

## Intramolekulare Wasserstoffbrücke in 6-Hydroxy-1-fulven-carbaldehyd

Hartmut Fuess<sup>\*)</sup> und Hans Jörg Lindner<sup>\*\*)\*)</sup>

Institut Laue-Langevin, B. P. n° 156, F-38042 Grenoble Cédex, France<sup>\*)</sup>, und  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 15<sup>\*\*)\*)</sup>

Eingegangen am 17. März 1975

6-Hydroxy-1-fulven-carbaldehyd  $C_7O_2H_6$  (1) kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 7.70$ ,  $b = 14.35$ ,  $c = 10.95$  Å. Die Struktur wurde durch Röntgen- und Neutronenbeugungs-experimente bestimmt. Die Verfeinerungen führten zu konventionellen  $R$ -Faktoren von 0.076 bzw. 0.070. Der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen ergab sich zu 2.513 (Röntgenbeugung) bzw. 2.550 Å (Neutronenbeugung). Nach den Ergebnissen der Neutronenbeugungsuntersuchungen ist die Wasserstoffbrücke unsymmetrisch, wobei die O–H-Abstände 1.343 und 1.214 Å betragen. Der O–H–O-Winkel wurde zu  $171.2^\circ$  bestimmt.

### The Intramolecular Hydrogen Bond in 6-Hydroxy-1-fulvenecarbaldehyde

The title compound 1 ( $C_7O_2H_6$ ) crystallizes in the space group  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 7.70$ ,  $b = 14.35$ ,  $c = 10.95$  Å. The structure has been determined by X-ray and neutron diffraction experiments. The refinements gave conventional  $R$ -factors of 0.076 and 0.070, respectively. The distance between the oxygen atoms was found to be 2.513 (X-ray) and 2.550 Å (neutron diffraction). The neutron diffraction investigation showed a slightly unsymmetric hydrogen bond with O–H distances of 1.343 and 1.214 Å. The O–H–O angle is  $171.2^\circ$ .

6-Hydroxy-1-fulven-carbaldehyd (1) wurde von Hafner et al.<sup>1,2)</sup> hergestellt und IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die spektroskopischen Untersuchungen brachten keine eindeutigen Aussagen über den Charakter der Wasserstoffbrücke in 1. Sie führten aber zu der Vermutung, daß die Wasserstoffbrücke ein Potential mit symmetrischem Doppelminimum und mit sehr niedriger Potentialschwelle besitzt.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, daß das Wasserstoffatom wie im Kaliumhydrogenchloraldehyd<sup>3)</sup> eine symmetrische Position zwischen den Sauerstoffatomen einnimmt oder wie etwa im  $LiH_3(SeO_3)_2$  unsymmetrisch liegt<sup>4)</sup>. In Frage kommt auch eine Wasserstoffbrücke mit Doppelminimum, wie sie IR-spektroskopisch für die Enolform des Acetylacetons nachgewiesen wurde<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).

<sup>2)</sup> K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. 97, 2066 (1964).

<sup>3)</sup> R. D. Ellison und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 19, 260 (1965).

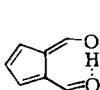
<sup>4)</sup> R. Tellgren und R. Linninga, J. Solid State Chem. 4, 255 (1972).

Ergänzung b. d. Korr. (14. 7. 75): Weitere unsymmetrische Wasserstoffbrücken: M. N. G. James und G. J. B. Williams, Acta Crystallogr. Sect. B30, 1249, 1257 (1974); L. F. Power, K. E. Turner und F. H. Moore, Acta Crystallogr., im Druck; wir danken den Autoren für die Überlassung eines Preprints.

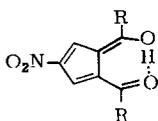
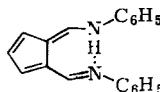
<sup>5)</sup> Übersicht: B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 225 (1971).

Aus Mikrowellenspektren schloß *Pickett*<sup>6)</sup>, daß das Molekül wahrscheinlich  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Die Energiebarriere zwischen den beiden prototropen Formen sollte nach *Pickett* kaum über dem Schwingungsgrundzustand liegen.

