	0,130(8)	-0,011(6)	0,079(6)	-0,010(6)	C31	0,089(6)	0,228(12)	0,115(8)	-0,011(8)	0,040(6)	-0,020(8)
C4	0,134(8)	0,101(7)	0,116(7)	-0,013(6)	0,072(6)	-0,028(6)	C32	0,104(7)	0,187(11)	0,123(8)	0,002(8)	0,044(6)	-0,007(8)
C5	0,081(5)	0,101(7)	0,091(6)	-0,011(5)	0,024(5)	-0,014(5)	C33	0,100(7)	0,188(11)	0,132(8)	0,012(8)	0,060(6)	-0,008(7)
C6	0,110(6)	0,103(7)	0,101(6)	-0,010(6)	0,046(5)	-0,017(6)	C34	0,121(8)	0,176(11)	0,140(9)	0,015(8)	0,054(7)	-0,008(8)
C7	0,099(6)	0,106(7)	0,088(6)	0,001(5)	0,039(5)	-0,009(5)	C35	0,120(8)	0,179(11)	0,142(9)	-0,003(8)	0,062(7)	-0,010(8)
C8	0,108(6)	0,097(7)	0,076(5)	-0,008(5)	0,042(5)	-0,011(5)	C36	0,161(11)	0,186(13)	0,180(12)	-0,013(10)	0,040(9)	-0,004(10)
C9	0,073(5)	0,092(6)	0,068(5)	-0,019(5)	0,019(4)	0,002(5)	C37	0,163(11)	0,271(16)	0,168(11)	-0,023(11)	0,069(9)	-0,065(12)
C10	0,106(6)	0,081(6)	0,076(5)	0,016(5)	0,032(5)	0,017(5)	C38	0,065(5)	0,068(6)	0,084(6)	0,004(5)	0,021(4)	-0,002(5)
C11	0,095(6)	0,087(6)	0,075(5)	-0,008(5)	0,035(5)	-0,006(5)	C39	0,085(6)	0,106(7)	0,168(9)	0,042(7)	0,064(6)	0,035(6)
C12	0,077(5)	0,077(6)	0,060(5)	-0,016(4)	0,023(4)	-0,001(5)	C40	0,056(5)	0,082(7)	0,102(7)	0,014(6)	0,011(5)	0,015(5)
C13	0,093(6)	0,085(6)	0,069(5)	0,011(5)	0,020(5)	0,009(5)	C41	0,052(5)	0,086(7)	0,145(9)	-0,014(7)	0,004(6)	-0,018(5)
C14	0,089(6)	0,092(6)	0,065(5)	0,010(5)	0,026(5)	-0,010(5)	C42	0,068(6)	0,093(7)	0,092(7)	-0,022(6)	-0,003(5)	0,013(5)
C15	0,079(6)	0,070(6)	0,077(6)	-0,001(5)	0,016(5)	-0,012(5)	C43	0,059(5)	0,079(6)	0,095(7)	0,017(5)	0,023(5)	0,013(5)
C16	0,066(5)	0,054(5)	0,089(6)	-0,002(4)	0,025(5)	-0,002(4)	C44	0,075(6)	0,067(6)	0,105(8)	-0,006(6)	0,014(6)	0,000(5)
C17	0,059(5)	0,074(6)	0,101(6)	0,002(5)	0,028(5)	0,006(4)	C45	0,083(6)	0,069(6)	0,080(6)	-0,005(5)	0,019(5)	0,024(5)
C18	0,060(5)	0,066(5)	0,080(5)	0,011(4)	0,017(4)	0,003(4)	O1	0,101(4)	0,109(5)	0,090(4)	0,006(3)	0,045(3)	0,005(3)
C19	0,059(5)	0,060(5)	0,069(5)	-0,009(4)	0,019(4)	-0,011(4)	O2	0,113(5)	0,097(5)	0,107(4)	0,019(4)	0,046(4)	0,024(4)
C20	0,054(4)	0,056(5)	0,079(5)	0,002(4)	0,008(4)	-0,004(4)	O3	0,100(4)	0,076(4)	0,106(4)	-0,001(3)	0,055(3)	0,006(3)
C21	0,072(5)	0,064(5)	0,075(5)	0,012(4)	0,018(4)	-0,003(4)	O4	0,077(3)	0,077(4)	0,082(4)	0,016(3)	0,029(3)	0,008(3)
C22	0,073(5)	0,084(6)	0,084(6)	0,015(5)	0,019(4)	-0,002(5)	O5	0,072(3)	0,081(4)	0,085(4)	-0,010(3)	0,027(3)	-0,015(3)
C23	0,078(5)	0,088(6)	0,075(5)	0,005(5)	0,020(4)	-0,013(5)	O6	0,096(4)	0,140(5)	0,098(4)	0,012(4)	0,040(4)	-0,019(4)
C24	0,067(5)	0,066(5)	0,066(5)	0,006(4)	0,015(4)	0,006(4)	O7	0,094(4)	0,107(5)	0,151(5)	0,063(4)	0,048(4)	0,027(4)
C25	0,071(5)	0,080(6)	0,083(6)	0,000(5)	0,023(4)	-0,017(4)	O8	0,062(3)	0,077(4)	0,114(4)	0,029(3)	0,031(3)	0,020(3)
C26	0,085(6)	0,093(7)	0,077(6)	0,006(5)	0,023(5)	-0,006(5)	F1	0,106(4)	0,136(5)	0,199(6)	-0,024(4)	0,007(4)	-0,036(4)
C27	0,074(5)	0,090(7)	0,085(6)	0,014(5)	0,029(5)	-0,003(5)	F2	0,151(5)	0,148(5)	0,111(4)	-0,035(4)	0,021(3)	-0,002(4)
C28	0,081(6)	0,090(7)	0,094(7)	0,008(5)	0,020(5)	-0,017(5)	F3	0,100(3)	0,119(4)	0,132(4)	0,026(3)	0,045(3)	0,011(3)
C29	0,079(5)	0,085(6)	0,080(6)	0,002(5)	0,013(5)	-0,008(5)	F4	0,114(4)	0,107(4)	0,157(5)	-0,015(4)	0,010(3)	-0,036(3)
C30	0,097(6)	0,156(9)	0,079(6)	0,012(6)	0,027(5)	0,015(6)	F5	0,139(4)	0,128(4)	0,108(4)	-0,019(4)	0,028(3)	0,010(3)

**Tab. A25:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK6** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	1,8126(4)	0,4827(7)	-0,4442(2)	0,101(2)	C30	0,5311(3)	0,0906(6)	0,1867(1)	0,059(1)
C2	1,7399(4)	0,5523(6)	-0,4243(2)	0,077(2)	C31	0,4582(3)	0,0081(6)	0,2050(1)	0,063(1)
C3	1,7132(3)	0,4636(5)	-0,3882(1)	0,058(1)	C32	0,4229(3)	0,0913(6)	0,2387(1)	0,062(1)
C4	1,6367(3)	0,5314(5)	-0,3694(1)	0,060(1)	C33	0,3513(3)	0,0045(6)	0,2573(1)	0,062(1)
C5	1,6062(3)	0,4377(5)	-0,3354(1)	0,055(1)	C34	0,3060(3)	0,0911(6)	0,2877(2)	0,062(1)
C6	1,5268(3)	0,5048(5)	-0,3178(1)	0,056(1)	C35	0,2308(3)	0,0057(6)	0,3039(1)	0,062(1)
C7	1,4936(3)	0,4031(6)	-0,2861(1)	0,056(1)	C36	0,1803(3)	0,0956(6)	0,3318(2)	0,075(2)
C8	1,4118(3)	0,4654(5)	-0,2697(1)	0,052(1)	C37	0,1012(4)	0,0127(8)	0,3452(2)	0,099(2)
C9	1,3188(3)	0,3843(5)	-0,2196(1)	0,045(1)	C38	0,8433(3)	0,4847(5)	-0,0552(1)	0,044(1)
C10	1,3076(3)	0,2789(5)	-0,1895(1)	0,051(1)	C39	0,7077(3)	0,5274(6)	-0,0292(2)	0,069(2)
C11	1,2360(3)	0,2907(5)	-0,1680(1)	0,049(1)	C40	0,6535(3)	0,4558(5)	0,0007(2)	0,048(1)
C12	1,1743(3)	0,4105(5)	-0,1760(1)	0,041(1)	C41	0,5861(3)	0,3512(5)	-0,0125(1)	0,049(1)
C13	1,1868(3)	0,5163(5)	-0,2056(1)	0,047(1)	C42	0,5315(3)	0,2927(5)	0,0132(1)	0,048(1)
C14	1,2588(3)	0,5038(5)	-0,2278(1)	0,050(1)	C43	0,5429(3)	0,3423(5)	0,0540(1)	0,048(1)
C15	1,1010(3)	0,4351(5)	-0,1513(1)	0,046(1)	C44	0,6094(3)	0,4449(6)	0,0691(1)	0,053(1)
C16	1,0485(3)	0,3240(5)	-0,0910(1)	0,044(1)	C45	0,6634(3)	0,4999(5)	0,0422(2)	0,055(1)
C17	1,0882(3)	0,2339(5)	-0,0578(1)	0,046(1)	O1	1,3909(2)	0,3589(3)	-0,2397(1)	0,057(1)
C18	1,0499(3)	0,2239(5)	-0,0222(1)	0,047(1)	O2	1,0531(2)	0,5449(4)	-0,1529(1)	0,062(1)
C19	0,9688(3)	0,3012(5)	-0,0201(1)	0,041(1)	O3	1,0950(2)	0,3179(3)	-0,1253(1)	0,055(1)
C20	0,9283(2)	0,3922(4)	-0,0542(1)	0,038(1)	O4	0,9268(2)	0,2976(3)	0,0139(1)	0,049(1)
C21	0,9692(3)	0,4037(5)	-0,0897(1)	0,043(1)	O5	0,8229(2)	0,1187(3)	0,0623(1)	0,050(1)
C22	0,9664(3)	0,2069(5)	0,0493(1)	0,049(1)	O6	0,5448(2)	0,0086(4)	0,1507(1)	0,059(1)
C23	0,9000(3)	0,2127(5)	0,0792(1)	0,050(1)	O7	0,8245(2)	0,5926(4)	-0,0776(1)	0,068(1)
C24	0,7564(3)	0,1017(5)	0,0867(1)	0,040(1)	O8	0,7880(2)	0,4346(3)	-0,0296(1)	0,053(1)
C25	0,6869(3)	-0,0001(5)	0,0715(1)	0,050(1)	F1	0,5702(2)	0,3059(3)	-0,0534(1)	0,077(1)
C26	0,6176(3)	-0,0256(5)	0,0936(1)	0,052(1)	F2	0,4650(2)	0,1921(3)	-0,0013(1)	0,080(1)
C27	0,6159(3)	0,0485(5)	0,1309(1)	0,045(1)	F3	0,4870(2)	0,2911(3)	0,0792(1)	0,066(1)
C28	0,6837(3)	0,1504(5)	0,1460(1)	0,047(1)	F4	0,6192(2)	0,4947(4)	0,1089(1)	0,083(1)
C29	0,7547(3)	0,1768(5)	0,1238(1)	0,048(1)	F5	0,7275(2)	0,6021(4)	0,0580(1)	0,092(1)

