

*Journal of Organometallic Chemistry*, 153 (1978) 271–279  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES TRIMEREN N-DIMETHYLHYDROXYLAMINO-DIMETHYLALUMINIUMS $[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$

H.D. HAUSEN\*, G. SCHMÖGER und W. SCHWARZ

*Institut für Anorg. Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Januar 1978)

### Summary

*N*-Dimethylhydroxylaminodimethylaluminium is threefold associated forming a six-membered  $(\text{AlO})_3$  ring with exocyclic  $\text{CH}_3$  and  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  groups; the conformation of the ring is a skew-boat one.

The compound crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with two trimers in the cell. The lattice constants at about  $-100^\circ\text{C}$  are  $a$  746.4,  $b$  951.7,  $c$  1588.0 pm,  $\alpha$   $86.90^\circ$ ,  $\beta$   $83.40^\circ$ ,  $\gamma$   $74.28^\circ$ . The mean values of bond lengths are:  $\overline{\text{AlC}}$  196.1,  $\overline{\text{AlO}}$  186.7,  $\overline{\text{NO}}$  147.7 and  $\overline{\text{NC}}$  145.9 pm. The refinement (H-atoms included) converged at an  $R$ -value of 0.035.

### Zusammenfassung

*N*-Dimethylhydroxylamino-dimethylaluminium ist dreifach assoziiert unter Bildung eines  $(\text{AlO})_3$ -Sechsring mit exocyclischen  $\text{CH}_3$ - und  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen; die Konformation des Rings ist wannenförmig.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Trimeren in der Zelle. Die Gitterkonstanten bei etwa  $-100^\circ\text{C}$  sind  $a$  746.4,  $b$  951.7,  $c$  1588.0 pm,  $\alpha$   $86.90^\circ$ ,  $\beta$   $83.40^\circ$  und  $\gamma$   $74.28^\circ$ . Die Bindungslängen betragen im Mittel:  $\overline{\text{AlC}}$  196.1,  $\overline{\text{AlO}}$  186.7,  $\overline{\text{NO}}$  147.7 und  $\overline{\text{NC}}$  145.9 pm. Die Verfeinerung (einschliesslich der Wasserstoffatome) konvergierte bei einem  $R$ -Wert von 0.035.

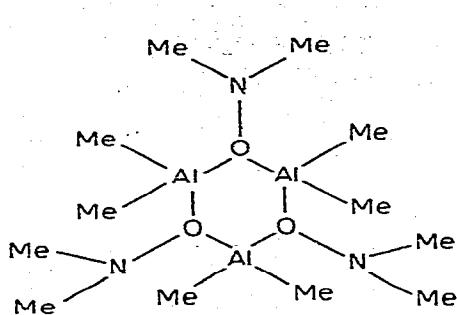
### Einleitung

$[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$  lässt sich durch Zutropfen einer ätherischen Lösung von *N*-Dimethylhydroxylamin zu Trimethylaluminium, ebenfalls gelöst in sorgfältig getrocknetem Äther, darstellen [1]. Die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist gut. An Luft tritt sehr rasch hydrolytische Zersetzung unter

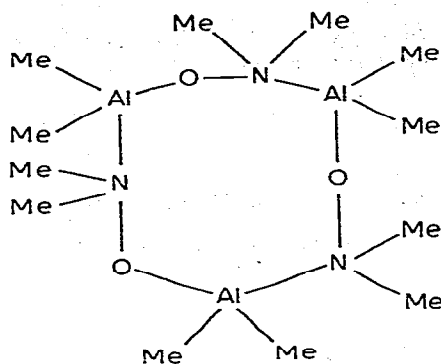
CH<sub>4</sub>-Entwicklung ein. Mit Wasser reagiert die Verbindung explosionsartig.

Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol zeigen das dreifache der Formeleinheit. Auch die Massenspektren bei 20 und 70 eV zeigen Massenpeaks für die um CH<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppen verarmten Bruchstücke eines Trimeren.

