

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES *TRANS*-8,8-DIBROM-1,4,4-TRIMETHYL-TRICYCLO[5.1.0.0^{3,5}] OCTANS

G. RECK

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Bereich Strukturforschung, Berlin-Adlershof, Deutsche Demokratische Republik

(Received in Germany 19 September 1969; Received in the UK for publication 29 September 1969)

Zusammenfassung—Die Struktur des *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octans ist monoklin, Raumgruppe P1, mit drei Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 7.25$, $b = 19.38$, $c = 6.38$ Å, $\alpha = 96.7$, $\beta = 91.3$, $\gamma = 93.0^\circ$. Die auf Grund von NMR-Untersuchungen festgestellte Existenz von abgeflachten 6-Ringen in den Molekülen konnte auch mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse für den kristallinen Zustand nachgewiesen werden.

Abstract—The structure of *trans*-8,8-dibromo-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octane is triclinic, space group P1, with three molecules in a unit cell of dimensions: $a = 7.25$, $b = 19.38$, $c = 6.38$ Å, $\alpha = 96.7$, $\beta = 91.3$, $\gamma = 93.0^\circ$. The presence of nearly flat 6-membered rings in the molecules concluded by NMR investigations was also proved by X-ray structure analysis for the crystalline state.

MÜHLSTÄDT, *et al.*^{1,2} haben einige *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octane synthetisiert und aus NMR-Messungen geschlossen, dass diese Verbindungen in jeweils zwei sich schnell ineinander umwandelnden Konformeren mit weitgehend eingeebnetem Sechsring existieren. Eine Röntgenstrukturanalyse des *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octans C₁₁H₁₆Br₂ wurde in Angriff genommen, um den Molekülbau dieser Verbindung zu bestimmen. Insbesondere sollte untersucht werden, welche der beiden in Abb. 1 dargestellten zu vermutenden Konformationen im kristallinen Zustand vorliegt.

Die für die Strukturanalyse erforderlichen Kristallproben stellte freundlicherweise Prof. Dr. M. Mühlstädt, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig zur Verfügung.

Strukturbestimmung und Verfeinerung. Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese P(u, v, w) wurden zunächst die räumlichen Lagen der sechs symmetrieunabhängigen Bromatome ermittelt. Die Auswertung dieser Pattersonfunktion wurde im entscheidenden Masse durch eine nach der Methode der linearen Strukturgleichungssysteme berechneten Gewichtsfunktion^{4,5} erleichtert. Über die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der vorliegenden und anderer Strukturen soll später in einer gesonderten Arbeit berichtet werden. Die aus der Pattersonsynthese bestimmten Positionen der Bromatome und deren anisotrope Temperaturfaktoren wurden unter Vernachlässigung der 33 Kohlenstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach Abschluss der Strukturanalyse konnte festgestellt werden, dass sich die auf diese Weise bestimmten Parameterwerte der Bromatome in fast allen Fällen nur innerhalb der Standardabweichungen von den endgültig

