

Geoffrey S. D. King und Hans Reimlinger

## Die Kristallstruktur von 5-Hydroxy-3-phenyl-1-[3-methyl-isochinolyl-(1)]-pyrazol

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel\*)

(Eingegangen am 15. März 1971)

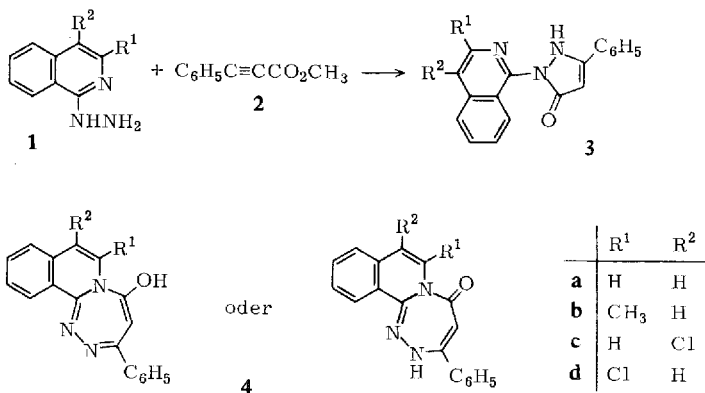
Die röntgenographische Strukturbestimmung weist das Produkt aus Phenylpropionsäure-methylester und 1-Hydrazino-3-methyl-isochinolin (**1b**) als 5-Hydroxy-3-phenyl-1-[3-methyl-isochinolyl-(1)]-pyrazol aus. Die Kristalleinheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

### The Crystal Structure of 5-Hydroxy-3-phenyl-1-(3-methyl-1-isoquinolyl)pyrazole

An X-ray crystal structure determination shows that the product of the reaction of methyl phenylpropionate with 1-hydrazino-3-methylisoquinoline is 5-hydroxy-3-phenyl-1-(3-methyl-1-isoquinolyl)pyrazole. The crystal asymmetric unit contains two independent molecules.

Wie bereits mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, addieren sich 1-Hydrazino-isochinoline (**1**) an die Dreifachbindung des Phenylpropionsäure-methylesters und liefern bei 150° in drei Fällen orangefarbene Kondensationsprodukte (mit **1a**—**c**), in einem Fall ein farbloses Produkt (mit **1d**). *N*-[Isochinolyl-(1)]-*N'*-phenyläthynylcarbonyl-hydrazin entsteht aus **1a** und Phenylpropionsäurechlorid<sup>2)</sup>.

Die Kondensationsprodukte wurden als 3-Phenyl-1-[isochinolyl-(1)]-pyrazolon-(5) (**3a**) bzw. dessen Methyl- (**3b**) oder Chlor-Derivate (**3c**, **d**) bezeichnet<sup>1)</sup>.



\*) Anfrage nach Sonderdrucken bei G. S. D. K.: B - 1180 Brüssel, Rue du Roetaert, 117, Belgien; bei H. R.: B - 1160 Brüssel, Clos des Mésanges, 41, Belgien.

1) H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. 103, 1960 (1970).

2) H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 103, 1918 (1970).

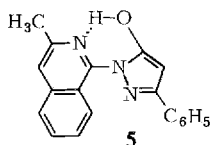
Die farblose Verbindung unterscheidet sich von den orangeroten durch das Vorhandensein eines Chloratoms in Nachbarstellung zum Isochinolin-Stickstoff, dessen nucleophiler Charakter vergleichsweise abgeschwächt ist. Man könnte daher zur Erklärung des Farbunterschiedes bei den orangeroten Verbindungen eine Cyclocondensation zum Siebenring **4a–c** vermuten, für das farblose Produkt die Struktur **3d**.

Wir konnten zeigen, daß die bislang untersuchten, in 1.2-Stellung kondensierten Isochinoline einen hohen Doppelbindungscharakter im Pyridin-Teil des Moleküls als gemeinsames charakteristisches Merkmal aufweisen<sup>3)</sup>. Dies kann mit Hilfe des NMR-Spektrums anhand der Kopplungskonstanten der benachbarten Protonen geprüft werden<sup>2,3)</sup>. Die aus **1a** dargestellte Verbindung weist eine für 1-substituierte Isochinoline normale Kopplungskonstante von 5.5 Hz auf. Bei den übrigen Derivaten mit Substituenten im Pyridin-Teil des Moleküls fällt dieses Kriterium weg. Die UV-Spektren (Tab. 3) der aus **1a–c** dargestellten Produkte sind allerdings sehr ähnlich. Zur endgültigen Sicherung wurde eine Röntgen-Strukturanalyse des Produktes aus **1b** durchgeführt.

