

Dimeres Dichlor(dimethylamino)alan

VON A. AHMED, W. SCHWARZ UND H. HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7 Stuttgart 80,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 30. Dezember 1976; angenommen am 1. Juli 1977)

Abstract. $C_4H_{12}Al_2Cl_4N_2$, monoclinic, $C2/m$, $a = 11.868$ (7), $b = 8.524$ (10), $c = 7.179$ (8) Å, $\beta = 119.95$ (6)°, $Z = 2$, $M_r = 283.93$, $D_m = 1.15$, $D_x = 1.505$ g cm⁻³. As in the gas phase, the compound exists in the crystalline state also as a four-membered ring with alternating Al and N atoms. The bond distances are: Al–N 1.910 (4), Al–Cl 2.123 (3) and 2.088 (3), N–C 1.520 (10) Å.

Einleitung. Dichlor(dimethylamino)alan wurde nach Ruff (1961) durch Umsetzung von Dimethylaminoalan mit Quecksilber(II)-chlorid dargestellt. Geeignete Kristalle liessen sich durch Sublimation im Vakuum erhalten. Für die Röntgenaufnahmen kam ein Kristall mit den Abmessungen 0,1 × 0,25 × 0,4 mm zur Verwendung. Er wurde zur Vermeidung von Hydrolyse in eine Glaskapillare eingeschlossen.

Die Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ermittelt und anschliessend aus 26 an einem lochstreifen-gesteuerten Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) gemessenen 2θ -Werten verfeinert. Die Messung der Intensitäten erfolgte an demselben Diffraktometer (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, Fünfwert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung, $\theta_{max} = 30^\circ$). Unter den 993 vermessenen unabhängigen Reflexen waren 245, deren Intensität $I < 3\sigma(I)$ war; diese wurden bei den nachfolgenden Rechnungen als unbeobachtet gewertet. Die aus den Intensitäten auf üblichem Wege berechneten $|F_o|$ -Werte wurden gewichtet. Für die Berechnung der Gewichte diente die Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. Die systematischen Auslöschungen liessen die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ zu. Die E -Wert-Statistik wies jedoch deutlich auf das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ hin, die sich im Verlauf der Strukturbestimmung auch als die richtige erwies.

Aufgrund der gleichen Raumgruppe und von Ähnlichkeiten in den Gitterkonstanten war zu erwarten, dass sich die Struktur der Titelverbindung eng an diejenige des früher untersuchten Dichlor(dimethylamino)borans (Hess, 1963) anschliesst. Dies liess sich durch die Patterson-Synthese bestätigen. Bis auf kleine Unterschiede in den Koordinaten entsprechen sich die

Atomlagen (Aluminium anstelle von Bor). Die Koordinaten der Chlor- und Aluminium-Atome wurden einer Patterson-Synthese, diejenigen der Stickstoff- und der Kohlenstoff-Atome einer nachfolgenden Fourier-Synthese entnommen. Die Wasserstoff-Atome liessen sich in der Differenz-Fourier-Synthese an den unter Annahme einer Konformation auf Lücke berechneten Lagen erkennen.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix führte mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0,064$ ($R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$). Die Wasserstoffatome wurden mit dem isotropen Temperaturfaktor des C-Atoms

Tabelle 1. Orts- ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter

Von dem Parameter $B = 8\pi^2 U$ (Å²) des isotropen Temperaturfaktors sind die 10^2 -fachen Werte angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cl(1)	1681 (2)	0	7815 (3)	476 (10)
Cl(2)	2906 (2)	0	3380 (3)	482 (9)
Al	1240 (1)	0	341 (3)	220 (8)
N	0	1566 (5)	0	287 (19)
C	443 (5)	2566 (6)	2001 (10)	532 (25)

Tabelle 2. Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°)

R: röntgenographische Werte dieser Arbeit; *E*: durch Elektronenbeugung erhaltene Werte (Bartke, Haaland & Novak, 1975). Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n).

