

## Über Phosphor-haltige Heterocyclen, I

**Kristallstruktur von *trans*-1,6-Diphenyl-1 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphacyclodecan-1,6-dion-Dihydrat**

Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, D-6500 Mainz, Johann Joachim Becher-Weg 24

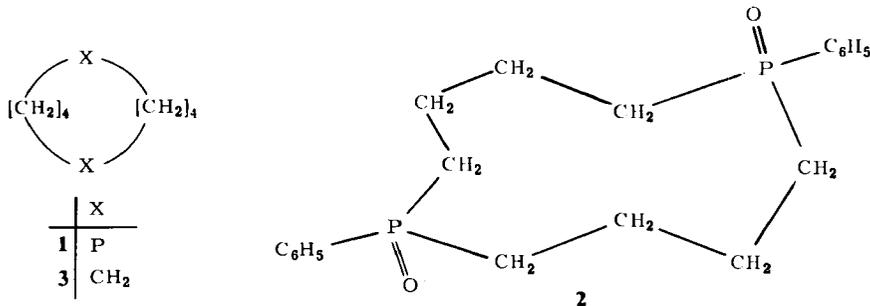
Eingegangen am 10. Mai 1974

Die Struktur der Titelsubstanz (**2**) wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu einem konventionellen  $R$  von 0.039 verfeinert. **2** ist zentrosymmetrisch. Der 10-Ring besitzt die bei Cyclodecan-Derivaten (**3**) übliche Konformation niedrigster Spannungsenergie. **2** und **3** haben vergleichbare Pitzer- und Baeyer-Spannung, die transannularen Wechselwirkungen sind jedoch in **2** verringert. Die geminalen Phenyl- und Oxo-Substituenten stehen beide extraannular (Phenyl *trans*-pseudoaxial, Oxo *trans*-pseudoäquatorial). Mittlerer C–P-Abstand 1.804(3) Å, P=O-Abstand 1.502(3) Å. Die Struktur besteht aus über P=O $\cdots$ HOH $\cdots$ O=P-Wasserstoffbrücken verbundenen **2**-Molekülen.

**On Heterocyclic Systems Containing Phosphorus, I****Crystal Structure of *trans*-1,6-Diphenyl-1 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphacyclodecane-1,6-dione Dihydrate**

The crystal structure of the title compound (**2**) has been determined from X-ray data and refined to a conventional  $R$  of 0.039. **2** is centrosymmetric. The ten-membered ring has the normal cyclodecane (**3**) conformation with the lowest strain energy. Pitzer and Baeyer strain in **2** and **3** are comparable whereas transannular interactions are smaller in **2**. The geminal phenyl and oxo groups are both extraannular (phenyl *trans* pseudoaxial, oxo *trans* pseudo-equatorial). Averaged C–P distance 1.804(3) Å, P=O distance 1.502(3) Å. The structure consists of **2** molecules connected by P=O $\cdots$ HOH $\cdots$ O=P hydrogen bonds.

Vor einiger Zeit konnte das 10-Ringsystem 1,6-Diphosphacyclodecan (**1**) in Form am Phosphor 1,6-di- und 1,1,6,6-tetrasubstituierter Derivate synthetisiert werden, von denen das Dioxid 1,6-Diphenyl-1 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphacyclodecan-1,6-dion (**2**) in kristalliner Form anfiel<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> P. Walach, Teil der geplanten Dissertation.

Zur Bestimmung der Konformation des 10-Ringsystems **1** und der Substituenten-anordnung in **2** führten wir eine Kristallstrukturbestimmung durch. Während bei 1,6-disubstituierten 1-Derivaten mit dreiwertigem Phosphor die Möglichkeit zur *cis-trans*-Inversion besteht, besitzt **2** nach Bildung eine stabile Konfiguration und sollte im Kristallverband als einheitliches Isomeres vorkommen.

Die Kristallstrukturanalyse zeigte, daß kristallines **2** als *trans*-Isomeres vorliegt und mit 2 Molekülen H<sub>2</sub>O kristallisiert.