**Tab. A26:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK6** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,122(5)	0,083(5)	0,123(5)	-0,024(4)	0,082(4)	-0,015(4)	C30	0,055(3)	0,071(4)	0,051(3)	0,005(3)	0,016(2)	0,003(3)
C2	0,091(4)	0,051(3)	0,106(4)	-0,003(3)	0,062(3)	-0,006(3)	C31	0,051(3)	0,076(4)	0,065(3)	0,002(3)	0,019(2)	-0,001(3)
C3	0,054(3)	0,058(3)	0,069(3)	-0,007(3)	0,026(2)	-0,009(3)	C32	0,061(3)	0,075(4)	0,055(3)	0,009(3)	0,022(2)	0,008(3)
C4	0,071(3)	0,052(3)	0,063(3)	-0,011(3)	0,033(3)	-0,011(3)	C33	0,053(3)	0,073(4)	0,064(3)	0,007(3)	0,023(2)	0,002(3)
C5	0,051(3)	0,058(3)	0,059(3)	0,003(3)	0,020(2)	-0,006(2)	C34	0,060(3)	0,064(4)	0,068(3)	0,006(3)	0,027(3)	0,002(3)
C6	0,063(3)	0,057(3)	0,051(3)	-0,010(3)	0,021(2)	-0,012(3)	C35	0,059(3)	0,069(4)	0,061(3)	0,005(3)	0,023(2)	0,000(3)
C7	0,054(3)	0,064(3)	0,052(3)	-0,003(3)	0,019(2)	-0,004(3)	C36	0,074(3)	0,084(4)	0,073(4)	-0,001(3)	0,028(3)	0,000(3)
C8	0,065(3)	0,056(3)	0,043(3)	0,001(2)	0,026(2)	-0,007(3)	C37	0,077(4)	0,145(6)	0,086(4)	-0,004(4)	0,041(3)	-0,020(4)
C9	0,050(3)	0,048(3)	0,041(3)	-0,007(2)	0,018(2)	-0,006(2)	C38	0,039(2)	0,048(3)	0,047(3)	0,003(2)	0,011(2)	-0,002(2)
C10	0,059(3)	0,047(3)	0,051(3)	0,001(2)	0,020(2)	0,006(2)	C39	0,051(3)	0,063(4)	0,102(4)	0,026(3)	0,034(3)	0,018(3)
C11	0,060(3)	0,047(3)	0,044(3)	0,003(2)	0,022(2)	-0,001(3)	C40	0,034(2)	0,050(3)	0,063(3)	0,011(3)	0,014(2)	0,011(2)
C12	0,049(3)	0,041(3)	0,035(2)	-0,007(2)	0,013(2)	-0,008(2)	C41	0,050(3)	0,051(3)	0,047(3)	-0,006(2)	0,008(2)	0,015(2)
C13	0,054(3)	0,047(3)	0,040(2)	-0,002(2)	0,014(2)	0,004(2)	C42	0,043(3)	0,045(3)	0,056(3)	-0,002(3)	0,009(2)	-0,004(2)
C14	0,063(3)	0,046(3)	0,045(3)	0,009(2)	0,021(2)	-0,002(3)	C43	0,035(2)	0,060(3)	0,050(3)	0,005(3)	0,013(2)	0,007(2)
C15	0,052(3)	0,045(3)	0,041(3)	-0,003(2)	0,010(2)	-0,003(3)	C44	0,039(2)	0,068(4)	0,049(3)	-0,011(3)	0,004(2)	0,008(3)
C16	0,043(2)	0,038(3)	0,053(3)	-0,002(2)	0,016(2)	-0,008(2)	C45	0,034(2)	0,051(3)	0,078(4)	-0,010(3)	0,005(2)	-0,011(2)
C17	0,035(2)	0,044(3)	0,065(3)	0,004(2)	0,023(2)	0,001(2)	O1	0,064(2)	0,059(2)	0,058(2)	0,006(2)	0,033(2)	0,005(2)
C18	0,040(2)	0,046(3)	0,055(3)	0,013(2)	0,012(2)	0,008(2)	O2	0,071(2)	0,055(2)	0,068(2)	0,011(2)	0,032(2)	0,011(2)
C19	0,038(2)	0,038(3)	0,048(3)	-0,003(2)	0,013(2)	-0,010(2)	O3	0,068(2)	0,043(2)	0,063(2)	0,001(2)	0,038(2)	0,001(2)
C20	0,035(2)	0,028(2)	0,053(3)	0,001(2)	0,012(2)	-0,004(2)	O4	0,048(2)	0,053(2)	0,050(2)	0,014(2)	0,021(2)	0,009(2)
C21	0,043(2)	0,036(3)	0,053(3)	0,004(2)	0,013(2)	-0,006(2)	O5	0,045(2)	0,055(2)	0,055(2)	-0,005(2)	0,021(2)	-0,010(2)
C22	0,041(2)	0,055(3)	0,052(3)	0,013(3)	0,008(2)	0,002(2)	O6	0,054(2)	0,074(2)	0,053(2)	-0,001(2)	0,024(2)	-0,009(2)
C23	0,041(3)	0,060(3)	0,047(3)	0,003(2)	0,010(2)	-0,011(2)	O7	0,059(2)	0,064(2)	0,086(3)	0,036(2)	0,028(2)	0,017(2)
C24	0,038(2)	0,042(3)	0,042(3)	0,007(2)	0,011(2)	0,003(2)	O8	0,041(2)	0,050(2)	0,075(2)	0,016(2)	0,027(2)	0,010(2)
C25	0,048(3)	0,055(3)	0,048(3)	-0,007(2)	0,015(2)	-0,004(3)	F1	0,090(2)	0,082(2)	0,062(2)	-0,012(2)	0,019(2)	0,003(2)
C26	0,053(3)	0,057(3)	0,047(3)	-0,009(2)	0,012(2)	-0,014(2)	F2	0,077(2)	0,076(2)	0,086(2)	-0,013(2)	0,011(2)	-0,033(2)
C27	0,036(2)	0,053(3)	0,049(3)	0,014(2)	0,013(2)	0,001(2)	F3	0,054(2)	0,077(2)	0,071(2)	0,012(2)	0,024(1)	0,005(2)
C28	0,051(3)	0,050(3)	0,044(3)	-0,001(2)	0,018(2)	0,001(2)	F4	0,088(2)	0,098(2)	0,063(2)	-0,024(2)	0,010(2)	-0,006(2)
C29	0,044(3)	0,050(3)	0,049(3)	-0,002(2)	0,009(2)	-0,007(2)	F5	0,069(2)	0,088(2)	0,115(3)	-0,016(2)	0,009(2)	-0,035(2)

