

Rudolf Allmann und Erwin Hellner

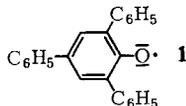
Die Kristallstruktur des dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxyls

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 8. Februar 1968)

Die Struktur des dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxyls konnte röntgenographisch mit Hilfe der Schweratom-Methode aufgeklärt werden. Die Atomabstände wurden mit einer Genauigkeit von $\bar{\sigma} = 0.013 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Dimerisation erfolgt durch Bildung eines *p*-Chinoläthers. Die C–O-Bindungen am verknüpfenden Sauerstoffatom haben normale Längen: Der C–O-Abstand zum phenolischen Halbmolekül beträgt 1.40 \AA , zum chinoiden 1.43 \AA ; der Winkel C–O–C beträgt 118° . Die Verdrillungswinkel der seitlichen Phenylgruppen gegen die beiden zentralen Ringe haben Werte zwischen 32 und 85° . Die einzige tetraedrisch gebundene Phenylgruppe steht senkrecht auf dem chinoiden Zentralring.

Dimroth et al.^{1,2)} stellten durch Dehydrierung des 2.4.6-Triphenyl-phenols ein stabiles rotes Radikal (**1**) her (Triphenylphenoxyl = $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}$), das in Lösung im Gleichgewicht mit einer farblosen dimeren Verbindung steht. Im kristallisierten Zustand liegt das farblose Dimere vor; beim Zerreiben oder nach längerem Liegen werden die Kristalle rosa.



Zunächst wurde für das Dimere die Struktur eines Peroxides (Verknüpfung über die beiden Radikalsauerstoffatome), später die eines Chinoläthers als wahrscheinlich angenommen^{1,2)}. *Dimroth* und *Berndt*^{3,4)} konnten inzwischen mit Hilfe der IR-Spektren ^{18}O -markierter Präparate die erste Annahme ausschließen. Die vorliegende Untersuchung wurde durchgeführt, um die Art der Verknüpfung zweier Radikale **1** zu dem farblosen Dimeren aufzuklären.

¹⁾ *K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

²⁾ *K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer*, Liebigs Ann. Chem. **624**, 51 (1959), siehe auch *E. Müller, K. Ley und G. Schlechte*, Chem. Ber. **90**, 2660 (1957).

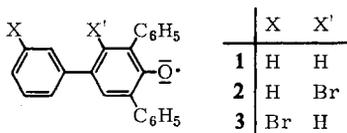
³⁾ *K. Dimroth und A. Berndt*, Angew. Chem. **76**, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 385 (1964).

⁴⁾ *K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland*, Chem. Ber. **99**, 3040 (1966).

Experimentelles

Für die Kristallstrukturaufklärung standen verschiedene, auch halogenierte Substanzen zur Verfügung. Die aus verschiedenen Lösungsmitteln gebildeten Kristalle gehören unterschiedlichen Raumgruppen an. In die Kristallgitter sind zum Teil Solvatmoleküle mit eingebaut. Von 4 Kristallarten (siehe Tab. 1) wurden die Elementarzellen und Raumgruppen bestimmt. Zwei dieser Strukturen (Nr. 3 und 4) enthalten zwei Dimere pro asymmetrische Einheit, wodurch die Strukturaufklärung erschwert wird. Von den anderen beiden Verbindungen wurden alle Intensitäten der abgebeugten Röntgenstrahlen gemessen, die mit CuK_α -Strahlung erhalten werden konnten.