### Kristallvermessung

Verwendet wurden monokline Prismen mit 2 Molen Kristallwasser, die *Walach* aus Äthanol kristallisierte<sup>1)</sup>. Beim Trocknen i. Vak. bei 200°C zerfallen die Kristalle zu wasserfreiem **2**. Darstellung und Analysen werden in loc. cit.<sup>1)</sup> veröffentlicht.

Weissenberg- und Precession-Aufnahmen gaben vorläufige Gitterkonstanten und bestimmten die Raumgruppe zu  $P2_1/c$ . Die Ermittlung von genauen Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers (CAD4 Enraf-Nonius) durch automatische Zentrierung von 15 hochindizierten Reflexen im Vor- und Rückstrahlbereich und kleinste-Quadrat-Auswertung der gemessenen  $\omega$ -Differenzen. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt.

*Kristalldaten* (MoK $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14)

$$a = 8.474(6) \text{ \AA}$$

$$V = 1016 \text{ \AA}^3$$

$$b = 11.958(12) \text{ \AA}$$

$$\text{Molmasse } 396.4 (\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$c = 10.292(12) \text{ \AA}$$

$$Z = 2$$

$$\beta = 103.02(6)^\circ$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.29 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{exp}} = 1.28(1) \text{ g/cm}^3$$

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein flächenreiches monoklines Prisma (Flächenausbildung (100), (010), (001), (110) und (101)) mit den ungefähren Abmessungen  $0.4 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}$ , das zum Schutz gegen Verwitterung in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (PW1100 Philips) im  $\omega/2\theta$ -scan mit Zr-gefilterter Mo-Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Der Schwenkbereich war  $\Delta\omega = 1.4^\circ$ . Drei Standardreflexe zeigten während der Messung keine Verschiebung ihrer Reflexprofile und keinen Intensitätsabfall. Nach Durchführung der üblichen Korrekturen resultierte ein Satz von 3548 unabhängigen  $|F|^2$ -Werten entsprechend allen Reflexen bis  $\sin^2\theta/\lambda^2 = 0.556$ ; 622 davon besaßen die Kennzeichnung „unmeßbar schwach“ (Meßintensität  $< 2 \sigma(I)$ ) und erhielten  $1/3$  der kleinsten gemessenen Intensität<sup>2)</sup>. Auf eine Absorptionskorrektur konnte bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von  $\mu = 2.4 \text{ cm}^{-1}$  verzichtet werden.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Eine Wilson-Statistik absolutierte die gemessenen  $|F|^2$ -Werte. 470 *E*-Werte waren größer als 1.5 und für 432 dieser Werte konnten statistisch Vorzeichen bestimmt werden. Eine Fourier-Synthese hiermit ließ deutlich den zentralen 10-Ring, das Oxo-O-Atom und den Benzolring mit Ausnahme des *p*-Kohlenstoffatoms erkennen. Zwei Fourier-Synthesen mit zuerst einer Auswahl und dann allen gemessenen  $|F|^2$ -Werten vervollständigten das Molekül und zeigten das vorher nicht bekannte Kristallwasser-O-Atom. Verfeinert wurde zuerst in zwei Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren und dann in drei Cyclen mit anisotropen Temperatur-

<sup>2)</sup> W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **8**, 185 (1955).

faktoren<sup>3,4</sup>). Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte deutlich alle vorhandenen H-Atome, die mit einem isotropen  $B$  von  $6.0 \text{ \AA}^2$  eingesetzt wurden. Es folgten noch zwei Verfeinerungszyklen für die Nicht-H-Atome<sup>5</sup>). Im letzten Cyclus traten nur noch Parameteränderungen bis maximal  $0.8 \sigma$  auf. Der konventionelle  $R$ -Wert<sup>7</sup>) für die meßbaren Reflexe betrug hiernach  $0.039$  (unter Einschluß auch der „unmeßbar schwachen“ Reflexe  $0.049$ ) und der gewichtete  $R$ -Wert<sup>7</sup>) hatte den Wert  $0.055$ .