Röntgenographische Untersuchungen am 1,5-Diacetyl-3-nitro-1,3-cyclopentadien (**2**) und 1,5-Dibenzoyl-3-nitro-1,3-cyclopentadien (**3**) von *Ferguson* und *Lloyd*<sup>7)</sup> zeigten für beide Verbindungen im festen Zustand symmetrische Wasserstoffbrücken, dagegen fanden *Ammon* und *Müller-Westerhoff*<sup>8)</sup> im *N,N'*-Diphenyl-6-aminofulven-1-aldimin (**4**) zwei definierte prototrope Formen.



1

2: R = CH<sub>3</sub>3: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

4

Um Aufschluß über die Art der Wasserstoffbrücke in **1** zu erhalten, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse und eine Neutronenbeugungsuntersuchung von **1** durch.

## Kristalldaten

Die leicht flüchtigen gelben Kristalle des 6-Hydroxy-1-fulvencarbaldehyds (**1**) wurden aus *n*-Hexan kristallisiert und zur Messung in Markröhrchen eingeschmolzen. Die Kristalldaten sind: Schmp. 38–39°C, C<sub>7</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Mol.-Masse 122.12, Gitterkonstanten:  $a = 7.702(5)$  Å,  $b = 14.35(1)$  Å,  $c = 10.95(1)$  Å,  $V_{EZ} = 1209.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{ber} = 1.340$  g/cm<sup>3</sup>,  $D_{exp} = 1.33(1)$  g/cm<sup>3</sup>, Raumgruppe *Pbca*.

## Röntgenbeugungsuntersuchung

Die Intensitätsmessungen wurden an einem automatischen Weissenbergdiffraktometer mit monochromatisierter Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) ausgeführt.

Insgesamt wurden 1144 Reflexe der Schichten *0kl* bis *7kl* im 2 $\theta$ -Bereich 5 bis 125° gemessen. Zur Strukturaufklärung verwendeten wir 842 symmetrieunabhängige Reflexe mit meßbaren Intensitäten  $2\sigma_F \leq |F_{obs}|$ .

Strukturbestimmung: Aus den Intensitäten wurden die Beträge der Strukturformfaktoren und die *E*-Werte berechnet. Die Strukturbestimmung erfolgte nach der symbolischen Additionsmethode nach *Karle* und *Karle*<sup>9)</sup>. Die *E*-Wert-Fourier-Synthese mit 150 phasierten *E*-Werten lieferte das vollständige Molekülmodell, das durch LSQ-Rechnungen<sup>10)</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome H(2) ... H(8) und der Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren bis zu einem konventionellen *R*-Faktor von 0.081 verfeinert werden konnte. Die Wasserstoffatome erhielten isotrope Temperaturfaktoren  $B = 4.5$  Å<sup>2</sup>. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte im Bereich des Wasserstoffatoms zwischen O(1) und O(9) eine Elektronendichteverteilung mit nur schwach aufgelösten Maxima bei  $x = 0.149$ ,  $y = 0.482$ ,  $z = 0.068$  (H1) und  $x = 0.122$ ,  $y = 0.486$ ,  $z = 0.112$  (H9) (siehe Abb. 1). Die Berücksichtigung

<sup>6)</sup> H. M. Pickett, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1770 (1973).

<sup>7)</sup> G. Ferguson, W. C. Marsh, R. J. Restivo und D. Lloyd, J. C. S. Perkin II, im Druck. Wir danken den Autoren für die Überlassung eines Preprints.

<sup>8)</sup> H. L. Ammon und U. Müller-Westerhoff, Tetrahedron **30**, 1437 (1974); dort ...-2-aldimin genannt.

<sup>9)</sup> J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

<sup>10)</sup> W. R. Busing, Acta Crystallogr. Sect. A **27**, 683 (1971).

dieser Wasserstoffpositionen verbesserte den  $R$ -Faktor auf 0,076. Bei allen Berechnungen verwendeten wir die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen<sup>11)</sup>.

Die gefundenen Atomparameter sind in der Tabelle angegeben.