Tab. 1. Übersicht über die untersuchten dimeren Phenoxye



Nr.	1	2	3	4
Verbindung	Dimeres von 1 $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Dimeres von 2 $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$	Dimeres von 2 $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$	Dimeres von 3 $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$
Lösungsmittel	CH_3CN	Benzol	CH_3CN	CS_2
Solvat-Moleküle pro 1 Dimeres	—	1.5	$(1/2?) - 1$	—
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/a$	$\text{P}2_1/c$
a } b } c } in Å	11.61 ± .02 14.84 ± .04 20.64 ± .04	14.09 ± .02 12.85 ± .02 12.96 ± .02	38.6 14.3 18.4	26.5 12.7 22.9
α } β } γ } in °	R R R	85.75 ± .2 99.5 ± .2 103.0 ± .2	R 126.0 R	R 90.0 R
V in Å ³	3556 ± 12	2250 ± 6	8120	7707
Moleküle/Zelle	4	2	$8 = 2 \times 4$	$8 = 2 \times 4$
V pro Dimeres	886	$1125 = (960 + 165)$	$1015 = (960 + 55)$	963
Mol.-Gew.	642.80	$800.62 + 117.17$	$800.62 + 41.05$	800.62
D_x } D_m } in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.200 ± .005 1.18 ± .01	1.355 ± .005 (= 1.185 + .170) 1.34 ± .01	1.37 ± .02 = (1.31 + .06) 1.33 ± .01	1.38 ± .02 —
Zahl der gemessenen Reflexe	3525	7446		
Beobachtete Flächenformen	{110}, {011} {100}, {010}	{100}, {010}, {001}, {110}, {011}	{001}, {201}, {110}, {100}, {011}	

Wegen des Fehlens eines Symmetriezentrums und eines schweren Atoms mißlang bisher die Strukturaufklärung des unbromierten Dimeren 1 (Nr. 1 in Tab. 1). Die

Struktur des dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxy (2) (Nr. 2 in Tab. 1) konnte dagegen mit der Methode des schweren Atoms aufgeklärt werden. Ein Überblick über den Gang dieser Strukturaufklärung und deren Ergebnisse sollen hier mitgeteilt werden.

Die verwendeten Kristalle des aus Benzol kristallisierten dimeren 2 sind durchsichtig mit leicht bräunlicher Farbe und haben eine kurzprismatische Gestalt mit 0.3–0.4 mm \varnothing . Die chemische Analyse (private Mitteil. von K. Dimroth) ergab ungefähr ein Solvatbenzol pro Dimeres. Volumenabschätzungen und die gemessene Dichte ließen auf 1.5 Moleküle Benzol pro Dimeres schließen; das sind 3 Benzol pro Zelle. Der Massenschwächungskoeffizient für die verwendete CuK_α -Strahlung beträgt $\mu = 28.5 \text{ cm}^{-1}$. Damit liegt $\mu \cdot R$ unter 0.6. Auf eine Absorptionskorrektur der geschätzten Intensitäten wurde daher verzichtet.

7446 unabhängige Röntgenreflexe der Schichten $hk0-hk11$ und $h01-h31$ konnten auf ‚equi inclination‘-Weissenberg-Aufnahmen beobachtet werden. Ihre Intensitäten wurden nach der ‚multiple film‘-Methode mit einer Genauigkeit von ungefähr 20% visuell geschätzt. Die Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterter CuK_α -Strahlung hergestellt ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Für die Rechnungen wurde das Datenfeld auf 6173 Reflexe eingeschränkt (davon 624 unbeobachtete). Das sind ungefähr alle Reflexe mit $2\vartheta < 120^\circ$. Um Rechenzeit zu sparen, wurden für die ersten Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate kleinere Datensätze mit 1156 ($2\vartheta < 58^\circ$) und 2411 Reflexen ($2\vartheta < 76^\circ$) verwendet.

Gang der Strukturbestimmung

Die geschätzten Intensitäten wurden mit einem selbst geschriebenen Algol-Programm in relative $|F|^2$ - und $|F|$ -Werte (Strukturaktoren) umgerechnet. Für eine zugespitzte Patterson-Synthese wurden die $|F|^2$ mit $\exp(6 \cdot \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$ multipliziert. Dies entspricht der Eliminierung eines geschätzten mittleren Temperaturfaktors von $B = 3 \text{ \AA}^2$.

Neben dem Maximum im Nullpunkt enthält diese Patterson-Synthese vier weitere starke Maxima mit den Koordinaten $(uvw) = (.09, .49, .40), (.08, .31, .60), (.01, .18, .80)$ und $(.17, .80, .00)$. Die beiden ersten erreichen 38%, die beiden anderen 19% der Höhe des Nullpunktmaximums. Aus der Zahl und der Höhe des Maxima wurde auf die Raumgruppe $P\bar{1}$ geschlossen. In der azentrischen Raumgruppe $P1$ hätten dagegen sechs gleichhohe Maxima (19%) auftreten müssen.