Die detaillierten Ergebnisse dieser Strukturbestimmung werden im Versuchsteil wiedergegeben.

### Kristall- und Molekülstruktur

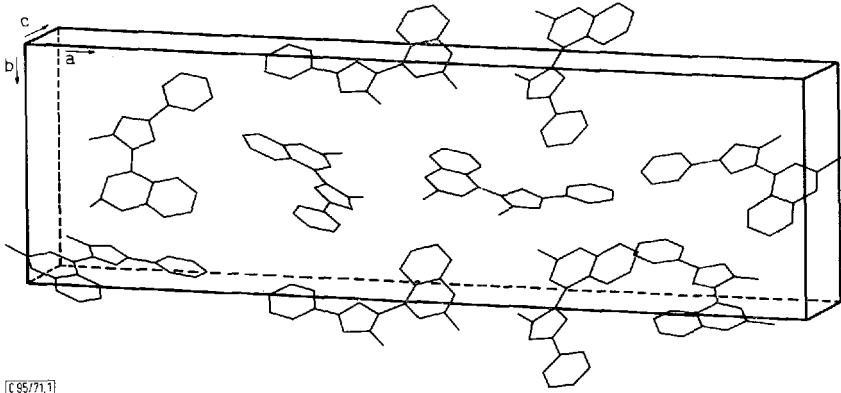
Die Moleküle liegen im Kristall als 5-Hydroxy-3-phenyl-1-[3-methyl-isochinoly(1)]-pyrazol (**5**) vor. Die asymmetrische Einheit ist aus zwei sehr ähnlichen Molekülen (**A** und **B**) aufgebaut. Die Molekülebene von **A** ist gegen die Molekülebene von **B** leicht geneigt und bildet einen Winkel von 12°. Zwischen den beiden Molekülen



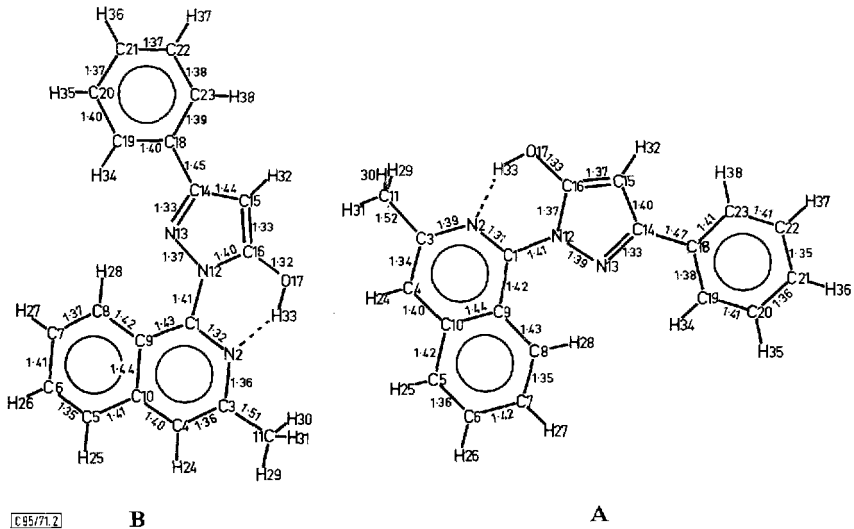
**A** und **B** bestehen keine Wechselwirkungen. Ihr kleinster Abstand (H-Atome ausgeschlossen) beträgt 3.48 Å, zwischen C-4 (**A**) und O-17 (**B**). Den kleinsten zwischenmolekularen Abstand (3.36 Å) findet man jedoch zwischen zwei äquivalenten Molekülen **B** in benachbarten Einheitszellen in der *c*-Richtung. Die Packung der Moleküle ist aus Abbild. 1 ersichtlich.