Für die Verbrückung der Monomeren sind zwei Möglichkeiten denkbar:



(I)



(II)

Ein neungliedriger Ring, wie er dem Strukturvorschlag II entspricht ist sehr unwahrscheinlich. Auch die Schwingungsspektren sprechen für einen Sechsring. Aussagekräftig für diese Feststellung ist die Ringpulsation, die hier, wie bei den analog gebauten Alkoholaten [2] mit vergleichbarer Intensität bei etwa 350 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Zusätzlich erlauben die Schwingungsspektren Aussagen über die Konformation des Sechsrings. Eine planare Form lässt für die Pulsation strenges Alternativverhalten erwarten, sie dürfte daher nur ramanaktiv sein. Während die planare Form die Symmetrie pseudo-*D*<sub>3h</sub> ausweist, besitzt der "Sessel" die Molekülsymmetrie *C*<sub>3v</sub>. Für diese Konformation ist deshalb kein Alternativverhalten der Pulsation gefordert, sie sollte aber im IR nur mit schwacher Intensität auftreten. Tatsächlich wird sie sowohl im Raman- als auch im Infrarot-Schwingungsspektrum mit vergleichbarer Intensität beobachtet. Dies spricht, wie auch die starke Aufspaltung der Gerüstschwingungen, für ein Molekül mit Wannens- oder twist-Symmetrie, zwischen welchen allerdings die Schwingungsspektroskopie keine Unterscheidung zulässt.

### Strukturanalyse

Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Zwischen den möglichen Raumgruppen *P*1 und *P* $\bar{1}$  konnte durch die *E*-Wert-Statistik entschieden werden.

Die Lösung der Struktur gelang mit "direkten Methoden". Mit den Programmen Singen und Phase [3] liessen sich die Vorzeichen von 548 Reflexen mit *E* > 1.6 bestimmen. Einer ersten Fourier-Synthese (*E*-map) konnten eindeutig nur die Parameter der Ringatome entnommen werden. Wiederholte Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben sukzessive die Lagen der übrigen Atome (einschliesslich der Wasserstoffe). Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome und anisotropen Werten für alle übrigen Atome

TABELLE 1

KRISTALLDATEN (GITTERPARAMETER BEI  $\sim -100^\circ\text{C}$ )

Formel	$[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$
Formelgewicht	351.39
Elementarzelle	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ (pm)	746.4(2)
$b$ (pm)	951.7(2)
$c$ (pm)	1588.0(5)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	86.90(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	83.40(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	74.28(2)
Volumen (pm <sup>3</sup> )	$1078.34 \times 10^6$
Dichte (gem.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.05
Dichte (röntg.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.082
Z	2

konvergiert bei einem  $R$ -Wert von 0.035 \* ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ).

Bei der Verfeinerung waren die  $|F_o|$ -Werte mit Gewichten versehen, die der Standardabweichung aufgrund des statistischen Fehlers der Messung angepasst waren.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–5 zusammengefasst. Zur Erläuterung dienen die Fig. 1 und 2, aus welchen auch die in den Tabellen geführten Bezeichnungen der Atome zu ersehen sind.

Trimeres *N*-Dimethylhydroxylamino-dimethylaluminium  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$  bildet einen Sechsring mit Wannenkongformation aus alternierenden Aluminium- und Sauerstoffatomen. Die in Fig. 1 in Klammern angegebenen Zahlenwerte geben die Abweichung der Atome in pm von der durch Al(1), Al(2), O(1) und O(3) gelegten besten Ebene wieder. Sowohl die Ringatome, als auch die Atome der exocyclischen Methylgruppen am Aluminium und der  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen am Sauerstoff besetzen die allgemeine zweizählige Lage ( $2i$ ) der Raumgruppe  $P\bar{1}$  [4].