Aus den (uvw) -Werten dieser vier Abstandsmaxima ergeben sich folgende Koordinaten für die beiden Bromatome:

	\pm	x	y	z
Br 1		.995	.911	.600
Br 2		.083	.403	.003

Strukturfaktoren, die nur mit diesen beiden Bromatomen nach Formel (1) berechnet wurden, ergaben schon eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit den beobachteten F -Werten (letztere in Tab. 4).

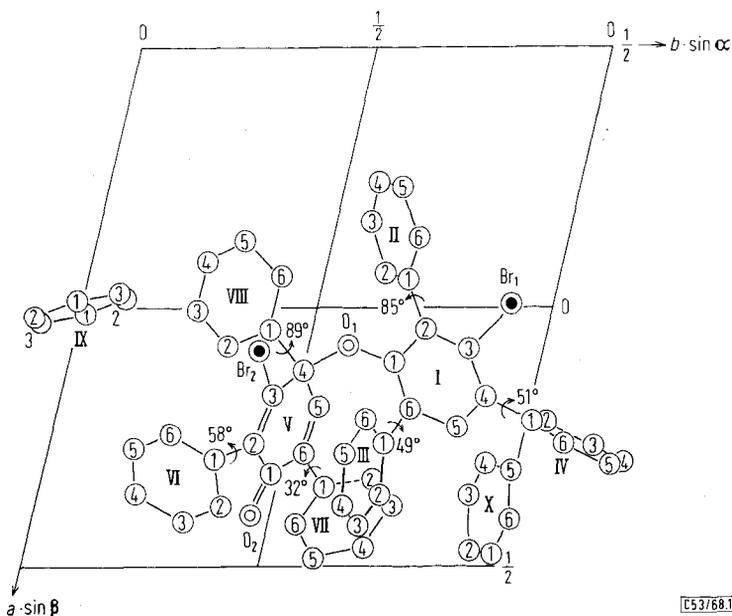
$$F(hkl) = 2 \cdot s_1 \cdot \sum_{j=1}^n \exp(-B_j \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) \cdot f_j \cdot \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1)$$

Die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten betrug $R = 45\%$. Ein Vergleich mit den endgültigen Strukturfaktoren zeigte, daß bei dieser ersten Rechnung schon über 80% der unbekanntenen Vorzeichen der Strukturfaktoren richtig bestimmt wurden.

Eine mit Hilfe dieser Vorzeichen nach (2) berechnete Fourier-Synthese der Elektronendichte $\rho(xyz)$ ergab alle Atomlagen für das dimere Brom-triphenylphenoxy **2** sowie für ein Solvatbenzol (Ring IX in Abbild. 1). Da dieses Solvatbenzol um ein Symmetriezentrum gruppiert ist, geht es nur mit drei unabhängigen Atomlagen in die Rechnung ein (C91–C93). Auf die Bestimmung der Lagen der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l \pm |F(hkl)| \cos 2\pi (hx + ky + lz) \quad (2)$$

Eine erste Verfeinerung der Koordinaten dieser 55 Atome (2 Br, 2 O und 51 C) nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab für 1156 Reflexe einen R -Faktor von 17.9%. Die Koordinaten aus der Fourier-Synthese wurden dabei nur unwesentlich verändert, die individuellen isotropen Temperaturfaktoren erhielten aber stark unterschiedliche Werte.



Abbild. 1. Projektion eines dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxyls (**2**) und der beiden Solvatbenzole in die x,y -Ebene. Die eingetragenen Winkel geben die Verdrehung der Seitenringe gegen die beiden Zentralringe (I und V) an

In einer zweiten Fourier-Synthese mit 5549 beobachteten F -Werten und den mit allen 55 Atomen berechneten Vorzeichen erschienen auch die sechs Maxima des fehlenden zweiten Benzolmoleküls (Ring X). Allerdings waren diese Maxima nur halb so hoch wie die der übrigen C-Atome.

In zwei weiteren Verfeinerungszyklen mit 1156 Reflexen und allen 61 Atomen fiel der R -Faktor von 16.1 auf 11.5%. Daran schlossen sich vier weitere Verfeinerungen mit 2411 Reflexen und mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren an ($R = 11.7\%$).

