



Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

	x	y	z	Besetzungswahrscheinlichkeit
C(1)	0,2367 (5)	0,3635 (2)	0,3989 (5)	1
C(2)	0,1365 (5)	0,4104 (2)	0,3300 (5)	1
C(3)	0,0431 (7)	0,3968 (3)	0,2082 (6)	1
C(4)	-0,0492 (8)	0,4395 (4)	0,1392 (8)	1
C(5)	-0,0466 (7)	0,4940 (3)	0,1932 (8)	1
C(6)	0,0461 (9)	0,5066 (3)	0,3133 (10)	1
C(7)	0,1383 (7)	0,4655 (2)	0,3843 (7)	1
C(8)	0,4833 (6)	0,4144 (2)	0,6860 (5)	1
C(9)	0,4997 (6)	0,4051 (2)	0,4732 (5)	1
C(10)	0,5227 (8)	0,4252 (3)	0,8432 (6)	1
C(11)	0,5623 (8)	0,4039 (4)	0,3377 (7)	1
C(12)	0,1960 (6)	0,2697 (2)	0,5246 (5)	1
C(13)	0,0057 (6)	0,2948 (2)	0,6100 (6)	1
C(14)	-0,1193 (9)	0,2936 (4)	0,6925 (11)	1
C(15)	0,3260 (9)	0,2361 (3)	0,4908 (8)	1
N(1)	0,3650 (4)	0,3857 (2)	0,4963 (4)	1
N(2)	0,5773 (5)	0,4238 (2)	0,5931 (5)	1
N(3)	0,3506 (5)	0,3924 (2)	0,6376 (4)	1
N(4)	0,1574 (4)	0,3230 (2)	0,4792 (4)	1
N(5)	0,0339 (4)	0,3398 (2)	0,5368 (4)	1
N(6)	0,1032 (5)	0,2499 (2)	0,6071 (5)	1
F(1)	0,5872 (5)	0,3801 (2)	0,9099 (4)	1
F(2)	0,6228 (6)	0,4668 (2)	0,8668 (4)	1
F(3)	0,4084 (5)	0,4373 (2)	0,9040 (4)	1
F(4)	0,6514 (7)	0,4455 (3)	0,3235 (5)	1
F(5)	0,4542 (5)	0,4073 (3)	0,2261 (4)	1
F(6)	0,6273 (9)	0,3576 (3)	0,3177 (6)	1
F(7)	-0,1094 (23)	0,2529 (8)	0,7860 (25)	0,5
F(8)	-0,2503 (15)	0,2909 (17)	0,6198 (23)	0,5
F(9)	-0,1157 (33)	0,3418 (9)	0,7819 (33)	0,5
F(77)	-0,2104 (33)	0,3288 (14)	0,6662 (40)	0,5
F(88)	-0,1952 (43)	0,2422 (11)	0,6654 (69)	0,5
F(99)	-0,0794 (35)	0,2879 (28)	0,8239 (35)	0,5
F(10)	0,3348 (22)	0,1887 (6)	0,5545 (20)	0,5
F(11)	0,3415 (29)	0,2377 (13)	0,3602 (13)	0,5
F(12)	0,4525 (12)	0,2617 (7)	0,5558 (28)	0,5
F(20)	0,2775 (18)	0,1884 (8)	0,4144 (36)	0,5
F(21)	0,4146 (21)	0,2611 (8)	0,4131 (22)	0,5
F(22)	0,4159 (24)	0,2183 (12)	0,5921 (14)	0,5

Davidson & Simpson (1965). In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome zusammengefasst.\* Wie eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese aufzeigte, ist die Fehlordnung der beiden CF<sub>3</sub>-Gruppen in einem der beiden heterocyclischen Fünfringe durch jeweils zwei Lagen für die Fluoratome nur in erster Näherung beschrieben, da die Elektronendichte in der Umgebung der Fluoratome noch eine relativ starke Welligkeit mit Elektronendichten in der Grössenordnung von +0,2 e Å<sup>-3</sup> aufweist. Die relativ hohen Temperaturfaktoren der F-Atome der übrigen CF<sub>3</sub>-Gruppen deuten auf eine leichte Fehlordnung auch dieser Gruppen hin.