Von besonderem Interesse sind die Koordinationsverhältnisse an den Aluminiumatomen. Jedes der Al-Atome ist von zwei Methylkohlenstoffen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Al–C-Abstände sind innerhalb des Messfehlers gleich (Mittelwert 196.1 pm) und stimmen gut mit Literaturwerten [5] überein. Die C–Al–C-Winkel werden vergleichsweise gross und geringfügig unterschiedlich beobachtet ( $119$ – $122^\circ$ ), sie liegen aber immer noch innerhalb den in der Literatur angegebenen Grenzwerten ( $113$ – $123^\circ$ ) [5]. Auch der Unterschied in den O–Al–O-Winkeln ist nur geringfügig, dagegen sind die Abstände von Aluminium zum dreibindigen Sauerstoff deutlich verschieden und erwartungsgemäss durchweg etwas länger als die in der Literatur angegebenen Werte für "normale" Al–O-Bindungen [6].

(Fortsetzung s.S. 278)

\* Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann vom Autor angefordert werden.

TABELLE 2

ORTS- ( $\times 10^5$ ) UND TEMPERATURPARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME, DER PARAMETER  $U$  DES ISOTROPEN TEMPERATURFAKTORS  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$  SOWIE DIE PARAMETER  $U_j$  DES ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTORS  $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl))$  HABEN DIE DIMENSION  $\text{pm}^2$ . IN KLAMMERN MITTLERE FEHLER IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALIEN

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al(1)	37900(6)	22052(5)	37897(9)	215(3)	273(2)	194(2)	163(2)	-61(2)	-18(2)	-3(2)
C(41)	55261(23)	29685(18)	43549(11)	337(11)	370(6)	305(8)	356(9)	-61(7)	-142(7)	-39(7)
C(42)	10816(23)	12858(18)	44289(10)	342(11)	393(6)	296(8)	285(8)	-90(7)	60(6)	26(6)
O(1)	24848(13)	37693(10)	31395(6)	215(7)	258(5)	173(5)	189(5)	-14(4)	9(4)	-39(4)
N(1)	16049(17)	47078(13)	38600(8)	272(9)	295(6)	233(6)	220(6)	-8(5)	26(5)	-77(5)
C(11)	20939(25)	60641(17)	38019(10)	345(12)	484(10)	224(8)	319(8)	-43(7)	-49(7)	-69(6)
C(12)	-4919(22)	49698(20)	38106(11)	379(12)	274(9)	403(10)	376(9)	18(7)	29(6)	-30(7)
Al(2)	44502(6)	6969(5)	17349(3)	223(3)	260(2)	170(2)	208(2)	-45(2)	16(2)	15(2)
C(51)	68477(25)	1898(22)	10239(11)	377(12)	356(6)	450(10)	283(9)	-68(8)	47(7)	-127(7)
C(52)	28412(27)	-6408(20)	18514(12)	366(12)	429(10)	288(9)	396(10)	-156(8)	-60(8)	22(7)
O(2)	48869(13)	11057(10)	28314(6)	229(7)	248(5)	187(5)	207(5)	0(4)	-30(4)	8(4)
N(2)	60532(18)	824(15)	3418(9)	328(10)	305(7)	283(7)	342(7)	6(5)	-7(5)	5(5)
C(21)	80057(22)	598(20)	31535(11)	390(12)	260(8)	484(11)	365(9)	29(7)	-28(6)	-3(1)
C(22)	57448(26)	-13572(18)	34081(11)	402(13)	505(10)	239(8)	402(10)	-3(7)	-109(8)	5(7)
Al(3)	29481(6)	44386(5)	20355(3)	235(3)	304(2)	165(2)	211(2)	-48(2)	-18(2)	19(2)
C(61)	54642(24)	47285(19)	18965(11)	383(12)	412(9)	349(9)	423(10)	-172(8)	50(7)	39(7)
C(62)	8611(26)	59645(18)	16277(11)	374(12)	523(10)	221(6)	329(9)	3(7)	-129(8)	14(6)
O(3)	31339(15)	26393(11)	15957(6)	258(7)	379(6)	209(5)	163(5)	-51(4)	-49(4)	-4(4)
N(3)	27631(19)	22850(14)	7518(8)	302(9)	417(7)	296(7)	170(6)	-85(6)	-51(5)	-16(5)
C(31)	7369(24)	25725(20)	7454(11)	383(12)	423(9)	397(10)	253(9)	-37(8)	-149(7)	-43(7)
C(32)	35942(29)	31113(20)	1025(10)	424(13)	701(13)	374(10)	207(8)	-161(9)	6(8)	29(7)