**Tab. A27:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK7**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	2,1519(9)	1,4009(9)	-0,1100(6)	0,126(4)	C30	-0,4226(8)	0,3192(9)	0,8388(8)	0,091(3)
C2	2,0827(8)	1,3560(9)	-0,0361(6)	0,103(3)	C31	-0,4404(11)	0,3812(9)	0,9179(8)	0,106(3)
C3	1,9460(7)	1,3201(7)	-0,0503(5)	0,079(2)	C32	-0,5426(11)	0,3303(9)	0,9575(6)	0,099(3)
C4	1,8770(7)	1,2703(7)	0,0242(5)	0,080(2)	C33	-0,6297(8)	0,2129(9)	0,9175(5)	0,078(2)
C5	1,7405(7)	1,2375(7)	0,0149(5)	0,080(2)	C34	-0,6111(8)	0,1493(8)	0,8389(5)	0,080(2)
C6	1,6739(7)	1,1864(8)	0,0893(5)	0,086(2)	C35	-0,5074(8)	0,2005(8)	0,7984(6)	0,084(2)
C7	1,5396(7)	1,1611(8)	0,0834(5)	0,083(2)	C36	0,4808(7)	0,4957(7)	0,2781(6)	0,076(2)
C8	1,4684(7)	1,1041(7)	0,1543(5)	0,082(2)	C37	0,2837(7)	0,3304(7)	0,2361(6)	0,100(3)
C9	1,2576(7)	1,0266(6)	0,1878(5)	0,065(2)	C38	0,1614(7)	0,2815(6)	0,2734(5)	0,070(2)
C10	1,2861(6)	1,0024(6)	0,2661(5)	0,068(2)	C39	0,1531(8)	0,2735(7)	0,3603(5)	0,084(2)
C11	1,1911(6)	0,9548(6)	0,3178(5)	0,064(2)	C40	0,0407(8)	0,2266(7)	0,3917(5)	0,081(2)
C12	1,0711(6)	0,9310(6)	0,2918(4)	0,057(2)	C41	-0,0666(7)	0,1880(6)	0,3347(5)	0,069(2)
C13	1,0452(6)	0,9558(6)	0,2130(5)	0,063(2)	C42	-0,0598(7)	0,1933(7)	0,2478(5)	0,076(2)
C14	1,1364(7)	1,0017(6)	0,1617(5)	0,068(2)	C43	0,0548(8)	0,2402(7)	0,2172(5)	0,081(2)
C15	0,9741(7)	0,8781(7)	0,3487(5)	0,069(2)	O1	1,3415(5)	1,0737(5)	0,1317(4)	0,083(2)
C16	0,7564(6)	0,7927(7)	0,3573(5)	0,065(2)	O2	0,9898(5)	0,8541(6)	0,4162(4)	0,110(2)
C17	0,7373(7)	0,8395(7)	0,4427(5)	0,079(2)	O3	0,8605(4)	0,8590(4)	0,3160(3)	0,077(1)
C18	0,6326(7)	0,7727(7)	0,4767(5)	0,082(2)	O4	0,4395(5)	0,5910(4)	0,4594(3)	0,083(2)
C19	0,5446(7)	0,6606(7)	0,4278(5)	0,067(2)	O5	-0,3227(6)	0,3787(6)	0,8078(5)	0,132(3)
C20	0,5649(6)	0,6132(6)	0,3399(5)	0,063(2)	O6	-0,8114(6)	0,0470(8)	0,9282(5)	0,121(2)
C21	0,6727(6)	0,6815(6)	0,3067(5)	0,065(2)	O7	-0,7609(7)	0,2150(7)	1,0254(5)	0,129(3)
C22	0,4150(7)	0,6355(7)	0,5469(5)	0,085(2)	O8	0,5120(5)	0,4537(5)	0,2094(5)	0,124(3)
C23	0,2876(7)	0,5442(7)	0,5619(5)	0,084(2)	O9	0,3684(4)	0,4404(4)	0,3009(3)	0,075(1)
C24	0,2499(6)	0,5879(7)	0,6501(6)	0,121(4)	O10	-0,2793(6)	0,1049(6)	0,3166(5)	0,124(2)
C25	0,1280(6)	0,4952(8)	0,6737(5)	0,147(4)	O11	-0,1905(6)	0,1404(8)	0,4469(5)	0,146(3)
C26	0,0151(6)	0,4647(10)	0,6080(6)	0,192(7)	N1	-0,7406(8)	0,1554(9)	0,9596(5)	0,096(2)
C27	-0,1062(6)	0,3671(9)	0,6296(7)	0,215(8)	N2	-0,1873(7)	0,1393(6)	0,3690(6)	0,091(2)
C28	-0,1499(7)	0,4177(6)	0,7159(7)	0,199(7)	C44	0,4820(3)	-0,0270(2)	0,4890(12)	0,116(7)
C29	-0,2817(6)	0,3292(5)	0,7290(6)	0,147(5)	O12	0,5020(2)	0,0205(17)	0,4122(11)	0,193(7)

**Tab. A28:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **DRK7**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,105(8)	0,131(9)	0,106(8)	0,010(6)	0,030(6)	0,033(7)	C29	0,092(7)	0,127(9)	0,288(17)	0,127(11)	0,061(9)	0,071(7)
C2	0,089(7)	0,122(8)	0,103(7)	0,025(6)	0,021(5)	0,055(6)	C30	0,067(6)	0,087(7)	0,126(8)	0,044(6)	0,003(6)	0,032(5)
C3	0,080(6)	0,079(6)	0,077(5)	0,022(4)	0,022(4)	0,035(5)	C31	0,122(9)	0,078(7)	0,112(8)	0,010(6)	-0,014(7)	0,048(7)
C4	0,073(5)	0,091(6)	0,079(5)	0,025(5)	0,016(4)	0,039(5)	C32	0,135(9)	0,087(7)	0,082(6)	0,000(5)	-0,008(6)	0,067(7)
C5	0,075(5)	0,088(6)	0,078(5)	0,031(4)	0,016(4)	0,032(5)	C33	0,082(6)	0,104(7)	0,066(5)	0,027(5)	0,013(5)	0,056(5)
C6	0,070(5)	0,100(6)	0,087(6)	0,025(5)	0,018(4)	0,036(5)	C34	0,078(6)	0,091(6)	0,070(5)	0,008(5)	-0,002(4)	0,043(5)
C7	0,068(5)	0,097(6)	0,092(6)	0,041(5)	0,020(4)	0,036(5)	C35	0,079(6)	0,088(7)	0,084(6)	0,012(5)	0,011(5)	0,042(5)
C8	0,076(6)	0,088(6)	0,082(6)	0,030(5)	0,015(4)	0,035(5)	C36	0,069(5)	0,075(6)	0,080(6)	0,016(5)	0,018(4)	0,031(5)
C9	0,063(5)	0,058(4)	0,072(5)	0,019(4)	0,021(4)	0,025(4)	C37	0,081(6)	0,072(6)	0,091(6)	-0,014(5)	0,017(5)	0,005(5)
C10	0,052(4)	0,074(5)	0,079(5)	0,023(4)	0,011(4)	0,030(4)	C38	0,070(5)	0,050(4)	0,071(5)	0,004(4)	0,007(4)	0,016(4)
C11	0,061(5)	0,063(5)	0,063(4)	0,012(4)	-0,003(4)	0,026(4)	C39	0,071(6)	0,086(6)	0,071(6)	0,014(4)	-0,005(4)	0,017(5)
C12	0,055(4)	0,048(4)	0,061(4)	0,013(3)	0,008(3)	0,019(3)	C40	0,091(6)	0,084(6)	0,065(5)	0,024(4)	0,002(5)	0,035(5)
C13	0,050(4)	0,068(5)	0,067(5)	0,020(4)	0,006(4)	0,022(4)	C41	0,070(5)	0,060(5)	0,062(5)	0,012(4)	0,008(4)	0,018(4)
C14	0,065(5)	0,067(5)	0,068(5)	0,023(4)	0,006(4)	0,026(4)	C42	0,072(5)	0,072(5)	0,071(5)	0,012(4)	-0,007(4)	0,026(4)
C15	0,066(5)	0,075(5)	0,072(5)	0,023(4)	0,008(4)	0,035(4)	C43	0,087(6)	0,081(6)	0,060(5)	0,011(4)	0,005(5)	0,030(5)
C16	0,052(4)	0,076(5)	0,067(5)	0,025(4)	0,012(4)	0,024(4)	O1	0,062(3)	0,100(4)	0,097(4)	0,045(3)	0,026(3)	0,037(3)
C17	0,068(5)	0,068(5)	0,074(5)	0,006(4)	0,012(4)	0,014(4)	O2	0,084(4)	0,180(6)	0,096(4)	0,086(5)	0,024(3)	0,061(4)
C18	0,074(5)	0,081(6)	0,065(5)	-0,001(4)	0,012(4)	0,021(5)	O3	0,060(3)	0,086(4)	0,078(3)	0,032(3)	0,011(3)	0,025(3)
C19	0,062(5)	0,074(5)	0,069(5)	0,023(4)	0,016(4)	0,033(4)	O4	0,072(3)	0,080(4)	0,073(3)	0,015(3)	0,028(3)	0,018(3)
C20	0,061(5)	0,058(5)	0,071(5)	0,017(4)	0,010(4)	0,027(4)	O5	0,099(5)	0,112(6)	0,201(8)	0,063(5)	0,038(5)	0,050(5)
C21	0,065(5)	0,069(5)	0,058(4)	0,010(4)	0,013(4)	0,032(4)	O6	0,104(5)	0,150(7)	0,090(5)	0,021(5)	0,014(4)	0,046(5)
C22	0,073(5)	0,092(6)	0,079(6)	0,018(5)	0,028(4)	0,029(5)	O7	0,178(7)	0,165(7)	0,086(5)	0,027(4)	0,037(5)	0,119(6)
C23	0,083(6)	0,085(6)	0,079(5)	0,023(4)	0,027(4)	0,034(5)	O8	0,088(4)	0,101(5)	0,122(5)	-0,022(4)	0,039(4)	0,015(4)
C24	0,131(9)	0,115(8)	0,130(9)	0,046(7)	0,067(7)	0,060(7)	O9	0,065(3)	0,065(3)	0,076(3)	0,011(3)	0,011(3)	0,020(3)
C25	0,155(11)	0,139(10)	0,183(12)	0,085(9)	0,079(10)	0,077(9)	O10	0,077(4)	0,139(6)	0,115(5)	0,008(4)	0,005(4)	0,026(4)
C26	0,114(10)	0,126(11)	0,350(2)	0,123(13)	0,044(12)	0,038(8)	O11	0,108(5)	0,202(8)	0,106(6)	0,053(6)	0,038(5)	0,045(5)
C27	0,224(17)	0,155(14)	0,320(2)	0,120(15)	0,131(16)	0,109(13)	N1	0,121(7)	0,135(8)	0,058(5)	0,019(5)	0,000(5)	0,084(7)
C28	0,224(15)	0,086(9)	0,310(2)	0,128(12)	0,109(14)	0,057(9)	N2	0,081(6)	0,080(5)	0,088(6)	0,008(4)	0,014(5)	0,025(4)

