

## Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* 20, 555–559.  
 PASCARD-BILLY, C. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 257, 3893–3894.  
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* 7, 746–751.

- RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271, 396–398.  
 RICHE, C. (1972). Thèse de Doctorat-ès-Sciences Physique, Univ. de Paris XI. A.O. du CNRS 6513.  
 RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* A29, 133–137.  
 RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274, 846–848.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 1876

## 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaborol

VON F. ZETTLER,\* H. D. HAUSEN UND H. HESS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 13. November 1973; angenommen am 26. Januar 1974)

**Abstract.**  $C_{12}H_9BO_2$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 16,81(4)$ ,  $b = 11,36(2)$ ,  $c = 5,39(1)$  Å,  $M = 196,01$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{exp} = 1,26$ ,  $D_x = 1,264$  g cm $^{-3}$ . The molecules are nearly planar with a crystallographic mirror plane through the B, C(4) and C(7) atoms. The principal atomic distances are: B–O 1,394, C–O 1,395, and B–C(4) 1,537 Å.

**Einleitung.** Die Verbindung wurde nach Dewar, Kubba & Pettit (1958) aus Phenylbordichlorid und Brenzkatechin dargestellt. Umkristallisation aus Benzol ergab farblose Kristallblättchen, die in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Die Abmessungen des verwendeten Kristalls betragen  $0,2 \times 0,05 \times 0,8$  mm. Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions- und mit KCl geeichte Weissenbergaufnahmen. Die Reflexintensitäten wurden durch Photometrieren von integrierten Weissenbergaufnahmen (Cu  $K\alpha$ , Ni-Filter, Mehrfachfilm) der reziproken Gitterebenen  $hk0$ – $hk4$  gewonnen. Sie wurden in der üblichen Weise in  $F_o$ -Werte umgerechnet, wobei auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte. Die Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe betrug 649; 127 weitere, wegen zu geringer Intensität nicht beobachtete Reflexe wurden mit  $F_o = \frac{1}{2}F_{min}$  berücksichtigt. Die systematischen Auslöschungen auf  $0kl$  ( $k+l=2n+1$ ) und  $hk0$  ( $h=2n+1$ ) liessen die Raumgruppen *Pn*2 $_1$ *a* (konventionelle Aufstellung *Pna*2 $_1$ ) und *Pnma* zu. Die statistische Intensitätsverteilung deutete auf die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnma* hin, die durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt wurde. Die Raumgruppe (achtzählige Punktgruppe bei nur vier Formeleinheiten pro Elementarzelle) zeigt, dass die Moleküle auf der Spiegelebene *m* liegen müssen.

Die Struktur wurde mit Hilfe von 3D-Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix verfeinert. Die Wasserstoffatome, deren Lage sich zweifelsfrei aus dem

Molekülgerüst ergibt, wurden rechnerisch in die Struktur eingeführt. Der abschliessende gewogene *R*-Wert unter Berücksichtigung aller Reflexe beträgt mit anisotropen Temperaturfaktoren  $R = 0,055$ .

Tabelle 1. Ortsparameter

(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome sind mit den Nummern der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind bezeichnet).

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(1)	0,0364 (2)	0,1896 (3)	0,6277 (7)
C(2)	0,0805 (2)	0,1245 (3)	0,4537 (7)
C(3)	0,1234 (2)	0,1893 (2)	0,2831 (6)
O	0,1743 (1)	0,1496 (1)	0,0967 (4)
B	0,2056 (3)	0,25	–0,0156 (10)
C(4)	0,2657 (2)	0,25	–0,2304 (8)
C(5)	0,2939 (2)	0,1444 (2)	–0,3332 (6)
C(6)	0,3473 (2)	0,1448 (3)	–0,5286 (7)
C(7)	0,3750 (3)	0,25	–0,6275 (7)
H(1)	0,0082	0,1420	0,7526
H(2)	0,0823	0,0379	0,4465
H(5)	0,2726	0,0648	–0,2614
H(6)	0,3680	0,0644	–0,5974
H(7)	0,4166	0,25	–0,7849

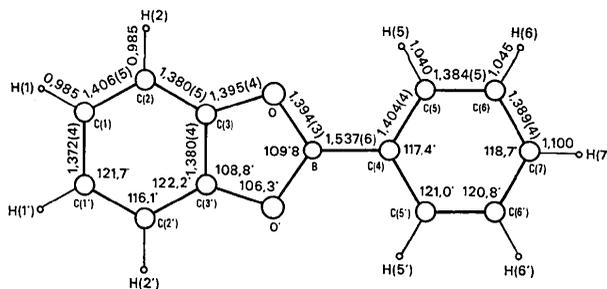


Fig. 1. Bindungslängen und -winkel. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die geschätzten Standardabweichungen bei den Winkeln liegen zwischen 0,4 und 0,6°.

\* Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, 1973.