Die Moleküle **A** und **B** sind sehr ähnlich. Bei näherer Betrachtung findet man jedoch bedeutende Unterschiede in den Dimensionen des Pyrazolrings, sowie in der Verdrehung des Phenylringes um (C-14)–(C-18), die in entgegengesetzten Richtungen stattfindet. Die Bindung eines einzigen Wasserstoffatoms an C-15 in der Ebene (C-14)–(C-15)–(C-16) und eines Wasserstoffatoms an O-17 zeigt, daß das Molekül als 5-Hydroxy-pyrazol und nicht als Pyrazolon-(5)-System vorliegt. Der CO-Abstand von 1.33 Å entspricht der „normalen“ Bindungslänge dieses Typs (s. Abbild. 2). Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt, die Atomparameter in Tab. 5 im Versuchsteil.

<sup>3)</sup> H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3817 (1970).



Abbild. 1. Die Packung der Einheitszelle

Abbild. 2. Projektion der Moleküle **A** (rechts) und **B** (links) von 5-Hydroxy-3-phenyl-1-[3-methyl-isochinolyl-(1)]-pyrazol auf die beste Ebene. Atomabstände in Å

Das Molekül **B** weist im System (C-14)–(C-15)–(C-16)–(N-12) definierte Einfach- und Doppelbindungen auf, während im Molekül **A** gleichmäßigere Verteilung der  $\pi$ -Elektronen vorherrscht. Die Enolform gibt sich außerdem durch eine außergewöhnlich starke (O-17)–(H-33)–(N-2)-Wasserstoffbrücke zu erkennen. Der ON-Abstand von 2.51 Å ist sehr klein im Vergleich zur Distanz von 2.8 Å einer „normalen“ Wasserstoffbrücke dieses Typs. Diese Distanz ist geringer als der berechnete Wert von 2.68 Å für die Bindungen (C-1)–(N-12) und (C-16)–(O-17), die auf den äußeren Halbierenden der von den Ringen gebildeten Winkeln liegen, was auf die Stärke der Wasserstoffbrücken-Bindung hinweist.

**Beschreibung der Versuche**(Mitarbeitet von *E. M. Poutier* und *W. R. F. Lingier*)

Darstellung, Schmp. und Elementaranalyse von *5-Hydroxy-3-phenyl-1-[3-methyl-isochinolyl-(1)]-pyrazol* (**3b**) wurden bereits beschrieben<sup>1)</sup>. — NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau$  1.7–2.8 (m; Phenyl- und restliche Isochinolin-Protonen), 3.80 (s; 4-H vom Pyrazol-Teil), ~6 (sehr breit; OH) und 6.30 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 10:1:1:3;  $J_{3,4} = 5.5$  Hz.

*Röntgenographische Strukturbestimmung:* Die Dimensionen der Einheitszelle wurden aus der Lage von Interferenzen mittlerer Ordnung mit einem Diffraktometer und CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) bestimmt. Die systematischen Auslöschungen *h*00, 0*k*0 und 00*l* bzw. für ungerade Werte für *h*, *k*, *l* wurden auf Weissenberg-Aufnahmen festgestellt. Die Dichte wurde durch Flotation in einer wäßr. CdCl<sub>2</sub>-Lösung gemessen.

Tab. 1. Bindungslängen (Å). Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Bindung	Molekül <u>A</u>	Molekül <u>B</u>
C (1) - N (2)	1.313 (9)	1.315 (9)
N (2) - C (3)	1.388 (10)	1.363 (9)
C (3) - C (4)	1.343 (12)	1.361 (11)
C (4) - C (10)	1.398 (11)	1.399 (10)
C (10) - C (5)	1.418 (12)	1.411 (11)
C (5) - C (6)	1.356 (13)	1.350 (11)
C (6) - C (7)	1.418 (12)	1.414 (11)
C (7) - C (8)	1.348 (11)	1.369 (10)
C (8) - C (9)	1.425 (10)	1.415 (10)
C (9) - C (1)	1.417 (10)	1.426 (9)
C (9) - C (10)	1.436 (10)	1.443 (10)
C (3) - C (11)	1.523 (13)	1.510 (11)
C (1) - N (12)	1.413 (9)	1.408 (8)
N (12) - N (13)	1.390 (8)	1.367 (8)
N (13) - C (14)	1.330 (9)	1.334 (8)
C (14) - C (15)	1.397 (10)	1.437 (10)
C (15) - C (16)	1.374 (11)	1.330 (10)
C (16) - N (12)	1.365 (9)	1.397 (9)
C (16) - O (17)	1.333 (9)	1.323 (9)
C (14) - C (18)	1.477 (9)	1.445 (9)
C (18) - C (19)	1.377 (10)	1.404 (10)
C (19) - C (20)	1.409 (11)	1.404 (11)
C (20) - C (21)	1.359 (11)	1.374 (12)
C (21) - C (22)	1.348 (11)	1.373 (13)
C (22) - C (23)	1.410 (10)	1.379 (12)
C (23) - C (18)	1.410 (10)	1.394 (10)
O (17) - N (2)	2.501 (8)	2.519 (8)

