

This research has been made possible by a grant from the Consiglio Nazionale delle Ricerche.

References

- ALBANO, V., BELLON, P. L., CHINI, P. & SCATTURIN, W. (1969). *J. Organometal. Chem.* **16**, 461.
- ALBANO, V., DOMENICANO, A. & VACIAGO, A. (1966). *Gazz. chim. ital.* **96**, 922.
- BELLOBONO, I. R., DESTRO, R., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1969). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 710.
- BIAGINI, S. & CANNAS, M., (1965). *Ric. Sci.* **8**, (II-A), 1518.
- BUSING, W. D., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. U. S. Atomic Energy Commission Publication ORNL-TM 305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & PILLING, D. E. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Paper no. 6. Oxford: Pergamon Press.
- DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1968). *Tetrahedron Letters*, **57**, 5955.
- DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1969a). *Tetrahedron Letters*, **29**, 2493.
- DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1969b). *Tetrahedron Letters*, **38**, 3223.
- DESTRO, R., FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1969c). *Acta Cryst.* **B25**, 2465.
- DESTRO, R., GRAMACCIOLI, C. M. & SIMONETTA, M. (1968). *Chem. Commun.* p. 568.
- EHRENBORG, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 698.
- ERMER, O. & DUNITZ, J. D. (1968). *Chem. Commun.* 567.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A. C. A. Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
- JOHNSON, C. K. (1969). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L., HAUPTMAN, H., KARLE, J. & WING, A. B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 257.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, English ed. p. 7. New York: Consultants Bureau.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664.
- LONG, R. E. (1965). Doctoral Thesis, Univ. of California, Los Angeles.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 70.
- SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **10**, 629.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 2028

Verfeinerung der Kristallstruktur von ω -(*p*-Toluoyl)-acetophenon-enol

VON KATSUO KATO

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland

(Eingegangen am 4. Juni und wiedereingereicht am 23. Oktober 1970)

The crystal structure of ω -(*p*-toluoyl)-acetophenone enol ($C_{16}H_{14}O_2$) was refined by the least-squares method. This compound crystallizes in the space group *Pbca* with the lattice constants $a=10.428$, $b=27.427$ and $c=8.914 \text{ \AA}$; $Z=8$. The R value was 0.050 based on the 1814 structure amplitudes used in the least-squares refinement, and 0.080 based on all the 2436 observed structure amplitudes. A hydrogen bond ($O-H \cdots O$ distance 2.458 \AA) was found within the molecule. The structure is compared with that of the closely related compound, dibenzoylmethane.

Einführung

ω -(*p*-Toluoyl)-acetophenone-enol (TEN), $C_{16}H_{14}O_2$, wurde zusammen mit Dibenzoylmethan-enol (DBM) von Rösch (1927) kristalloptisch eingehend untersucht. Nach ihm kristallisieren die beiden Substanzen in Kristallklasse *mmm*, haben ähnliche Achsenverhältnisse und Habitus, und sehr hohe Doppelbrechung. Die Kristallstruktur des DBM wurde von Williams (1966) bestimmt und verfeinert. Zur Kristallstruktur des TEN wurden von Kato (1969) nur die Gitterkonstanten, die Raumgruppe und die groben Koordinaten von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen berichtet. Demnach ist das Bauprinzip der beiden Strukturen

identisch. Um jedoch den Effekt der nur bei TEN vorhandenen Methylgruppe näher zu untersuchen, wurde die vorliegende Strukturverfeinerung vorgenommen.

Experimentelles

Das von Herrn Prof. Rösch freundlicherweise bereitgestellte Material wurde nach Umkristallisierung in Äthanol zur röntgenographischen Untersuchung herangezogen. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit einer von Buerger (1937) beschriebenen Weissenberg-Kamera die nullten Schichten um die a - und b -Achse aufgenommen. Aus insgesamt 58 Cu $K\alpha_1$, α_2 - und γ -Reflexen im Rückstrahlbereich er-

gaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die unten angeführten Werte. Dabei wurde vorausgesetzt, dass zwischen dem θ -Winkel und dem Fehler eines d -Wertes die Beziehung, $\Delta d/d\cos \theta \approx \cos^2 \theta$, gilt.

Raumgruppe: <i>Pbca</i>	$Z = 8$ ($C_{16}H_{14}O_2$)
$a = 10,428 \pm 0,002$ Å	$V = 2549$ Å ³
$b = 27,427 \pm 0,002$	$D_x = 1,241$ g.cm ⁻³
$c = 8,914 \pm 0,001$	$\mu = 6,55$ cm ⁻¹ (Cu $K\alpha$)

Die Beugungsintensitäten wurden von Dr Eck mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers (Fa. Siemens) gesammelt. Die Messung erfolgte durch differentielle Abtastung (step scanning) entlang den θ -2 θ -Kreis unter Verwendung der Cu $K\alpha$ -Strahlung und eines Szintillationszählers. Zur Erzeugung der Eingabe-Lochstreifen und zum Auswerten des Messergebnisse wurden Programme von Eck (1969) benutzt. Auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet, denn die Grösse des verwendeten Kristalls war $0,2 \times 0,1 \times 0,3$ mm³. Es standen 2436 symmetrieeunabhängige Intensitätswerte zur Verfügung.