TABELLE I. ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN
(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B
Br(1)	0-0000	0-0000	0-0000	3-5(1)
Br(2)	0-0810(7)	0-1589(3)	0-9691(9)	3-6(1)
Br(1')	0-5741(7)	0-4519(3)	0-9026(9)	3-4(1)
Br(2')	0-6111(8)	0-2936(3)	0-9419(9)	3-9(1)
Br(1'')	0-0472(7)	0-7754(3)	0-2324(8)	3-3(1)
Br(2'')	0-1349(7)	0-8282(3)	0-7963(8)	2-9(1)
C(1)	0-826(5)	0-105(2)	0-283(6)	2-2(8)
C(2)	0-816(6)	0-053(2)	0-439(7)	2-9(9)
C(3)	0-670(5)	0-994(2)	0-374(6)	1-9(8)
C(4)	0-459(5)	0-005(2)	0-389(6)	2-2(8)
C(5)	0-553(5)	0-990(2)	0-180(6)	2-0(8)
C(6)	0-566(6)	0-045(2)	0-022(7)	3-2(10)
C(7)	0-707(6)	0-102(2)	0-079(6)	2-2(8)
C(8)	0-910(6)	0-087(2)	0-076(7)	2-6(9)
C(9)	0-852(7)	0-178(3)	0-392(8)	4-1(11)
C(10)	0-400(8)	0-080(3)	0-478(9)	5-2(13)
C(11)	0-335(8)	0-941(3)	0-439(9)	5-5(13)
C(1')	0-366(6)	0-340(2)	0-636(7)	2-3(9)
C(2')	0-354(6)	0-398(2)	0-474(7)	3-4(9)
C(3')	0-235(5)	0-461(2)	0-547(6)	1-1(7)
C(4')	0-019(5)	0-453(2)	0-534(6)	1-5(8)
C(5')	0-129(6)	0-467(2)	0-739(7)	2-6(9)
C(6')	0-118(6)	0-407(2)	0-891(7)	2-2(9)
C(7')	0-252(5)	0-347(2)	0-827(6)	2-4(8)
C(8')	0-468(5)	0-357(2)	0-827(6)	2-1(8)
C(9')	0-377(6)	0-266(2)	0-505(8)	3-2(10)
C(10')	0-930(7)	0-379(2)	0-450(8)	3-7(10)
C(11')	0-929(6)	0-511(2)	0-440(7)	2-6(9)
C(1'')	0-752(5)	0-777(2)	0-891(6)	1-5(7)
C(2'')	0-636(5)	0-782(2)	0-087(6)	1-7(8)
C(3'')	0-591(5)	0-718(2)	0-201(6)	1-4(7)
C(4'')	0-482(5)	0-654(2)	0-088(7)	2-4(9)
C(5'')	0-691(6)	0-654(2)	0-135(7)	3-0(9)
C(6'')	0-822(6)	0-648(2)	0-934(7)	2-7(9)
C(7'')	0-850(6)	0-713(2)	0-824(6)	2-3(8)
C(8'')	0-954(6)	0-778(2)	0-944(7)	2-4(8)
C(9'')	0-694(7)	0-827(3)	0-742(8)	3-9(11)
C(10'')	0-402(6)	0-650(2)	0-857(8)	3-7(11)
C(11'')	0-375(6)	0-611(2)	0-234(8)	3-7(10)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) der Bromatome definiert als
 $\exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br(1)	127(9)	30(2)	275(16)	19(7)	-16(18)	27(8)
Br(2)	182(10)	33(2)	281(16)	-63(7)	-20(19)	86(7)
Br(1')	141(9)	22(2)	325(17)	-12(7)	-166(19)	-10(8)
Br(2')	219(11)	34(2)	276(17)	71(7)	-112(20)	82(7)
Br(1'')	151(10)	33(2)	208(15)	-28(7)	-104(18)	58(7)
Br(2'')	121(9)	26(1)	251(14)	-20(6)	10(16)	80(6)

verfeinerten Werten unterschieden. Nach der vorläufigen Verfeinerung der Bromatome wurde eine dreidimensionale Differenzfouriersynthese mit den Werten $[F_0(hkl) - F_{Br}(hkl)]$ als Fourierkoeffizienten unter Berücksichtigung der statistischen Wahrscheinlichkeit der Phasen der Strukturfaktoren $F_0(hkl)$ gerechnet.⁶ Die Strukturfaktoren $F_0(hkl)$ erhielten die Phasen der $F_{Br}(hkl)$. Gemäss der Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung dieser Phasen mit den wirklichen wurden die $F_0(hkl)$ mit einem Gewichtungsfaktor S multipliziert, für den gilt:

$$S = \frac{E - 1}{E + 1}$$

mit

$$E = \exp |F_0| \cdot \sqrt{A_c + B_c} \cdot [q_0 \hat{f}(\sin \vartheta/\lambda)]^{-1}$$

und

$$q_0 = \frac{Q}{2} \left(\sum_{l=1}^L Z_l^2 + R^2 \sum_{s=1}^S Z_s^2 \right) Z_s^2.$$

Es sind:

- A_c, B_c : Real- und Imaginärteile der $F_c(hkl)$, d.h. im vorliegenden Fall die der $F_{Br}(hkl)$,
 $\hat{f}(\sin \vartheta/\lambda)$: mittlere quadrierte und normierte Streukurve der leichten Atome,
 Q : Zahl der asymmetrischen Einheiten der Elementarzelle,
 Z_l, Z_s : Ordnungszahlen der unbekanntem bzw. bekannten Atome,
 R : R-Wert.