Bei diesen Rechnungen wurde für den zuletzt gefundenen Benzolring X zusätzlich ein Faktor variiert, mit dem die Atomfaktoren multipliziert werden. Denn wegen der geringen Höhe der zugehörigen Fourier-Maxima wurde angenommen, daß dieses Solvatmolekül statistisch in einem Teil der Elementarzellen fehlt. Diese Rechnung ergab, daß der Ring X nur 80% aller Plätze besetzt. Im folgenden wurde deshalb für diese sechs C-Atome (C101–C106) der genannte Faktor gleich 0.8 gesetzt, während dieser für alle anderen 55 Atome den Normalwert 1.0 behielt. In zwei weiteren Verfeinerungszyklen mit 2411 Reflexen wurden anisotrope Temperaturfaktoren für die beiden Bromatome eingeführt; dabei fiel der R -Faktor auf 8.7%.

Zum Schluß wurden alle 6173 Strukturaktoren mit $2\theta < 120^\circ$ in die Verfeinerungsrechnungen eingesetzt. Nach zwei Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren lag der R -Faktor bei 15.8%. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden schließlich nur für die beiden Bromatome anisotrope Temperaturfaktoren variiert und der R -Faktor fiel auf 11.3% für alle 6173 Reflexe, bzw. auf 10.2% für die 5549 beobachteten Reflexe allein. Die Koordinaten änderten sich dabei nur im Rahmen der in Tab. 2 angegebenen Fehler.

In Tab. 2 sind die Koordinaten, deren Standardabweichungen in Å und die isotropen Temperaturfaktoren B in Å² nach den letztgenannten Rechnungen wiedergegeben. Da bei den einzelnen Atomen die absoluten Standardabweichungen für alle 3 Koordinaten praktisch gleich sind, ist in Tab. 2 nur der Mittelwert $\bar{\sigma}$ der jeweils 3 Standardabweichungen angeführt. Die anisotropen Temperaturfaktoren β_{ik} der beiden Bromatome wurden in B_{ik} -Werte umgerechnet, um sie direkt mit den isotropen Temperaturfaktoren B vergleichen zu können (Tab. 3).

In Tab. 4 sind die gemessenen Strukturaktoren zusammengestellt. Diese sind für jeweils einen Gitterstab (mit festem k und l) nach steigenden h -Werten geordnet hintereinander aufgeführt. In den Klammern steht für jeden Gitterstab der erste und letzte Wert für h . Unbeobachtete Werte sind mit 0 wiedergegeben. Weichen die beobachteten Werte F_0 mehr als $F_{\min} = 10$ von den berechneten Werten F_c der letzten Verfeinerung ab, so sind diese in Tab. 4 durch Apostrophe, Kommas oder Sterne gekennzeichnet. Ist $F_0 > F_c$, so folgen auf den Wert für F_0 ein, zwei oder drei Apostrophe, wenn die Abweichung $F_0 - F_c$ den Wert 10, 20 bzw. 30 überschreitet. Ist umgekehrt $F_0 < F_c$, so folgen entsprechend ein, zwei oder drei Kommas. Alle Abweichungen liegen unter 50, abgesehen von 17 starken Reflexen, die bei der Messung durch Extinktion stärker geschwächt wurden. Diese 17 Werte sind durch einen Stern gekennzeichnet. Für die drei folgenden Reflexe ist die Schwächung größer als 100: für 122 ($F_0 = 447$, $F_c = 570$), 032 (374; 495) und für -212 (418; 534).