Gang der Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde, wie bereits kurz berichtet (Kato, 1969), die Methode herangezogen, die von Williams für DBM erfolgreich verwendet worden war. Der erste Packungsvorschlag wurde nach dem Packungsprinzip von DBM aufgebaut. Da jedoch unbekannt war, welchem Benzolring die Methylgruppe angehörte, wurde provisorisch je eine Methylgruppe an die beiden Ringe angehängt. Die Lagen und Orientierungen der Moleküle wurden zuerst durch Abstandsrechnung verbessert und dann durch Strukturfaktor-Verfeinerungsmethode der starren Atomgruppe verfeinert. Der *R*-Faktor war am Anfang des letzteren Vorgangs 0,49, am Ende 0,31. Hierbei wurden 78 durch die Multipel-Film-Technik gesammelte Strukturamplituden benutzt. Die Koordinaten der Kohlenstoff- und der Sauerstoffatome wurde anschliessend nach der gewöhnlichen Methode der kleinsten Quadrate verbessert. Ein Kohlenstoffatom einer Methylgruppe, das einen sehr grossen Temperaturfaktorkoeffizienten hatte, erwies sich als nicht vor-

Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte

Die Parameter der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind mit 10^5 , die der Wasserstoffatome bis auf den Koeffizienten des isotropen Temperaturfaktors mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die β 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2kl\beta_{23} + 2lh\beta_{31} + 2hk\beta_{12})].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{31}	β_{12}
C(1)	-9626 (24)	898 (9)	20394 (27)	758 (24)	119 (4)	1165 (35)	6 (9)	79 (25)	-34 (8)
C(2)	-15432 (28)	-1641 (11)	8715 (33)	890 (28)	168 (5)	1453 (44)	71 (12)	-103 (30)	-7 (10)
C(3)	-11325 (28)	-6260 (11)	5002 (35)	1008 (30)	162 (5)	1590 (45)	-126 (13)	-15 (32)	-57 (10)
C(4)	-1334 (29)	-8497 (9)	12518 (31)	1256 (33)	116 (4)	1309 (40)	4 (10)	234 (32)	-46 (10)
C(5)	4528 (33)	-5956 (10)	24207 (37)	1543 (41)	131 (4)	1592 (44)	-2 (13)	-373 (38)	63 (11)
C(6)	448 (32)	-1311 (10)	28005 (34)	1351 (36)	131 (4)	1561 (49)	-20 (12)	-445 (36)	20 (10)
C(7)	-5803 (27)	17082 (9)	47492 (30)	1057 (30)	100 (3)	1298 (38)	24 (9)	263 (29)	-21 (9)
C(8)	-12851 (32)	21096 (10)	52594 (35)	1308 (36)	112 (4)	1675 (48)	19 (11)	159 (36)	46 (10)
C(9)	-7257 (36)	24462 (11)	62053 (39)	1749 (45)	114 (4)	1895 (52)	-47 (12)	219 (44)	46 (12)
C(10)	5284 (37)	23951 (11)	66479 (39)	1668 (47)	136 (5)	1835 (53)	-85 (13)	245 (44)	-96 (12)
C(11)	12305 (32)	19984 (12)	61530 (40)	1143 (36)	176 (5)	2062 (57)	-148 (14)	128 (40)	-83 (12)
C(12)	6734 (27)	16542 (10)	52175 (34)	847 (28)	139 (4)	1758 (48)	-95 (12)	208 (32)	-14 (9)
C(13)	-14040 (24)	5884 (9)	23923 (30)	804 (25)	129 (4)	1184 (35)	46 (11)	114 (26)	-20 (8)
C(14)	-7467 (25)	8980 (9)	34042 (30)	821 (26)	115 (4)	1301 (38)	-13 (10)	-2 (27)	1 (8)
C(15)	-12027 (25)	13613 (9)	37095 (29)	859 (26)	111 (4)	1254 (36)	69 (9)	213 (27)	5 (8)
C(16)	3244 (49)	-13493 (12)	7942 (49)	1973 (57)	127 (5)	1903 (59)	-40 (14)	286 (52)	77 (14)
O(1)	-24256 (18)	7355 (7)	17421 (22)	876 (19)	156 (3)	1631 (30)	-2 (8)	-215 (21)	34 (6)
O(2)	-22615 (18)	15178 (7)	30666 (23)	1027 (21)	135 (3)	1799 (32)	50 (8)	-130 (23)	73 (7)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	-2252 (28)	6 (11)	345 (31)	2,8 (7)
H(2)	-1569 (29)	-800 (11)	-364 (35)	3,9 (8)
H(3)	1302 (30)	-750 (11)	2967 (35)	4,4 (8)
H(4)	570 (30)	34 (11)	3583 (35)	4,2 (8)
H(5)	-2266 (30)	2133 (11)	4946 (35)	3,8 (8)
H(6)	-1270 (32)	2736 (12)	6607 (38)	5,4 (9)
H(7)	957 (29)	2626 (11)	7344 (36)	3,8 (8)
H(8)	2151 (34)	1943 (12)	6512 (38)	5,2 (9)
H(9)	1215 (25)	1371 (10)	4927 (30)	2,4 (6)
H(10)	52 (25)	796 (9)	3827 (29)	2,0 (6)
H(11)	1123 (50)	-1338 (18)	223 (61)	10,9 (18)
H(12)	695 (41)	-1546 (14)	1569 (45)	6,9 (12)
H(13)	-411 (56)	-1527 (20)	205 (66)	13,5 (21)
H(14)	-2601 (33)	1135 (12)	2253 (40)	5,3 (9)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren ($\times 10$)