\* Die Liste der Strukturkoordinaten und Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, mit den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, mit Bindungsabständen und -winkeln, die durch H-Atome definiert sind, sowie eine Torsionswinkel enthaltende Tabelle wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34754: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

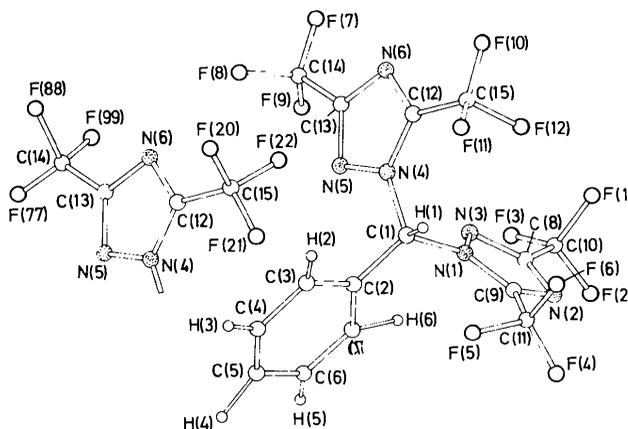


Fig. 1. Molekülstruktur des Phenylbis[3,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-triazol-1-yl]methans. Ein Triazolring ist zweifach wiedergegeben, um die Doppelagen der F-Atome der CF<sub>3</sub>-Gruppen darzustellen.

**Diskussion.** Die in Fig. 1 wiedergegebene Molekülstruktur von (II) enthält drei aromatische, an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundene Ringsysteme. Die ebenen heterocyclischen Fünfringe und der homocyclische Sechsring sind propellerartig angeordnet. Die Ebenen der drei Aromaten bilden untereinander Winkel von 88°. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die C–N- und N–N-Bindungsabstände in den beiden 1H-1,2,4-Triazolringen liegen im Bereich von 1,30 bis 1,37 Å bzw. 1,36 bis 1,37 Å und weisen auf intermediäre Bindungsordnungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen hin. Die über beide heterocyclischen Fünfringe gemittelten Bindungsabstände und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Mittelwerten zwischen denselben Ringsystemen in den beiden Kristallmodifikationen des Virazols (= 1-β-D-Ribofuranosyl-1,2,4-triazol-3-carboxamid) (Prusiner & Sundaralingam, 1976) und den über eine Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalyse gefundenen Werten (Goldstein, Ladell & Abowitz, 1969) für 1H-1,2,4-Triazol. Sie sind ausserdem vergleichbar mit den Werten der Raumtemperatur-Röntgen-Strukturanalyse des 1,2,4-Triazols (Deuschl, 1965). Die C–C–F-Winkel an den CF<sub>3</sub>-Gruppen sind im Mittel mit 113° deutlich grösser als die F–C–F-Winkel, deren Mittelwert 106° beträgt. Diese Werte entsprechen Vergleichswerten, die wir bei einer Reihe anderer CF<sub>3</sub>-substituierter N-Heterocyclen gefunden haben (Gieren & Hoppe, 1975). Der mittlere C–F-Bindungsabstand ist mit 1,30 Å um ca 0,02–0,03 Å kürzer als in den Vergleichsstrukturen, was aber auf eine 'Schwingungsverkürzung' infolge der grossen Temperaturfaktoren zurückzuführen ist.

Die Substituenten der beiden heterocyclischen, aromatischen Fünfringe sind nicht streng koplanar mit diesen. C(1), C(11) und C(10) weichen um –0,05, 0,06