Tab. 2. Endgültige Koordinaten, gemittelte Koordinatenfehler $\bar{\sigma}$ in Å und isotrope Temperaturfaktoren B in Å² des dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxyls · 1.5 C₆H₆ (2 · 1.5 C₆H₆). Die C-Atome sind doppelt indiziert. 1. Index = Ringnummer (römische Ziffern in Abbild. 1 und 2), 2. Index = Nummer im Ring (arabische Ziffern in Abbild. 1 und 2)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$\bar{\sigma}$ in Å	<i>B</i> in Å ²	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$\bar{\sigma}$ in Å	<i>B</i> in Å ²
O 1	.0693	.5810	.8297	.005	2.38	O 2	.4041	.4581	.8321	.006	3.65
C 11	.1066	.6888	.8035	.008	2.52	C 51	.3204	.4765	.8260	.007	2.21
C 12	.0456	.7362	.7273	.008	2.51	C 52	.2573	.4283	.9056	.007	2.37
C 13	.0805	.8423	.6958	.008	2.43	C 53	.1663	.4506	.8963	.007	2.17
C 14	.1741	.9006	.7368	.008	2.71	C 54	.1170	.5027	.7998	.007	1.90
C 15	.2303	.8504	.8151	.008	3.00	C 55	.1881	.5517	.7260	.007	2.35
C 16	.1973	.7467	.8523	.008	2.46	C 56	.2828	.5444	.7366	.007	2.18
C 21	-.0553	.6774	.6615	.008	2.39	C 61	.2951	.3566	.9867	.008	2.35
C 22	-.0684	.6256	.5895	.010	3.91	C 62	.3801	.3897	.0584	.009	2.98
C 23	-.1646	.5707	.5477	.012	5.36	C 63	.4094	.3188	.1363	.011	4.26
C 24	-.2416	.5666	.5983	.013	5.72	C 64	.3600	.2134	.1408	.012	4.54
C 25	-.2301	.6211	.6889	.012	5.55	C 65	.2733	.1796	.0696	.011	4.51
C 26	-.1353	.6753	.7303	.009	3.61	C 66	.2414	.2516	.9927	.010	3.87
C 31	.2593	.7067	.9439	.008	2.47	C 71	.3473	.6012	.6609	.008	2.57
C 32	.3598	.7203	.9460	.009	3.52	C 72	.3270	.7020	.6175	.010	4.24
C 33	.4227	.6935	.0334	.010	4.17	C 73	.3811	.7535	.5371	.012	5.55
C 34	.3800	.6489	.1233	.010	3.75	C 74	.4558	.7156	.5096	.013	5.87
C 35	.2788	.6282	.1218	.010	3.78	C 75	.4773	.6210	.5539	.012	5.21
C 36	.2171	.6589	.0325	.008	2.91	C 76	.4221	.5633	.6292	.009	3.52
C 41	.2180	.0123	.7011	.009	3.18	C 81	.0398	.4115	.7437	.008	2.47
C 42	.2223	.0403	.5961	.011	4.83	C 82	.0731	.3326	.7018	.009	3.17
C 43	.2687	.1462	.5660	.013	6.03	C 83	.0062	.2491	.6521	.010	4.21
C 44	.3035	.2177	.6400	.013	5.77	C 84	-.0907	.2429	.6437	.012	5.20
C 45	.3006	.1945	.7459	.011	4.93	C 85	-.1303	.3212	.6868	.011	4.85
C 46	.2581	.0884	.7762	.010	3.78	C 86	-.0592	.4096	.7369	.009	3.55
Br 1	-.0073	.9109	.6030	.001	(3.76)	C 101	.4765	.9854	.3231	.025	9.46
Br 2	.0831	.4033	.9973	.001	(3.02)	C 102	.4686	.9450	.2315	.027	10.48
						C 103	.3621	.9115	.1795	.022	8.78
C 91	.0096	.0072	-.1046	.014	6.24	C 104	.2965	.9335	.2274	.017	6.41
C 92	.0205	-.0916	.0603	.014	6.72	C 105	.3177	.9858	.3219	.022	8.55
C 93	-.0315	.0790	.0400	.015	6.82	C 106	.4171	.0115	.3672	.026	10.11

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren der beiden Bromatome

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br 1	4.98	3.15	3.39	5.89	-3.56	-28.44
Br 2	3.46	3.17	2.52	5.88	5.52	-18.56

Bei der Verfeinerung wurden außer den Koordinaten und den Temperaturfaktoren noch 15 von 1 abhängige Angleichungsfaktoren s_j variiert ($F_0 = s_1 \cdot F_c$). Diese 15 Werte betragen in der letzten Rechnung für $l = 0, 1, 2, \dots, 14$: 2.46, 2.51, 2.61, 2.62, 2.55, 2.53, 2.50, 2.43, 2.43, 2.37, 2.28, 2.22, 2.15, 1.88, 1.75 *).

Für die Berechnung der Strukturformfaktoren wurden folgende Atomformfaktorkurven benutzt: Br^{5b)}, O^{5a)} und C valence^{5a)}.

* Durch Berücksichtigung eines zusätzlichen anisotropen overall-Temperaturfaktors von $B_{33} = 0.98 \text{ Å}^2$ kann der systematische Abfall dieser 15 Werte aufgehoben werden. Die s_j lauten dann: 2.46, 2.51, 2.62, 2.65, 2.62, 2.62, 2.63, 2.61, 2.67, 2.68, 2.64, 2.67, 2.67, 2.44, 2.35.