TABELLE 3

ORTS- ( $\times 10^4$ ) UND TEMPERATURPARAMETER DER WASSERSTOFFATOME, DER PARAMETER  $U$  DES ISOTROPEN TEMPERATURFAKTORS  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$  IST IN  $\text{pm}^2$  ANGEGEBEN, DIE BEIDEN ERSTEN WERTE DER H-INDIZES ENTSPRECHEN DEM INDEX DES ZUGEHÖRIGEN C-ATOMS, IN KLAMMERN DER MITTLERE FEHLER IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALEN

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$	
H(111)	3442(26)	5830(21)	3836(13)	494(53)	H(411)	6196(27)	3469(22)	3952(13)	543(60)
H(112)	1667(25)	6705(20)	3294(12)	441(53)	H(412)	4879(27)	3668(22)	4791(13)	515(58)
H(113)	1593(26)	6610(21)	4311(12)	442(53)	H(413)	6374(29)	2249(24)	4631(14)	611(65)
H(121)	-948(24)	5542(20)	3291(12)	389(50)	H(421)	1918(24)	1162(28)	4834(14)	594(63)
H(122)	-822(23)	4020(19)	3778(11)	338(46)	H(422)	1300(29)	949(23)	4048(14)	607(64)
H(123)	-1208(26)	5557(21)	4342(13)	508(57)	H(423)	2496(30)	444(25)	4790(14)	644(67)
H(211)	8464(28)	-384(23)	2611(14)	569(61)	H(511)	7486(29)	922(24)	1043(13)	549(62)
H(212)	8121(26)	1086(22)	3163(13)	511(58)	H(512)	7683(30)	-718(25)	1200(14)	608(67)
H(213)	8777(27)	-517(22)	3592(13)	534(59)	H(513)	6706(26)	129(21)	455(14)	465(55)
H(221)	4425(26)	-1295(21)	3523(12)	479(55)	H(521)	3536(31)	-1628(26)	1925(15)	641(68)
H(222)	6237(28)	-1803(22)	2853(13)	564(61)	H(522)	2043(32)	-459(25)	2312(16)	632(71)
H(223)	6423(27)	-1944(22)	3860(13)	544(60)	H(523)	2185(32)	-663(26)	1339(16)	743(75)
H(311)	244(27)	2055(22)	1252(13)	522(58)	H(611)	6340(31)	3907(27)	2140(15)	738(73)
H(312)	108(26)	3644(21)	781(12)	481(55)	H(612)	5890(31)	4785(25)	1303(15)	742(74)
H(313)	482(27)	2189(22)	199(13)	531(59)	H(613)	5553(31)	5570(26)	2178(15)	715(71)
H(321)	2964(26)	4185(21)	129(12)	468(55)	H(621)	1073(31)	6139(25)	1040(15)	685(72)
H(322)	4977(23)	2934(19)	162(11)	324(45)	H(622)	-292(28)	5702(23)	1693(14)	607(64)
H(323)	3388(26)	2797(21)	-447(12)	475(55)	H(623)	644(27)	6861(22)	1895(13)	539(60)