Mit Hilfe der auf diese Weise berechneten Differenzfouriersynthese konnten sofort näherungsweise die in Abb. 2 dargestellten Positionen der 33 Kohlenstoffatome ermittelt werden. Mit einer zweiten Differenzfouriersynthese, ebenfalls mit $(F_0 - F_{Br})$ als Fourierkoeffizienten, in der aber die $F_c(hkl)$ die Phasen der $F_0(hkl)$ bestimmten, wurden die Koordinaten der Kohlenstoffatome verfeinert. Die endgültige Verfeinerung der Atomkoordinaten, der individuellen Temperaturfaktoren B_j der Kohlenstoffatome und der anisotropen B_{ij} -Werte der Bromatome erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate nach dem Block-Diagonalen-Näherungsverfahren. Für diese Verfeinerung wurde ein von Ahmed geschriebenes Rechenprogramm benutzt. Der Ausdruck, der bei der Verfeinerung zum Minimum gemacht wurde, war $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ mit $\sqrt{w} = 1$ für $|F_0| \leq 60$ und $\sqrt{w} = 60/|F_0|$ für $|F_0| > 60$. Zunächst wurden in 2 Zyklen die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren nur unter Verwendung der Strukturfaktoren mit $\sin \vartheta/\lambda \leq 0.4$ verfeinert. In den drei folgenden Zyklen wurden alle 1370 Strukturfaktoren benutzt. Nach einer Korrektur der Angleichfaktoren der $F_0(hkl)$ an die $F_c(hkl)$ der einzelnen Schichten des reziproken Gitters wurden in fünf weiteren Zyklen neben den Atomkoordinaten und den Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome auch die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} der Bromatome verfeinert. Während der Verfeinerung sank der R-Wert

für alle 1370 F-Werte von 0·180 auf 0·088. Die resultierenden Parameterwerte werden in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 2. BINDUNGSABSTÄNDE
(Standardabweichungen in Klammern)

	Molekül I	Molekül II	Molekül III
C(1)-C(2) =	1·51(6) Å	1·61(6) Å	1·52(5) Å
C(1)-C(7) =	1·53(6)	1·48(6)	1·48(6)
C(1)-C(8) =	1·48(6)	1·42(6)	1·49(5)
C(1)-C(9) =	1·50(7)	1·57(7)	1·50(6)
C(2)-C(3) =	1·52(6)	1·58(6)	1·53(5)
C(3)-C(4) =	1·55(5)	1·56(5)	1·53(6)
C(3)-C(5) =	1·47(6)	1·49(6)	1·45(6)
C(4)-C(5) =	1·51(6)	1·50(6)	1·54(6)
C(4)-C(10) =	1·58(7)	1·56(6)	1·56(6)
C(4)-C(11) =	1·56(7)	1·52(6)	1·56(6)
C(5)-C(6) =	1·54(6)	1·59(6)	1·60(6)
C(6)-C(7) =	1·48(6)	1·58(6)	1·53(6)
C(7)-C(8) =	1·52(6)	1·56(5)	1·55(6)
C(8)-Br(1) =	1·86(4)	1·95(4)	1·95(4)
C(8)-Br(2) =	1·99(4)	1·86(4)	1·91(4)

Diskussion der Struktur. Die den Molekülbau betreffenden Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse des *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}] octans sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 dargestellt, in denen die Bindungsabstände, Bindungswinkel, die wichtigsten Dihedralwinkel in den drei symmetrieunabhängigen Molekülen C₁₁H₁₆Br₂ sowie einige intramolekulare Abstände aufgeführt werden. In Abb. 2 sind alle intermolekularen Abstände unter 4·25 Å gekennzeichnet, die als van der Waal'sche Kontakte in Frage kommen. Die ebenfalls in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 aufgeführten recht hohen Standardabweichungen sind auf die für eine Präzisionsbestimmung zu fehlerhaften Daten zurückzuführen, die zwangsläufig eine Folge der hohen Instabilität der Kristalle im Röntgenstrahl waren. Darüber täuscht auch nicht der gute R-Wert hinweg, denn dieser ist in erster Linie auf die Bromatome zurückzuführen. Für viele Strukturparameter fallen die Streuteile der leichten Atome in die Grenze der Messfehler.