	<i>R</i>	<i>E</i>
Al–Cl(1)	2.123 (3) }	2,106 (4)
Al–Cl(2)	2.088 (3) }	
Al–N	1.910 (4)	1.961 (6)
N–C	1.520 (10)	1.479 (4)
N–Al–N	88,6 (2)	87,5 (4)
Cl(1)–Al–Cl(2)	112,6 (2)	118,2 (15)
Cl(1)–Al–N	113,2 (2) }	111,8 (16)
Cl(2)–Al–N	113,7 (2) }	
Al–N–Al	91,4 (2)	92,5 (4)
C–N–C	111,8 (5)	101,3 (18)
Al–N–C	112,9 (3)	116,0 (17)

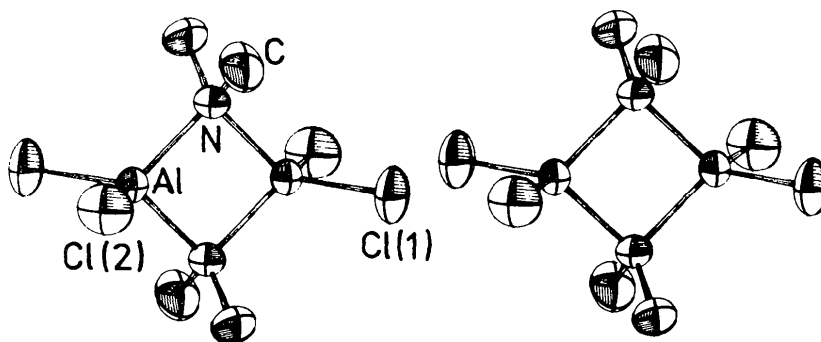


Fig. 1. Molekül des $[\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ in stereoskopischer Darstellung. Für die Zeichnung wurde das Programm *ORTEP* (Johnson, 1965) verwendet.

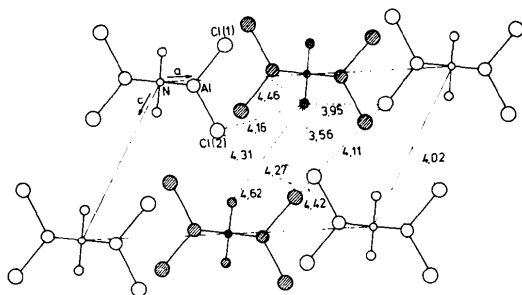


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf (010). Die flächenzentrierenden Moleküle sind durch Schraffur gekennzeichnet. Kontaktabstände in Å ($\sigma < 0,005$ Å). Ein weiterer C...C-Abstand mit 4,15 Å findet sich in [010]-Richtung.

versehen und selbst nicht verfeinert. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in Fig. 1 und 2 wiedergegeben.* Die kristallographischen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) auf der Rechenanlage CDC 6600 der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden aus den Parametergleichungen von Cromer & Mann (1968) berechnet.

Diskussion. Die Strukturanalyse wurde im Rahmen einer Untersuchungsreihe von Ringverbindungen mit Elementen der III. Hauptgruppe unternommen. Während unserer Arbeiten erführen wir von der Elektronenbeugungsuntersuchung dieser Verbindung in der Gasphase (Bartke, Haaland & Novak, 1975). Wir haben unsere Strukturbestimmung trotzdem weitergeführt, weil einerseits durchaus mit der Möglichkeit zu

rechnen war, dass dieselbe Verbindung im festen und im gasförmigen Zustand verschiedene Strukturen aufweist, wie das Beispiel des Dimethyl(methylthio)alans zeigt (Haaland, 1975), und weil uns andererseits auch bei Strukturgleichheit ein Vergleich der nach den beiden Methoden erzielten Ergebnisse interessant erschien.

Das Dichlor(dimethylamino)alan liegt auch im festen Zustand als Dimeres in Form eines Vierrings mit alternierenden Aluminium- und Stickstoff-Atomen vor. Die Lagensymmetrie des Moleküls im Kristall ist $2/m$, die Molekülsymmetrie ist jedoch – abgesehen von etwas verschiedenen Al–Cl-Abständen – mit guter Näherung mmm . Die letztgenannte Symmetrie war als Annahme bei der Elektronenbeugungsuntersuchung vorgegeben worden. In Tabelle 2 sind zum Vergleich die nach den beiden Strukturbestimmungsmethoden erhaltenen wichtigsten Molekülparameter angeführt. Der gravierendste Unterschied ist zweifellos bei der Al–N-Bindungslänge zu beobachten, er beträgt 0,05 Å. Der aus der Elektronenbeugungsuntersuchung erhaltene Abstand stimmt mit 1,961 Å sehr gut mit dem im analog gebauten $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ überein (1,963 bzw. 1,958 Å; Hess, Hinderer & Steinhauser, 1970; McLaughlin, Sim & Smith, 1972). Andererseits hat die Untersuchung der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ – $\text{H}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ – $\text{Cl}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ (Anderson, Forgaard & Haaland, 1972; Almenningen, Gundersen, Haugen & Haaland, 1972; Almenningen, Haaland, Haugen & Novak, 1973) gezeigt, dass der Al–N-Abstand stark von den Substituenten am Aluminium-Atom abhängt, und zwar ist er um so kürzer, je elektronegativer die Substituenten sind [Abstände Al–N: 2,099 (10), 2,063 (8) bzw. 1,945 (35) Å]. Demzufolge ist auch eine Bindungsverkürzung beim Übergang vom $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ zum $[\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ zu erwarten, wie sie röntgenographisch gefunden wird. Die beiden im Molekül vorkommenden Al–Cl-Abstände sind aufgrund der rechnerischen Standardabweichungen signifikant verschieden. Bei der analogen Brom-Verbindung wird diese Verschiedenheit nicht beobachtet (Ahmed, Schwarz & Hess, 1977). Der