K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC	K	F0	FC				
4	H=0 L=9	14	76	-59	29	31	17	25	264	276	5	62	93	22	119	115	18	44	-48	17	26	24	H=4 L=8	23	36	-44	11	145	142	
4	64	73	16	54	50	30	75	-62	26	295	-147	7	73	79	23	120	127	23	117	118	18	53	46	0	51	-84	24	58	-54	
6	125	-133	18	32	-33	31	113	157	1	152	-147	4	132	127	74	14	-84	21	39	-26	19	50	-49	1	54	51	25	78	77	
8	155	-155	H=0 L=9	4=1	L=5	28	132	-133	6	343	-349	25	31	22	22	54	51	21	84	-89	1	88	95	26	43	55	14	344	348	
10	674	-669	6	72	72	1	240	-238	29	74	74	15	127	118	26	57	54	24	78	-78	22	114	120	3	38	-35	27	33	-30	
12	1265	J266	8	51	-56	2	29	-35	30	45	53	11	51	52	27	36	31	25	41	37	23	30	-31	4	48	48	28	34	-32	
14	1242	I232	10	65	-54	3	237	227	31	38	-33	12	51	45	28	79	74	H=3 L=7	25	54	-52	5	31	29	H=5 L=5	17	187	-185		
16	391	385	14	31	-32	4	483	465	32	42	-44	13	44	47	29	31	28	1	172	173	27	43	-38	6	29	-32	1	283	-291	
18	177	-182	14	31	41	6	97	97	33	33	23	14	184	-177	32	56	62	2	173	-168	28	44	-49	9	51	51	2	47	-50	
20	110	105	18	64	-65	7	84	-91	H=2 L=1	5	51	-54	H=3 L=2	3	167	166	30	58	57	10	104	112	3	44	-50	20	32	-24		
22	109	-137	4	61	54	10	145	-135	1	1244	1276	16	39	33	c	469	-466	4	44	-44	H=4 L=3	11	71	-73	4	59	63	12	168	157
24	109	-137	4	61	54	10	145	-135	2	1324	1366	1	17	257	263	1	171	175	5	81	78	1	164	155	12	100	107			
26	357	-367	6	155	154	9	27	49	4	527	535	18	31	29	24	64	66	6	57	61	2	28	31	14	59	59	6	181	181	
28	102	-105	8	109	109	13	126	-135	9	27	27	12	131	131	3	237	237	6	31	-32	3	246	-229	15	41	-41	7	227	-224	
30	36	24	10	61	63	4	78	78	2	205	176	25	97	97	1	634	611	2	259	254	18	56	56	8	288	-292				
32	56	-66	H=1 L=1	15	199	195	7	80	78	21	169	-159	3	331	314	15	59	-59	5	31	29	H=4 L=5	9	93	-101	28	134	128		
34	H=0 L=1	1	194	177	4	43	47	8	214	215	7	75	74	7	124	-116	11	58	63	6	816	-815	2	161	-159	29	40	-32		
36	663	-675	2	379	-371	17	77	77	9	74	70	23	186	-103	8	289	281	12	33	37	7	288	-301	2	98	97	12	31	-19	
38	367	-374	3	1295	1355	18	365	368	10	242	-223	24	130	129	9	769	-752	14	42	-36	9	501	-469	3	118	-121	13	101	-121	
40	879	899	969	958	-958	19	79	78	11	186	170	25	37	33	10	136	-137	15	98	100	10	41	-46	4	84	83	15	104	-122	
42	270	-274	6	149	-155	21	132	129	12	747	-749	26	32	-29	19	39	36	16	91	-91	12	146	-143	6	30	-31	17	49	-39	
44	524	-544	7	145	-148	22	29	24	13	269	263	28	35	-32	12	84	73	17	27	-22	13	78	80	7	59	59	19	26	-14	
46	111	-117	8	14	14	23	29	23	9	123	122	14	23	22	14	149	-149	23	43	-35	14	72	71	9	61	-53	20	28	13	
48	140	-112	9	61	59	24	48	47	15	287	288	14	88	-91	24	84	85	15	45	-39	10	15	15	10	21	97	-99	6	160	-148
50	238	235	10	173	-158	H=1 L=6	1	34	-45	17	37	-45	2	12	-157	12	157	157	6	38	40	11	40	32	22	51	-55	8	167	159
52	36	-42	12	91	95	0	165	161	18	203	194	4	123	122	16	189	186	2	40	-49	14	145	15	55	-68	24	98	-104		
54	163	191	14	159	-151	2	167	157	20	67	69	5	55	-47	19	124	-136	4	34	-32	H=4 L=10	26	43	45	13	33	24			
56	47	-50	15	447	439	3	244	-238	21	98	103	6	55	56	21	180	180	5	41	-33	21	75	-72	0	34	-36	14	159	160	
58	149	-146	16	54	-56	4	163	160	22	175	173	8	77	81	21	175	-176	7	63	62	19	199	-199	14	53	-63	0	334	-339	
60	33	25	18	84	83	6	155	-104	24	144	-143	10	99	100	23	66	-76	11	99	94	24	29	-25	H=5 L=1	12	145	140			
62	H=0 L=2	20	98	95	53	10	182	181	28	80	-81	12	80	81	29	32	38	15	112	158	28	39	38	4	72	76	19	99	104	
64	596	-573	21	70	69	11	165	-181	29	31	30	19	29	29	28	43	43	14	123	-123	15	118	-118	1	213	-217	26	60	-64	
66	240	-243	2	38	-36	12	159	-156	30	35	34	24	29	28	27	24	25	19	113	H=4 L=9	4	186	182	6	84	-81	21	31	-39	
68	412	-508	23	53	-49	31	63	62	26	29	23	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	
70	246	-296	H=1 L=2	25	87	-92	6	155	163	21	26	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	
72	133	-167	24	27	19	16	146	145	21	56	59	1	192	198	21	51	46	1	145	-145	2	120	-124	8	74	-75	22	33	-32	
74	224	-227	26	27	19	16	146	145	21	56	59	1	192	198	21	51	46	1	145	-145	2	120	-124	8	74	-75	22	33	-32	
76	339	-373	27	144	140	3	32	31	41	48	48	2	12	12	22	32	32	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31		
78	123	-167	27	144	140	3	32	31	41	48	48	2	12	12	22	32	32	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31		
80	45	-25	21	37	-37	3	32	31	41	48	48	2	12	12	22	32	32	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31		
82	230	-239	H=2 L=8	8	87	-83	0	198	209	4	144	-144	7	72	-72	7	24	24	6	107	99	8	198	-195	0	36	-36	28	38	-38
84	270	-295	22	150	-152	0	55	-55	30	52	57	5	202	-201	9	94	96	8	194	-195	1	45	-43	H=4 L=4	2	31	-31	1	25	-17
86	482	-566	24	133	140	3	32	31	41	48	48	2	12	12	22	32	32	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31		
88	651	-632	25	66	-68	2	53	-63	H=2 L=3	4	71	-71	7	78	-85	11	333	334	12	161	-161	10	155	-152	14	73	-74	8	32	-34
90	238	-294	28	69	70	4	36	-38	2	137	-114	6	61	-62	9	167	166	12	216	-219	12	42	-41	16	185	186	10	33	-42	
92	123	-121	29	63	78	5	44	31	3	132	-124	9	88	-100	10	78	83	21	27	-28	28	86	85	4	33	-35	16	48	-48	
94	59	64	30	52	-50	6	81	-75	4	187	-184	9	71	-76	11	32	32	15	66	-65	15	55	-59	12	74	-81	6	209	-210	
96	52	-52	31	31	-29	7	78	-78	6	348	-336	11	60	-63	16	167	-173	19	37	-43	23	76	-77	17	31	-33				
98	224	-227	11	23	22	11	77	-77	8	41	-41	2	186	-181	20	78	-78	21	39	-43	24	33	-33	11	127	-132				
100	69	63	21	32	21	22	145	-148	5	119	-120	23	125	-125	21	172	175	21	39	-43	24	33	-33	12	132	-132				
102	44	-43	16	84	-85	13	33	-34	23	26	-36	1	42	-43	2	182	-184	18	46	-60	22	47	-49	1	346	-347				
104	127	-133	17	45	-33	14	33	-34	25	28	-35																			