Tab. 1. Lageparameter mit Standardabweichungen<sup>9)</sup>

	X	Y	Z		X	Y	Z
P	0.38706( 3)	0.20102( 2)	0.46418( 3)	H1	0.3084	0.3171	0.1956
O1	0.45997(13)	0.18635( 6)	0.00516(12)	H2	0.4656	0.3843	0.1695
O2	0.65538(17)	0.47507(10)	0.41324(16)	H3	0.5258	0.1629	0.3070
C1	0.36042(13)	0.37190( 8)	0.11172(11)	H4	0.4445	0.4545	0.3371
C2	0.50707(13)	0.11910( 8)	0.37534(11)	H5	0.2340	0.4967	0.1881
C3	0.25971(13)	0.47938( 9)	0.10002(13)	H6	0.1444	0.4617	0.0422
C4	0.67268(13)	0.08162( 8)	0.45827(11)	H7	0.7534	0.2423	0.4648
C5	0.18675(13)	0.20987( 8)	0.35821(11)	H8	0.6447	0.4360	0.0479
C6	0.08754(18)	0.29728(11)	0.38109(17)	H9	0.1350	0.3502	0.4354
C7	0.92707(12)	0.30324(15)	0.30945(22)	H10	0.8643	0.3627	0.3261
C8	0.86598(17)	0.22323(15)	0.21461(17)	H11	0.7479	0.2237	0.1673
C9	0.96446(18)	0.13686(13)	0.18953(15)	H12	0.9309	0.937	0.1286
C10	0.12419(16)	0.12978(11)	0.26160(13)	H13	0.1928	0.0761	0.2416
				H14	0.6086	0.4346	0.4365
				H15	0.3907	0.0220	0.0717

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren<sup>4)</sup>  $\beta \cdot 10^5$  mit Standardabweichungen<sup>9)</sup>

	BETA11	BETA22	BETA33	BETA12	BETA13	BETA23
P	905( 4)	238( 2)	669( 3)	19( 1)	183( 2)	-5( 1)
O1	1328(13)	293( 4)	1199(11)	95( 6)	243( 9)	74( 5)
O2	1653(19)	530( 6)	1591(16)	64( 9)	927(15)	53( 8)
C1	1172(13)	349( 5)	610( 8)	-82( 6)	259( 8)	36( 5)
C2	1025(13)	355( 5)	639( 8)	86( 6)	265( 8)	67( 5)
C3	991(13)	424( 6)	902(11)	-79( 6)	450(10)	-100( 6)
C4	885(12)	349( 5)	776( 9)	-42( 6)	200( 8)	27( 5)
C5	950(12)	353( 5)	656( 8)	64( 6)	203( 8)	81( 5)
C6	1227(17)	501( 6)	1108(13)	256( 9)	220(12)	-18( 8)
C7	1217(19)	707(11)	1448(20)	391(12)	231(15)	179(11)
C8	995(15)	801(11)	1079(15)	111(10)	111(11)	360(10)
C9	1154(17)	752(10)	859(12)	-89(10)	34(11)	35( 9)
C10	1075(15)	526( 6)	845(11)	12( 8)	109(10)	-81( 6)

<sup>3)</sup> Streufaktoren der Atome nach *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965); Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur nach *D. T. Cromer*, ebenda **18**, 17 (1965).

<sup>4)</sup> Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

<sup>5)</sup> Zur Gewichtssetzung wurden die aus der Zählstatistik ermittelten Gewichte durch einen winkelabhängigen Term  $1.7 \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2)^{1.4}$  modifiziert. Hiermit ergaben sich etwa gleiche Mittelwerte von  $w \cdot \Delta|F|^2$  in allen Intensitäts- und Winkelbereichen und ein Wert von etwa 1.0 für  $w \cdot \Delta|F|^2/(m-n)^6$ .

<sup>6)</sup> *D. W. J. Cruickshank* in *Computing Methods in Crystallography*, Herausgeber: *J. S. Rollett*, S. 112, Pergamon Press, Oxford 1965.

<sup>7)</sup> Konventioneller  $R$ -Wert  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ ; gewichteter  $R$ -Wert  $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ .

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die gefundenen Atomparameter mit Standardabweichungen. Eine Tabelle der gemessenen und berechneten Strukturamplituden und ein Plot der jeweiligen Abweichungen kann vom Autor angefordert werden. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines von uns zusammengestellten FORTRAN-Programmsystems<sup>8)</sup> auf der CDC-3300-Rechanlage des Rechenzentrums der Universität Mainz.

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

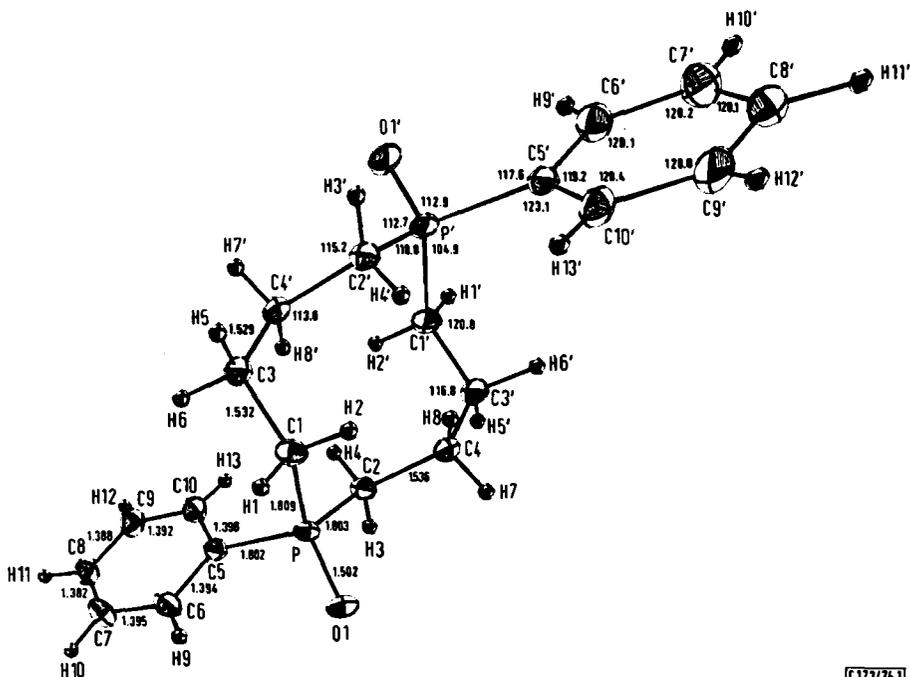


Abb. 1. Zentrosymmetrisches 2-Molekül mit Atomabständen in Å (Standardabweichungen 0.003 Å) und Bindungswinkeln<sup>10)</sup> in Grad (Standardabweichungen 0.2°). Mittlerer C-H-Abstand 0.97 Å, mittlerer HCH-Winkel 105.6°. Schwingungsellipsoide mit 30% der Wahrscheinlichkeitsverteilung, H-Atome isotrope Ellipsoide mit willkürlichem Radius 0.1 Å

Abb. 1 zeigt das gefundene 2-Molekül mit eingezeichneten Bindungslängen und -Winkeln. Der 1,6-Diphosphacyclodecan-Ring in 2 besitzt die gleiche Konformation, die auch bei anderen gesättigten 10-Ringen gefunden wurde<sup>11)</sup> und die sich bei Spannungs-Minimierungs-Rechnungen<sup>11,12)</sup> als die Konformation niedrigster Energie er-

<sup>8)</sup> M. Dräger und G. Gattow, *Acta Chem. Scand.* **25**, 761 (1971). Zur Phasenbestimmung mittels direkter Methoden wurde diesem System eine von uns modifizierte Fassung des Programmsystems GAASA eingegliedert: O. Lindgren, O. Lindqvist und J. Nyborg, *Acta Chem. Scand.* **24**, 732 (1970).

<sup>9)</sup> Die Ziffern in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

<sup>10)</sup> Nicht eingezeichnet sind die Bindungswinkel  $O1'P'C1' = 108.5^\circ$  und  $C2'P'C5' = 106.7^\circ$ .

<sup>11)</sup> Überblick: J. D. Dunitz, *Perspectives in Structural Chem.* **2**, 1 (1968).

