

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–147. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 KARAPETYAN, H. A., KHAJAKYAN, L. V., ANDRIANOV, V. G., LINDEMAN, S. V. & STRUCHKOV, Y. T. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 445–450.

SKOWRONSKA-SERAFIN, B. & URBANSKI, T. (1960). *Tetrahedron*, **10**, 12–25.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
 WALLS, L. P., GOODFORD, P. S., NORRINGTON, F. E. & RICHARDS, W. H. G. (1973). *Br. J. Pharmacol.* **48**, 650–654.
 ZAMAN, N. & DARLOW, S. F. (1986). *J. Bangladesh Acad. Sci.* **10**, 79.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 760–763

Die Struktur zweier 3,7-Dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octane

VON HANS GÜNTER AURICH,* GERHARD BAUM, WERNER MASSA* UND KLAUS-DIETER MOGENDORF

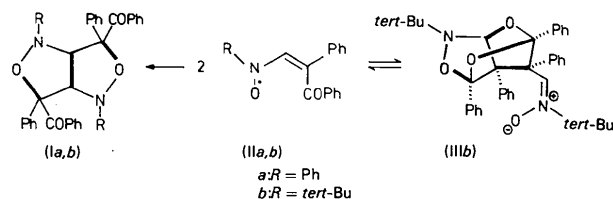
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Juni 1988; angenommen am 28. September 1988)

Abstract. 4,8-Dibenzoyl-2,4,6,8-tetraphenyl-3,7-dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octane, $C_{42}H_{32}N_2O_4$ (*Ia*), $M_r = 628.73$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 14.232$ (4), $b = 11.991$ (2), $c = 10.293$ (3) Å, $\alpha = 107.38$ (3), $\beta = 88.75$ (7), $\gamma = 98.37$ (3)°, $V = 1658.1$ (7) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.259$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.76$ cm⁻¹, $F(000) = 660$, $T = 295$ (1) K, $R = 0.045$ for 3262 observed reflections. [Reduced cell for (*Ia*): $a = 10.293$ (3), $b = 11.991$ (2), $c = 14.232$ (4) Å, $\alpha = 81.63$ (3), $\beta = 88.75$ (7), $\gamma = 72.66$ (3)°.] 4,8-Dibenzoyl-2,6-di-*tert*-butyl-4,8-diphenyl-3,7-dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octane, $C_{38}H_{40}N_2O_4$ (*Ib*), $M_r = 588.75$, monoclinic, Cc , $a = 9.524$ (2), $b = 18.681$ (5), $c = 17.994$ (5) Å, $\beta = 91.02$ (5)°, $V = 3201$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.222$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.74$ cm⁻¹, $F(000) = 1256$, $T = 295$ (1) K, $R = 0.050$ for 1977 observed reflections. The bicyclic compounds (*Ia*) and (*Ib*) are formed by two tetrahydroisoxazole units. In (*Ia*) the O atom protrudes out of the plane which is approximately formed by the other four ring atoms, whereas in (*Ib*) it is the N atom which projects from the plane. The dihedral angles between the two planes are 121.5 and 113.8°, respectively.

Einleitung. Im Gegensatz zum *N-tert*-Butylvinylaminloxid (*N-tert*-Butylvinylnitroxid) (*IIb*), das bei Raumtemperatur in das tricyclische Dimere (*IIIb*) übergeht (Aurich, Baum, Massa, Mogendorf & Schmidt, 1984), dimerisiert das *N*-phenylsubstituierte Radikal (*IIa*) unter Bildung des 4,8-Dibenzoyl-2,4,6,8-tetraphenyl-3,7-dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octans (*Ia*) (Aurich, Mogendorf & Schmidt, 1984). Aus (*IIIb*), das in Lösung im Gleichgewicht mit (*IIb*)

vorliegt, entsteht beim Refluxieren in Benzol neben dem 5,10-Di-*tert*-butyl-3,8,11,12-tetraphenyl-2,4,7,9-tetraoxa-5,10-diazatetracyclo[4.4.2.0^{3,12}.0^{8,11}]dodecan das 4,8-Dibenzoyl-2,6-di-*tert*-butyl-4,8-diphenyl-3,7-dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octan (*Ib*) (Aurich, Bubenheim, Kessler & Mogendorf, 1988).