Tab. 2. Bindungswinkel (Grad). Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Winkel	Molekül <u>A</u>	Molekül <u>B</u>
C (9) - C (1) - N (2)	123,7 (6)	123,9 (6)
C (1) - N (2) - C (3)	119,5 (6)	120,6 (6)
N (2) - C (3) - C (4)	121,5 (8)	120,9 (7)
C (3) - C (4) - C (10)	120,2 (8)	120,3 (7)
C (4) - C (10) - C (9)	119,6 (7)	119,9 (6)
C (10) - C (9) - C (1)	115,5 (6)	114,4 (6)
C (10) - C (5) - C (6)	122,3 (8)	120,9 (7)
C (5) - C (6) - C (7)	118,1 (8)	121,1 (8)
C (6) - C (7) - C (8)	122,2 (8)	120,1 (7)
C (7) - C (8) - C (9)	121,0 (7)	120,5 (7)
C (8) - C (9) - C (10)	117,4 (6)	118,7 (6)
C (9) - C (10) - C (5)	118,9 (7)	118,6 (6)
N (2) - C (1) - N (12)	110,7 (6)	112,4 (6)
C (9) - C (1) - N (12)	125,6 (6)	123,7 (6)
N (13) - N (12) - C (1)	121,8 (5)	123,1 (5)
C (16) - N (12) - C (1)	127,1 (6)	127,5 (5)
N (2) - C (3) - C (11)	114,2 (7)	115,7 (6)
C (4) - C (3) - C (11)	124,3 (8)	123,4 (7)
C (8) - C (9) - C (1)	127,1 (7)	126,8 (6)
C (4) - C (10) - C (5)	121,5 (7)	121,5 (7)
C (16) - N (12) - N (13)	110,9 (5)	109,4 (5)
N (12) - N (13) - C (14)	103,2 (5)	106,0 (5)
N (13) - C (14) - C (15)	114,1 (6)	110,7 (6)
C (14) - C (15) - C (16)	103,8 (7)	105,2 (6)
C (15) - C (16) - N (12)	108,1 (6)	108,7 (6)
N (12) - C (16) - O (17)	122,5 (7)	120,1 (6)
C (15) - C (16) - O (17)	129,3 (7)	131,1 (7)
C (23) - C (18) - C (19)	119,4 (6)	118,3 (6)
C (18) - C (19) - C (20)	120,1 (7)	119,5 (7)
C (19) - C (20) - C (21)	119,9 (7)	120,7 (8)
C (20) - C (21) - C (22)	120,9 (7)	119,8 (8)
C (21) - C (22) - C (23)	121,3 (7)	120,6 (8)
C (22) - C (23) - C (18)	118,3 (6)	121,0 (7)
C (15) - C (14) - C (18)	127,8 (6)	129,1 (6)
N (13) - C (14) - C (18)	118,1 (6)	120,3 (6)
C (19) - C (18) - C (14)	121,3 (6)	119,7 (6)
C (23) - C (18) - C (14)	119,3 (6)	122,0 (6)

Tab. 3. UV-Absorptionsmaxima (nm) und  $\epsilon$ -Werte (in Klammern) der Spektren von 5-Hydroxy-3-phenyl-1-[isochinolyl-(1)]-pyrazolen **3a**–**d**