<sup>12)</sup> J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1115 (1973).

gibt. Das Grundgerüst des nur C-Atome enthaltenden Cyclodecan-Ringes (3) hat in dieser Konformation näherungsweise  $C_{2h}$ -Symmetrie, was in 2 einer Symmetrieebene durch C1 und C1' und einer zweizähligen Achse durch die Bindungen C2C4 und C2'C4' entsprechen würde. Infolge der Diphospha-Substitution entfallen diese Symmetrieelemente in 2, erhalten bleibt jedoch das Symmetriezentrum, das nicht nur für das 10-Ring-Grundgerüst sondern für das Gesamtmolekül gilt. Die gegenseitige Anordnung der *P*-Phenyl-Gruppen bzw. der *P*-Oxo-Gruppen folgt daraus als *trans*.

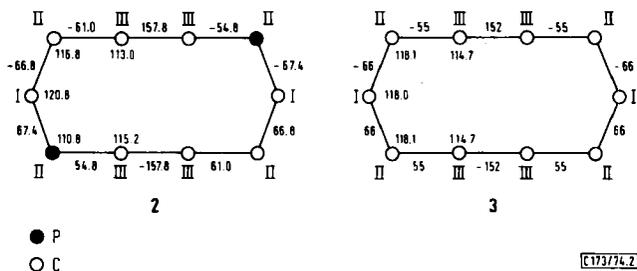


Abb. 2. Schematische Darstellung der Torsionswinkel<sup>13)</sup> in Grad (außerhalb der Diagramme) und der Bindungswinkel (innerhalb der Diagramme) für 2 und 3<sup>14)</sup> und Kennzeichnung des partiellen Konformationstyps I, II oder III der Einzelatome<sup>15)</sup>

Quantitativ läßt sich die Konformation von 2 mit Hilfe der Torsionswinkel<sup>13)</sup> innerhalb des 10-Ringes beschreiben. Diese Werte sind in Abb. 2 schematisch wiedergegeben und den entsprechenden Werten in 3<sup>14)</sup> gegenübergestellt. Acht der zehn Torsionswinkel sind synklinal (sk), die beiden übrigen antiperiplanar (ap). Die synklinalen Torsionswinkel in 2 haben einen Mittelwert von  $62.5^\circ$  und weichen trotz der Diphospha-Substitution nicht erheblich von den entsprechenden Werten in 3 ab. Der antiperiplanare Torsionswinkel ist in 2 dem Idealwert von  $180^\circ$  um  $6^\circ$  näher als in 3. In 2 besteht demnach ebenso wie in 3<sup>11)</sup> keine wesentliche Pitzer-Spannung. Bezüglich der ebenfalls in Abb. 2 eingezeichneten Bindungswinkel ist dagegen ersichtlich, daß nur am P-Atom ein annähernd normaler Tetraederwinkel besteht, während die Bindungswinkel an den C-Atomen teilweise erheblich über dem Normalwert von  $112.7^\circ$  in offenkettigen Paraffinen<sup>16)</sup> liegen. Die Mittelwerte betragen in 2  $116.5^\circ$  und in 3  $116.9^\circ$ , stimmen also fast überein und zeigen für beide Ringe das Vorliegen von Baeyer-Spannung an.

In der vorliegenden Konformation von 2 kommen die tetraedrischen Ringatome in drei verschiedenen partiellen Konformationen I, II und III<sup>15)</sup> vor, die in Abb. 2 mitvermerkt sind. Diese Typen unterscheiden sich neben der Abfolge der Ringtorsionswinkel besonders in der Anordnung ihrer exocyclischen Substitutionsatome relativ zum 10-Ring. Einen Überblick gibt Tab. 3. Bei Typ I und III weist jeweils das eine exocyclische Atom über oder unter die Ringebene (intraannular) und das andere exo-

<sup>13)</sup> W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960); R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry* **8**, 154 (1974).

<sup>14)</sup> Mittelwerte aus mehreren Kristallstrukturbestimmungen für ein idealisiertes  $C_{2h}$ -Gerüst<sup>11)</sup>.

<sup>15)</sup> Klassifizierung von partiellen Konformationen: Typ I skI-sk oder -skIsk, Typ II skIIIsk oder -skII-sk, Typ III skIIIap oder -skIIIap. J. D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960).