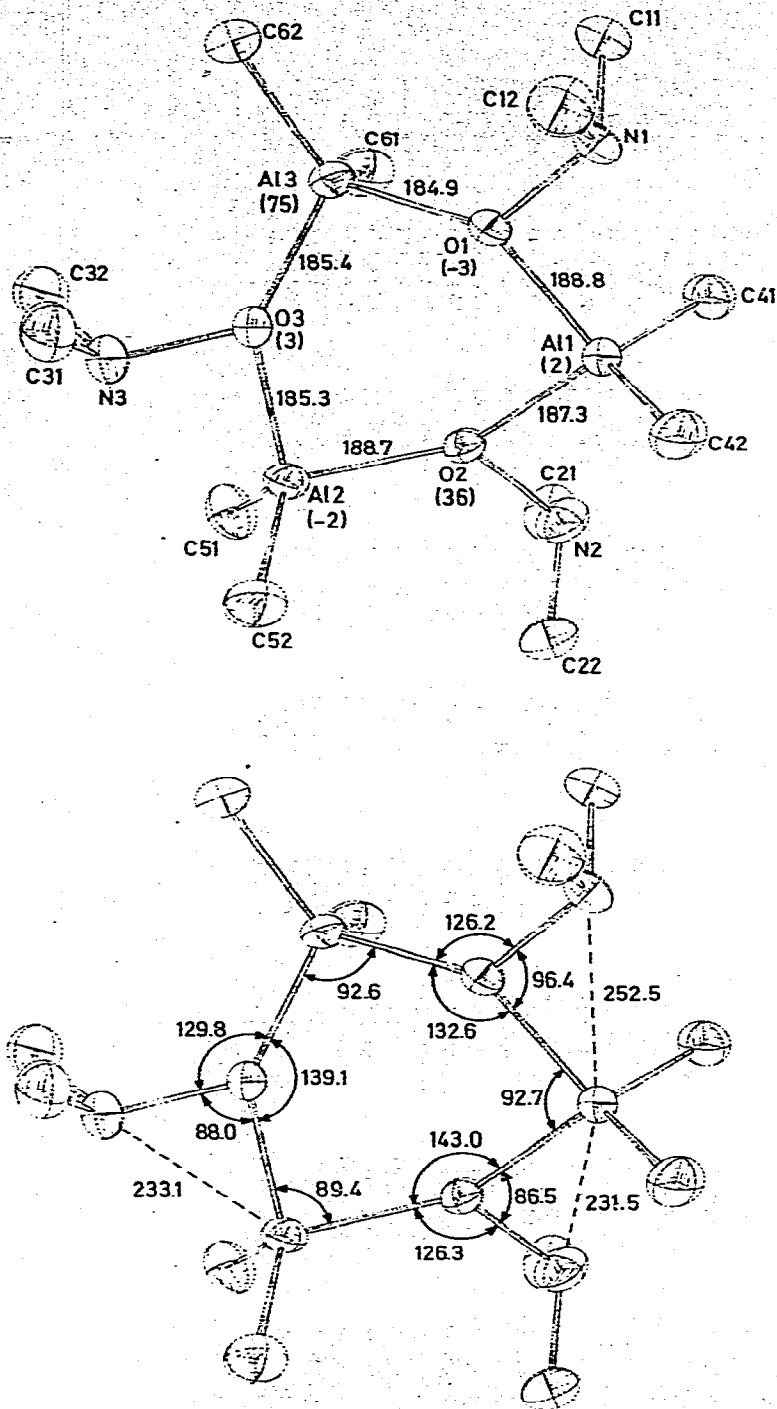


Fig. 1. Molekülstruktur und wichtigste Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$ . Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen den Abweichungen (in pm) der Ringatome von der durch Al(1), Al(2), O(1) und O(3) gelegten besten Ebene. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [12] verwendet.