**Tab. A29:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BANI** (Raumtemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	0,6073(8)	1,1624(6)	0,1335(3)	0,068(2)					
C4	0,4722(10)	0,9515(7)	0,0898(4)	0,090(3)					
C3	0,3828(9)	1,0235(7)	0,0767(4)	0,080(2)	C2'	0,6945(8)	1,0899(7)	0,1470(4)	0,068(2)
C2	0,4511(9)	1,1279(7)	0,0971(4)	0,067(2)	C3'	0,6283(10)	0,9847(7)	0,1241(4)	0,078(2)
C5	0,3934(10)	1,2621(6)	0,0365(4)	0,072(2)	C5'	0,8594(9)	1,1167(6)	0,2518(4)	0,076(2)
C6	0,2514(8)	1,3045(6)	0,0125(4)	0,064(2)	C6'	1,0288(8)	1,1308(5)	0,2861(4)	0,063(2)
C7	0,0899(9)	1,2664(6)	0,0291(4)	0,076(2)	C7'	1,1652(9)	1,1318(6)	0,2501(4)	0,069(2)
C8	-0,0413(9)	1,3015(6)	0,0004(4)	0,075(2)	C8'	1,3204(8)	1,1436(6)	0,2852(4)	0,070(2)
C9	-0,0149(10)	1,3736(6)	-0,0454(4)	0,071(2)	C9'	1,3412(8)	1,1527(5)	0,3558(4)	0,063(2)
C10	0,1454(10)	1,4145(6)	-0,0604(4)	0,079(2)	C10'	1,2040(9)	1,1512(6)	0,3913(4)	0,076(2)
C11	0,2780(10)	1,3795(6)	-0,0319(4)	0,079(2)	C11'	1,0489(8)	1,1382(6)	0,3566(4)	0,075(2)
C12	-0,1601(9)	1,4037(6)	-0,0779(4)	0,079(2)	C12'	1,5081(8)	1,1670(5)	0,3929(4)	0,067(2)
C13	-0,2943(11)	1,4814(7)	-0,1560(4)	0,073(2)	C13'	1,6991(9)	1,1734(7)	0,4852(4)	0,075(2)
C14	-0,4500(10)	1,4117(7)	-0,1675(4)	0,080(2)	C14'	1,7487(9)	1,0973(7)	0,5177(4)	0,090(3)
C15	-0,5880(10)	1,4394(7)	-0,1989(4)	0,088(3)	C15'	1,9084(10)	1,1145(7)	0,5493(4)	0,090(3)
C16	-0,5671(12)	1,5398(8)	-0,2163(4)	0,085(3)	C16'	2,0193(10)	1,2085(8)	0,5504(4)	0,081(2)
C17	-0,4140(13)	1,6070(7)	-0,2063(4)	0,091(3)	C17'	1,9699(10)	1,2851(7)	0,5195(4)	0,090(3)
C18	-0,2781(11)	1,5790(7)	-0,1770(4)	0,084(2)	C18'	1,8098(10)	1,2680(7)	0,4863(4)	0,084(2)
C19	-0,8490(12)	1,5058(8)	-0,2701(5)	0,115(3)	C19'	2,2363(8)	1,1583(8)	0,6119(4)	0,112(3)
C20	-0,9560(11)	1,5655(8)	-0,3082(5)	0,117(3)	C20'	2,4122(8)	1,2116(6)	0,6378(4)	0,120(3)
C21	-1,1215(13)	1,5005(8)	-0,3352(5)	0,114(3)	C21'	2,5063(7)	1,1451(5)	0,6777(5)	0,139(4)
C22	-1,2378(12)	1,5586(8)	-0,3679(5)	0,112(3)	C22'	2,6874(7)	1,2059(6)	0,7027(5)	0,141(4)
C23	-1,4094(13)	1,4918(8)	-0,3890(5)	0,120(3)	C23'	2,7732(9)	1,1473(8)	0,7524(6)	0,213(6)
C24	-1,5312(12)	1,5521(8)	-0,4134(5)	0,135(4)	C24'	2,9544(9)	1,2081(9)	0,7769(6)	0,205(6)
O1	0,3489(6)	1,1951(4)	0,0841(3)	0,075(1)	O1'	0,8547(5)	1,1211(4)	0,1823(3)	0,078(2)
O2	0,5269(7)	1,2811(5)	0,0171(3)	0,106(2)	O2'	0,7341(6)	1,1008(5)	0,2786(3)	0,107(2)
O3	-0,6935(8)	1,5773(5)	-0,2460(3)	0,112(2)	O3'	2,1797(6)	1,2359(5)	0,5805(3)	0,107(2)
N1	-0,1477(8)	1,4590(5)	-0,1259(3)	0,080(2)	N1'	1,5315(7)	1,1517(5)	0,4538(3)	0,082(2)
Cl1	0,1844(3)	0,9813(2)	0,0344(1)	0,117(1)	Cl1'	0,7435(3)	0,8951(2)	0,1415(1)	0,121(1)

**Tab. A30:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BANI** (Raumtemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,059(5)	0,081(5)	0,068(5)	0,000(4)	0,003(4)	0,028(4)	C5'	0,052(5)	0,107(7)	0,071(6)	0,004(5)	0,006(4)	0,028(5)
C2	0,061(5)	0,083(6)	0,060(5)	0,006(4)	0,002(4)	0,030(5)	C6'	0,060(5)	0,074(5)	0,062(5)	0,016(4)	0,009(4)	0,026(4)
C3	0,064(5)	0,098(7)	0,079(6)	0,003(5)	-0,011(4)	0,034(5)	C7'	0,066(5)	0,089(6)	0,058(5)	0,004(4)	0,005(4)	0,032(4)
C4	0,081(6)	0,082(6)	0,101(7)	0,002(5)	-0,016(5)	0,021(5)	C8'	0,049(4)	0,092(6)	0,072(6)	0,021(4)	0,008(4)	0,016(4)
C5	0,054(5)	0,086(6)	0,075(6)	0,002(5)	-0,005(4)	0,023(4)	C9'	0,049(4)	0,062(5)	0,078(6)	0,013(4)	-0,001(4)	0,018(4)
C6	0,042(4)	0,084(6)	0,069(5)	0,004(4)	0,006(4)	0,019(4)	C10'	0,062(5)	0,113(7)	0,062(5)	0,016(5)	0,001(4)	0,037(5)
C7	0,066(5)	0,084(6)	0,084(6)	0,020(5)	0,004(4)	0,027(4)	C11'	0,050(4)	0,114(7)	0,070(6)	0,022(5)	0,015(4)	0,031(4)
C8	0,055(5)	0,087(6)	0,086(6)	0,012(5)	0,002(4)	0,026(4)	C12'	0,051(4)	0,070(5)	0,080(6)	0,012(4)	0,009(4)	0,015(4)
C9	0,070(5)	0,072(6)	0,073(6)	0,008(5)	0,002(4)	0,025(4)	C13'	0,062(5)	0,095(7)	0,072(6)	0,015(5)	0,003(4)	0,029(5)
C10	0,080(6)	0,089(6)	0,077(6)	0,016(5)	0,017(5)	0,035(5)	C14'	0,064(5)	0,099(7)	0,102(7)	0,017(6)	-0,008(5)	0,015(5)
C11	0,070(5)	0,090(6)	0,081(6)	0,015(5)	0,019(4)	0,026(5)	C15'	0,066(6)	0,097(7)	0,108(7)	0,023(6)	-0,007(5)	0,027(5)
C12	0,068(5)	0,091(6)	0,084(6)	0,003(5)	0,003(5)	0,037(5)	C16'	0,056(5)	0,111(7)	0,076(6)	0,003(5)	-0,009(4)	0,029(5)
C13	0,084(6)	0,081(6)	0,065(5)	0,014(5)	0,012(4)	0,038(5)	C17'	0,067(6)	0,093(7)	0,099(7)	0,005(6)	-0,002(5)	0,006(5)
C14	0,084(6)	0,085(6)	0,081(6)	0,026(5)	0,009(5)	0,034(5)	C18'	0,079(6)	0,083(6)	0,092(6)	0,020(5)	-0,001(5)	0,025(5)
C15	0,089(6)	0,096(7)	0,085(6)	0,018(5)	0,008(5)	0,032(5)	C19'	0,067(6)	0,152(9)	0,106(7)	0,003(7)	-0,026(5)	0,024(6)
C16	0,095(7)	0,094(7)	0,081(6)	0,024(5)	0,012(5)	0,050(6)	O1	0,062(3)	0,092(4)	0,081(4)	0,023(3)	0,010(3)	0,033(3)
C17	0,115(7)	0,075(6)	0,096(7)	0,033(5)	0,018(6)	0,041(6)	O2	0,060(4)	0,148(6)	0,129(5)	0,054(4)	0,024(4)	0,041(4)
C18	0,096(6)	0,079(6)	0,081(6)	0,007(5)	0,006(5)	0,033(5)	O3	0,103(5)	0,130(5)	0,129(5)	0,050(4)	0,009(4)	0,065(4)
C19	0,102(8)	0,143(9)	0,116(8)	0,039(7)	0,007(6)	0,053(7)	O1'	0,046(3)	0,112(4)	0,079(4)	0,018(3)	0,000(3)	0,024(3)
C20	0,104(7)	0,148(9)	0,123(8)	0,057(7)	0,012(6)	0,065(7)	O2'	0,054(3)	0,187(6)	0,083(4)	0,015(4)	0,008(3)	0,037(4)
C21	0,127(8)	0,152(9)	0,084(7)	0,012(6)	0,014(6)	0,075(8)	O3'	0,067(4)	0,137(5)	0,114(5)	0,013(4)	-0,020(3)	0,031(4)
C22	0,109(8)	0,153(9)	0,100(7)	0,049(7)	0,007(6)	0,072(7)	N1	0,088(5)	0,095(5)	0,067(5)	0,017(4)	0,008(4)	0,043(4)
C23	0,135(9)	0,135(9)	0,103(8)	0,020(7)	-0,003(7)	0,062(8)	N1'	0,060(4)	0,121(6)	0,071(5)	0,021(4)	0,009(4)	0,030(4)
C24	0,118(8)	0,142(9)	0,147(10)	0,007(8)	-0,018(7)	0,054(7)	Cl1	0,076(2)	0,119(2)	0,141(2)	-0,004(2)	-0,038(1)	0,020(1)
C2'	0,050(4)	0,094(6)	0,064(5)	0,010(5)	0,008(4)	0,028(4)	Cl1'	0,111(2)	0,116(2)	0,148(2)	0,013(2)	-0,015(2)	0,064(2)
C3'	0,075(5)	0,086(6)	0,082(6)	0,009(5)	0,001(5)	0,043(5)							