Wir haben von den beiden bicyclischen Dimeren (*I*) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, um Aufschluß über den räumlichen Aufbau dieses neuen heterocyclischen Systems und den Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf die Struktur zu erhalten.

Experimentelles. Von einer Lösung von 200 mg (*Ia*) bzw. (*Ib*) in 10 ml Methylenchlorid ließ man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel langsam verdunsten. Nach zwei bis drei Wochen schieden sich farblose Kristalle ab. Kristallformate: (*Ia*) 0,75 × 0,25 × 0,15 mm; (*Ib*) 0,85 × 0,60 × 0,48 mm. Die Kristalle wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen, die genauen Gitterkonstanten durch Verfeinerung auf der Basis der durch Messung im positiven und negativen Winkelbereich bestimmten Beugungswinkel von 25 Reflexen ($\theta = 9\text{--}18^\circ$) (*Ia*) bzw. 22 Reflexen ($\theta = 9\text{--}20^\circ$) (*Ib*) ermittelt. Auf eine

* Korrespondenzautoren.

Tabelle 1. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für (Ia)
$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | $U_{\text{äq}}$ |
|------|------------|-------------|------------|-----------------|
| O1 | 0,6803 (1) | 0,1107 (1) | 0,7554 (1) | 0,0429 (5) |
| N1 | 0,6301 (1) | 0,2109 (2) | 0,8021 (2) | 0,0416 (6) |
| C1 | 0,6968 (2) | 0,3082 (2) | 0,8878 (2) | 0,0387 (7) |
| C2 | 0,6807 (2) | 0,3311 (2) | 1,0417 (2) | 0,0381 (8) |
| C3 | 0,7091 (2) | 0,4637 (2) | 1,1172 (2) | 0,0432 (8) |
| O3 | 0,7121 (1) | 0,5347 (2) | 1,0534 (2) | 0,0593 (7) |
| C11 | 0,5800 (2) | 0,2335 (2) | 0,6964 (2) | 0,0442 (8) |
| C12 | 0,5456 (2) | 0,3400 (3) | 0,7219 (3) | 0,058 (1) |
| C13 | 0,4945 (2) | 0,3632 (3) | 0,6225 (3) | 0,067 (1) |
| C14 | 0,4768 (2) | 0,2797 (3) | 0,4969 (3) | 0,071 (1) |
| C15 | 0,5076 (2) | 0,1734 (3) | 0,4737 (3) | 0,067 (1) |
| C16 | 0,5580 (2) | 0,1479 (3) | 0,5722 (3) | 0,055 (1) |
| C21 | 0,5795 (2) | 0,2906 (2) | 1,0752 (2) | 0,0401 (8) |
| C22 | 0,5111 (2) | 0,3633 (2) | 1,0851 (3) | 0,0506 (9) |