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) der Nichtwasserstoffatome

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

N(1)–N(3)	1,373 (5)	N(4)–N(5)	1,360 (6)
N(3)–C(8)	1,321 (6)	N(5)–C(13)	1,301 (7)
N(2)–C(8)	1,321 (7)	N(6)–C(13)	1,367 (7)
N(2)–C(9)	1,323 (6)	N(6)–C(12)	1,305 (7)
N(1)–C(9)	1,338 (7)	N(4)–C(12)	1,343 (6)
N(1)–C(1)	1,469 (6)	N(4)–C(1)	1,459 (6)
C(8)–C(10)	1,505 (8)	C(13)–C(14)	1,455 (11)
C(9)–C(11)	1,473 (9)	C(12)–C(15)	1,479 (10)
C(2)–C(3)	1,368 (7)	C(2)–C(7)	1,383 (7)
C(3)–C(4)	1,399 (10)	C(7)–C(6)	1,380 (9)
C(4)–C(5)	1,368 (12)	C(6)–C(5)	1,349 (11)
C(1)–C(2)	1,506 (6)		
C(10)–F(1)	1,320 (8)	C(11)–F(6)	1,253 (11)
C(10)–F(2)	1,321 (9)	C(11)–F(4)	1,277 (10)
C(10)–F(3)	1,277 (8)	C(11)–F(5)	1,337 (8)
C(14)–F(7)	1,29 (2)	C(14)–F(77)	1,16 (3)
C(14)–F(8)	1,28 (2)	C(14)–F(88)	1,38 (3)
C(14)–F(9)	1,41 (3)	C(14)–F(99)	1,26 (3)
C(15)–F(10)	1,26 (2)	C(15)–F(21)	1,30 (2)
C(15)–F(11)	1,27 (2)	C(15)–F(20)	1,36 (2)
C(15)–F(12)	1,35 (2)	C(15)–F(22)	1,24 (2)
N(1)–C(1)–C(2)	112,8 (4)	N(4)–C(1)–C(2)	113,0 (4)
N(1)–C(1)–N(4)	107,3 (3)		
C(1)–N(1)–N(3)	118,8 (4)	C(1)–N(4)–N(5)	120,5 (4)
C(1)–N(1)–C(9)	131,7 (4)	C(1)–N(4)–C(12)	129,9 (4)
N(3)–N(1)–C(9)	109,3 (4)	N(5)–N(4)–C(12)	109,1 (4)
C(8)–N(3)–N(1)	100,4 (4)	C(13)–N(5)–N(4)	102,2 (4)
N(2)–C(8)–N(3)	117,6 (4)	N(6)–C(13)–N(5)	115,6 (5)
C(10)–C(8)–N(3)	119,1 (5)	C(14)–C(13)–N(5)	121,7 (6)
C(10)–C(8)–N(2)	123,2 (5)	C(14)–C(13)–N(6)	122,7 (6)
C(8)–N(2)–C(9)	102,0 (4)	C(13)–N(6)–C(12)	101,9 (4)
N(2)–C(9)–N(1)	110,6 (5)	N(6)–C(12)–N(4)	111,2 (5)
N(2)–C(9)–C(11)	122,4 (5)	N(6)–C(12)–C(15)	122,2 (5)
N(1)–C(9)–C(11)	126,9 (5)	N(4)–C(12)–C(15)	126,6 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	117,3 (4)	C(1)–C(2)–C(7)	122,4 (4)
C(3)–C(2)–C(7)	120,2 (5)	C(4)–C(5)–C(6)	119,7 (7)
C(2)–C(3)–C(4)	119,1 (6)	C(2)–C(7)–C(6)	119,2 (6)
C(3)–C(4)–C(5)	120,4 (6)	C(7)–C(6)–C(5)	121,3 (7)
C(8)–C(10)–F(1)	111,7 (5)	C(9)–C(11)–F(4)	113,5 (6)
C(8)–C(10)–F(2)	110,7 (5)	C(9)–C(11)–F(5)	111,5 (6)
C(8)–C(10)–F(3)	113,0 (5)	C(9)–C(11)–F(6)	113,0 (6)
C(13)–C(14)–F(7)	114 (1)	C(13)–C(14)–F(77)	116 (2)
C(13)–C(14)–F(8)	116 (1)	C(13)–C(14)–F(88)	108 (2)
C(13)–C(14)–F(9)	111 (1)	C(13)–C(14)–F(99)	114 (2)
C(12)–C(15)–F(10)	111 (1)	C(12)–C(15)–F(21)	117 (1)
C(12)–C(15)–F(11)	113 (1)	C(12)–C(15)–F(20)	110 (1)
C(12)–C(15)–F(12)	108 (1)	C(12)–C(15)–F(22)	117 (1)
F(1)–C(10)–F(2)	105,1 (5)	F(4)–C(11)–F(5)	105,7 (6)
F(1)–C(10)–F(3)	106,6 (6)	F(4)–C(11)–F(6)	109,0 (7)
F(2)–C(10)–F(3)	109,4 (6)	F(5)–C(11)–F(6)	103,5 (6)
F(7)–C(14)–F(8)	108 (2)	F(77)–C(14)–F(88)	105 (2)
F(7)–C(14)–F(9)	100 (2)	F(77)–C(14)–F(99)	113 (3)
F(8)–C(14)–F(9)	108 (2)	F(88)–C(14)–F(99)	99 (4)
F(10)–C(15)–F(11)	119 (2)	F(21)–C(15)–F(20)	104 (2)
F(10)–C(15)–F(12)	100 (1)	F(21)–C(15)–F(22)	102 (1)
F(11)–C(15)–F(12)	104 (2)	F(20)–C(15)–F(22)	105 (2)