**Tab. A31:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BANI** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	0,6035(3)	0,6592(2)	0,1324(1)	0,043(1)	C7'	1,1580(3)	0,6269(2)	0,2483(1)	0,040(1)
C2	0,4469(3)	0,6248(2)	0,0970(1)	0,041(1)	C8'	1,3132(3)	0,6395(2)	0,2830(1)	0,041(1)
C3	0,3793(3)	0,5196(2)	0,0769(1)	0,047(1)	C9'	1,3334(3)	0,6501(2)	0,3548(1)	0,036(1)
C4	0,4674(4)	0,4469(2)	0,0903(1)	0,054(1)	C10'	1,1951(4)	0,6462(2)	0,3915(1)	0,044(1)
C5	0,3892(4)	0,7622(2)	0,0368(1)	0,044(1)	C11'	1,0406(3)	0,6331(2)	0,3571(1)	0,044(1)
C6	0,2486(3)	0,8037(2)	0,0126(1)	0,040(1)	C12'	1,4994(3)	0,6658(2)	0,3910(1)	0,039(1)
C7	0,0888(3)	0,7647(2)	0,0297(1)	0,046(1)	C13'	1,6883(3)	0,6708(2)	0,4840(1)	0,040(1)
C8	-0,0419(3)	0,7998(2)	0,0017(1)	0,048(1)	C14'	1,7423(3)	0,5953(2)	0,5171(1)	0,047(1)
C9	-0,0157(4)	0,8726(2)	-0,0450(1)	0,042(1)	C15'	1,9031(3)	0,6159(2)	0,5479(1)	0,047(1)
C10	0,1441(4)	0,9136(2)	-0,0606(1)	0,049(1)	C16'	2,0093(3)	0,7133(2)	0,5481(1)	0,043(1)
C11	0,2760(4)	0,8797(2)	-0,0320(1)	0,048(1)	C17'	1,9541(3)	0,7891(2)	0,5168(1)	0,045(1)
C12	-0,1582(4)	0,9033(2)	-0,0778(1)	0,048(1)	C18'	1,7961(3)	0,7686(2)	0,4847(1)	0,046(1)
C13	-0,2901(4)	0,9830(2)	-0,1571(1)	0,044(1)	C19'	2,2363(3)	0,6658(2)	0,6093(2)	0,054(1)
C14	-0,2712(4)	1,0821(2)	-0,1786(1)	0,052(1)	C20'	2,4128(3)	0,7191(2)	0,6358(2)	0,056(1)
C15	-0,4041(4)	1,1124(2)	-0,2067(1)	0,054(1)	C21'	2,5031(4)	0,6525(2)	0,6733(2)	0,066(1)
C16	-0,5590(4)	1,0447(2)	-0,2162(1)	0,051(1)	C22'	2,6797(4)	0,7110(2)	0,6992(2)	0,063(1)
C17	-0,5800(4)	0,9441(2)	-0,1982(1)	0,053(1)	C23'	2,7776(5)	0,6527(3)	0,7389(2)	0,109(2)
C18	-0,4445(4)	0,9148(2)	-0,1680(1)	0,050(1)	C24'	2,9490(5)	0,7141(3)	0,7659(2)	0,128(2)
C19	-0,8357(4)	1,0139(2)	-0,2700(2)	0,066(1)	O1	0,3463(2)	0,6935(1)	0,0841(1)	0,047(1)
C20	-0,9414(4)	1,0746(3)	-0,3068(2)	0,069(1)	O2	0,5249(3)	0,7814(2)	0,0169(1)	0,067(1)
C21	-1,1084(4)	1,0073(2)	-0,3350(2)	0,063(1)	O3	-0,6817(3)	1,0848(2)	-0,2448(1)	0,069(1)
C22	-1,2248(4)	1,0657(2)	-0,3670(2)	0,059(1)	O1'	0,8487(2)	0,6174(1)	0,1815(1)	0,048(1)
C23	-1,3957(4)	0,9971(2)	-0,3885(2)	0,067(1)	O2'	0,7277(3)	0,5905(2)	0,2797(1)	0,063(1)
C24	-1,5187(4)	1,0569(3)	-0,4129(2)	0,080(1)	O3'	2,1692(2)	0,7419(1)	0,5778(1)	0,056(1)
C2'	0,6896(3)	0,5852(2)	0,1462(1)	0,043(1)	N1	-0,1449(3)	0,9592(2)	-0,1271(1)	0,050(1)
C3'	0,6240(4)	0,4795(2)	0,1248(1)	0,049(1)	N1'	1,5222(3)	0,6475(2)	0,4531(1)	0,044(1)
C5'	0,8524(4)	0,6090(2)	0,2514(1)	0,043(1)	Cl1	0,1811(1)	0,4791(1)	0,0358(1)	0,075(1)
C6'	1,0213(3)	0,6239(2)	0,2850(1)	0,036(1)	Cl1'	0,7361(1)	0,3892(1)	0,1414(1)	0,077(1)