| C23 | 0,4181 (2) | 0,3275 (3) | 1,1139 (3) | 0,061 (1) |
| C24 | 0,3928 (2) | 0,2190 (3) | 1,1318 (3) | 0,059 (1) |
| C25 | 0,4599 (2) | 0,1447 (3) | 1,1209 (3) | 0,058 (1) |
| C26 | 0,5530 (2) | 0,1802 (2) | 1,0923 (2) | 0,0494 (9) |
| C31 | 0,7301 (2) | 0,5064 (2) | 1,2669 (2) | 0,0482 (9) |
| C32 | 0,6996 (2) | 0,4401 (3) | 1,3535 (3) | 0,061 (1) |
| C33 | 0,7208 (3) | 0,4883 (4) | 1,4930 (3) | 0,080 (2) |
| C34 | 0,7705 (3) | 0,5992 (4) | 1,5416 (4) | 0,098 (2) |
| C35 | 0,8008 (3) | 0,6641 (3) | 1,4572 (4) | 0,098 (2) |
| C36 | 0,7805 (2) | 0,6186 (3) | 1,3194 (3) | 0,072 (1) |
| O1' | 0,7424 (1) | 0,2613 (1) | 1,0816 (1) | 0,0447 (5) |
| N1' | 0,8228 (1) | 0,2528 (2) | 0,9937 (2) | 0,0418 (7) |
| C1' | 0,7955 (2) | 0,2702 (2) | 0,8664 (2) | 0,0405 (8) |
| C2' | 0,7797 (2) | 0,1567 (2) | 0,7453 (2) | 0,0403 (8) |
| C3' | 0,7934 (2) | 0,1866 (2) | 0,6089 (2) | 0,0487 (9) |
| O3' | 0,8229 (2) | 0,2875 (2) | 0,6125 (2) | 0,0812 (8) |
| C11' | 0,9089 (2) | 0,3173 (2) | 1,0610 (3) | 0,0464 (9) |
| C12' | 0,9176 (2) | 0,3640 (3) | 1,2006 (3) | 0,060 (1) |
| C13' | 1,0057 (3) | 0,4224 (3) | 1,2594 (4) | 0,078 (1) |
| C14' | 1,0834 (3) | 0,4313 (3) | 1,1818 (4) | 0,085 (2) |
| C15' | 1,0745 (2) | 0,3814 (4) | 1,0451 (4) | 0,094 (2) |
| C16' | 0,9883 (2) | 0,3252 (3) | 0,9837 (3) | 0,073 (1) |
| C21' | 0,8408 (2) | 0,0664 (2) | 0,7553 (2) | 0,0439 (8) |
| C22' | 0,8154 (2) | -0,0057 (2) | 0,8367 (3) | 0,055 (1) |
| C23' | 0,8751 (2) | -0,0823 (3) | 0,8516 (3) | 0,074 (1) |
| C24' | 0,9600 (3) | -0,0874 (3) | 0,7868 (4) | 0,089 (2) |
| C25' | 0,9857 (2) | -0,0162 (3) | 0,7060 (4) | 0,084 (1) |
| C26' | 0,9270 (2) | 0,0602 (3) | 0,6898 (3) | 0,064 (1) |
| C31' | 0,7690 (2) | 0,0938 (2) | 0,4766 (2) | 0,0475 (9) |
| C32' | 0,7819 (2) | 0,1294 (3) | 0,3598 (3) | 0,060 (1) |
| C33' | 0,7579 (3) | 0,0497 (4) | 0,2344 (3) | 0,081 (1) |
| C34' | 0,7212 (3) | -0,0646 (4) | 0,2230 (3) | 0,085 (2) |
| C35' | 0,7079 (2) | -0,1015 (3) | 0,3378 (3) | 0,071 (1) |
| C36' | 0,7332 (2) | -0,0224 (3) | 0,4648 (3) | 0,056 (1) |