Tabelle 2 (Fort.)

K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC		
1	H=6	L=7	19	27	-23	0	56	47	17	25	-29	7	146	-146	18	37	-29	H=8	L=8	8	118	120	4	95	42	9	64	56	6	2/	-27
2	157	157	28	37	-39	1	56	58	1	H=7	L=7	5	97	-95	20	67	-66	1	185	-192	5	138	-149	10	62	-58	7	69	65		
3	73	76	22	43	-39	2	136	137	2	32	-38	11	48	-54	23	29	-32	4	29	-28	10	124	-121	6	53	62	15	67	-44		
4	128	-133	23	25	-15	3	176	179	3	46	-47	12	311	310	2	H=8	L=4	7	63	-63	11	64	-58	7	75	86	10	34	-29		
5	35	45	24	40	-43	4	163	171	7	29	-26	13	147	-152	6	80	-77	H=9	L=1	14	38	-29	8	136	142	H=10	L=4	14			
6	29	16	27	82	-88	6	44	-45	9	35	43	15	74	-77	2	64	-67	4	62	-67	17	36	-33	10	128	159	0	51	-50		
7	28	-15	H=7	L=2	7	83	86	10	76	66	16	42	45	3	143	140	5	78	-66	19	66	-65	11	54	-61	2	46	39			
8	29	-38	0	58	-58	8	55	57	21	119	124	17	59	62	4	185	194	5	42	-28	21	47	-47	13	120	-131	4	98	97		
9	73	-83	1	35	-22	9	105	96	12	33	48	16	92	-102	16	155	158	7	91	-93	22	38	-34	14	50	37	5	66	75		
10	54	-59	2	162	-153	10	136	134	13	32	42	19	68	-63	8	145	142	8	82	-83	H=9	L=4	15	73	81	6	39	32			
11	34	-43	4	119	-119	11	119	117	14	42	21	29	-24	8	85	92	9	161	-168	1	67	-64	1	37	34	8	117	125			
12	26	29	5	189	188	13	123	125	15	75	-76	22	51	-49	9	35	-47	17	129	138	3	114	-115	13	97	-98					
13	32	37	7	132	-127	14	27	10	0	63	-68	24	54	50	11	120	129	1	124	126	4	87	-89	19	44	42					
14	32	37	H=7	L=8	7	83	86	10	76	66	16	42	45	3	143	140	5	78	-66	19	66	-65	11	54	-61	10	25	-20			
15	32	37	H=8	L=8	8	76	70	15	88	102	20	67	61	12	37	-37	13	50	-58	5	115	109	20	49	53	H=11	L=5				
16	H=6	L=8	8	76	70	15	88	102	20	67	61	12	37	-37	13	50	-58	5	115	109	20	49	53	H=11	L=4						
17	116	9	162	166	16	45	45	6	38	31	16	160	-159	16	38	25	15	118	-118	8	94	100	1	61	62	15	25	18			
18	55	-52	10	69	62	17	27	-23	8	52	57	1	111	108	17	53	51	17	126	128	9	61	-74	2	74	74					
19	88	87	11	59	-67	19	32	-23	9	45	42	2	72	-71	19	27	37	17	49	61	3	93	-99	1	31	-34					
20	104	-108	12	128	-112	20	25	-29	11	57	-58	4	99	98	20	69	67	23	90	-85	18	48	51	4	90	96					
21	51	49	13	66	62	21	98	96	13	70	-74	21	38	22	21	43	-36	19	40	46	5	32	-19	5	62	-68					
22	62	-66	16	116	-123	23	27	-21	H=7	L=9	6	191	-196	21	31	-37	21	28	28	H=9	L=5	8	61	-63	6	28	18				
23	68	-69	17	168	161	23	64	62	1	26	-33	1	42	44	H=8	L=5	1	90	91	2	29	26	120	-121	12	27	23				
24	65	18	9	151	151	24	25	20	H=8	L=6	9	31	41	4	35	35	1	90	91	2	29	26	120	-121	12	27	23				
25	19	45	38	H=8	L=6	10	34	35	16	10	-10	1	37	37	5	40	-37	16	155	159	12	63	-66	H=12	L=5						
26	68	74	7	147	147	1	26	-24	1	37	37	5	40	-37	16	155	159	12	63	-66	H=12	L=5									
27	76	82	21	41	-36	2	49	-45	2	26	-22	12	188	-196	8	53	49	4	34	-44	7	35	45	14	34	-35					
28	45	-46	22	52	52	3	283	-291	3	45	-47	13	57	63	10	83	86	5	83	-81	8	34	-35	15	60	75					