⁵⁾ International Tables for X-ray crystallography, vol. III, The Kynoch Press, Birmingham 1962; ^{5a)} Table 3.3. 1A; ^{5b)} Table 3.3. 1B.

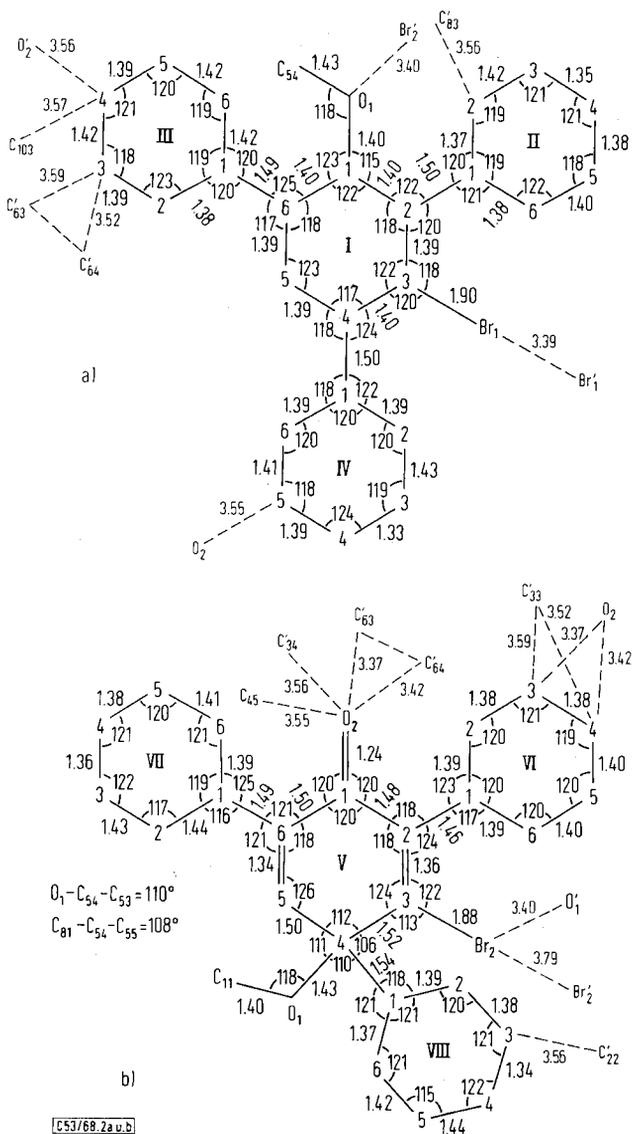
Tab. 4. Liste der beobachteten relativen Struktur Faktoren F₀. Am Anfang jedes Gitterstabes stehen die Werte für k und l. Danach steht in Klammern jeweils der erste und letzte Wert des laufenden Index h. Wegen der Bedeutung der Apostrophe, Kommas und Sterne hinter einem Teil der F₀-Werte, siehe im Text S. 2526

Table with multiple rows of numerical data representing structure factors. Each row starts with a pair of indices (h, l) and is followed by a long list of values, some of which are enclosed in brackets or have special characters like asterisks or primes. The data is organized in a grid-like format across the page.

Strukturbeschreibung

Aus Abbild. 1 geht hervor, daß sich bei der Verknüpfung der beiden Triphenylphenoxyl-Radikale ein p-Chinoläther gebildet hat. Die beiden C—O-Bindungen am Brückensauerstoff O1 haben normale Längen: 1.40 Å zum Atom C11 (im sp²-Zustand) und 1.43 Å zu C54, dem einzigen Kohlenstoffatom dieser Struktur, das im sp³-Zustand vorliegt. Der Winkel C11—O1—C54 beträgt 118°. C54 liegt im chinoiden Halbmolekül (Ring V der Abbild. 1) in p-Stellung zum doppelt gebundenen O2 (C=O = 1.24 Å).