-1-[isochinolyl-(1)]- pyrazol ( <b>3a</b> )	5-Hydroxy-3-phenyl- -1-[3-methyl-iso- chinolyl-(1)]-pyrazol ( <b>3b</b> )	-1-[4-chlor-iso- chinolyl-(1)]-pyrazol ( <b>3c</b> )	-1-[3-chlor-iso- chinolyl-(1)]-pyrazol ( <b>3d</b> )
218 (51 700)	221 (50 400)	226 (51 400)	221 (52 100)
249 (17 600)	251 (15 900)	247 (17 500)*)	242 (19 700)
284 (11 600)	291 (10 100)	293 (10 200)	294 (11 600)
302 (8 800)*)	304 (8 840)	304 (7 800)	
324 (8 400)	334 (8 760)	336 (8 760)	327 (11 400)
391 (1 710)			

\*) Schalter.

Die Intensität der Reflexe bestimmte man mit einem Picker-Diffraktometer mit G. E. Goniostat. Die Messungen wurden mit Ni-gefilterter  $\text{CuK}$ -Strahlung nach der  $\omega$ -Ablenkungsmethode durchgeführt. Die Reflexe wurden mit einer Geschwindigkeit von  $0.5^\circ$  pro Min. im Bereich von  $0.5^\circ$  auf jeder Seite des Maximums gemessen und der Untergrund am Anfangs- und Endpunkt der Ablenkung nach 40 Sek. registriert. Der zur Messung benutzte nadel-förmige Kristall hatte die Dimensionen  $0.44 \times 0.19 \times 0.18$  mm. Er wurde mit der Nadelachse (c) parallel zur  $\varphi$ -Achse des Diffraktometers montiert. Alle innerhalb des Radius von  $\sin\Theta/\lambda = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$  auftretenden 2491 Reflexe wurden gemessen.

*Kristallographische Daten:*  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ ,  $M = 301.5$ , orthorhombisch,  $a = 43.26 \pm 0.01$ ,  $b = 12.626 \pm 0.002$ ,  $c = 5.546 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $V = 3029 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{gef.}} = 1.32 \pm 0.01$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.321 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1264$ , Raumgruppe  $\text{P}2_12_1$ . Absorptionskoeffizient für  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung =  $6.82/\text{cm}$ .

*Strukturbestimmung:* Man wandelte die Intensitätswerte wie üblich in relative  $F^2$ - bzw.  $F$ -Werte ohne Berücksichtigung der Absorption um. Die Standardabweichungen der  $F$ -Werte wurden wie früher beschrieben<sup>4)</sup> berechnet. Die 141 Reflexe, deren Intensitäten kleiner als ihre Standardabweichungen waren, wurden als unbeobachtbar bezeichnet und ihre Intensitätswerte durch ein Drittel ihrer Standardabweichung ersetzt. Eine *Wilson-Statistik*<sup>5)</sup> ergab einen mittleren Temperaturfaktor  $B$  von  $3.52 \text{ \AA}^2$  und erlaubte die Berechnung der normalisierten Strukturamplituden  $E$ . Die Statistik der  $E$ -Werte ist in Tab. 4 angegeben und zeigt, daß Reflexe mit  $hkl \neq 0$  eine azentrische Intensitätsverteilung haben.

Tab. 4. Intensitätsstatistik

	Experimentell		Theoretisch <sup>6)</sup>	
	$hkl = 0$	$hkl \neq 0$	Zentrisch	Azentrisch
$\langle E^2 \rangle$	1.112	1.032	1	1
$\langle E \rangle$	0.823	0.881	0.798	0.886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1.100	0.822	0.968	0.736
$E > 1$	29.9%	34.0%	32.0%	36.8%
$E > 2$	5.9%	2.8%	5.0%	1.8%
$E > 3$	1.16%	0.12%	0.3%	0.01%

4) G. S. D. King und H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 3825 (1970).5) A. J. C. Wilson, Nature [London] **150**, 152 (1942).6) I. L. Karle, K. S. Dragonette und S. A. Brenner, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 713 (1965).