**Tab. A32:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BANI** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,040(2)	0,047(2)	0,041(2)	0,006(1)	0,003(1)	0,010(1)	C7'	0,040(2)	0,045(2)	0,034(2)	0,007(1)	0,003(1)	0,008(1)
C2	0,040(2)	0,051(2)	0,038(2)	0,006(1)	0,004(1)	0,020(2)	C8'	0,034(2)	0,052(2)	0,040(2)	0,009(1)	0,011(1)	0,011(1)
C3	0,043(2)	0,052(2)	0,045(2)	0,001(1)	-0,008(1)	0,015(2)	C9'	0,034(2)	0,034(2)	0,041(2)	0,008(1)	0,004(1)	0,009(1)
C4	0,054(2)	0,046(2)	0,062(2)	-0,001(1)	-0,007(2)	0,015(2)	C10'	0,045(2)	0,054(2)	0,034(2)	0,009(1)	0,003(1)	0,015(1)
C5	0,044(2)	0,046(2)	0,041(2)	0,003(1)	0,002(2)	0,008(2)	C11'	0,037(2)	0,057(2)	0,042(2)	0,008(1)	0,010(1)	0,015(1)
C6	0,040(2)	0,044(2)	0,037(2)	0,002(1)	0,001(1)	0,013(1)	C12'	0,032(2)	0,038(2)	0,048(2)	0,002(1)	0,005(1)	0,007(1)
C7	0,042(2)	0,048(2)	0,049(2)	0,010(1)	0,002(1)	0,013(2)	C13'	0,037(2)	0,048(2)	0,037(2)	0,004(1)	0,006(1)	0,012(1)
C8	0,037(2)	0,053(2)	0,055(2)	0,009(2)	0,004(1)	0,012(1)	C14'	0,039(2)	0,047(2)	0,052(2)	0,012(1)	0,002(1)	0,004(1)
C9	0,043(2)	0,046(2)	0,038(2)	-0,001(1)	0,003(1)	0,015(1)	C15'	0,041(2)	0,050(2)	0,051(2)	0,011(1)	-0,002(1)	0,013(2)
C10	0,055(2)	0,055(2)	0,044(2)	0,015(1)	0,010(2)	0,020(2)	C16'	0,035(2)	0,050(2)	0,042(2)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,008(2)
C11	0,043(2)	0,058(2)	0,047(2)	0,010(1)	0,010(1)	0,017(2)	C17'	0,042(2)	0,044(2)	0,048(2)	0,004(1)	0,005(1)	0,005(1)
C12	0,045(2)	0,051(2)	0,050(2)	0,005(1)	0,003(1)	0,018(1)	C18'	0,047(2)	0,045(2)	0,046(2)	0,007(1)	0,001(1)	0,014(2)
C13	0,050(2)	0,052(2)	0,035(2)	0,005(1)	0,007(1)	0,022(2)	C19'	0,049(2)	0,058(2)	0,053(2)	0,002(2)	-0,002(2)	0,015(2)
C14	0,062(2)	0,050(2)	0,046(2)	0,007(1)	0,007(2)	0,017(2)	C20'	0,044(2)	0,066(2)	0,054(2)	0,001(2)	-0,006(2)	0,010(2)
C15	0,073(2)	0,047(2)	0,050(2)	0,015(1)	0,007(2)	0,023(2)	C21'	0,054(2)	0,067(2)	0,074(2)	0,010(2)	-0,010(2)	0,009(2)
C16	0,064(2)	0,058(2)	0,043(2)	0,014(1)	0,008(2)	0,031(2)	C22'	0,055(2)	0,068(2)	0,065(2)	-0,004(2)	-0,011(2)	0,024(2)
C17	0,055(2)	0,058(2)	0,050(2)	0,017(2)	0,004(2)	0,018(2)	C23'	0,095(3)	0,094(3)	0,135(4)	0,014(3)	-0,042(3)	0,029(3)
C18	0,060(2)	0,047(2)	0,048(2)	0,016(1)	0,009(2)	0,020(2)	C24'	0,098(4)	0,141(4)	0,140(4)	-0,037(3)	-0,058(3)	0,064(3)
C19	0,071(3)	0,071(2)	0,062(2)	0,019(2)	0,002(2)	0,027(2)	O1	0,039(1)	0,055(1)	0,054(1)	0,016(1)	0,008(1)	0,019(1)
C20	0,066(2)	0,085(2)	0,072(2)	0,034(2)	0,012(2)	0,036(2)	O2	0,043(1)	0,087(2)	0,082(2)	0,038(1)	0,017(1)	0,022(1)
C21	0,077(3)	0,071(2)	0,050(2)	0,009(2)	0,008(2)	0,037(2)	O3	0,066(2)	0,073(2)	0,079(2)	0,027(1)	-0,001(1)	0,032(1)
C22	0,066(2)	0,073(2)	0,051(2)	0,023(2)	0,010(2)	0,033(2)	O1'	0,033(1)	0,070(1)	0,041(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,014(1)
C23	0,085(3)	0,060(2)	0,058(2)	0,007(2)	-0,003(2)	0,024(2)	O2'	0,037(1)	0,103(2)	0,048(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,014(1)
C24	0,077(3)	0,083(2)	0,085(2)	0,007(2)	-0,007(2)	0,032(2)	O3'	0,040(1)	0,060(1)	0,065(1)	0,007(1)	-0,008(1)	0,010(1)
C2'	0,034(2)	0,060(2)	0,039(2)	0,007(1)	0,003(1)	0,016(2)	N1	0,058(2)	0,056(2)	0,042(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,026(1)
C3'	0,046(2)	0,054(2)	0,052(2)	0,005(1)	-0,002(2)	0,025(2)	N1'	0,036(2)	0,056(2)	0,043(1)	0,011(1)	0,000(1)	0,014(1)
C5'	0,041(2)	0,048(2)	0,042(2)	0,006(1)	0,006(2)	0,011(2)	Cl1	0,052(1)	0,070(1)	0,093(1)	-0,005(1)	-0,028(1)	0,012(1)
C6'	0,034(2)	0,035(2)	0,040(2)	0,009(1)	0,006(1)	0,008(1)	Cl1'	0,077(1)	0,071(1)	0,092(1)	0,005(1)	-0,016(1)	0,042(1)

**Tab. A33:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BAN2**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	-0,0026(6)	1,0434(4)	0,1721(4)	0,071(2)	C7'	-0,5478(6)	0,9431(4)	0,2315(4)	0,074(2)
C2	0,1322(6)	1,0333(5)	0,1304(4)	0,065(2)	C8'	-0,6862(6)	0,9292(4)	0,2643(4)	0,078(2)
C3	0,1448(6)	0,9577(5)	0,0553(4)	0,067(2)	C9'	-0,6891(6)	0,9195(4)	0,3383(4)	0,067(2)
C4	0,0213(7)	0,8897(5)	0,0176(4)	0,078(2)	C10'	-0,5521(7)	0,9242(4)	0,3805(4)	0,081(2)
C5	0,2586(7)	1,1907(5)	0,1895(4)	0,072(2)	C11'	-0,4145(6)	0,9376(4)	0,3486(4)	0,081(2)
C6	0,4194(6)	1,2406(5)	0,2070(4)	0,069(2)	C12'	-0,8363(6)	0,9015(4)	0,3716(4)	0,069(2)
C7	0,5491(7)	1,1948(5)	0,1918(4)	0,080(2)	C13'	-0,9878(7)	0,8685(4)	0,4649(4)	0,070(2)
C8	0,6918(7)	1,2445(5)	0,2029(4)	0,087(2)	C14'	-0,9956(7)	0,8924(4)	0,5499(4)	0,089(2)
C9	0,7082(7)	1,3400(5)	0,2280(4)	0,075(2)	C15'	-1,1269(9)	0,8746(5)	0,5828(5)	0,099(2)
C10	0,5804(8)	1,3885(5)	0,2471(4)	0,087(2)	C16'	-1,2546(8)	0,8313(5)	0,5315(5)	0,086(2)
C11	0,4344(7)	1,3380(5)	0,2364(4)	0,093(2)	C17'	-1,2544(7)	0,8037(5)	0,4460(5)	0,095(2)
C12	0,8655(7)	1,3883(5)	0,2307(4)	0,087(2)	C18'	-1,1168(7)	0,8241(5)	0,4135(4)	0,089(2)
C13	1,0414(7)	1,5092(5)	0,2394(4)	0,074(2)	C19'	-1,5141(8)	0,7700(5)	0,5221(5)	0,111(3)
C14	1,0946(7)	1,5994(5)	0,2978(4)	0,089(2)	C20'	-1,6378(7)	0,7540(6)	0,5796(5)	0,110(3)
C15	1,2369(8)	1,6405(5)	0,2947(4)	0,099(2)	C21'	-1,7802(8)	0,6981(5)	0,5294(5)	0,116(3)
C16	1,3314(7)	1,5930(5)	0,2322(5)	0,080(2)	C22'	-1,9064(7)	0,6800(5)	0,5802(5)	0,108(2)
C17	1,2814(7)	1,5031(5)	0,1722(4)	0,087(2)	C23'	-2,0532(8)	0,6281(5)	0,5289(5)	0,118(3)
C18	1,1355(8)	1,4615(5)	0,1769(4)	0,087(2)	C24'	-2,1782(9)	0,6107(6)	0,5789(6)	0,147(3)
C19	1,5708(7)	1,5967(5)	0,1685(4)	0,094(2)	C25'	-2,3224(9)	0,5606(7)	0,5289(7)	0,196(5)
C20	1,7141(7)	1,6631(5)	0,1807(5)	0,111(3)	O1	0,2640(4)	1,0977(3)	0,1668(3)	0,079(1)
C21	1,8254(7)	1,6257(5)	0,1146(4)	0,101(2)	O2	0,1425(5)	1,2239(3)	0,1909(3)	0,102(2)
C22	1,9739(7)	1,6871(5)	0,1260(5)	0,110(2)	O3	1,4724(5)	1,6405(3)	0,2343(3)	0,103(2)
C23	2,0847(8)	1,6494(5)	0,0596(5)	0,108(2)	O1'	-0,2625(4)	0,9803(3)	0,1765(3)	0,078(1)
C24	2,2312(8)	1,7065(5)	0,0672(5)	0,127(3)	O2'	-0,1432(5)	0,9328(3)	0,2617(3)	0,098(2)
C25	2,3392(9)	1,6684(6)	-0,0013(5)	0,156(4)	O3'	-1,3822(6)	0,8137(4)	0,5717(3)	0,118(2)
C2'	-0,1250(6)	0,9747(5)	0,1360(4)	0,070(2)	N1	0,8882(6)	1,4714(4)	0,2449(3)	0,086(2)
C3'	-0,1148(6)	0,8982(5)	0,0593(4)	0,073(2)	N1'	-0,8430(5)	0,8886(3)	0,4374(3)	0,074(2)
C5'	-0,2598(7)	0,9516(4)	0,2388(4)	0,069(2)	Cl1	0,3174(2)	0,9468(1)	0,0071(1)	0,100(1)
C6'	-0,4117(6)	0,9455(4)	0,2734(4)	0,062(2)	Cl1'	-0,2692(2)	0,8131(1)	0,0142(1)	0,110(1)