und 0,10 Å von der besten Ebene durch den Fünfring mit N(1) ab [positives Vorzeichen definiert durch F(1) = +1,35 Å]. C(1), C(15) und C(14) liegen 0,14, 0,04 und 0,02 Å oberhalb der besten Ebene durch den Fünfring mit N(4) [positives Vorzeichen definiert durch F(9) = +1,06 Å]. Die durch die genannten Substituenten der Fünfringe definierten Torsionswinkel um Bindungen der Fünfringe zeigen daher Differenzen von bis zu 7° von den Werten für eine koplanare Anordnung (180

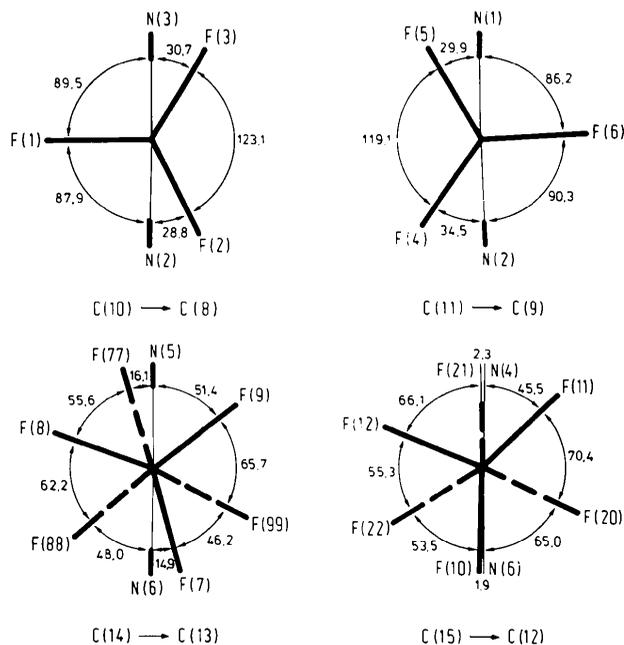


Fig. 2. Konformationen der Trifluormethylgruppen in der Newman-Projektions-Darstellung. Für die angegebenen Torsions- bzw. Diederwinkel variieren die Standardabweichungen im Bereich von 0,7–1,0° mit Ausnahme derjenigen Winkel, die durch statistisch besetzte Fluoratompositionen definiert sind ( $\sigma = 1,2\text{--}3,5^\circ$ ).

bzw. 0°). In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass die vergleichbaren Torsionswinkel C(11)–C(9)–N(1)–C(1) und C(15)–C(12)–N(4)–C(1) mit  $-6,6$  (9) und  $-6,5$  (8)° zwar gleich sind, die Auslenkungen der diese Torsionswinkel definierenden Substituenten aus der Ringebene jedoch packungsbedingt in verschiedener Weise erfolgen. Die Gleichheit der genannten Torsionswinkel bewirkt etwa dieselbe Abstandsvergrößerung der vicinalen Substituenten C(1) und C(11) bzw. C(1) und C(15). Der Abstand zwischen diesen vicinalen Substituenten wird ausserdem durch die Ungleichheit der Aussenwinkel an den Substitutionsstellen vergrössert. Die Winkel an C(9) und N(1) bzw. C(12) und N(4) sind innerhalb der 1,4-Wechselwirkungssysteme C(11)–C(9)–N(1)–C(1) bzw. C(15)–C(12)–N(1)–C(1) um 9–13° grösser als die jeweils benachbarten Aussenwinkel am gleichen Zentralatom. Erwähnenswert ist auch die Ungleichheit der Aussenwinkel an der Substitutionsstelle C(2) des Phenylringes. Hier ist der grössere Bindungswinkel (122,4°) mit dem kleineren Torsionswinkel N(1)–C(1)–C(2)–C(7) =  $-18,6$  (7)° und der kleinere Bindungswinkel (117,3°) mit dem grösseren Torsionswinkel N(4)–C(1)–C(2)–C(3) =  $-77,6$  (6)° korreliert.