<sup>16)</sup> L. S. Bartell und D. A. Kohl, *J. Chem. Physics* **39**, 3097 (1963).

Tab. 3. Anordnung der exocyclischen Atome in **2** relativ zum 10-Ring

Ringatom	Konformationstyp	exocyclische Atome			
		pseudoaxial	extraannular	pseudo-äquatorial	intraannular oberhalb Ringebene unterhalb Ringebene
P	II	Phenyl		O	
C1	I			H1	H2
C3	II	H6		H5	
C4'	III		H7'		H8'
C2'	III		H3'		H4'
P'	II	Phenyl'		O'	
C1'	I			H1'	H2'
C3'	II	H6'		H5'	
C4	III		H7		H8
C2	III		H3		H4

cyclische Atom aus der Ringebene heraus (extraannular), während bei Typ II beide exocyclischen Atome vom Ring wegweisen. Intraannulare Substitutionsatome können aus Platzgründen maximal H-Atome sein, und größere Substituenten müssen stets extraannular stehen. Eine geminale Disubstitution ist deshalb nur an Atomen vom Typ II möglich, und eine digeminale Tetrasubstitution ist in der vorliegenden Konformation nur in 1,1,3,3-, 1,1,4,4- oder 1,1,6,6-Stellung möglich. Diese bereits früher aufgestellten Forderungen<sup>11)</sup> sind für **2** voll erfüllt: die beiden in 1,6-Stellung stehenden P-Atome sind vom Typ II, und Phenyl steht pseudoaxial, O pseudoäquatorial.

Tab. 4. Transannulare H ··· H-Wechselwirkungen in **2** und **3** (in Å)

	$2_{\text{beob}}$	$2_{\text{korr}}^{18)}$	$3_{\text{korr}}^{11)}$
H2 ··· H4'	2.18	2.08	1.97
H2 ··· H8	2.40	2.29	1.97
H4' ··· H8	2.18	2.04	1.84

Von den sechs intraannularen H-Atomen in **2** zeigen drei unter und drei über die 10-Ringebene. Die beiden Gruppen sind einander äquivalent und weisen jeweils transannulare H ··· H-Wechselwirkungen auf. Tab. 4 zeigt die beobachteten H ··· H-Abstände und ferner auf einen normalen C—H-Abstand von 1.07 Å<sup>17)</sup> korrigierte Werte<sup>18)</sup>. Der Vergleich dieser Werte mit den ebenfalls in Tab. 4 aufgeführten entsprechenden Werten für **3** zeigt eine erhebliche Verminderung der transannularen Spannung infolge der Diphospha-Substitution in **2**, jedoch liegen zumindest die Abstände H2 ··· H4' und H4' ··· H8 immer noch deutlich unterhalb des normalen van der Waals'schen H ··· H-Abstandes von 2.2 bis 2.4 Å<sup>19)</sup>.

<sup>17)</sup> Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Suppl. 1956 bis 1959, Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.

<sup>18)</sup> Das Elektronendichtemaximum gebundener H-Atome liegt um ca. 0.1 Å näher am Bindungsatom als der Kern, so daß röntgenographisch bestimmte C—H-Abstände allgemein zwischen 0.91 und 0.99 Å liegen: M. R. Churchill, Inorg. Chem. 12, 1213 (1973). Zur Korrektur wurden die H-Atome in Richtung ihrer gefundenen Bindungsachse in einen Abstand von 1.07 Å verschoben.

<sup>19)</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.