Tab. 5. Atomparameter. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Atome	Molekül <u>A</u>				Molekül <u>B</u>			
	x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )	x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )
C (1)	-0,0482 (2)	0,4260 (5)	0,2262 (14)	3,78 (14)	0,1420 (2)	0,5016 (5)	-0,1573 (13)	3,73 (13)
N (2)	-0,0249 (1)	0,3819 (5)	0,3412 (12)	4,76 (13)	0,1170 (1)	0,5226 (5)	-0,2845 (12)	4,24 (12)
C (3)	0,0051 (2)	0,4054 (6)	0,2718 (17)	5,14 (17)	0,1184 (2)	0,5905 (6)	-0,4754 (15)	4,52 (15)
C (4)	0,0111 (2)	0,4725 (7)	0,0898 (16)	5,50 (18)	0,1455 (2)	0,6375 (6)	-0,5394 (16)	4,79 (16)
C (5)	-0,0077 (2)	0,5879 (7)	-0,2357 (18)	5,98 (20)	0,2009 (2)	0,6646 (6)	-0,4710 (16)	5,05 (16)
C (6)	-0,0310 (2)	0,6332 (7)	-0,3628 (17)	6,00 (19)	0,2267 (2)	0,6453 (6)	-0,3415 (16)	5,45 (18)
C (7)	-0,0618 (2)	0,6090 (6)	-0,2957 (17)	5,45 (18)	0,2261 (2)	0,5780 (6)	-0,1377 (15)	4,90 (17)
C (8)	-0,0685 (2)	0,5444 (6)	-0,1094 (16)	4,83 (16)	0,1991 (2)	0,5295 (6)	-0,0712 (14)	4,23 (15)
C (9)	-0,0446 (2)	0,4954 (5)	0,0275 (14)	4,14 (15)	0,1716 (2)	0,5467 (5)	-0,2039 (13)	3,71 (14)
C (10)	-0,0132 (2)	0,5190 (6)	-0,0383 (15)	4,62 (16)	0,1725 (2)	0,6170 (6)	-0,4038 (14)	4,25 (15)
C (11)	0,0299 (2)	0,3503 (7)	0,4218 (18)	6,51 (21)	0,0881 (2)	0,6109 (7)	-0,6026 (17)	5,76 (19)
N (12)	-0,0767 (1)	0,3932 (4)	0,3262 (11)	4,08 (12)	0,1363 (1)	0,4271 (4)	0,0264 (11)	3,61 (11)
N (13)	-0,1048 (1)	0,4231 (4)	0,2348 (12)	4,15 (12)	0,1582 (1)	0,3969 (4)	0,1898 (11)	3,77 (11)
C (14)	-0,1253 (2)	0,3849 (5)	0,3839 (13)	3,80 (13)	0,1448 (2)	0,3242 (5)	0,3295 (13)	3,34 (13)
C (15)	-0,1122 (2)	0,3247 (6)	0,5687 (16)	4,79 (16)	0,1134 (2)	0,3070 (6)	0,2566 (15)	4,23 (15)
C (16)	-0,0810 (2)	0,3314 (6)	0,5252 (15)	4,61 (16)	0,1090 (2)	0,3712 (5)	0,0695 (14)	3,94 (14)
C (18)	-0,1584 (2)	0,4034 (5)	0,3358 (13)	3,58 (13)	0,1621 (2)	0,2739 (5)	0,5208 (13)	3,46 (13)
O (17)	-0,0576 (1)	0,2860 (4)	0,6427 (12)	6,20 (13)	0,0846 (1)	0,3864 (4)	-0,0700 (10)	5,22 (11)
C (19)	-0,1681 (2)	0,4562 (6)	0,1321 (14)	4,27 (15)	0,1940 (2)	0,2925 (5)	0,5416 (15)	4,45 (15)
C (20)	-0,1998 (2)	0,4755 (6)	0,0941 (16)	4,77 (16)	0,2106 (2)	0,2451 (6)	0,7306 (17)	5,49 (18)
C (21)	-0,2210 (2)	0,4376 (6)	0,2530 (15)	4,73 (16)	0,1960 (2)	0,1810 (7)	0,8950 (19)	6,29 (21)
C (22)	-0,2121 (2)	0,3834 (6)	0,4507 (15)	4,92 (16)	0,1648 (2)	0,1628 (7)	0,8744 (17)	5,92 (19)
C (23)	-0,1806 (2)	0,3643 (5)	0,4996 (14)	4,19 (14)	0,1480 (2)	0,2034 (6)	0,6904 (16)	4,63 (16)
H (24)	0,0340	0,4900	0,0432	5,48	0,1461	0,6893	-0,6876	4,81
H (25)	0,0153	0,6042	-0,2845	5,99	0,2020	0,7160	-0,6199	5,02
H (26)	-0,0263	0,6850	-0,5074	5,98	0,2477	0,6806	-0,3936	5,44
H (27)	-0,0801	0,6427	-0,3945	5,46	0,2463	0,5655	-0,0365	4,93
H (28)	-0,0917	0,5302	-0,0638	4,83	0,1988	0,4787	0,0794	4,23
H (29)	0,0264	0,3667	0,6083	6,47	0,0922	0,6427	-0,7747	5,75
H (30)	0,0291	0,2684	0,3960	6,47	0,0752	0,5413	-0,6174	5,75
H (31)	0,0520	0,3787	0,3734	6,47	0,0751	0,6672	-0,5014	5,75
H (32)	-0,1235	0,2837	0,7082	4,80	0,0972	0,2550	0,3344	4,21
H (33)	-0,0382	0,3084	0,5663	6,19	0,0893	0,4410	-0,1880	5,22
H (34)	-0,1518	0,4821	0,0047	4,28	0,2054	0,3413	0,4161	4,44
H (35)	-0,2071	0,5195	-0,0573	4,74	0,2344	0,2591	0,7466	5,51
H (36)	-0,2447	0,4507	0,2215	4,74	0,2085	0,1460	1,0362	6,26
H (37)	-0,2290	0,3550	0,5711	4,92	0,1536	0,1135	0,9998	5,92
H (38)	-0,1739	0,3221	0,6541	4,19	0,1241	0,1936	0,6779	4,68