Die Fig. 2 zeigt die Konformationen der CF<sub>3</sub>-Gruppen relativ zu den Fünfringen. Die beiden CF<sub>3</sub>-Gruppen am gleichen Fünfring weisen dieselbe Konfor-

mation auf. Die Konformationen der  $\text{CF}_3$ -Gruppen sind aber unterschiedlich, wenn man einen Fünfring mit dem anderen vergleicht. Die Konformation der  $\text{CF}_3$ -Gruppen am Triazolring mit N(1) ist dergestalt, dass, wie in Fig. 2 ersichtlich, jeweils ein Fluoratom [F(1) bzw. F(6)] eine partielle Konformation einnimmt, die zwischen einer syn- und antiklinalen (Dunitz & Prelog, 1960) partiellen Konformation liegt (Torsionswinkel  $\approx 90^\circ$ ). Die beiden anderen Fluoratome jeder  $\text{CF}_3$ -Gruppe bilden dann partielle Konformationen zwischen einer synperiplanaren und synklinalen aus (Torsionswinkel  $\approx 30^\circ$ ). Die beiden statistischen Lagen jeder  $\text{CF}_3$ -Gruppe im Fünfring mit N(4) entstehen aus der Konformation am Fünfring mit N(1), indem man die  $\text{CF}_3$ -Gruppen um die C-C-Bindung sowohl nach links, wie nach rechts soweit verdreht, bis jeweils ein Fluoratom eine synperiplanare partielle Konformation (Torsionswinkel  $\approx 0^\circ$ ) einnimmt.

#### Literatur

- BURGER, K., HEIN, F., GIEREN, A. & RIEMANN, U. (1979). Publikation in Vorbereitung.
- DEUSCHL, H. (1965). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 550–557.
- DUNITZ, J. D. & PRELOG, V. (1960). *Angew. Chem.* **72**, 896–902.
- GIEREN, A. & DEDERER, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3296–3303.
- GIEREN, A. & HOPPE, W. (1975). *Z. Anal. Chem.* **273**, 374–390.
- GOLDSTEIN, P., LADELL, J. & ABOWITZ, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 135–143.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1 A. Birmingham: Kynoch Press.
- PRUSINER, P. & SUNDARALINGAM (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 419–426.
- STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, S. 50. TU München.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 207–209

## Polycyclic Hydrogen Bridges in Oxybis(2-methylene-6-methylpyridine *N*-oxide)

BY G. WEBER AND W. SAENGER\*

*Abteilung Chemie, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Hermann-Rein-Strasse 3, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany*

(Received 14 July 1979; accepted 1 October 1979)

**Abstract.**  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $P2/c$ ,  $a = 12.909$  (5),  $b = 8.202$  (3),  $c = 14.685$  (5) Å,  $\beta = 104.24$  (4)°,  $M_r = 296.33$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1.306$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.843$  mm<sup>-1</sup>. Linked by several hydrogen bridges, two molecules of the ligand and four water molecules are bound in a dimeric structure. These dimers are further linked to one another thus forming an endless chain of hydrogen bridges. The ether O atom is not involved in coordination.

**Introduction.** Acyclic ethers with two pyridine *N*-oxide moieties as rigid donor units are used in syntheses of crown-type polyethers (Newcomb, Timko, Walba & Cram, 1977). Also the *N*-oxides themselves are able to complex neutral molecules such as urea, thiourea *etc.* (Vögtle, Oepen, Rasshofer & Luppertz, 1979). In these complexes water molecules may replace urea stoichiometrically.

\* To whom correspondence should be addressed.

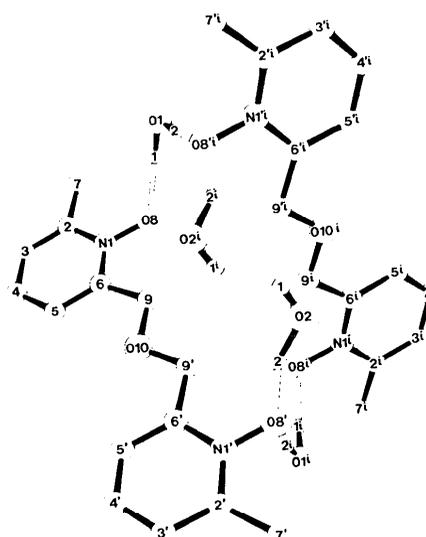


Fig. 1. View of the dimer (Johnson, 1965) with the numbering scheme. Radii are of arbitrary size; atoms indicated by (i) are related by  $2 - x, y, 1.5 - z$ .