Die mittleren Atomabstände in **2** zeigen mit  $C-P = 1.804(3) \text{ \AA}$ ,  $C-C_{\text{aliph}} = 1.532(3) \text{ \AA}$ ,  $C-C_{\text{arom}} = 1.392(3) \text{ \AA}$  und  $P=O = 1.502(3) \text{ \AA}$  keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den entsprechenden Standardwerten<sup>17)</sup>. Der mittlere  $C-H$ -Abstand von  $0.97 \text{ \AA}$  weist die bei röntgenographisch bestimmten Werten übliche Verkürzung auf<sup>18)</sup>. Die  $P$ -Oxo-Gruppe steht mit  $-168.3^\circ$  antiperiplanar zu  $C1-C3$  und mit  $-67.0^\circ$  synklinal zu  $C2-C4$ , und entsprechend steht das Phenyl- $C5$ -Atom mit  $-47.4^\circ$  synklinal zu  $C1-C3$  und mit  $+168.5^\circ$  antiperiplanar zu  $C2-C4$ . Der Benzolring ist mit seiner  $C5-C6$ -Bindung um  $+32.6^\circ$  gegenüber der  $P$ -Oxo-Gruppe verdreht.

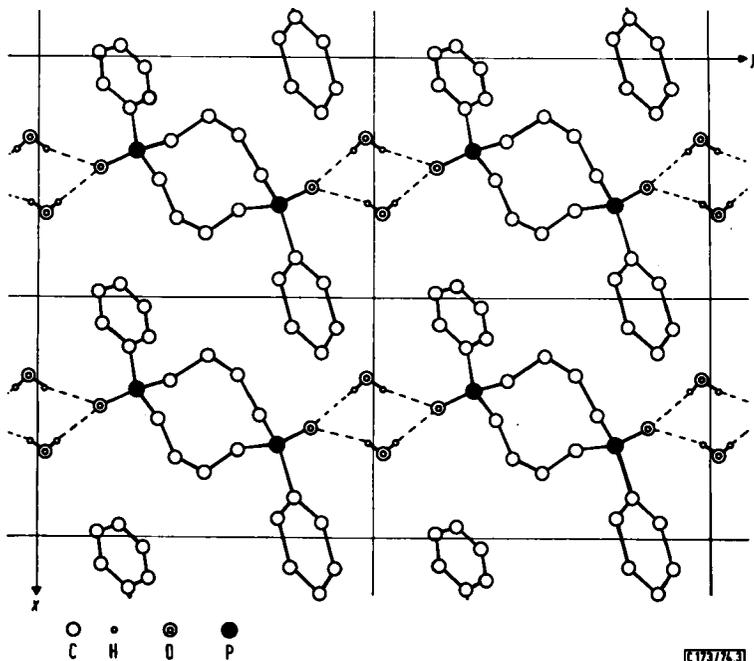


Abb. 3.  $2 \cdot 2H_2O$ -Molekülschicht annähernd parallel zur  $xy$ -Ebene bei  $z$  ca. 0

In der Kristallstruktur bilden die **2**-Moleküle Schichten annähernd parallel zur  $xy$ -Ebene, in denen die Einzelmoleküle in  $y$ -Richtung zweimal durch  $P=O \cdots HOH \cdots O=P$ -Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind und in  $x$ -Richtung eine wechselseitige Verschränkung von Phenylgruppen aufweisen. Abb. 3 zeigt eine solche Schicht bei  $z$  ca. 0. Die nächste Schicht folgt bei  $z$  ca. 0,5 und ist gegenüber der darunterliegenden Schicht so angeordnet, daß der voluminöse 10-Ring über den weniger stark raumerfüllenden beiden Hydratwassermolekülen liegt.

In jeder Schicht kommen zwei nicht-äquivalente  $O \cdots HO$ -Wasserstoffbrücken vor. Die eine hat einen  $O \cdots O$ -Abstand von  $2.84 \text{ \AA}$  und ist mit einem  $OHO$ -Winkel von  $177^\circ$  fast linear, während die andere mit einem  $O \cdots O$ -Abstand von  $2.90 \text{ \AA}$  und einem  $OHO$ -Winkel von  $163^\circ$  deutlich gewinkelt ist.

Ich danke Herrn *Peter Walach* vom Institut für Organische Chemie der Universität Mainz für die Überlassung der untersuchten Einkristalle und anregende Diskussionen. Herrn Prof. *L. Horner* vom gleichen Institut danke ich für die stete Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt mein Dank für die Gewährung von Sachmitteln. Mein besonderer Dank gilt der Fa. *Philips*, Eindhoven, für die Möglichkeit zur Datensammlung am PW1100-Diffraktometer.

[173/74]