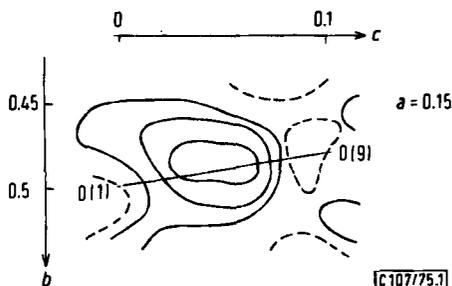


Abb. 1. Differenz-Fourier-Synthese (Röntgenbeugung): Ausschnitt der Wasserstoffbrückenregion. Konturlinien im Abstand  $0,05 e/\text{\AA}^3$

### Neutronenbeugungsuntersuchung

Neutronenbeugungsdaten wurden in einem Kristall mit dem Volumen  $2,75 \text{ mm}^3$  mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer D10<sup>12)</sup>, das an einem thermischen Neutronenleiter aufgestellt ist, vermessen. Die verwendete Wellenlänge betrug  $1,445 \text{ \AA}$  von einem Cu-Monochromator (111) in Transmissionsstellung. Die Messung erfolgte für alle Reflexe mit  $2\theta < 80^\circ$  im  $\omega$ -Scan und für alle Reflexe mit  $80^\circ < 2\theta < 110^\circ$  im  $\omega$ - $2\theta$ -Scan. Zur Untergrundkorrektur benutzen wir eine von *Lehmann und Larsen*<sup>13)</sup> vorgeschlagene Methode. Der Absorptionskoeffizient betrug  $\mu = 1,65 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die Koeffizienten für die wahre Absorption von C und O der Zusammenstellung von *Bacon*<sup>14)</sup> entnommen wurden. Für Wasserstoff wurde ein inkohärenter Streuquerschnitt von  $45 \text{ barn}$  angenommen<sup>15)</sup>. Zur Absorptionskorrektur wurde das Programm ABSORP des X-ray Systems<sup>16)</sup> verwendet. Die Transmissionskoeffizienten variierten zwischen 0,76 und 0,93.

Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen bestätigen die Lage von 5 Wasserstoffatomen der Röntgenstruktur. Dagegen konnte für das Brückenwasserstoffatom nur eine Position gefunden werden.

Eine Differenz-Fourier-Synthese zu dem Bereich der Wasserstoffbrücke ohne Berücksichtigung des Wasserstoffatoms H(1) in der Brücke liefert eindeutig nur ein Minimum und schließt damit eine Wasserstoffbrücke mit zwei Lagen für das H-Atom aus (Abb. 2). Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Programm ORXFLS-3<sup>10)</sup>. Die Streulängen sind  $b_o = 0,5803$ ,  $b_c = 0,6648$ ,  $b_H = -0,374 (10^{-12} \text{ cm})$  und sind einer Kompilation des MIT<sup>17)</sup> entnommen. Die Größe, deren Minimum gesucht wird, ist  $\sum w_i (|F_{oi}|^2 - |F_{ci}|^2)^2$ , wobei  $w_i$  ein Gewichtungsfaktor ist.

<sup>11)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, S. 202, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>12)</sup> A. Tippe, Spectrometer D 10, Institut Laue-Langevin, Internal Scientific Report, I D - 1/73 (1973).

<sup>13)</sup> M. S. Lehmann und F. K. Larsen, Acta Crystallogr. Sect. A 30, 580 (1974).

<sup>14)</sup> G. E. Bacon, Neutron Diffraction, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford 1962.

<sup>15)</sup> E. Melkonian, Phys. Rev. 76, 1744 (1949).

<sup>16)</sup> J. M. Stewart, X-ray System. University of Maryland 1970.

<sup>17)</sup> G. Shull, Compilation of the Massachusetts Institute of Technology 1972.

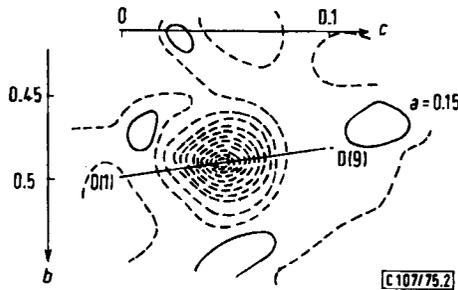


Abb. 2. Differenz-Fourier-Synthese (Neutronenbeugung): Ausschnitt der Wasserstoffbrückenregion

Verfeinerungen wurden sowohl mit Einheitsgewichten als auch mit einer Gewichtung, bei der  $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$  ist, durchgeführt. Im zweiten Fall ist  $\sigma^2|F_o^2| = \sigma^2_{\text{Zähl}}|F_o^2| + (0,03 F_o^2)^2$ , und  $\sigma^2_{\text{Zähl}}$  ist der Fehler aus der Zählstatistik.