Tabelle 2. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für (Ib)
$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | $U_{\text{äq}}$ |
|------|------------|-------------|------------|-----------------|
| O1 | 0,69330 | 0,1164 (2) | 0,55680 | 0,045 (1) |
| N1 | 0,6493 (4) | 0,0472 (2) | 0,5265 (2) | 0,041 (1) |
| C1 | 0,5053 (5) | 0,0592 (3) | 0,4972 (3) | 0,041 (2) |
| C2 | 0,4932 (5) | 0,0803 (2) | 0,4137 (3) | 0,039 (2) |
| C3 | 0,4204 (5) | 0,0187 (3) | 0,3703 (3) | 0,045 (2) |
| O3 | 0,4375 (4) | -0,0421 (2) | 0,3907 (2) | 0,064 (1) |
| C11 | 0,6658 (5) | -0,0089 (3) | 0,5848 (3) | 0,051 (2) |
| C12 | 0,6468 (7) | -0,0804 (3) | 0,5452 (4) | 0,068 (2) |
| C13 | 0,8189 (5) | -0,0029 (3) | 0,6132 (3) | 0,060 (2) |
| C14 | 0,5696 (6) | -0,0031 (3) | 0,6500 (3) | 0,062 (2) |
| C21 | 0,6295 (5) | 0,0946 (3) | 0,3730 (3) | 0,042 (2) |
| C22 | 0,6556 (5) | 0,1601 (3) | 0,3417 (3) | 0,054 (2) |
| C23 | 0,7762 (7) | 0,1718 (4) | 0,3017 (3) | 0,073 (3) |
| C24 | 0,8709 (7) | 0,1180 (5) | 0,2927 (4) | 0,083 (3) |
| C25 | 0,8462 (7) | 0,0520 (5) | 0,3227 (4) | 0,077 (3) |
| C26 | 0,7262 (6) | 0,0404 (3) | 0,3634 (3) | 0,059 (2) |
| C31 | 0,3326 (5) | 0,0331 (3) | 0,3003 (3) | 0,044 (2) |
| C32 | 0,2554 (6) | -0,0235 (3) | 0,2724 (3) | 0,057 (2) |
| C33 | 0,1720 (6) | -0,0146 (3) | 0,2083 (3) | 0,064 (2) |
| C34 | 0,1710 (5) | 0,0495 (3) | 0,1722 (3) | 0,062 (2) |
| C35 | 0,2468 (6) | 0,1055 (3) | 0,1985 (3) | 0,061 (2) |
| C36 | 0,3294 (5) | 0,0980 (3) | 0,2637 (3) | 0,052 (2) |
| O1' | 0,4089 (3) | 0,1435 (2) | 0,4127 (2) | 0,043 (1) |
| N1' | 0,3568 (4) | 0,1626 (2) | 0,4853 (2) | 0,042 (1) |
| C1' | 0,4446 (5) | 0,1230 (3) | 0,5380 (3) | 0,041 (2) |
| C2' | 0,5780 (5) | 0,1636 (2) | 0,5689 (3) | 0,039 (2) |
| C3' | 0,5612 (6) | 0,1772 (3) | 0,6518 (3) | 0,049 (2) |
| O3' | 0,4474 (5) | 0,1873 (3) | 0,6780 (2) | 0,075 (2) |
| C11' | 0,2015 (5) | 0,1482 (3) | 0,4882 (3) | 0,052 (2) |
| C12' | 0,1363 (6) | 0,1905 (4) | 0,4230 (4) | 0,070 (2) |
| C13' | 0,1598 (6) | 0,0708 (3) | 0,4828 (4) | 0,066 (2) |
| C14' | 0,1533 (6) | 0,1814 (4) | 0,5604 (4) | 0,070 (2) |
| C21' | 0,6085 (5) | 0,2348 (3) | 0,5314 (3) | 0,042 (2) |
| C22' | 0,5161 (5) | 0,2920 (3) | 0,5376 (3) | 0,055 (2) |
| C23' | 0,5476 (7) | 0,3564 (3) | 0,5040 (3) | 0,063 (2) |
| C24' | 0,6683 (8) | 0,3650 (3) | 0,4659 (3) | 0,066 (2) |
| C25' | 0,7612 (6) | 0,3101 (3) | 0,4605 (3) | 0,064 (2) |
| C26' | 0,7308 (5) | 0,2442 (3) | 0,4918 (3) | 0,051 (2) |
| C31' | 0,6902 (6) | 0,1786 (3) | 0,7042 (3) | 0,050 (2) |
| C32' | 0,6707 (7) | 0,1593 (3) | 0,7771 (3) | 0,067 (2) |
| C33' | 0,7881 (9) | 0,1583 (4) | 0,8263 (4) | 0,078 (3) |
| C34' | 0,9179 (9) | 0,1778 (3) | 0,8023 (4) | 0,080 (3) |
| C35' | 0,9370 (7) | 0,1968 (3) | 0,7301 (4) | 0,073 (3) |
| C36' | 0,8208 (6) | 0,1969 (3) | 0,6805 (3) | 0,061 (2) |

Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0,76/0,74 \text{ cm}^{-1}$).

