

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.
- BELLOBO, 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.
- EHRENBERG, 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 $c=8.914$ Å; $Z=8$. 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...O distance 2.458 Å) was found within the molecule. The structure is compared with that of the closely related compound, dibenzoylmethane.

Einführung

ω -(p-Toluoyl)-acetophenon-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 α -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, $\Delta d/d \propto \cos^2 \theta$, gilt.

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

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

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

	x	y	z	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)

	x	y	z	B
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 ($\times 10$)

Table with 30 columns (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, K, FO, FC) and multiple rows of numerical data representing observed and calculated structure factors.

Tabelle 2 (Cont.)

Table with multiple columns (K, FO, FC) and rows of numerical data, including various alphanumeric labels like H=6 L=7, H=7 L=2, etc.

handen. Es wurden hierfür 330 Filmdaten der nullten bis zweiten Weissenberg-Schicht um die *a*-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 Dreh-schwingung auf, die die Verfeinerung der vorliegenden Wasserstofflagen beträchtlich erschwerte. Bei der letzten Verfeinerung der gesamten Parameter wurden nur die 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 (Å) der Atome von den Ebenen

Die Gleichungen beziehen sich auf ein Å-Koordinatensystem ($x||a$, $y||b$, $z||c$). Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert.

I. <i>p</i> -Tolyrling	$0,65170x + 0,39355y - 0,64839z = -1,7326$
II. Phenylring	$0,30316x + 0,52651y - 0,79428z = -1,0849$
III. Enolring	$0,54262x + 0,36832y - 0,75492z = -1,8060$

	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*-Tolyrling und Phenylring, jeweils 1,390 und 1,387 Å, stehen mit dem entsprechenden, 1,389 Å, 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-

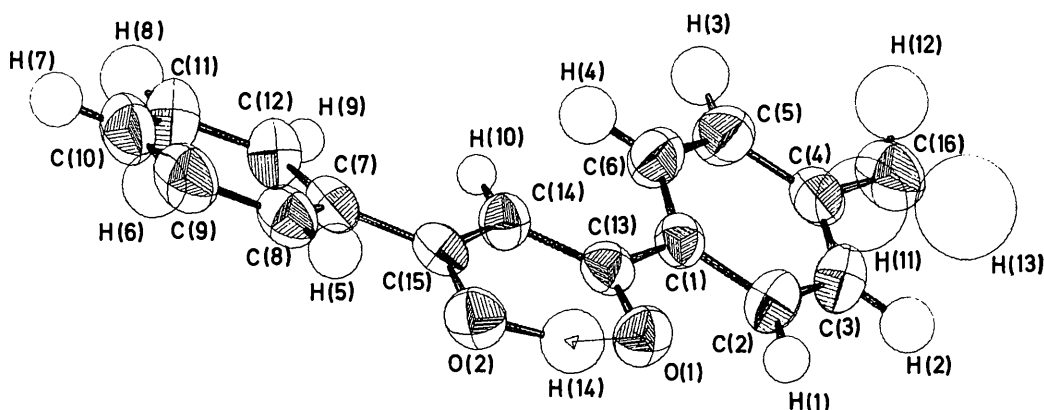


Fig. 1. Perspektivische Darstellung eines TEN-Moleküls im Kristall. Die Ellipsoide bzw. Kugeln stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

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 Elektronendichtedifferenz in der Umgebung von H(14) lag zwischen $-0,15$ und $0,10 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. 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.