





Fig. 1. Bindungslängen in Å (unten), Bindungswinkel in grad (oben) und Packung der Brommalonaldehyd-moleküle in der Ebene  $Oyz$ . Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

ergab keine weitere Senkung des  $R$ -Wertes. Ebenso ergab die Einführung von H-Atomen in berechneten Lagen keine Verbesserung. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet Br, O und C nach Fukamachi (1971),  $H_{\text{bond}}$  nach Stewart, Davidson & Simpson (1955). Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1, Strukturparameter in Tabelle 2 aufgeführt.

**Diskussion.** Die gefundenen Atomabstände (siehe Tabelle 3) und Winkel (siehe Fig. 1) stimmen gut mit den Werten für Hydroxylmalonaldehyd,  $C_3H_4O_3$ , überein, das ebenfalls in der *trans*-enol-Form vorliegt (Semmingsen, 1974). Der kurze  $O(1)-H \cdots O(2)$ -Abstand von 2,61 Å spricht für eine starke aber noch unsymmetrische Wasserstoffbrücke (Hamilton & Ibers, 1968). Die Stärke der Nebenbindung  $H(1) \cdots O(2)$  lässt sich nach Lippincott & Schroeder (1955) zu 0,25 abschätzen. Die Bindungsordnung  $n$  im Molekül sollten dementsprechend alternieren:  $O(1)-C(1)=1,25$ ,  $C(1)-C(2)=1,75$ ,  $C(2)-C(3)=1,25$  und  $C(3)-O(2)=1,75$  v.u. (valence units), woraus sich die erwarteten Abstände in Tabelle 3 ergeben (Allmann, 1975). Wegen der Anwesenheit von Br sind vor allem die C-C-Abstände noch recht ungenau, in der ähnlichen Struktur von

(II) stimmen aber die gefundenen Abstände gut mit den erwarteten überein, so dass auch im Brommalonaldehyd die tatsächlichen Abstände besser als in Tabelle 3 mit den erwarteten Werten übereinstimmen werden.

Tabelle 3. Atomabstände in Å in Brommalonaldehyd (I, diese Arbeit) und Hydroxylmalonaldehyd (II, Semmingsen, 1974)

	I		II	
	ge- funden	er- wartet	un- korr.	korri- giert
C(1)-C(2)	1,38 (1)	1,36	1,352 (2)	1,356
C(2)-C(3)	1,38 (1)	1,43	1,414 (2)	1,423
C(1)-O(1)	1,33 (1)	1,34	1,322 (2)	1,327
C(3)-O(2)	1,28 (1)	1,25	1,241 (2)	1,244
C(2)-Br(OH)	1,87 (1)		1,351 (2)	1,360
O(1)-H $\cdots$ O(2)	2,61 (1)		2,635 (2)	

In den Spiegelebenen parallel (100) sind die Moleküle dicht gepackt (siehe Fig. 1,  $Br-Br'=3,838$  Å). Zwischen den Ebenen (Ebenenabstand  $a/2=3,245$  Å) sind alle Atomabstände grösser oder gleich den van der Waals'schen Abständen (kürzeste Atomabstände zwischen den Schichten:  $Br-C(1')=3,68$ ,  $C(1)-O(2')=3,58$ ,  $C(2)-O(1')=3,40$  und  $C(3)-O(1')=3,31$  Å). Dies erklärt auch die gefundene, äusserst gute Spaltbarkeit parallel (100).

#### Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, herausgegeben von S. PATAI. New York: Interscience.
- AURIVILLIUS, B. & LUNDGREN, G. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 912-16.
- FUKAMACHI, T. (1971). Tech. Rep. B12, Inst. Solid State Phys., Tokyo.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, S. 52. New York: Benjamin.
- LIPPINCOTT, E. R. & SCHROEDER, R. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1099-1106.
- LUNDGREN, G. & AURIVILLIUS, B. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1642-52.
- SEMMINGSSEN, D. (1974). *Acta Chem. Scand.* **B28**, 141-46.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-87.