Für (Ia) wurden im Bereich von $\theta = 2-24^\circ$ mit ω -Scans über $(1,0 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ (und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung) 5474 Reflexe vermessen ($h -16 \rightarrow 16$, $k 0 \rightarrow 13$, $l -11 \rightarrow 11$; maximale Meßzeit 30 s/Reflex). Nach Mittelung symmetrieäquivalenter blieben 5181 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,021$), von denen 3262 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ verwandt wurden. Von den beiden möglichen triklinen Raumgruppen bestätigte sich die zentrosymmetrische $P\bar{1}$ im Laufe der Strukturbestimmung.

Bei (Ib) wurden zwischen $\theta = 2$ und 22° analog, jedoch mit einer Scanbreite von $(1,2 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$, 2957 Reflexe gesammelt ($h 0 \rightarrow 10$, $k 0 \rightarrow 19$, $l -19 \rightarrow 19$); nach Mittelung blieben 2091 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,019$), von denen 1977 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ verwandt wurden. Aufgrund der beobachteten Auslöschungen für hkl : $h+k = 2n+1$ und $h0l$: $l = 2n+1$ waren die Raumgruppen $C2/c$ und Cc möglich. Nur in der letzteren gelang die

Lösung und Beschreibung der Struktur. Während der Messungen wurden jeweils zwei Kontrollreflexe alle 30 min angefahren (320, 145 bzw. 023, 224), deren Intensität um maximal 4% bzw. 6% schwankten. Nach üblicher Datenreduktion und LP-Korrektur (Müller, Schmidt, Birkhahn & Massa, 1980) wurden beide Strukturen mit direkten Methoden (MULTAN80, Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) und Differenzfouriersynthesen gelöst und im Block-Diagonalmatrix-Verfahren verfeinert (SHELX76, Sheldrick, 1976), wobei die Funktion $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert wurde. Atomformfaktoren von Cromer & Mann (1968). Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$.

Die H-Atome wurden in beiden Strukturen in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Bei (Ia) wurden sie mit fixiertem isotropem Temperaturfaktor frei verfeinert, bei (Ib) wegen des ungünstigeren Parameter/Reflexzahl-Verhältnisses auf den Bindungspartnern mit $d(\text{C-H}) = 0,95 \text{ \AA}$ 'reitend' mit einberechnet ($U_{\text{H}} = 0,08 \text{ \AA}^2$). Alle schwereren Atome wurden mit anisotropem Temperaturfaktor versehen.

Für (Ia) wurde ein empirischer Parameter zur Extinktionskorrektur zu $\varepsilon = 6,9 (2) \times 10^{-7}$ verfeinert

Tabelle 3. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in (Ia) und, jeweils darunter, (Ib)