TABELLE 4

BINDUNGLÄNGEN (in pm) UND -WINKEL (in °). IN KLAMMERN DIE STANDARDABWEICHUNG IN EINHEITEN DER LETZTEN DEZIMALEN

Al(1)—O(1)	188.8(1)	O(1)—Al(1)—O(2)	92.90(5)	C(61)—Al(3)—O(3)	107.11(6)
Al(1)—O(2)	187.2(1)	O(3)—Al(2)—O(2)	89.43(5)	C(62)—Al(3)—O(1)	114.30(6)
Al(2)—O(2)	188.7(1)	O(1)—Al(3)—O(3)	92.56(5)	C(62)—Al(3)—O(3)	111.91(7)
Al(2)—O(3)	185.4(1)	Al(1)—O(1)—Al(3)	132.62(5)	Al(1)—O(1)—N(1)	96.42(7)
Al(3)—O(1)	184.9(1)	Al(1)—O(2)—Al(2)	142.97(6)	Al(1)—O(2)—N(2)	86.51(7)
Al(3)—O(3)	184.5(1)	Al(2)—O(3)—Al(3)	139.05(7)	O(1)—N(1)—C(11)	108.55(11)
Al(1)—C(41)	196.5(2)	C(41)—Al(1)—C(42)	121.91(8)	O(1)—N(1)—C(12)	107.23(12)
Al(1)—C(42)	196.1(2)	C(41)—Al(1)—O(1)	105.37(6)	C(11)—N(1)—C(12)	112.39(12)
Al(2)—C(51)	195.9(2)	C(41)—Al(1)—O(2)	114.49(6)	Al(2)—O(3)—N(3)	88.04(7)
Al(2)—C(52)	196.2(2)	C(42)—Al(1)—O(1)	108.88(6)	Al(2)—O(2)—N(2)	126.34(8)
Al(3)—C(61)	195.7(2)	C(42)—Al(1)—O(2)	109.97(7)	O(2)—N(2)—C(21)	107.85(12)
Al(3)—C(62)	196.4(2)	C(51)—Al(2)—C(52)	120.26(9)	O(2)—N(2)—C(22)	110.77(13)
O(1)—N(1)	147.9(2)	C(51)—Al(2)—O(2)	108.58(7)	C(21)—N(2)—C(22)	112.49(13)
O(2)—N(2)	148.1(2)	C(51)—Al(2)—O(3)	112.70(7)	Al(3)—O(1)—N(1)	126.16(8)
O(3)—N(3)	147.2(2)	C(52)—Al(2)—O(2)	108.15(7)	Al(3)—O(3)—N(3)	129.80(8)
N(1)—C(11)	146.7(2)	C(52)—Al(2)—O(3)	113.06(7)	O(3)—N(3)—C(31)	107.71(11)
N(1)—C(12)	145.4(2)	C(61)—Al(3)—C(62)	119.39(8)	O(3)—N(3)—C(32)	109.13(14)
N(2)—C(21)	145.5(2)	C(61)—Al(3)—O(1)	108.13(7)	C(31)—N(3)—C(32)	112.48(13)
N(2)—C(22)	145.3(2)				
N(3)—C(31)	146.2(2)				
N(3)—C(32)	146.0(2)				

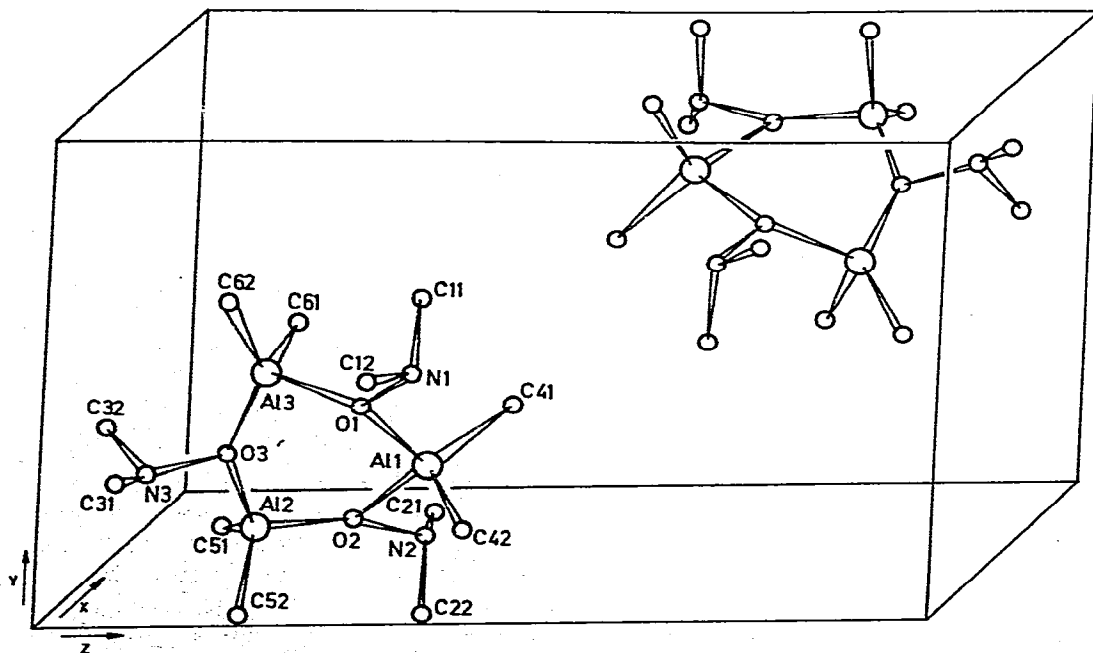


Fig. 2. Kristallgitter von  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlON}(\text{CH}_3)_2]_3$ .