29	H=8	L=9	25	25	18	4	62	63	5	27	26	14	34	38	13	69	-73	6	130	-149	9	27	23	17	32	-22					
30	24	-21	H=7	L=3	5	62	-59	6	92	-96	15	102	111	16	42	38	7	128	-129	18	68	-63	H=10	L=2							
31	56	59	1	34	34	6	76	71	7	71	71	18	53	-57	17	3	37	6	153	-167	11	36	36	5	36	-37					
32	29	-26	2	35	38	8	55	-51	8	113	-116	19	45	-38	18	87	91	9	154	-157	17	55	40	3	68	-80					
33	66	-73	4	214	216	9	133	-233	9	116	-115	15	88	-86	H=7	L=6	10	74	-76	18	32	20	6	67	-65						
34	50	52	5	147	142	11	64	-64	10	98	99	22	32	35	0	73	-62	11	177	-182	H=9	L=6	5	34	-44						
35	36	-36	6	235	235	10	76	-85	11	46	-39	25	H=7	L=1	2	15	1	61	-62	12	112	-115	6	67	68	238	-249				
36	36	-36	H=7	L=1	7	173	170	11	31	-26	12	226	-241	H=8	L=3	3	104	-100	13	66	-72	2	79	-79	28	-34	10				
37	21	27	8	152	-163	18	15	-15	13	28	-29	10	91	-93	5	37	-51	14	26	-27	26	8	124	-121	13	125	-123				
38	80	73	9	132	-140	19	10	-10	17	37	-37	14	416	-429	14	135	-137	6	34	-47	14	50	-50	14	31	53					
39	112	-109	10	160	-161	18	17	-17	H=7	L=4	15	205	-205	14	134	-135	14	33	-39	10	94	-95	36	-36	14						
40	38	-38	18	59	69	0	257	-259	1	101	-104	4	170	-171	11	89	-92	18	38	-35	10	62	-69	11	97	91					
41	104	-102	12	47	36	1	125	-121	17	87	-96	5	137	140	12	61	-65	19	82	-77	12	28	-36	4	35	-30					
42	79	93	13	71	-68	2	87	-85	16	135	-131	6	193	193	13	62	-63	29	76	-76	13	54	-57	5	50	-57					
43	46	45	15	82	95	3	58	-59	19	84	-87	7	115	124	14	71	-74	21	31	-27	H=9	L=3	15	61	-63						
44	9	182	19	168	161	25	34	-29	22	56	-52	8	189	-196	18	35	-38	H=7	L=2	1	64	-65	4	28	-31						
45	129	131	17	167	164	8	39	32	24	101	-105	9	166	-162	H=8	L=1	1	64	-65	4	28	-33	23	69	8						
46	140	148	18	57	61	9	55	-49	10	209	-200	11	107	112	6	26	13	1	112	-112	66	H=10	L=0								
47	121	213	25	119	123	10	44	-51	1	209	-200	11	107	112	6	26	13	1	112	-112	66	H=10	L=0								
48	13	175	21	111	113	11	67	-64	10	139	-134	12	54	-55	9	27	3	4	14	12	14	40	42	15							
49	17	-10	10	22	-19	19	18	-12	23	17	-15	16	15	-16	21	11	5	15	-15	16	20	25	1	25	-11						
50	18	19	24	17	17	20	15	-16	23	17	-15	16	21	-22	22	1	4	24	-26	7	19	13	10	24	-32						
51	18	19	4	25	25	12	18	-19	23	17	-15	16	21	-22	22	1	4	24	-26	7	19	13	10	24	-32						
52	H=6	L=9	20	21	25	12	18	-19	23	17	-15	16	21	-22	22	1	4	24	-26	7	19	13	10	24	-32						
53	13	-14	7	19	-22	2	23	-22	8	23	-16	16	2	21	-22	7	14	-12	H=7	L=1	25	18	-22	5	10	-12					
54	13	-14	8	11	13	14	16	-16	13	15	-14	16	8	21	-21	16	1	15	-9	26	20	3	8	15	12						
55	16	-6	8	11	13	14	16	-16	13	15	-14	16	8	21	-21	16	1	15	-9	26	20	3	8	15	12						
56	H=1	L=2	10	12	-20	18	17	11	15	-16	14	16	8	21	-21	16	1	15	-9	26	20	3	8	15	12						
57	16	23	9	-8	31	15	-2	2	14	16	8	21	-21	16	1	15	-9	26	20	3	8	15	12								
58																															