| | | | |
|-----------|-----------|--------------|-----------|
| O1-N1 | 1,439 (2) | O1'-N1' | 1,439 (2) |
| | 1,462 (5) | | 1,451 (5) |
| O1-C2' | 1,455 (3) | O1'-C2 | 1,441 (3) |
| | 1,428 (5) | | 1,427 (6) |
| N1-C1 | 1,463 (3) | N1'-C1' | 1,456 (3) |
| | 1,477 (6) | | 1,455 (6) |
| N1-C11 | 1,427 (3) | N1'-C11' | 1,421 (3) |
| | 1,489 (6) | | 1,505 (6) |
| C1-C1' | 1,531 (3) | | |
| | 1,520 (7) | | |
| C1-C2 | 1,542 (3) | C1'-C2' | 1,538 (3) |
| | 1,556 (7) | | 1,572 (6) |
| C2-O1' | 1,441 (3) | C2'-O1 | 1,455 (3) |
| | 1,427 (6) | | 1,428 (5) |
| C2-C3 | 1,544 (3) | C2'-C3' | 1,552 (3) |
| | 1,548 (7) | | 1,525 (7) |
| C2-C21 | 1,518 (3) | C2'-C21' | 1,510 (3) |
| | 1,527 (7) | | 1,523 (7) |
| C3-O3 | 1,216 (3) | C3'-O3' | 1,211 (4) |
| | 1,203 (7) | | 1,204 (7) |
| C3-C31 | 1,493 (3) | C3'-C31' | 1,488 (3) |
| | 1,524 (7) | | 1,536 (7) |
| N1-O1-C2' | 107,0 (2) | N1'-O1'-C2 | 108,3 (2) |
| | 112,8 (2) | | 113,2 (3) |
| O1-N1-C1 | 107,0 (2) | O1'-N1'-C1' | 108,7 (2) |
| | 104,8 (3) | | 105,1 (3) |
| O1-N1-C11 | 113,7 (2) | O1'-N1'-C11' | 113,3 (2) |
| | 109,5 (3) | | 109,8 (4) |
| C1-N1-C11 | 117,6 (2) | C1'-N1'-C11' | 118,8 (2) |
| | 116,3 (4) | | 116,1 (4) |
| N1-C1-C1' | 106,9 (2) | N1'-C1'-C1' | 106,2 (2) |
| | 107,8 (4) | | 107,7 (4) |
| N1-C1-C2 | 113,6 (2) | N1'-C1'-C2' | 114,4 (2) |
| | 115,8 (4) | | 115,9 (4) |
| C1'-C1-C2 | 104,3 (2) | C1-C1'-C2' | 103,4 (2) |
| | 104,2 (4) | | 103,7 (4) |
| C1-C2-O1' | 104,3 (2) | C1'-C2'-O1 | 103,3 (2) |
| | 104,7 (4) | | 105,5 (3) |
| C1-C2-C3 | 109,8 (2) | C1'-C2'-C3' | 110,4 (2) |
| | 108,9 (4) | | 109,1 (4) |

$[F_c(\text{korr.}) = F_c(1 - e^{-F_c^2/\sin\theta})]$. Damit ergaben sich die Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0,0449$, $wR = 0,0369$ (357 Parameter). Die max. Parameterverschiebung/Standardabweichung in den letzten Zyklen betrug 0,045, die Restelektronendichte in einer abschließenden ΔF -Synthese max. +0,22, min. -0,18 e Å⁻³.

Für (Ib) resultierten $R = 0,0495$, $wR = 0,0536$ (397 Parameter); die max. Parameterverschiebung/Standardabweichung in den letzten Zyklen war hier 0,02, die Restelektronendichte max. +0,20, min. -0,24 e Å⁻³.

Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 und 2 aufgeführt,* die Bindungslängen und Winkel in Tabelle 3 einander gegenübergestellt.

Diskussion. Die Dimeren (I) werden von zwei Tetrahydroisoxazol-Ringen gebildet, die über zwei gemeinsame C-Atome zu einem Bicyclus kondensiert sind. Die Atomnumerierung (Fig. 1a und 1b) verdeutlicht die

* Listen der H-Atomlagen, der anisotropen Temperaturfaktoren, der Strukturformeln und weiterer Bindungslängen und Winkel für (Ia) sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51577: 41 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Entstehung der Verbindungen durch Verknüpfung der beiden α -C-Atome und von jeweils einem β -C-Atom mit dem Nitroxid-O des anderen Radikal-Monomeren.