In Abbild. 2 sind alle Bindungslängen und -winkel zu finden, so wie sie sich aus den Koordinaten der Tab. 2 ergeben. Aus den Standardabweichungen $\bar{\sigma}$ der Koordinaten — diese betragen im Mittel 0.009 \AA , wenn man von den beiden weniger interessanten und ungenaueren Benzolmolekülen IX und X absieht — ergeben sich für die Längen l und Winkel φ die folgenden mittleren Fehler: $\sigma(l) = 0.013 \text{ \AA}$, $\sigma(\varphi) = 0.8^\circ$.



Abbild. 2. Abstände in \AA und Winkel in $^\circ$ im dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxy (2). 2a) phenolisches, 2b) chinoides Halbmolekül. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind gestrichelt eingezeichnet

Im Rahmen dieser Fehler haben alle Bindungslängen und -winkel normale Werte. Die Abstandsmittelwerte und deren Standardabweichungen für die verschiedenen vorkommenden Bindungstypen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Mittlere Abstände im dimeren Brom-triphenyl-phenoxy 2

C—C:	sp ² — sp ²	1.351 ± 9 Å	(2 Werte)
	sp ² — sp ²	1.393 ± 4 Å	(42 Werte)
	sp ² — sp ²	1.487 ± 6 Å	(7 Werte)
	sp ² — sp ³	1.520 ± 11 Å	(3 Werte)
C—O:	sp ² — O	1.243 ± 10 Å	} (je 1 Wert)
	sp ² — O	1.402 ± 10 Å	
	sp ³ — O	1.435 ± 10 Å	
C—Br:	sp ² — Br	1.887 ± 9 Å	(2 Werte)

Bei den sechs seitlichen Phenylgruppen scheint die Tendenz zu bestehen, daß jeweils die beiden Bindungen 2 — 3 und 5 — 6 (Mittelwert 1.407 ± Å) länger als die jeweils vier anderen C — C-Bindungen sind (Mittelwert 1.385 ± 7Å. Der Unterschied der beiden Mittelwerte beträgt 3 Standardabweichungen und kann daher nicht mehr als zufällig angesehen werden. In Abbild. 2 sind außerdem alle intermolekularen Abstände zu finden, die kürzer als 3.60 Å sind. Auffallend kurz sind die Abstände Br1 — Br1' = 3.39 Å und Br 2 — O1 = 3.40 Å.

Interessant sind noch die unterschiedlichen Temperaturfaktoren B in Tab. 2. Ihre Größe gibt ein qualitatives Bild von den Wärmeschwingungen der einzelnen Atome im Kristall wieder. Die beiden Zentralringe I und V haben die kleinsten B -Werte (im Mittel $\bar{B} = 2.3 \text{ \AA}^2$). Die B -Werte der direkt damit verknüpften C-Atome (2. Index in Tab. 2 = 1) liegen in der gleichen Größenordnung. Mit zunehmendem Abstand vom Zentralring steigt dann aber der Temperaturfaktor in den Seitenringen stark an; die höchsten Werte treten bei den C-Atomen mit dem 2. Index = 4 auf ($\bar{B} = 5.1 \text{ \AA}^2$). Für diese Atome haben auch die Koordinatenfehler $\bar{\sigma}$ die größten Werte. Die Temperaturfaktoren und Koordinatenfehler der beiden Solvatbenzole IX und X sind am größten. Ihre Bindungslängen und -winkel sind daher sehr ungenau; auf eine Besprechung dieser Werte wird deshalb hier verzichtet.

Für diese Untersuchungen überlies uns Herr Prof. *K. Dimroth* die Kristalle. Diese wurden von Herrn Dr. *A. Berndt* gezüchtet. Die kleineren Anfangsrechnungen wurden auf der Rechenmaschine Elektrológica X1 des Rechenzentrums der Universität Kiel begonnen; die Verfeinerungen⁸⁾ und die zweite Fourier-Synthese⁹⁾ wurden auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Den Leitern beider Rechenzentren, Herrn Prof. *K.-H. Weise* und Herrn Dr. *E. Glowatzki*, sei hierfür gedankt. Einen Teil der zeitraubenden Intensitätsschätzungen übernahm Frau *H. Schaaf*, der wir hiermit ebenfalls danken möchten.

⁸⁾ *W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy*, A crystallographic least squares refinement program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA 1962.

⁹⁾ *S. Block und I. R. Holden*, Fourierprogram, US Nat. Bureau of Standards.