Die Verfeinerung wurde zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt, wobei jedoch erhebliche Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten bei den stärksten Reflexen bestanden, die die Notwendigkeit einer Extinktionskorrektur zeigten. Die Verfeinerung wurde daher unter Einschluß isotroper und anisotroper Extinktionsparameter (Coppens und Hamilton<sup>18)</sup>) fortgeführt. Die Übereinstimmung ließ sich dadurch wesentlich verbessern. Die beste Übereinstimmung wurde allerdings bei Einführung von Einheitsgewichten und gleichzeitigem Einschluß von anisotroper Extinktion erhalten. Die *R*-Faktoren für die verschiedenen Verfeinerungsmodelle sind:

$$R(F) = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_c}$$

$$R(F^2) = \frac{\sum |F_o^2 - |F_c|^2|}{\sum F_c^2}$$

$$R_w(F^2) = \left\{ \frac{\sum w |F_o^2 - |F_c|^2|^2}{\sum w F_o^4} \right\}^{1/2}$$

	<i>R</i> ( <i>F</i> )	<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )
I ohne Extinktionskorrektur	0.092	0.144	0.144
II isotrope Extinktionskorrektur	0.076	0.100	0.120
III anisotrope Extinktionskorrektur	0.064	0.056	0.103
IV Einheitsgew. anisotrop	0.070	0.049	0.043

Für die Verfeinerungsmodelle I, II und III wurde das oben beschriebene Gewichts-schema benutzt. Die Positionsparameter stimmen in allen Fällen innerhalb der Standardabweichungen überein. Bei den anisotropen Temperaturfaktoren gibt es Differenzen bis zu drei Standardabweichungen. Bei Vergleich der Ergebnisse von Verfeinerung III und IV ergeben sich für drei Positionsparameter Differenzen, die zwei Standardabweichungen entsprechen.

Die Extinktion ist stark anisotrop, was sich einmal an der Verbesserung der *R*-Faktoren beim Übergang von isotroper zu anisotroper Verfeinerung, zum anderen an den gefun-

<sup>18)</sup> P. Coppens und W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. Sect. A 26, 71 (1970).

denen Werten der anisotropen Extinktionsparameter zeigt. Für Verfeinerung IV beitragen sie

$$Z_{11} = 41.4(3.3), Z_{22} = 2.4(0.2), Z_{33} = 1.95(0.2) \\ Z_{12} = 1.4(0.5), Z_{13} = -1.3(0.4), Z_{23} = 2.1(0.2)$$

Die gefundenen Parameter für Modell IV sind in der Tabelle aufgeführt.

Tab.: Atomparameter und thermische Parameter (Standardabweichungen in Klammern)  
Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form