handen. Es wurden hierfür 330 Filmdaten der nullten bis zweiten Weissenberg-Schicht um die α -Achse verwendet. Der *R*-Faktor, der sich nachträglich an Hand der in Tabelle 1 angegebenen Parameterwerte errechnet, beträgt bezüglich dieser 330 Filmdaten 0,065.

Strukturverfeinerung

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit Hilfe des *ORFLS*-Programms (Busing, Martin & Levy, 1962) nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es wurde $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert. Mit einer nach der Verfeinerung der schweren Atome berechneten Differenz-Fouriersynthese wurden die Lagen der Wasserstoffatome bis auf die der Methylgruppe bestimmt. Letztere liessen sich erst auf dem Differenz-Fourierdiagramm lokalisieren, das nach einigen Zyklen der Verfeinerung des Restes nochmals hergestellt wurde. Auf diesem Diagramm wies die Methylgruppe eine starke Drehschwingung auf, die die Verfeinerung der vorliegenden Wasserstofflagen beträchtlich erschwerte. Bei der letzten Verfeinerung der gesamten Parameter wurden nur die im oberen Teil von Tabelle 2 angegebenen 1814 Reflexe berücksichtigt. Die Atomstreu faktoren wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die verfeinerten Werte der Parameter sind in Tabelle 1 angeführt. Die bezüglich der jeweiligen Standardabweichungen relativen Änderungen der Parameterwerte im letzten Zyklus waren bei den Atomen C(1) bis C(15) unter 3 %, bei C(16) unter 7 %, bei H(1) bis H(10) und H(14) unter 4 %, bei einem Wasserstoffatom der Methylgruppe als Ausnahme allerdings 24 %. Der *R*-Faktor betrug 0,050 bezüglich der genannten 1814 Reflexe, 0,080 bei Verwendung aller in Tabelle 2 angeführten Reflexe. Für die Summation der Fourierreihe wurde ein Programm von Kraeft (1966) benutzt.

Molekulare Struktur

Die in Tabelle 3 und 4 angegebenen Bindungsabstände und -winkel errechneten sich mit Hilfe des *ORFFE*-Programms (Busing, Martin & Levy, 1964). Diese Tabellen enthalten auch die nach dem Ergebnis der Analyse der Wärmeschwingung korrigierten Werte. Die letztere erfolgte nach der Vorschrift von Schomaker & Trueblood (1968). Die Atome C(13), C(14), C(15), O(1) und O(2) bilden zusammen mit H(14) über eine Wasserstoffbrücke einen Ring und liegen in einer Ebene. Die mit Hilfe des Rechenprogramms *LSQPL* (Chastain, 1965) berechnete Gleichung dieser Ebene und die Abweichung der einzelnen Atome von der Ebene sind in Tabelle 5 angeführt. Tabelle 5 enthält auch dieselbe Angabe über die Ebenen des *p*-Tolyl- und Phenylrings. Aus Fig. 1 (angefertigt mit Hilfe des *ORTEP*-Programms (Johnson, 1966)) ist zu erkennen, dass auch bei TEN wie bei DBM eine propellerartige Konfiguration des Moleküls vorliegt. Die Winkel, die die LSQ-Ebenen in Tabelle 5 miteinander bilden, sind

23,1° (I und II), 8,9° (I und III) und 16,7° (II und III). Dabei ist das Molekül nicht nur um die Bindungen C(1)—C(13) und C(7)—C(15) verdreht, sondern auch leicht gebogen wie bei DBM. Die Summe der quadrierten Abweichungen der (in Tabelle 5 mit * markierten) Atome von der durch diese definierten Ebene beträgt beim *p*-Tolyl-, Phenyl- und Enolring jeweils $0,37 \times 10^{-4}$, $0,15 \times 10^{-3}$ und $0,68 \times 10^{-4}$, während die entsprechende bei DBM (aus den von Williams angegebenen Daten berechnet) jeweils $0,76 \times 10^{-4}$, $0,10 \times 10^{-2}$ und $0,71 \times 10^{-3}$ ist. Demnach ist der *p*-Tolylring genauer planar als der entsprechende Phenylring des DBM, was sich auf den von der Methylgruppe geschaffenen freien Raum in ihrer Umgebung zurückführen lässt.