* Die Listen der Strukturparameter, die Lagen der Wasserstoffatome sowie die anisotropen Temperaturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32833: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Mittelwert der beiden Al—C-Abstände fällt genau mit dem Wert aus der Elektronenbeugungsuntersuchung zusammen. Etwas verschieden sind die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte für den N—C-Abstand, sie befinden sich jedoch noch im Bereich bekannter Werte für die N—C-Einfachbindung. Die Valenzwinkel liegen innerhalb des Rings dicht bei 90°, ausserhalb des Rings nahe am Tetraederwinkel.

Die kürzesten intermolekularen Abstände sind bei C...Cl(2) mit 3,56 und bei C...Cl(1) mit 3,94 Å zu beobachten, wobei das Chlor-Atom im ersten Fall in die Lücke zwischen drei Wasserstoff-Atomen eingreift, im zweiten Fall einem Wasserstoff-Atom fast direkt gegenübersteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit mit Sachmitteln. AA ist ferner dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Literatur

- AHMED, A., SCHWARZ, W. & HESS, H. (1977). In Vorbereitung.
- ALMENNINGEN, A., GUNDERSEN, G., HAUGEN, T. & HAALAND, A. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3928–3934.
- ALMENNINGEN, A., HAALAND, A., HAUGEN, T. & NOVAK, D. P. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 1821–1823.
- ANDERSON, G. A., FORGAARD, F. R. & HAALAND, A. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1947–1954.
- BARTKE, T. C., HAALAND, A. & NOVAK, D. P. (1975). *Acta Chem. Scand.* **A29**, 273–276.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HAALAND, A. (1975). *Fortschr. Chem. Forsch.* **53**, 1–23.
- HESS, H. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 361–377.
- HESS, H., HINDERER, A. & STEINHAUSER, S. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **377**, 1–10.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MCLAUGHLIN, G. M., SIM, G. A. & SMITH, J. D. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2197–2203.
- RUFF, J. K. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1798–1800.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3576–3580

(2S,3S,5R)-5-Allyl-5-methoxy-2-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)-3-methyl-2,3,5,6-tetrahydro-6-oxobenzofuran

BY KOYCHI TOMITA,* G. A. JEFFREY AND R. SHIONO

Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260, USA

(Received 12 April 1977; accepted 25 July 1977)

Abstract. C₂₂H₂₆O₆, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 8.532 (4), *b* = 9.588 (4), *c* = 25.260 (19) Å, *V* = 2066.4 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.240 g cm⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares to an *R* value of 0.040 for 2041 observed structure amplitudes measured with Cu Kα radiation on an automatic diffractometer.

Introduction. The title compound, (I), is a neolignan which was isolated from the trunk of the *Nectandra miranda* tree. It closely resembles (2*S*,3*S*,3*aS*)-5-allyl-3*a*-methoxy-2-(3',4',5'-trimethoxyphenyl)-3-methyl-2,3,3*a*,6-tetrahydro-6-oxobenzofuran, mirandin-A (II), the structure of which was reported by Tomita, Rosenstein & Jeffrey (1977).

The compound was obtained from Professor Gottlieb of the Instituto de Química de Universidade de São Paulo, SP, Brazil. It is one of a series of natural products which have been extracted from the Brazilian

* Present address: Faculdade de Filosofia de Araraquara, Caixa Postal 174, 14800 Araraquara, São Paulo, Brazil.