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

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O(1)	0.2713(8)	0.5011(4)	0.4952(4)	0.0312(14)	0.0055(3)	0.0108(4)	0.0014(5)	-0.0024(7)	0.0005(3)
O(1) <sup>+</sup>	0.2717(5)	0.5015(2)	0.4957(3)	0.0275(8)	0.0051(2)	0.0110(3)	0.0020(3)	-0.0007(5)	0.0011(2)
C(2)	0.2649(6)	0.4136(3)	0.4782(3)	0.0213(10)	0.0057(2)	0.0071(3)	0.0006(4)	-0.0018(6)	0.0008(2)
C(2) <sup>+</sup>	0.2642(6)	0.4138(3)	0.4787(4)	0.0177(10)	0.0062(3)	0.0072(4)	0.0012(5)	-0.0005(5)	0.0002(3)
C(3)	0.3228(5)	0.3452(2)	0.5578(2)	0.0143(7)	0.0049(2)	0.0057(3)	0.0003(4)	0.0005(4)	-0.0005(2)
C(3) <sup>+</sup>	0.3245(5)	0.3452(3)	0.5581(3)	0.0108(7)	0.0051(2)	0.0058(3)	0.0003(3)	0.0002(4)	-0.0002(2)
C(4)	0.3070(6)	0.2485(3)	0.5392(4)	0.0194(8)	0.0053(3)	0.0100(3)	-0.0016(4)	0.0017(6)	-0.0013(3)
C(4) <sup>+</sup>	0.3063(6)	0.2487(3)	0.5388(4)	0.0143(8)	0.0053(2)	0.0091(4)	-0.0006(4)	0.0015(5)	-0.0008(3)
C(5)	0.3803(6)	0.1996(3)	0.6375(3)	0.0182(9)	0.0053(2)	0.0099(3)	-0.0016(4)	0.0017(6)	-0.0013(3)
C(5) <sup>+</sup>	0.3801(6)	0.2019(4)	0.6370(5)	0.0116(8)	0.0054(2)	0.0119(5)	0.0001(4)	0.0012(6)	-0.0012(3)
C(6)	0.4438(5)	0.2669(3)	0.7197(4)	0.0178(10)	0.0073(3)	0.0087(4)	0.0018(4)	-0.0001(6)	0.0016(2)
C(6) <sup>+</sup>	0.4426(6)	0.2674(4)	0.7189(4)	0.0122(9)	0.0076(3)	0.0082(4)	0.0017(4)	0.0001(4)	0.0018(3)
C(7)	0.4100(5)	0.3574(3)	0.6753(3)	0.0146(8)	0.0060(2)	0.0058(3)	0.0009(4)	-0.0002(4)	-0.0004(2)
C(7) <sup>+</sup>	0.4077(5)	0.3571(3)	0.6756(3)	0.0080(7)	0.0062(2)	0.0063(3)	0.0005(4)	-0.0003(4)	-0.0006(2)
C(8)	0.4484(6)	0.4392(3)	0.7378(4)	0.0266(11)	0.0070(3)	0.0091(4)	0.0004(5)	-0.0015(6)	-0.0021(3)
C(8) <sup>+</sup>	0.4489(7)	0.4396(4)	0.7367(5)	0.0159(10)	0.0072(3)	0.0087(4)	0.0004(5)	-0.0011(4)	-0.0025(3)
O(9)	0.4167(8)	0.5206(3)	0.7029(4)	0.0303(13)	0.0070(3)	0.0117(5)	-0.0003(6)	-0.0016(7)	-0.0039(3)
O(9) <sup>+</sup>	0.4143(5)	0.5217(2)	0.7004(3)	0.0250(8)	0.0062(2)	0.0123(4)	0.0003(4)	0.0013(5)	0.0031(2)
H(2)	0.2089(14)	0.3939(6)	0.3917(7)	0.0416(29)	0.0101(5)	0.0088(6)	0.0008(11)	-0.0087(13)	0.0003(5)
H(2) <sup>+</sup>	0.209(8)	0.394(4)	0.404(5)	++					
H(4)	0.2438(15)	0.2178(6)	0.4601(7)	0.0385(22)	0.0091(6)	0.0110(6)	-0.0031(11)	-0.0039(15)	-0.0028(5)
H(4) <sup>+</sup>	0.233(7)	0.216(4)	0.464(6)	++					
H(5)	0.3874(15)	0.1282(8)	0.6467(9)	0.0332(28)	0.0081(7)	0.0191(12)	-0.0012(13)	0.0012(16)	0.0021(5)
H(5) <sup>+</sup>	0.390(7)	0.131(4)	0.639(5)	++					
H(6)	0.5084(14)	0.2539(8)	0.8039(7)	0.0342(23)	0.0113(6)	0.0058(7)	0.0024(12)	-0.0045(13)	0.0027(5)
H(6) <sup>+</sup>	0.522(7)	0.258(3)	0.751(6)	++					
H(8)	0.5105(14)	0.4328(7)	0.8262(8)	0.0374(26)	0.0126(8)	0.0110(8)	0.0011(15)	-0.0102(14)	-0.0029(5)
H(8) <sup>+</sup>	0.519(8)	0.434(3)	0.812(6)	++					
H(1)	0.3402(15)	0.5167(5)	0.5928(9)	0.0441(31)	0.0062(4)	0.0164(11)	-0.0003(10)	0.0024(17)	-0.0004(5)
H(1) <sup>+</sup>	0.351	0.518	0.568	++					
H(1) <sup>+</sup>	0.378	0.514	0.612	++					

+: Ergebnisse der Röntgenbeugung

++: Wasserstoffatome: B = 4.5 Å<sup>2</sup>

[107/75 tab.1]

## Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb. 3 zeigt den Inhalt der Elementarzelle des 6-Hydroxy-1-fulven-carbaldehyds (1) in stereographischer Darstellung.