**Tab. A34:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BAN2**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,062(4)	0,084(5)	0,066(4)	0,033(4)	0,006(3)	0,002(4)	C7'	0,059(4)	0,108(5)	0,067(4)	0,049(4)	0,001(3)	0,004(4)
C2	0,043(3)	0,091(5)	0,074(5)	0,050(4)	0,001(3)	-0,007(3)	C8'	0,052(4)	0,114(6)	0,076(5)	0,050(4)	0,002(3)	0,009(3)
C3	0,061(4)	0,086(5)	0,054(4)	0,031(4)	0,013(3)	0,011(4)	C9'	0,055(4)	0,078(4)	0,070(5)	0,033(4)	0,006(3)	0,004(3)
C4	0,073(4)	0,089(5)	0,066(4)	0,031(4)	0,002(4)	-0,007(4)	C10'	0,065(4)	0,113(6)	0,082(5)	0,059(4)	0,006(4)	0,007(4)
C5	0,057(4)	0,082(6)	0,074(5)	0,032(4)	0,008(3)	-0,003(4)	C11'	0,050(4)	0,123(6)	0,085(5)	0,061(5)	0,005(3)	0,005(4)
C6	0,054(4)	0,080(5)	0,069(4)	0,031(4)	0,002(3)	-0,002(4)	C12'	0,051(4)	0,080(5)	0,077(5)	0,034(4)	0,004(3)	0,010(3)
C7	0,050(4)	0,091(5)	0,093(5)	0,037(4)	0,006(3)	-0,002(4)	C13'	0,058(4)	0,084(5)	0,074(5)	0,040(4)	0,009(4)	0,012(4)
C8	0,057(4)	0,094(6)	0,096(5)	0,031(5)	0,001(4)	-0,003(4)	C14'	0,082(5)	0,094(5)	0,077(5)	0,026(4)	0,014(4)	-0,003(4)
C9	0,061(4)	0,085(5)	0,071(5)	0,031(4)	-0,005(3)	-0,011(4)	C15'	0,092(6)	0,104(6)	0,093(6)	0,037(5)	0,023(5)	0,000(5)
C10	0,079(5)	0,083(5)	0,101(5)	0,044(4)	0,004(4)	0,004(4)	C16'	0,067(5)	0,105(6)	0,110(7)	0,066(5)	0,046(5)	0,022(4)
C11	0,066(5)	0,102(6)	0,114(6)	0,051(5)	0,009(4)	0,007(4)	C17'	0,062(4)	0,135(7)	0,101(6)	0,068(5)	0,012(4)	-0,002(4)
C12	0,065(4)	0,098(6)	0,093(5)	0,041(5)	-0,010(4)	-0,004(4)	C18'	0,071(4)	0,130(6)	0,079(5)	0,059(5)	0,007(4)	0,006(4)
C13	0,058(4)	0,080(5)	0,077(5)	0,031(4)	-0,006(4)	-0,001(4)	C19'	0,099(6)	0,117(7)	0,133(7)	0,072(6)	-0,012(5)	0,003(5)
C14	0,071(5)	0,088(6)	0,094(5)	0,030(5)	0,008(4)	0,002(4)	C20'	0,074(5)	0,155(7)	0,114(6)	0,075(6)	0,020(5)	0,000(5)
C15	0,079(5)	0,091(5)	0,104(6)	0,026(5)	0,013(4)	-0,011(4)	C21'	0,103(6)	0,120(7)	0,141(7)	0,071(6)	0,048(6)	0,013(5)
C16	0,064(4)	0,082(5)	0,092(5)	0,038(5)	0,003(4)	-0,007(4)	C22'	0,080(5)	0,131(7)	0,126(7)	0,068(6)	0,019(5)	0,005(5)
C17	0,071(5)	0,088(5)	0,089(5)	0,031(5)	0,009(4)	-0,004(4)	C23'	0,104(6)	0,123(7)	0,130(7)	0,060(6)	0,023(5)	0,005(5)
C18	0,078(5)	0,075(5)	0,088(5)	0,020(4)	-0,006(4)	-0,013(4)	C24'	0,087(6)	0,156(8)	0,170(9)	0,050(7)	0,017(6)	-0,019(6)
C19	0,068(4)	0,105(6)	0,105(6)	0,048(5)	0,004(4)	-0,013(4)	C25'	0,104(7)	0,154(9)	0,274(14)	0,047(9)	-0,010(8)	-0,007(6)
C20	0,075(5)	0,109(6)	0,128(7)	0,040(5)	0,007(5)	-0,024(4)	O1	0,048(2)	0,083(3)	0,101(3)	0,041(3)	-0,002(2)	-0,006(2)
C21	0,081(5)	0,109(6)	0,116(6)	0,057(5)	0,003(4)	-0,016(4)	O2	0,057(3)	0,090(4)	0,147(5)	0,040(3)	0,009(3)	0,007(3)
C22	0,074(5)	0,120(6)	0,136(7)	0,063(6)	0,009(5)	-0,015(4)	O3	0,070(3)	0,099(4)	0,116(4)	0,031(3)	0,014(3)	-0,019(3)
C23	0,085(5)	0,118(6)	0,119(6)	0,053(5)	0,012(5)	-0,014(5)	O1'	0,049(2)	0,120(4)	0,084(3)	0,064(3)	0,006(2)	0,005(2)
C24	0,096(6)	0,112(6)	0,162(8)	0,053(6)	0,031(6)	-0,011(5)	O2'	0,057(3)	0,163(5)	0,106(4)	0,088(3)	0,010(3)	0,021(3)
C25	0,113(6)	0,184(9)	0,146(8)	0,055(7)	0,037(6)	-0,026(6)	O3'	0,104(4)	0,134(4)	0,123(4)	0,065(4)	0,014(4)	-0,001(3)
C2'	0,050(4)	0,091(5)	0,082(5)	0,051(4)	0,019(4)	0,005(4)	N1	0,073(4)	0,091(4)	0,096(4)	0,045(4)	-0,006(3)	-0,003(3)
C3'	0,057(4)	0,084(5)	0,083(5)	0,043(4)	0,001(4)	-0,006(3)	N1'	0,060(3)	0,090(4)	0,074(4)	0,039(3)	0,013(3)	0,009(3)
C5'	0,060(4)	0,088(5)	0,060(4)	0,036(4)	0,006(4)	0,000(4)	Cl1	0,066(1)	0,128(2)	0,102(1)	0,048(1)	0,029(1)	0,006(1)
C6'	0,051(4)	0,074(4)	0,058(4)	0,028(3)	0,005(3)	0,002(3)	Cl1'	0,080(1)	0,125(2)	0,109(2)	0,045(1)	-0,003(1)	-0,032(1)

**Tab. A35:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BAN3** (Tieftemperaturmessung)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
C1	0,7057(4)	0,9587(4)	0,7090(4)	0,036(1)	Cl1	0,4879(1)	0,6616(1)	0,7051(1)	0,045(1)
C2	0,6069(4)	0,8689(4)	0,7141(3)	0,033(1)	C2'	0,8060(4)	0,9508(4)	0,6826(4)	0,034(1)
C3	0,6101(4)	0,7728(4)	0,6927(3)	0,031(1)	C3'	0,8084(4)	0,8548(4)	0,6592(3)	0,036(1)
C4	0,7098(4)	0,7650(4)	0,6638(3)	0,034(1)	C5'	0,9890(5)	1,0824(4)	0,7562(4)	0,041(1)
C5	0,4998(5)	0,9263(4)	0,8154(4)	0,035(1)	C6'	1,1007(4)	1,1649(4)	0,7362(4)	0,034(1)
C6	0,3754(5)	0,9050(4)	0,8308(4)	0,033(1)	C7'	1,1248(5)	1,1848(4)	0,6458(4)	0,037(1)
C7	0,2755(4)	0,8201(4)	0,7837(4)	0,036(1)	C8'	1,2341(4)	1,2572(4)	0,6320(4)	0,036(1)
C8	0,1632(5)	0,8003(4)	0,8048(4)	0,042(1)	C9'	1,3215(4)	1,3120(4)	0,7092(4)	0,036(1)
C9	0,1461(5)	0,8643(4)	0,8733(4)	0,034(1)	C10'	1,2957(5)	1,2950(4)	0,7992(4)	0,048(2)
C10	0,2442(5)	0,9495(4)	0,9181(4)	0,045(2)	C11'	1,1873(5)	1,2214(4)	0,8138(4)	0,045(2)
C11	0,3581(5)	0,9698(4)	0,8979(4)	0,044(2)	C12'	1,4427(5)	1,3847(4)	0,6986(4)	0,040(1)
C12	0,0278(5)	0,8397(4)	0,9015(4)	0,039(1)	C13'	1,6060(4)	1,4527(4)	0,6195(4)	0,033(1)
C13	-0,1716(5)	0,7316(4)	0,9055(3)	0,035(1)	C14'	1,6391(5)	1,4749(4)	0,5315(4)	0,037(1)
C14	-0,2365(5)	0,6310(4)	0,9255(4)	0,037(1)	C15'	1,7565(5)	1,5283(4)	0,5200(4)	0,036(1)
C15	-0,3465(5)	0,6066(4)	0,9536(4)	0,039(1)	C16'	1,8454(4)	1,5624(4)	0,5995(4)	0,031(1)
C16	-0,3951(5)	0,6807(4)	0,9608(4)	0,034(1)	C17'	1,8160(5)	1,5441(4)	0,6891(4)	0,038(1)
C17	-0,3323(5)	0,7804(4)	0,9393(4)	0,037(1)	C18'	1,6970(5)	1,4897(4)	0,6985(4)	0,042(1)
C18	-0,2211(5)	0,8045(4)	0,9117(3)	0,037(1)	C19'	2,0075(4)	1,6377(4)	0,5106(4)	0,038(1)
C19	-0,5515(5)	0,7244(4)	1,0115(5)	0,050(2)	C20'	2,1426(5)	1,6935(4)	0,5355(4)	0,041(1)
C20	-0,6570(5)	0,6762(4)	1,0629(4)	0,052(2)	C21'	2,2082(4)	1,7292(4)	0,4523(4)	0,039(1)
C21	-0,7149(4)	0,7554(3)	1,0753(4)	0,082(2)	C22'	2,3443(4)	1,7838(4)	0,4856(4)	0,038(1)
C22	-0,7999(4)	0,7275(4)	1,1491(4)	0,105(3)	C23'	2,4172(5)	1,8283(4)	0,4085(4)	0,045(2)
C23	-0,9129(4)	0,6277(4)	1,1157(3)	0,074(2)	C24'	2,5503(5)	1,8840(4)	0,4455(4)	0,048(2)
C24	-1,0015(4)	0,6043(4)	1,1869(4)	0,078(2)	C25'	2,6250(5)	1,9365(5)	0,3726(5)	0,061(2)
C25	-1,1141(3)	0,5040(3)	1,1542(3)	0,092(3)	C26'	2,7566(5)	1,9995(5)	0,4133(6)	0,082(2)
C26	-1,1978(3)	0,4758(3)	1,2290(3)	0,083(2)	N1'	1,4828(4)	1,3895(3)	0,6219(3)	0,035(1)
N1	-0,0583(4)	0,7521(3)	0,8764(3)	0,038(1)	O1'	0,9062(3)	1,0403(3)	0,6747(2)	0,039(1)
O1	0,4993(3)	0,8696(3)	0,7353(2)	0,039(1)	O2'	0,9708(4)	1,0519(3)	0,8313(3)	0,062(1)
O2	0,5897(3)	0,9837(3)	0,8654(3)	0,053(1)	O3'	1,9666(3)	1,6123(3)	0,5990(2)	0,041(1)
O3	-0,5041(3)	0,6482(3)	0,9920(3)	0,042(1)	Cl1'	0,9369(1)	0,8469(1)	0,6270(1)	0,053(1)