Als wesentlichstes Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden in Abb. 1 dargestellten Molekülformen, "boat" (A) oder "inverted boat" (B), sollte der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(6)-C(7) und C(2)-C(3)-C(5)-C(6) angesehen werden. Dieser Winkel beträgt in der in Abb. 1 angegebenen Richtung beim Molekül I 180·5°, beim Molekül II 186·1° und beim Molekül III 177·7° (Abb. 2). Es liegen im kristallinen Zustand also anscheinend sowohl zwei verschieden gefaltete Konformationen in sehr abgeflachter Form vor als auch ein Molekül, das zwar zum "inverted boat" tendierend, eine Übergangsform darstellen könnte. Da aber die berechnete Standardabweichung für die oben erwähnten Dihedralwinkel ±4·6° beträgt, ist diese Unterscheidung nicht eindeutig. Aber andererseits lässt die mit Z = 3 bestimmte Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle tatsächlich die Existenz dreier verschieden gebauter Moleküle vermuten.

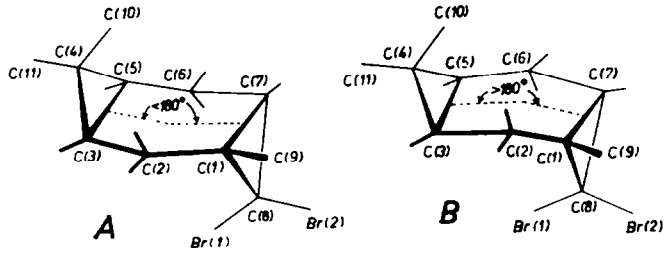


ABB. 1. Schematische Darstellung der abgeflachten "boat"-Form (A) und der abgeflachten "inverted boat"-Form (B), die auf Grund von NMR-Untersuchungen¹ beim *trans*-8,8-Dibrom-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0³⁻⁵]octan zu erwarten waren.