TABELLE 5

INTERNE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in °) DER CH<sub>3</sub>-GRUPPEN. DIE STANDARDABWEICHUNG BEI DEN ABSTÄNDEN LIEGT ZWISCHEN 2 UND 3 pm, BEI DEN WINKELN ZWISCHEN 1 UND 2°

C(11)—H(111)	98	H(111)—C(11)—H(112)	114
C(11)—H(112)	101	H(111)—C(11)—H(113)	102
C(11)—H(113)	97	H(112)—C(11)—H(113)	109
C(12)—H(121)	100	H(121)—C(12)—H(122)	105
C(12)—H(122)	100	H(121)—C(12)—H(123)	108
C(12)—H(123)	105	H(122)—C(12)—H(123)	112
C(21)—H(211)	96	H(211)—C(21)—H(212)	112
H(21)—H(212)	100	H(211)—C(21)—H(213)	109
C(21)—H(213)	100	H(212)—C(21)—H(213)	107
C(22)—H(221)	97	H(221)—C(22)—H(222)	110
C(22)—H(222)	99	H(221)—C(22)—H(223)	109
C(22)—H(223)	99	H(222)—C(22)—H(223)	110
C(31)—H(311)	100	H(311)—C(31)—H(312)	109
C(31)—H(312)	100	H(311)—C(31)—H(313)	111
C(31)—H(313)	102	H(321)—C(31)—H(313)	109
C(32)—H(321)	100	H(312)—C(32)—H(322)	110
C(32)—H(322)	101	H(321)—C(32)—H(323)	106
C(32)—H(323)	98	H(322)—C(32)—H(323)	112
C(41)—H(411)	95	H(411)—C(41)—H(412)	107
C(41)—H(412)	98	H(411)—C(41)—H(413)	109
C(41)—H(413)	93	H(412)—C(41)—H(413)	105
C(42)—H(421)	95	H(421)—C(42)—H(422)	112
C(42)—H(422)	95	H(421)—C(42)—H(423)	110
H(42)—H(423)	92	H(422)—C(42)—H(423)	115
C(51)—H(511)	95	H(511)—C(51)—H(513)	107
C(51)—H(512)	98	H(511)—C(51)—H(513)	105
C(51)—H(513)	93	H(512)—C(51)—H(513)	108
C(52)—H(521)	96	H(521)—C(52)—H(522)	105
C(52)—H(522)	88	H(521)—C(52)—H(523)	104
C(52)—H(523)	100	H(522)—C(52)—H(523)	111
C(61)—H(611)	97	H(611)—C(61)—H(612)	107
C(61)—H(612)	96	H(611)—C(61)—H(613)	106
C(61)—H(613)	96	H(612)—C(61)—H(613)	110
C(62)—H(621)	94	H(621)—C(62)—H(622)	104
C(62)—H(622)	95	H(621)—C(62)—H(623)	107
C(62)—H(623)	94	H(622)—C(62)—H(623)	107