In Abb. 4 ist das Molekülbild von 1 dargestellt a) für die Röntgenbeugungsergebnisse, b) für die Neutronenbeugungsergebnisse. Die nach beiden Methoden erhaltenen Schwingungsellipsoide der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome weichen nicht sehr stark voneinander ab. Die aus den Atomlagen berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 5 zusammen mit den Abweichungen der Atomlagen von den besten Ebenen angegeben. Die Standardabweichungen betragen:

	Röntgen	Neutronen
$\sigma_{XX}$	0.007 Å	0.006 Å
$\sigma_{XH}$	0.06 Å	0.012 Å
$\sigma_{XXX}$	0.4°	0.4°
$\sigma_{XXH}$	3.0°	0.7°

X = C, O

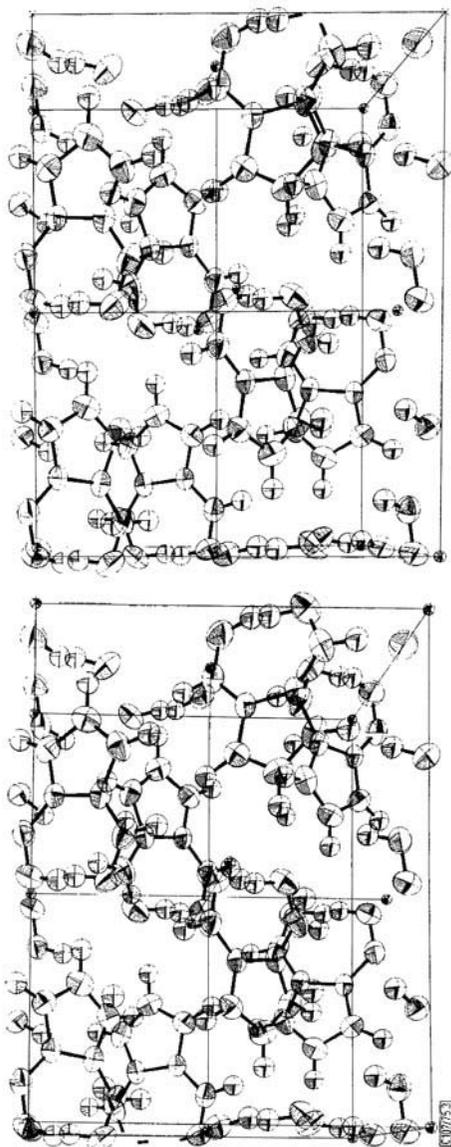


Abb. 3. Elementarzelle des 6-Hydroxy-1-fulvencarbaldehyds (I)

Die wichtigsten geometrischen Angaben zu der Wasserstoffbrücke sind in Abb. 6 zusammengefaßt.

Die aus beiden Beugungsexperimenten erhaltenen Bindungslängen und -winkel stehen innerhalb der abgeschätzten Fehler in Einklang mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie des Molekülgerüsts. Die Bindungslängen aus den Neutronendaten sind durchweg länger, da sie nicht durch die Bindungselektronen beeinflusst werden, sondern die Kernposition beschreiben. Darüber hinaus stimmen die C-C-Bindungslängen und die C-C-C-Bindungswinkel

auffallend gut mit denen im 6-Dimethylamino-5,7-diazaazulen<sup>19)</sup> überein und legen die Annahme eines delokalisierten Systems nahe. Die C–O-Bindungen weisen mit 1.27 Å Bindungslängen auf, wie sie in Carbonsäuresalzen oder Metall-acetylacetonaten (1.26 bzw. 1.28 Å) beobachtet werden<sup>20)</sup>.