Die Phasen der 312 Reflexe mit  $E \geq 1.5$  wurden mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Die Reflexe 021, 430, 510 bestimmen den Nullpunkt der Einheitszelle. Außerdem wurden die Phasen als Bruchteile eines Umlaufes bzw. 0.0, 0.0 und 0.25 angegeben. Der Reflex 231 wurde als Symbol  $a$  angegeben. Die Phasen von 21 Reflexen wurden als Absolutwerte oder als eine Funktion des Symbols  $a$  nach der Symbolzusatzmethode<sup>7)</sup> bestimmt. Für  $a$  wurden die Werte 0.05, 0.20, 0.30, 0.45 zugeordnet und diese 21 Reflexe als Ausgangspunkt der Tangentenmethode<sup>7)</sup> angenommen. Auf diese Weise wurden die Phasen der 312 stärksten Reflexe bestimmt. Die Reihe von  $a = 0.45$  besaß die höchste Wahrscheinlichkeit und wurde für die Rechnung einer *E-Fourier*-Synthese benutzt. Aus dieser „*E-Karte*“ erkannte man 29 Atome als Teile chemisch vernünftiger Gruppen.

Für diese Atome wurden die Strukturfaktoren berechnet und ihre Phasen nach der Tangentenmethode verfeinert. Eine neue *E-Fourier*-Synthese erlaubte nun die 46 Atome der zwei unabhängigen Moleküle zu erkennen. Zwei der 29 Atome, die auf der ersten *E-Karte* gefunden wurden, erwiesen sich als falsch.

*Strukturverfeinerung:* Die Atomlagen und isotropischen Atomtemperaturfaktoren wurden nach der Methode der Kleinsten-Quadrate verfeinert bis zu einem *R*-Wert von 0.126. Für die Verfeinerung wurden die Atomformfaktoren aus „International Tables“<sup>8)</sup> verwendet. Eine Elektronendichtedifferenz-Berechnung zeigte die 30 Wasserstoffatome. Ihre Lage wurde unter der Annahme einer C—H- bzw. O—H-Bindungslänge von 1.05 Å und 0.96 Å festgelegt. Eine weitere Verfeinerung der C-, N- und O-Parameter unter Berücksichtigung der H-Atome ergab einen *R*-Wert von 0.109. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 5 angegeben<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966); G. Germain, P. Main und M. M. Wolfson, ebenda **B 26**, 274 (1970).

<sup>8)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>9)</sup> Die Tab. mit beobachteten und berechneten Werten der Strukturfaktoren kann angefordert werden.