Die Winkel am Stickstoff entsprechen recht gut den Tetraederwerten (Mittelwerte O—N—C 108,5°, C—N—C 112,5°). Das freie Elektronenpaar am Stickstoff ist in der Lage, durch koordinative Bindung die KZ am Aluminium zu erhöhen. Tatsächlich werden drei relativ kurze intramolekulare Al—N-Abstände beobachtet: Al(2)—N(3) 233.1 pm, Al(1)—N(2) 231.5 pm und Al(1)—N(1) 252.5 pm (Fig. 1). Der Vergleich mit bekannten Al—N-Bindungslängen (206.3 in AlH<sub>3</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [7], 211 pm in Al<sub>2</sub>O(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NO)<sub>4</sub> [8], 218 pm in AlH<sub>3</sub> · 2N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [9] und 220 pm in AlH<sub>3</sub>[(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [10]) zeigt, dass die beobachteten Werte zumindest zur Diskussion "lockerer" koordinativer Bindungen berechtigen. Eine Koordination von N an Al(3) wird nicht beobachtet. Die bevorzugte Orientierung der —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen lässt sich auch aus den unterschiedlichen N—O—Al-Valenzwinkeln erkennen: N(3)—O(3)—Al(3) 129,8°, N(1)—O(1)—Al(3) 126,16°, N(2)—O(2)—Al(2) 126,34°, N(3)—O(3)—Al(2) 88,04°, N(2)—O(2)—Al(1) 86,51° und N(1)—O(1)—Al(1) 96,42°.



Dies zeigt deutlich, dass N(3) auf Al(2), N(1) und N(2) beide auf Al(1) zu ausgerichtet sind. Es werden somit drei verschiedenartig koordinierte Aluminiumatome gefunden: Al(3) mit KZ 4 (O(1), O(3), C(61) und C(62)), Al(2) mit KZ 5 (O(3), O(2), C(51), C(52) und N(3)) und Al(1) mit KZ 6 (O(2), O(1), C(41), C(42), N(2) und N(1)).

Die N—C-Bindungslängen zeigen keine Besonderheiten. Sie sind innerhalb des beobachteten Fehlers gleich und betragen im Mittel 145.9 pm. Nicht unerwartet ist der im Vergleich zu anderen Al—O—N-Gruppen [6] etwas verlängerte O—N-Einfachbindungsabstand.

## Experimentelles

Die aus sorgfältig getrocknetem n-Pentan gewonnenen Kristalle wurden unter reinstem Hostaflonöl ausgesucht und in zuvor mit Reinstickstoff begaste Glaskapillaren eingeschmolzen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei etwa  $-100^{\circ}\text{C}$  durch Optimieren ausgesuchter Reflexe am Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> und anschließendes Verfeinern der Messwerte. Bis zu einem  $\theta_{\text{max}} 27.5^{\circ}$  wurden an diesem Diffraktometer bei  $\sim -100^{\circ}\text{C}$  4916 unabhängige Reflexe vermessen, von welchen 728 eine Intensität  $I < 2\sigma(I)$  hatten ( $\omega$ -scan, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung).

Die bei der Strukturbestimmung anfallenden Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [3] auf den Rechenanlagen CYBER 174 und CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität.

Bei Strukturfaktorberechnungen werden die Atomformfaktoren nach Cromer und Mann parametrisiert [11].

Auf die Korrektur des Absorptionsfehlers konnte verzichtet werden ( $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) 2.04 \text{ cm}^{-1}$ ; Kristallabmessungen:  $0.03 \times 0.04 \times 0.06 \text{ cm}$ ).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen gedankt.

## Literatur

- 1 G. Schmöger, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 G. Mann, A. Haaland und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 398 (1973) 231.
- 3 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, X-Ray System of Crystallographic Programs University of Maryland, 1976.
- 4 International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- 5 G.M. McLaughlin, G.A. Sim und J.D. Smith, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2197 (dort weitere Literatur).
- 6 Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, H. Yasuda und H. Tani, Chem. Commun., (1971) 940 (dort weitere Literatur).
- 7 P.T. Greene, B.J. Russ und J.S. Wood, J. Chem. Soc., A, (1971) 3636.
- 8 Y. Kushi und Q. Fernando, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 91.
- 9 C.W. Heitsch, C.E. Nordman und R.W. Parry, Inorg. Chem., 2 (1963) 508.
- 10 G.J. Palenik, Acta Crystallogr., 17 (1964) 1573.
- 11 D. Cromer und G. Mann, Acta Crystallogr., A, 24 (1968) 321.
- 12 C.K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, 1965.