Tabelle 3. Bindungsabstände

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

	Unkorrigiert	Korrigiert
C(1)—C(2)	1,391 (4) Å	1,393 Å
C(1)—C(6)	1,390 (4)	1,395
C(1)—C(13)	1,477 (4)	1,480
C(2)—C(3)	1,378 (4)	1,380
C(3)—C(4)	1,382 (4)	1,388
C(4)—C(5)	1,395 (4)	1,397
C(4)—C(16)	1,507 (4)	1,510
C(5)—C(6)	1,385 (4)	1,388
C(7)—C(8)	1,400 (4)	1,402
C(7)—C(12)	1,380 (4)	1,386
C(7)—C(15)	1,478 (4)	1,481
C(8)—C(9)	1,380 (5)	1,382
C(9)—C(10)	1,373 (5)	1,378
C(10)—C(11)	1,384 (5)	1,386
C(11)—C(12)	1,387 (4)	1,389
C(13)—C(14)	1,416 (4)	1,418
C(14)—C(15)	1,384 (4)	1,387
O(1)—C(13)	1,278 (3)	1,283
O(2)—C(15)	1,316 (3)	1,321
O(1)—O(2)	2,455 (3)	2,458
H(1)—C(2)	0,99 (3)	1,00
H(2)—C(3)	1,01 (3)	1,02
H(3)—C(5)	1,10 (3)	1,10
H(4)—C(6)	1,00 (3)	1,00
H(5)—C(8)	1,06 (3)	1,07
H(6)—C(9)	1,04 (4)	1,04
H(7)—C(10)	0,99 (3)	0,99
H(8)—C(11)	1,02 (4)	1,03
H(9)—C(12)	0,99 (3)	1,00
H(10)—C(14)	0,96 (3)	0,96
H(11)—C(16)	0,98 (6)	
H(12)—C(16)	0,96 (4)	
H(13)—C(16)	1,05 (6)	
H(14)—O(1)	1,20 (4)	1,20
H(14)—O(2)	1,32 (4)	1,33

Tabelle 4. Bindungswinkel

Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

	Unkorrigiert	Korrigiert
C(2)—C(1)—C(6)	118,4 (3)°	118,5°
C(2)—C(1)—C(13)	119,2 (3)	119,0
C(6)—C(1)—C(13)	122,4 (3)	122,4
C(1)—C(2)—C(3)	120,3 (3)	120,2
C(2)—C(3)—C(4)	121,7 (3)	121,8

Tabelle 4 (Fort.)

	Unkorrigiert	Korrigiert
C(3)—C(4)—C(5)	118,1 (3)	118,2
C(3)—C(4)—C(16)	120,7 (3)	120,8
C(5)—C(4)—C(16)	121,2 (3)	121,0
C(4)—C(5)—C(6)	120,5 (3)	120,4
C(1)—C(6)—C(5)	120,9 (3)	121,0
C(8)—C(7)—C(12)	118,9 (3)	119,0
C(8)—C(7)—C(15)	118,6 (3)	118,5
C(12)—C(7)—C(15)	122,4 (3)	122,5
C(7)—C(8)—C(9)	120,2 (3)	120,1
C(8)—C(9)—C(10)	120,7 (3)	120,7
C(9)—C(10)—C(11)	119,5 (3)	119,6
C(10)—C(11)—C(12)	120,3 (3)	120,3
C(7)—C(12)—C(11)	120,4 (3)	120,4
C(1)—C(13)—C(14)	122,7 (3)	122,6
C(1)—C(13)—O(1)	117,1 (3)	117,2
C(14)—C(13)—O(1)	120,2 (3)	120,3
C(13)—C(14)—C(15)	120,6 (3)	120,5
C(7)—C(15)—C(14)	124,3 (3)	124,2
C(7)—C(15)—O(2)	115,6 (2)	115,6
C(14)—C(15)—O(2)	120,1 (3)	120,2
C(1)—C(2)—H(1)	116 (2)	116
C(3)—C(2)—H(1)	123 (2)	123
C(2)—C(3)—H(2)	118 (2)	118
C(4)—C(3)—H(2)	120 (2)	120
C(4)—C(5)—H(3)	120 (2)	120
C(6)—C(5)—H(3)	120 (2)	120
C(1)—C(6)—H(4)	124 (2)	124
C(5)—C(6)—H(4)	115 (2)	115
C(7)—C(8)—H(5)	118 (2)	118
C(9)—C(8)—H(5)	122 (2)	122
C(8)—C(9)—H(6)	119 (2)	119
C(10)—C(9)—H(6)	120 (2)	120
C(9)—C(10)—H(7)	123 (2)	123
C(11)—C(10)—H(7)	118 (2)	117
C(10)—C(11)—H(8)	121 (2)	121
C(12)—C(11)—H(8)	119 (2)	119
C(7)—C(12)—H(9)	123 (2)	123
C(11)—C(12)—H(9)	117 (2)	117
C(13)—C(14)—H(10)	120 (2)	120
C(15)—C(14)—H(10)	119 (2)	119
C(4)—C(16)—H(11)	113 (3)	
C(4)—C(16)—H(12)	116 (3)	
C(4)—C(16)—H(13)	109 (3)	
H(11)—C(16)—H(12)	93 (4)	
H(12)—C(16)—H(13)	113 (4)	
H(13)—C(16)—H(11)	112 (4)	
C(13)—O(1)—H(14)	104 (2)	104
C(15)—O(2)—H(14)	102 (2)	102

Tabelle 5. Gleichungen der LSQ-Ebenen und Abweichungen (\AA) der Atome von den Ebenen