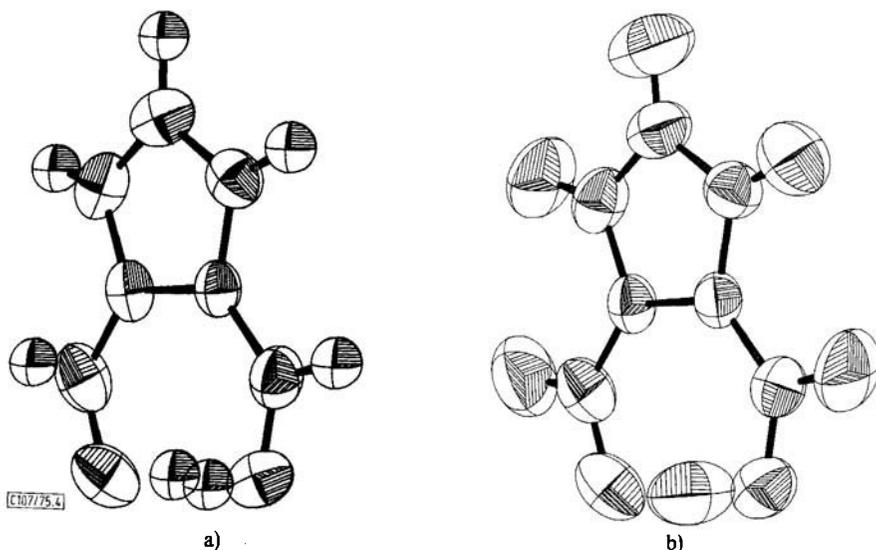


Abb. 4. Molekülbilder: a) Röntgenbeugungsergebnisse, b) Neutronenbeugungsergebnisse

Der Abstand O(9)–O(1) wird bei beiden Experimenten mit 2.513 und 2.550 Å ermittelt. Die Neutronendaten liefern den größeren Wert, was auf eine Lokalisierung von Bindungselektronen in der OH...O-Brücke hindeutet, die sich bei der Röntgenbeugung als Abstandsverkürzung bemerkbar macht. Dieser O–O-Abstand ist größer als die in den Nitroderivaten **2** und **3** gefundenen (2.446 und 2.433 Å), aber deutlich kürzer als der N–N-Abstand in **4** (2.79 Å). Während nach der Röntgenbeugung aus der Form der Elektronendichte im Bereich des Wasserstoffatoms in der Wasserstoffbrücke H(1) auf ein Doppelminimum und damit auf ein Tautomerenpaar geschlossen werden könnte, deuten die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung auf eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke mit einer einzigen Wasserstofflage hin. Das thermische Ellipsoid des Atoms H(1) aus den Neutronendaten ist allerdings stark in Richtung der Verbindungslinie der beiden Sauerstoffatome gestreckt.

Falls ein Doppelminimum in der Wasserstoffbrücke existiert, ist die Potentialschwelle zwischen den Minima sicher sehr viel kleiner als in **4**. Die Unsymmetrie der Lage des Wasserstoffatoms ist nach den vorliegenden Daten signifikant und scheint durch die geringen Unterschiede in den beiden C–O-Bindungslängen (1.274 und 1.253 Å aus Neutronenbeugungsdaten) bestätigt zu werden. Eine Unsymmetrie der Wasserstoffbrücke bei einem O–O-Abstand von 2.518 Å wurde im LiH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefunden<sup>4)</sup>.

<sup>19)</sup> H. J. Lindner, Chem. Ber. **103**, 1828 (1970).

<sup>20)</sup> L. E. Sutton, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.



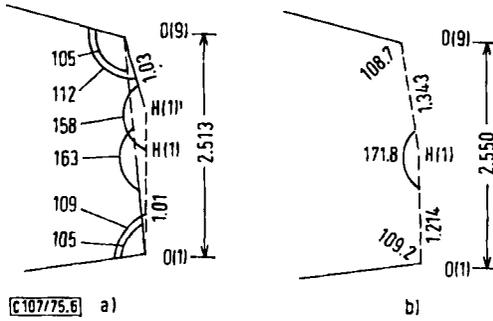


Abb. 6. Die Wasserstoffbrücke: a) Röntgenbeugung, b) Neutronenbeugung

Die Röntgenbeugungsexperimente und ihre Auswertungen wurden im *Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt* durchgeführt. Die Neutronenbeugungsexperimente und ihre Auswertungen erfolgten im *Institut von Laue-Paul Langevin* in Grenoble.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

[107/75]