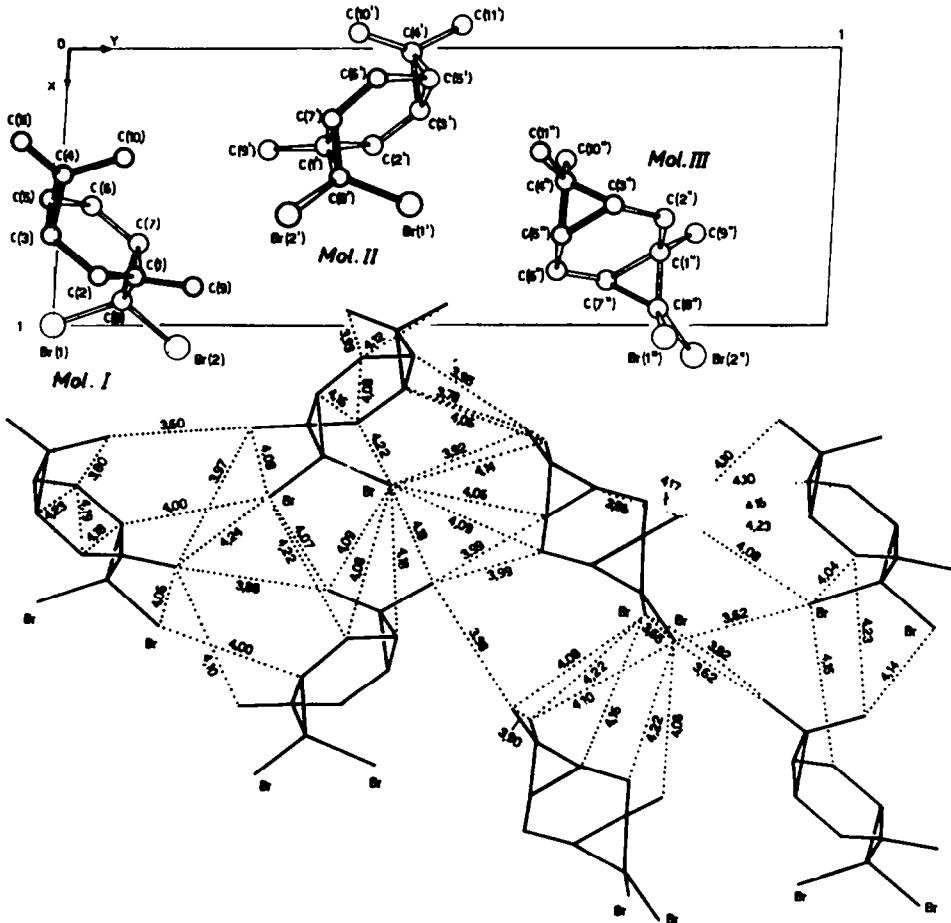


ABB. 2. Darstellung der Kristallstruktur des *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0³⁻⁵]octans in der x,y-Projektion; alle intermolekularen Abstände unter 4,25 Å, die als van der Waal'sche Kontakte in Betracht kommen, sind durch gepunktete Linien gekennzeichnet.

TABELLE 3. BINDUNGSWINKEL
(Standardabweichungen in Klammern)

	Molekül I	Molekül II	Molekül III
C(2)-C(1)-C(7) =	125(4)	118(4)	120(3)
C(2)-C(1)-C(8) =	119(4)	118(4)	113(3)
C(2)-C(1)-C(9) =	111(4)	109(4)	111(4)
C(7)-C(1)-C(8) =	60(3)	65(3)	63(3)
C(7)-C(1)-C(9) =	113(3)	119(4)	123(4)
C(8)-C(1)-C(9) =	120(4)	121(4)	116(4)
C(1)-C(2)-C(3) =	112(4)	116(4)	121(3)
C(2)-C(3)-C(4) =	123(3)	120(3)	121(3)
C(2)-C(3)-C(5) =	123(3)	124(3)	117(3)
C(4)-C(3)-C(5) =	60(3)	60(3)	61(3)
C(3)-C(4)-C(5) =	57(3)	57(2)	58(3)
C(3)-C(4)-C(10) =	117(3)	117(3)	123(3)
C(3)-C(4)-C(11) =	117(4)	114(3)	113(3)
C(5)-C(4)-C(10) =	123(4)	123(3)	121(4)
C(5)-C(4)-C(11) =	112(4)	120(3)	110(4)
C(10)-C(4)-C(11) =	117(4)	113(3)	117(4)
C(3)-C(5)-C(4) =	63(3)	64(3)	61(3)
C(3)-C(5)-C(6) =	123(4)	122(4)	122(4)
C(4)-C(5)-C(6) =	121(4)	116(4)	116(4)
C(5)-C(6)-C(7) =	115(4)	113(4)	116(4)
C(1)-C(7)-C(6) =	121(3)	126(4)	122(4)
C(1)-C(7)-C(8) =	58(3)	55(3)	58(2)
C(6)-C(7)-C(8) =	120(4)	124(3)	119(4)
C(1)-C(8)-C(7) =	62(3)	60(3)	58(2)
C(1)-C(8)-Br(1) =	122(3)	120(3)	122(3)
C(1)-C(8)-Br(2) =	118(3)	122(3)	122(3)
C(7)-C(8)-Br(1) =	124(3)	117(3)	119(3)
C(7)-C(8)-Br(2) =	116(3)	119(3)	119(3)
Br(1)-C(8)-Br(2) =	109(2)	110(2)	109(2)

TABELLE 4. DIHEDRALWINKEL ZWISCHEN DEN WICHTIGSTEN FLÄCHEN
(Standardabweichungen in Klammern)