	I	I	III
C(1)	0,003*	0,534	0,020
C(2)	-0,003*	0,257	-0,180
C(3)	0,002*	0,531	-0,196
C(4)	-0,001*	1,071	-0,030
C(5)	0,002*	1,346	0,169
C(6)	-0,003*	1,073	0,186
C(7)	-0,437	-0,006*	-0,007
C(8)	-0,096	-0,001*	0,329
C(9)	-0,293	0,006*	0,309
C(10)	-0,834	-0,004*	-0,051
C(11)	-1,170	-0,003*	-0,380
C(12)	-0,960	0,008*	-0,347
C(13)	-0,031	0,203	0,004*
C(14)	-0,227	0,265	0,000*
C(15)	-0,241	-0,044	-0,004*
C(16)	-0,038	1,323	-0,092
O(1)	0,129	-0,147	-0,004*
O(2)	-0,062	-0,390	0,004*
H(1)	-0,01	-0,14	-0,31
H(2)	-0,01	0,31	-0,35
H(3)	-0,09	1,69	0,21
H(4)	-0,09	1,22	0,25
H(5)	0,36	0,05	0,65
H(6)	-0,00	0,04	0,59
H(7)	-0,97	0,02	-0,06
H(8)	-1,53	0,04	-0,60
H(9)	-1,19	0,04	-0,56
H(10)	-0,41	0,46	-0,06
H(14)	0,11	-0,31	0,04

Die mittleren C-C-Abstände im *p*-Tolyllring und Phenylring, jeweils 1,390 und 1,387 \AA , stehen mit dem entsprechenden, 1,389 \AA , des DBM im Einklang. Auch die Abstände im Enolring stimmen im einzelnen mit den entsprechenden des DBM innerhalb der 2σ -Grenze überein. Der Abstand O(1)—H(14) ist wider Erwarten kürzer als O(2)—H(14), während bei DBM die umge-

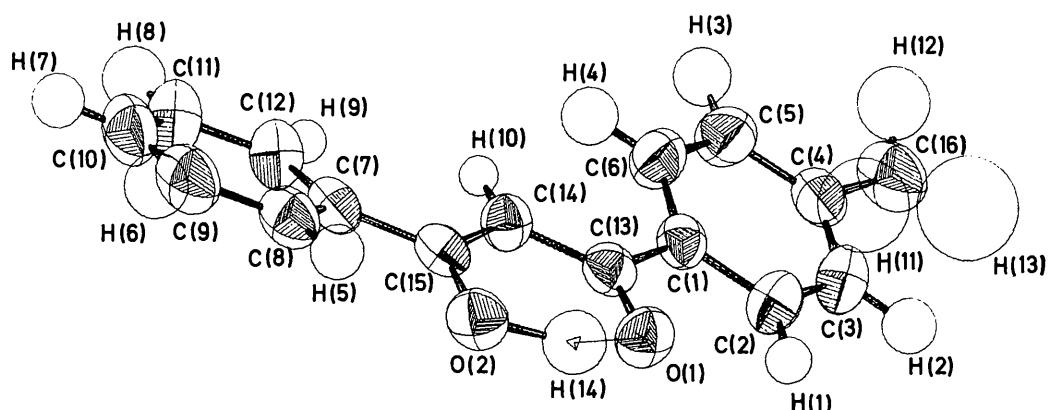


Fig. 1. Perspektivische Darstellung eines TEN-Moleküls im Kristall. Die Ellipsoide bzw. Kugeln stellen den Bereich 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

kehrten Verhältnisse vorliegen. Da der Unterschied jedoch die 2σ -Grenze nicht weit übersteigt, soll dies nicht weiter diskutiert werden. Die zur Kontrolle berechnete Differenz-Fouriersynthese konnte nicht sinnvoll ausgewertet werden. Die Elektronendichte-Differenz in der Umgebung von H(14) lag zwischen $-0,15$ und $0,10 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Die Ultrarotspektren der beiden Substanzen sind in der Umgebung von 3460 cm^{-1} , wo das Absorptionsmaximum der OH-Schwingung auftritt, praktisch identisch.

Die Rechnungen mit dem *ORFLS*- und *ORFFE*-Programm wurden auf der Rechenanlage IBM/360-75 beim Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg, die mit dem Programmsystem 'X-ray 63' und dem *ORTEP*-Programm an der IBM 7094 im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt, die sonstigen Rechnungen an der TR4 im Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt. Herrn Prof. Dr H. Saalfeld (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes. Herrn Prof. Dr R. Rath (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit. Für die Vermessung des Kristalls mit dem Einkristalldiffraktometer danke ich Herrn Dr J. Eck (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg). Herrn Dr H.-O. Wüster (DESY, Hamburg) danke ich für die Bereitstellung der Rechenanlage. Bei Herrn Dr C. K. Johnson (Oak Ridge National

Laboratory) bedanke ich mich für die Übersendung der Beschreibung seines Programms. Für Hilfeleistungen bei der Rechenarbeit gilt mein Dank Frl. C. Dettmann. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Arbeitsmitteln.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 433.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHASTAIN, R. V. (1965). *Least-squares Line and Plane Program* in X-ray 63. Department of Chemistry, Univ. Washington, Seattle and Univ. Maryland, College Park.
- ECK, J. (1969). Unveröffentlichte Programme.
- JOHNSON, C. K. (1966). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KATO, K. (1969). *Naturwissenschaften*, **56**, 368.
- KRAEFT, U. (1966). Unveröffentlichtes Programm. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: The Kynoch Press.
- RÖSCH, S. (1927). *Z. Kristallogr.* **65**, 680.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- WILLIAMS, D. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 340.