**Tab. A36:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Nichtwasserstoffatome für **BAN3** (Tieftemperaturmessung)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C1	0,032(3)	0,033(3)	0,041(3)	0,004(3)	0,003(3)	0,010(3)	C7'	0,036(3)	0,040(3)	0,030(3)	0,002(3)	0,000(2)	0,010(3)
C2	0,026(3)	0,042(3)	0,029(3)	-0,002(2)	0,003(2)	0,013(3)	C8'	0,038(3)	0,033(3)	0,033(3)	0,010(3)	0,008(3)	0,009(3)
C3	0,027(3)	0,031(3)	0,029(3)	0,004(2)	0,005(2)	0,005(2)	C9'	0,029(3)	0,032(3)	0,042(3)	0,006(3)	0,009(3)	0,004(3)
C4	0,032(3)	0,035(3)	0,032(3)	0,001(2)	0,006(2)	0,010(3)	C10'	0,039(3)	0,058(4)	0,030(3)	0,000(3)	0,004(3)	0,000(3)
C5	0,033(3)	0,035(3)	0,037(3)	0,003(3)	0,004(3)	0,017(3)	C11'	0,042(4)	0,058(4)	0,028(3)	0,011(3)	0,010(3)	0,009(3)
C6	0,034(3)	0,034(3)	0,031(3)	0,007(2)	0,005(2)	0,014(3)	C12'	0,035(3)	0,037(3)	0,042(4)	0,004(3)	0,005(3)	0,008(3)
C7	0,031(3)	0,040(3)	0,034(3)	-0,007(3)	0,004(3)	0,011(3)	C13'	0,036(3)	0,025(3)	0,033(3)	0,000(2)	0,005(3)	0,008(3)
C8	0,028(3)	0,044(4)	0,046(4)	0,001(3)	0,005(3)	0,008(3)	C14'	0,034(3)	0,038(3)	0,034(3)	0,000(3)	0,002(3)	0,011(3)
C9	0,036(3)	0,032(3)	0,037(3)	0,007(3)	0,011(3)	0,013(3)	C15'	0,037(3)	0,039(3)	0,029(3)	0,003(2)	0,011(3)	0,011(3)
C10	0,045(4)	0,036(3)	0,047(4)	-0,009(3)	0,013(3)	0,007(3)	C16'	0,029(3)	0,025(3)	0,037(3)	0,001(2)	0,011(2)	0,008(2)
C11	0,032(3)	0,034(3)	0,060(4)	-0,008(3)	0,014(3)	0,004(3)	C17'	0,034(3)	0,044(3)	0,029(3)	0,006(3)	0,003(2)	0,009(3)
C12	0,037(3)	0,043(4)	0,038(3)	0,000(3)	0,008(3)	0,015(3)	C18'	0,040(3)	0,048(4)	0,031(3)	0,011(3)	0,010(3)	0,008(3)
C13	0,036(3)	0,037(3)	0,029(3)	0,000(2)	0,005(2)	0,011(3)	C19'	0,031(3)	0,040(3)	0,043(3)	0,004(3)	0,008(3)	0,012(3)
C14	0,043(3)	0,029(3)	0,038(3)	0,003(3)	0,012(3)	0,013(3)	C20'	0,036(3)	0,043(3)	0,043(4)	0,007(3)	0,011(3)	0,012(3)
C15	0,046(4)	0,028(3)	0,042(3)	0,007(3)	0,018(3)	0,009(3)	C21'	0,037(3)	0,034(3)	0,041(3)	0,006(3)	0,006(3)	0,011(3)
C16	0,031(3)	0,033(3)	0,029(3)	0,000(2)	0,002(2)	0,002(3)	C22'	0,033(3)	0,035(3)	0,047(4)	0,007(3)	0,015(3)	0,012(3)
C17	0,037(3)	0,033(3)	0,041(3)	0,006(3)	0,006(3)	0,013(3)	C23'	0,043(4)	0,043(4)	0,053(4)	0,016(3)	0,017(3)	0,017(3)
C18	0,037(3)	0,034(3)	0,033(3)	0,010(2)	0,007(3)	0,008(3)	C24'	0,039(3)	0,047(4)	0,062(4)	0,013(3)	0,016(3)	0,017(3)
C19	0,040(3)	0,041(4)	0,074(5)	0,018(3)	0,017(3)	0,016(3)	C25'	0,057(4)	0,059(4)	0,081(5)	0,033(4)	0,034(4)	0,028(4)
C20	0,044(4)	0,037(4)	0,074(5)	0,015(3)	0,023(3)	0,011(3)	C26'	0,049(4)	0,054(4)	0,151(8)	0,019(5)	0,046(5)	0,018(4)
C21	0,061(5)	0,065(5)	0,135(7)	0,020(5)	0,051(5)	0,028(4)	N1	0,039(3)	0,036(3)	0,038(3)	0,002(2)	0,012(2)	0,011(2)
C22	0,093(6)	0,062(5)	0,165(9)	-0,004(5)	0,046(6)	0,030(5)	N1'	0,033(3)	0,036(3)	0,032(3)	0,005(2)	0,008(2)	0,007(2)
C23	0,069(5)	0,070(5)	0,089(6)	0,013(4)	0,028(4)	0,028(4)	O1	0,029(2)	0,043(2)	0,040(2)	-0,010(2)	0,005(2)	0,011(2)
C24	0,066(5)	0,090(6)	0,092(6)	0,010(5)	0,027(4)	0,039(5)	O2	0,031(2)	0,060(3)	0,052(3)	-0,017(2)	-0,001(2)	0,007(2)
C25	0,071(6)	0,092(6)	0,107(7)	0,012(5)	0,023(5)	0,022(5)	O3	0,033(2)	0,037(2)	0,058(3)	0,009(2)	0,016(2)	0,011(2)
C26	0,073(5)	0,081(6)	0,099(6)	0,021(5)	0,046(5)	0,024(4)	O1'	0,031(2)	0,037(2)	0,037(2)	0,008(2)	0,004(2)	0,003(2)
C2'	0,024(3)	0,035(3)	0,036(3)	0,008(3)	0,003(2)	0,003(3)	O2'	0,052(3)	0,069(3)	0,038(3)	0,016(2)	0,007(2)	-0,007(2)
C3'	0,032(3)	0,047(4)	0,027(3)	0,003(3)	0,003(2)	0,014(3)	O3'	0,036(2)	0,048(2)	0,035(2)	0,008(2)	0,012(2)	0,010(2)
C5'	0,036(3)	0,040(3)	0,043(4)	0,008(3)	0,008(3)	0,009(3)	C11	0,041(1)	0,036(1)	0,046(1)	-0,001(1)	0,010(1)	0,002(1)
C6'	0,028(3)	0,037(3)	0,034(3)	0,005(3)	0,007(2)	0,009(3)	C11'	0,039(1)	0,064(1)	0,059(1)	0,003(1)	0,018(1)	0,021(1)

**Tab. A37:** Übersicht der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen

Kurzbezeichnung	Strukturformel / Umwandlungstemperaturen (°C) / Name	Kurzbezeichnung	Strukturformel / Umwandlungstemperaturen (°C) / Name	Kurzbezeichnung	Strukturformel / Umwandlungstemperaturen (°C) / Name
<b>ZWK1</b>		<b>DRK1</b>		<b>BAN1</b>	
<b>ZWK2</b>		<b>DRK2</b>		<b>BAN2</b>	
<b>ZWK3</b>		<b>DRK3</b>		<b>BAN3</b>	
<b>ZWK4</b>		<b>DRK4</b>			
		<b>DRK5</b>			
		<b>DRK6</b>			
		<b>DRK7</b>			

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

	Annett Stettler
	Weidenplan 19
	06108 Halle (Saale)
Geburtsdatum	12.04.1973
Geburtsort	Lutherstadt Eisleben
Familienstand	ledig

### Schulbildung

1979 – 1989	Polytechnische Oberschule, Lutherstadt Eisleben
1989 – 1991	Martin-Luther-Oberschule (erweiterte Ober- schule), Lutherstadt Eisleben

### Studium

1991 – 1996	Chimestudium an der Martin-Luther- Universität Halle-Wittenberg, Diplom am Institut für Physikalische Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. H. Hartung
-------------	---

### Forschung / Lehre

Dez. 1996 – Juni 1997	Wiss. Mitarbeiter, wiss. Hilfskraft, Universität Halle
Juli 1997 – Dez. 2000	Wiss. Mitarbeiter, Universität Halle, Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Betreuung von Prof. Dr. H. Hartung

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Es wurde noch kein weiterer Antrag auf Zulassung zur Promotion gestellt.