[C(1)-C(2)-C(6)-C(7)]	-	[C(2)-C(3)-C(5)-C(6)]	=	180-5(46)
[C(1')-C(2')-C(6')-C(7')]	-	[C(2')-C(3')-C(5')-C(6')]	=	186-1(46)
[C(1'')-C(2'')-C(6'')-C(7'')]	-	[C(2'')-C(3'')-C(5'')-C(6'')]	=	177-0(46)
[C(3)-C(4)-C(5)]	-	[C(2)-C(3)-C(5)-C(6)]	=	111(3)
[C(3')-C(4')-C(5')]	-	[C(2')-C(3')-C(5')-C(6')]	=	107(3)
[C(3'')-C(4'')-C(5'')]	-	[C(2'')-C(3'')-C(5'')-C(6'')]	=	108(3)
[C(1)-C(7)-C(8)]	-	[C(1)-C(2)-C(6)-C(7)]	=	108(3)
[C(1')-C(7')-C(8')]	-	[C(1')-C(2')-C(6')-C(7')]	=	110(3)
[C(1'')-C(7'')-C(8'')]	-	[C(1'')-C(2'')-C(6'')-C(7'')]	=	104(3)

Den hohen Grad der Einebnung der Sechsringe im *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}] octan erkennt man besonders gut, wenn man die oben angeführten Dihedralwinkel mit dem entsprechenden Dihedralwinkel im spannungsfreien Cyclohexan, der 120° beträgt, vergleicht. Diese weitgehende Einebnung des 6-Ringes wird von Mühlstädt und Mitarbeitern¹ unter anderem auf folgende zwei Faktoren zurückgeführt:

(a) Die *exo*-Bindungen der beiden jeweils in einem Molekül vorhandenen Cyclopropanringe besitzen einen erhöhten *s*-Charakter. Das führt ähnlich wie bei Doppelbindungen zu einer Aufweitung von 4 Winkeln des 6-Ringes und damit zu einer Abflachung.

Diese Annahme wird auch durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt, die zeigte, dass die Bindungswinkel C(7)-C(1)-C(2), C(2)-C(3)-C(5), C(3)-C(5)-C(6) und C(6)-C(7)-C(1) im Durchschnitt sogar auf 122°, die Bindungswinkel am C(2) und C(6) dagegen nur auf 116° aufgeweitet sind (Abb. 1).

(b) Durch eine Einebnung des 6-Ringes werden die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen am C(2) und C(6) sowie zwischen der CH₃(10)-Gruppe bzw. dem Bromatom Br(1) und diesen Wasserstoffatomen vermindert. Der geringere Raumbedarf des Bromatoms gegenüber der CH₃-Gruppe wird von Mühlstädt als Ursache für eine thermodynamische Bevorzugung der abgeflachten "inverted boat" Form angesehen.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt ebenfalls die Vermutung, dass die oben genannten nichtbindenden Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung für die Konformation der Moleküle sind, denn wenn zwischen der CH₃(10)-Gruppe und den Wasserstoffatomen an C(2) und C(6) sowie dem Br(1) und diesen Wasserstoffatomen starke nichtbindende Wechselwirkungen bestehen, sollte man neben der Abflachung des 6-Ringes auch eine erhebliche Aufweitung der Bindungswinkel C(10)-C(4)-C(3), C(10)-C(4)-C(5), Br(1)-C(8)-C(1) und Br(1)-C(8)-C(7) erwarten. Wenn man die ersten beiden dieser Winkel mit den Bindungswinkeln C(11)-C(4)-C(3) und C(11)-C(4)-C(5) vergleicht, kann man feststellen, dass bei allen drei symmetrieunabhängigen Molekülen die Bindungswinkel an denen die CH₃(10)-Gruppe beteiligt ist, um durchschnittlich 6° grösser sind als die beiden zuletzt genannten.