In (Ia) liegen die beiden zentralen Atome C1 und C1' mit C2' und N1 bzw. C2 und N1' jeweils etwa in einer Ebene, aus der die beiden O-Atome deutlich herausragen (Tabelle 4). Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 121,5°. Im Gegensatz dazu lassen sich für (Ib) in erster Näherung Ebenen zwischen C1, C1', C2' und O1 und C1', C1, C2 und O1' aufspannen, die einen Diederwinkel von 113,8° einschließen. Hier weicht also das N-Atom aus der Ebene der anderen vier Ringglieder stärker ab. Entsprechend findet man auch die größten Unterschiede zwischen (Ia) und (Ib) für die Bindungswinkel N1-O1-C2' und C1-N1-O1 und ihre komplementären Winkel. Die Bindungsabstände in den beiden Verbindungen unterscheiden sich dagegen nicht drastisch.

Der Grund für die unterschiedliche Konformation dürfte darin liegen, daß in (Ia) die Phenylreste an N1 und N1' einer sterischen Hinderung mit den Carbonylgruppen C3'-O3' bzw. C3-O3 durch 'Querstellen' ausweichen können, die *tert*-Butylgruppen in (Ib) jedoch nicht. Dadurch werden in (Ib) O1 und O1' 'nach oben' und N1 und N1' 'nach unten' gedrückt.

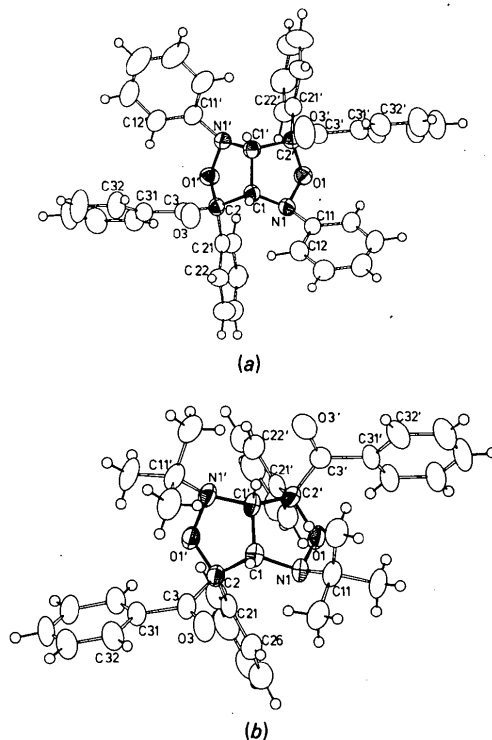


Fig. 1. ORTEP-Zeichnungen (Johnson, 1965) eines Moleküls von (a) (Ia) und (b) (Ib) im Kristall. Die Atombezeichnung soll den Bildungsweg der beiden Dimeren andeuten. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome mit willkürlichen Radien.

Tabelle 4. Abweichungen (Å) von 'besten Ebenen' durch die mit * gekennzeichneten Atome für (Ia) und (Ib)

(Ia) (*R* = Phenyl)

| Ebene (1) | | | | | | | |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| C1* | C1'* | C2'* | N1* | O1 | C11 | C3' | C21' |
| 0.063(5) | -0.059(5) | 0.030(4) | -0.032(4) | -0.477(4) | 1.099(4) | 1.509(4) | -0.833(4) |

| Ebene (2) | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|
| C1* | C1'* | C2* | N1'* | O1' | C11' | C3 | C21 |
| 0.060(6) | -0.062(6) | -0.007(3) | 0.048(2) | 0.414(2) | -1.005(3) | -1.457(3) | 0.932(3) |

Diederwinkel: 121,5°

(Ib) (*R* = *tert*-Butyl)

| Ebene (1) | | | | | | | |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| C1* | C1'* | C2'* | O1* | N1 | C11 | C3' | C21' |
| 0.041(5) | -0.066(6) | 0.067(6) | -0.016(3) | -0.288(5) | -1.685(6) | -1.089(6) | 1.369(5) |

| Ebene (2) | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| C1* | C1'* | C2* | O1'* | N1' | C11' | C3 | C21 |
| 0.064(8) | -0.047(9) | -0.053(2) | 0.028(6) | 0.281(8) | 1.688(8) | 1.126(7) | -1.311(7) |