Dabei ist  $R = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ . Das angewandte Gewichtsschema berücksichtigt den relativen Fehler der Schwärzungsmessung, die Zahl der Messwerte je Reflex und die Skalierung der Mehrfachfilme. Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 4 des Recheninstituts der Universität Stuttgart ausgeführt (Programmsystem von Krogmann, Mattes, Thurn & Hess). Die verwendeten Atomformfaktoren entstammen den Tabellen von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). In den Tabellen 1 und 2 sind die Ortsparameter sowie die thermischen Parameter der

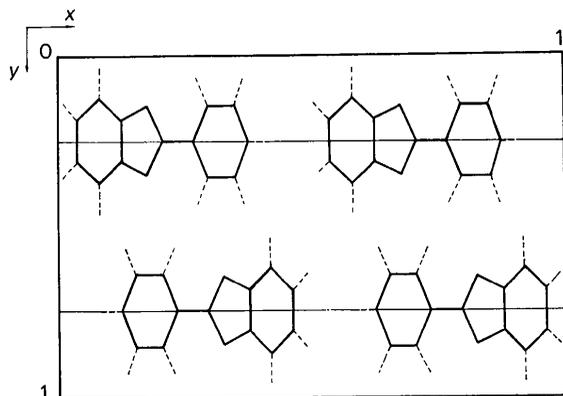


Fig. 2. Projektion der Moleküle auf (001).

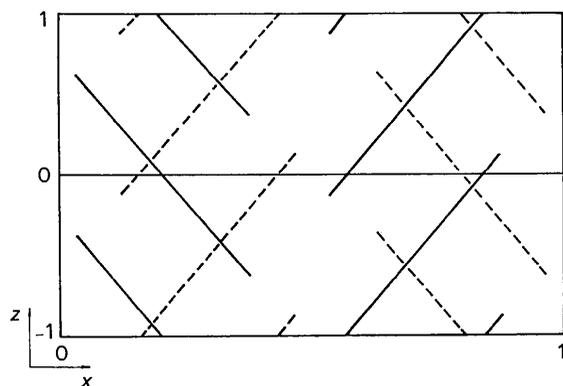


Fig. 3. Projektion der Moleküle auf (010).

Atome festgehalten.\* Bei den Temperaturfaktoren fällt auf, dass sie von der Mitte des Moleküls nach beiden Seiten hin ansteigen. Dies erscheint sinnvoll, da die Schwingungsmöglichkeiten der äusseren Atome sicherlich grösser sind als die der inneren.

**Diskussion.** Die Strukturanalyse wurde im Rahmen einer Untersuchungsreihe an bororganischen Verbindungen durchgeführt. Von Interesse sind neben der Molekülkonformation die Längen der vom Bor ausgehenden Bindungen. Sie können Auskunft über die Konjugation im Fünfring und damit dessen aromatischen Charakter geben.

Geht man vom Paulingschen B-O-Einfachbindungsabstand mit 1,43 Å aus, so hat die B-O-Bindung mit 1,394 Å zwar einen gewissen Doppelbindungsanteil, jedoch ist dieser nicht so gross wie bei den Boroxolen und der Borsäure (Zachariasen, 1952), wo der B-O-Abstand 1,36 Å beträgt. Die Konjugation im Fünfring dürfte also relativ gering sein.

Vergleicht man die Abstände und Winkel (Fig. 1) im Fünfring mit denen des Tri-(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amins (Bullen & Mallinson, 1970), so zeigt sich, dass die C-O-Abstände mit 1,395 (4) bzw. 1,389 (4) für das Amin ebenso wie die C-C-O-Winkel mit 108,8° bzw. 109,5° recht gut übereinstimmen. Nicht mehr so gut ist die Übereinstimmung bei den B-O-Abständen mit 1,394 (1,381) Å und den O-B-O-Winkeln mit 109,8° (112,2°). Sowohl der längere B-O-Abstand als auch der kleinere O-B-O-Winkel sprechen dafür, dass der Doppelbindungscharakter der dritten Borvalenz im 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaborol grösser ist als im entsprechenden Amin. Demnach kann die Phenylgruppe mehr zur Erhöhung der Elektronendichte am Bor beitragen als das Stickstoffatom, dessen freies Elektronenpaar von drei Borolylgruppen beansprucht wird. Der B-C-Abstand ist mit 1,537 Å gegenüber der Bindung im Triphenylboran (1,577 Å) (Zettler, Hausen & Hess, 1973), bei der infolge der Drehung der Benzolringe aus der Bor-Bindungsebene um rund

\* Die Listen der Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No SUP 30361 (6pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Thermische Parameter

(Von den Parametern  $\beta_{ij}$  des anisotropen Temperaturfaktors  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  sind die  $10^4$ -fachen Werte angegeben. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen.)