TABELLE 5. EINIGE WICHTIGE INTRAMOLEKULARF ABSTÄNDE
(Standardabweichungen in Klammern)

	Molekül I	Molekül II	Molekül III
C(10)-C(2)	3·10(7) Å	3·07(6) Å	3·17(7) Å
C(10)-C(6)	3·18(7)	3·07(6)	3·07(6)
Br(1)-C(2)	3·21(5)	3·18(5)	3·11(4)
Br(1)-C(6)	3·31(4)	3·37(5)	3·28(5)
Br(2)-C(9)	3·18(5)	3·20(5)	3·20(5)

Auf der Seite des Kohlenstoffatoms C(8) sind dagegen die Verhältnisse etwas anders. Da die Bindungswinkel Br(1)-C(8)-C(1) und Br(1)-C(8)-C(7) im Durchschnitt ebenso gross sind wie die Bindungswinkel C(10)-C(4)-C(3) und C(10)-C(4)-C(5), kann man annehmen, dass die am Br(1) angreifenden Abstossungskräfte nicht wesentlich kleiner sind als die an der CH₃(10)-Gruppe angreifenden. Bemerkenswert ist aber

der Umstand, dass die Bindungswinkel Br(2)-C(8)-C(1) und Br(2)-C(8)-C(7) im Durchschnitt um 6° grösser sind als die Winkel C(11)-C(4)-C(3) und C(11)-C(4)-C(5) (Tabelle 3). Hierfür sollten die Abstossungskräfte zwischen Br(2) und der CH₃(9)-Gruppe verantwortlich sein, denn wie Tabelle 5 zeigt, sind die Abstände Br(2)-C(9) vergleichbar mit den Abständen Br(1)-C(2) und Br(1)-C(6).

EXPERIMENTELLES

Wegen der grossen Instabilität der Kristalle im Röntgenstrahl und der damit verbunden kurzen zur Verfügung stehenden Belichtungszeit mussten fünf in Wasserglas eingebettete Kristalle zur Gewinnung der (hkL)-Reflexe ($L = 0; 1 \dots 4$) mit CuK_α-Strahlung verwendet werden.

Die aus Weissenberg-Aufnahmen erhaltenen Intensitäten der Reflexe wurden mit dem Lorentzfaktor, dem Polarisationsfaktor und einem die α_1 - α_2 -Aufspaltung berücksichtigenden Faktor korrigiert. Eine Korrektur auf Absorption und Extinktion konnte nicht durchgeführt werden.

Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle wurden aus mit Goldpulver geeichten Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt zu:

$$a = 7.25 \pm 0.01 \text{ \AA}; b = 19.38 \pm 0.03; c = 6.38 \pm 0.01; \alpha = 96.7 \pm 0.2^\circ; \beta = 91.3 \pm 0.2; \gamma = 93.0 \pm 0.2.$$

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle konnte erst im Verlauf der Strukturanalyse mit $Z = 3$ ermittelt werden, da die Bestimmung der Dichte erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Aus $Z = 3$ errechnet sich die Dichte zu $d_{\text{calc.}} = 1.727 \text{ g.cm}^{-3}$.

Da einerseits keine Röntgenreflexe systematisch ausgelöscht sind und andererseits bei ihnen bis auf die Zentrosymmetrie keine andere Symmetrie beobachtet wird, kommen als Raumgruppe nur P 1 oder P 1 in Frage. Aber aus einer mit den Intensitäten $|F(h01)|^2$ und $|F(h31)|^2$ berechneten Intensitätsstatistik nach Howells, Phillips und Rogers³ und aus der im Verlauf der im Verlauf der Strukturanalyse zu $Z = 3$ bestimmten Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle folgt eindeutig die Raumgruppe P 1.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. W. Schirmer danke ich für sein förderndes Interesse, Frau Prof. Dr. K. Boll-Dornberger, Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt, Herrn Dr. J. Graefe und Herrn Dr. L. Kutschabsky danke ich für viele wertvolle Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskripts.

LITERATUR

- ¹ M. Mühlstädt, H. van Phiet, J. Graefe, u. H. Frischleder, *Tetrahedron* **24**, 6075 (1968).
- ² H. Frischleder, J. Graefe, H. van Phiet u. M. Mühlstädt, *Ibid.* **25**, 2081 (1969).
- ³ E. R. Howells, D. C. Phillips u. D. Rogers, *Acta Cryst.* **3**, 210 (1950).
- ⁴ L. Kutschabsky, *Ibid.* **19**, 747 (1965).
- ⁵ L. Kutschabsky u. G. Reck, *Mber. Dt. Akad. Wiss.* **8**, 648 (1966).
- ⁶ H. Worch, Dissertationsarbeit, Humboldt-Universität Berlin (1966).