Diederwinkel: 113,8°

Während das Dimere (IIIb) infolge starker Verspannungen deutliche Abweichungen der Bindungslängen und -winkel des Tetrahydroisoxazol-Rings von den üblichen Werten aufwies (Aurich, Baum, Massa &

Mogendorf, 1985) sind die für (Ia) und (Ib) ermittelten Werte als relativ normal anzusehen.

Literatur

- AURICH, H. G., BAUM, G., MASSA, W. & MOGENDORF, K.-D. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 573–576.
- AURICH, H. G., BAUM, G., MASSA, W., MOGENDORF, K.-D. & SCHMIDT, M. (1984). *Chem. Ber.* **117**, 2615–2621.
- AURICH, H. G., BUBENHEIM, O., KESSLER, W. & MOGENDORF, K.-D. (1988). *J. Org. Chem.* **53**, 4997–5004.
- AURICH, H. G., MOGENDORF, K.-D. & SCHMIDT, M. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 2654–2656.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- MÜLLER, U., SCHMIDT, R. E., BIRKHANN, M. & MASSA, W. (1980). *STRUX*. Programm zur Verarbeitung von Röntgendaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 763–766

6,8-Dichloro-2,4-bis(trichloromethyl)-1,3-benzodioxin

BY ANNE IRVING* AND HARRY M. N. H. IRVING

Department of Physical Chemistry, University of Cape Town, Rondebosch, 7700 Cape Province, South Africa

(Received 18 July 1988; accepted 10 November 1988)

Abstract. C₁₀H₄Cl₈O₂, *M_r* = 439.76, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 5.6553 (8), *b* = 16.331 (2), *c* = 17.046 (2) Å, *V* = 1574.3 (4) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.86 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 1.44 mm⁻¹, *F*(000) = 864, room temperature, final *R* = 0.078 for 1189 unique counter reflections with *F_o* > 4σ*F_o*. The distorted screw-boat heterocyclic ring is substituted pseudoequatorially at the 2-position and pseudoaxially at the 4-position, C–C_{eq} 1.52 (2) and C–C_{ax} 1.56 (2) Å. Endocyclic parameters in the heterocyclic ring are C_{Ar}–O 1.38 (2), (C_{Ar})O–C 1.39 (2), (C_{Ar})C–O 1.39 (2), O–C(C_{Ar}) 1.42 (1) Å; C_{Ar}–O–C 111 (1), (C_{Ar})O–C–O 111 (1), (C_{Ar})C–O–C 117.3 (9), O–C–C_{Ar} 113.5 (9)°.

Introduction. As part of a program of work on the structures of 1,3-benzodioxins we are investigating the

effect of changing the polarity and size of the 2,4-disubstituent on the conformation and endocyclic parameters of the heterocyclic ring. The structure of the title compound, (I), has been determined to investigate the way in which substitution of bulky polar groups in the heterocyclic ring of 6,8-dichloro-1,3-benzodioxin (Irving & Irving, 1989), (II), affects the molecular parameters and to determine whether these changes are the same as the results obtained for a series of 6-nitro-1,3-benzodioxins (Irving & Irving, 1988b).

Experimental. 6,8-Dichloro-2,4-bis(trichloromethyl)-1,3-benzodioxin was prepared by condensing 2,4-dichlorophenol (1 mol) with chloral hydrate [CCl₃-CH(OH)₂] (2½ mol) in concentrated sulfuric acid (4 d) as described by Backeberg (1950). The white solid obtained on pouring over ice was collected, dried and recrystallized repeatedly from boiling ethanol (animal charcoal) from which it separated as fine white prisms,

* To whom all correspondence should be addressed.