	B	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	7,34	44 (1)	211 (4)	594 (86)	-11 (2)	-5 (4)	62 (7)
C(2)	6,21	48 (1)	141 (4)	603 (89)	-4 (2)	-2 (4)	52 (7)
C(3)	4,66	39 (1)	102 (2)	493 (88)	-1 (1)	-12 (4)	14 (5)
O	4,77	48 (1)	74 (1)	578 (87)	0 (1)	4 (2)	14 (4)
B	3,83	41 (2)	70 (4)	491 (90)	0	-31 (6)	0
C(4)	3,98	36 (1)	76 (3)	475 (88)	0	-18 (5)	0
C(5)	4,77	47 (1)	79 (1)	579 (88)	-1 (1)	-3 (4)	-15 (6)
C(6)	5,56	52 (2)	105 (3)	624 (87)	5 (1)	0 (4)	-44 (7)
C(7)	5,85	45 (2)	146 (5)	511 (88)	0	3 (6)	0

30° eine Überlappung der  $p_z$ -Orbitale erschwert ist, doch deutlich verkürzt. Der hier gefundene Bor-Phenyl-Abstand stimmt auch recht gut mit dem der  $p$ -Bromphenylborsäure (1,54 Å) (Zvonkova & Glušková, 1958) sowie dem des Phenylbordichlorids (1,52 Å) (Coffin & Bauer, 1955) überein. Beide Verbindungen sind ebenfalls planar gebaut. Vom durchschnittlichen C-C-Abstand mit 1,388 Å sind nur geringe Abweichungen festzustellen.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Packung der Moleküle in der Zelle. Das ganze Molekül steht senkrecht zur Spiegelebene und ist weitgehend planar, lediglich die beiden Ringebenen des Benzodioxaborols schliessen einen Winkel von 177,5° ein. Die Molekülsymmetrie ist  $m$  ( $C_s$ ); die Abweichung von der höheren Symmetrie  $mm$  ( $C_{2v}$ ) ist jedoch nur gering. Die Packung der Moleküle erscheint sinnvoll, denn der senkrechte Abstand zwischen zwei übereinanderliegenden Molekülen entspricht mit 3,5 Å gerade der doppelten van der Waalschen Dicke von Aromaten. Der kürzeste Abstand

eines Boratoms zu einer Benzolebene ist mit 3,36 Å zu gross, um eine Wechselwirkung zu erlauben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

### Literatur

- BULLEN, G. J. & MALLINSON, P. R. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2213–2221.  
 COFFIN, K. P. & BAUER, S. H. (1955). *J. Phys. Chem.* **59**, 193–199.  
 DEWAR, M. J. S., KUBBA, V. P. & PETTIT, R. (1958). *J. Chem. Soc.* S. 3076–3079.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68–73.  
 ZETTLER, F., HAUSEN, H. D. & HESS, H. (1973). *J. Organometal. Chem.* Im Druck.  
 ZVONKOVA, Z. V. & GLUŠKOVA, V. P. (1958). *Kristallografija*, **3**, 559–563.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1878

## Redetermination of the $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ Structure

BY J. J. DE BOER

*Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.), The Netherlands*

(Received 4 March 1974; accepted 26 March 1974)

**Abstract.**  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ , orthorhombic,  $Pbcn$ , 4 formula units in the cell,  $a=12.574$  (5),  $b=9.045$  (4),  $c=9.121$  (4) Å, (20°C), forms colourless, transparent crystals. Atomic parameters, except for the  $z$  coordinate of O(2) and some temperature factors, are not significantly different from those found by Craig & Stephenson [*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1250–1255] but are more precisely determined.

**Introduction.** The  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  crystals were prepared by J. Gaaf of this Laboratory by heating a mixture of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in a molar ratio of 3:1) for 70 h at 1100°C.

Systematic absences, from precession photographs, were:  $hk0$ ,  $h+k=2n+1$ ;  $h0l$ ,  $l=2n+1$ ; and  $0kl$ ,  $k=2n+1$ . A triangular prismatic crystal, dimensions 0.1 × 0.1 × 0.5 mm, was mounted with [010] coin-

Table 1. *Final atomic parameters for  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$*

Figures in parentheses here and in succeeding tables are the estimated standard deviations in the least significant digits.

Present work	$x$	$y$	$z$	$B$	(1968)
					Craig & Stephenson
W(1)	0	0.4745 (1)	$\frac{1}{4}$	0.66 (4)*	W(1)
W(2)	0.3554 (6)	0.3958 (9)	0.1179 (9)	0.62 (4)*	W(2)
Al	0.3806 (4)	0.2497 (7)	0.4668 (7)	0.53 (10)	Al
O(1)	0.1400 (12)	0.0894 (17)	0.0911 (19)	1.6 (3)	O(2)
O(2)	0.0651 (12)	0.3649 (17)	0.1218 (18)	1.6 (3)	O(4)
O(3)	0.2558 (11)	0.3172 (17)	0.0073 (18)	1.4 (3)	O(1)
O(4)	0.4069 (12)	0.0882 (18)	0.3377 (19)	1.5 (3)	O(6)
O(5)	0.4794 (11)	0.3194 (17)	0.0682 (19)	1.4 (3)	O(3)
O(6)	0.3318 (11)	0.3607 (17)	0.3058 (17)	1.2 (3)	O(5)

Anisotropic thermal parameters for the tungsten atoms ( $\times 10^5$ ). The form of the anisotropic thermal ellipsoid is given by  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
W(1)	177 (7)	220 (16)	-17 (14)	0	9 (9)	0
W(2)	128 (6)	265 (13)	35 (13)	0 (5)	-10 (6)	38 (9)

\* Values of the Debye-Waller isotropic temperature factors from the final isotropic least-squares refinement.