

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

C1—N8	1.433 (2)	C9—N11	1.335 (2)
C1'—N10	1.442 (2)	N11—C16	1.465 (3)
N8—C9	1.337 (2)	N11—C12	1.468 (2)
C9—N10	1.335 (2)		
C9—N8—C1	125.2 (2)	C9—N11—C16	123.3 (2)
N10—C9—N11	120.0 (2)	C9—N11—C12	124.6 (2)
N10—C9—N8	121.4 (2)	C16—N11—C12	112.1 (2)
N11—C9—N8	118.6 (2)	C13—O14—C15	110.7 (2)
C9—N10—C1'	123.8 (2)		
C1—N8—C9—N10	27.0 (3)	N10—C9—N11—C16	-155.7 (2)
C2—C1—N8—C9	-120.6 (2)	N8—C9—N11—C16	22.6 (3)
C1—N8—C9—N11	-151.3 (2)	N10—C9—N11—C12	26.9 (3)
N11—C9—N10—C1'	-151.8 (2)	N8—C9—N11—C12	-154.9 (2)
N8—C9—N10—C1'	30.0 (3)	C9—N11—C12—C13	-126.3 (2)
C2'—C1'—N10—C9	53.1 (2)	C9—N11—C16—C15	126.3 (2)

Table 3. Selected hydrogen-bond parameters (Å, °)

Data for normalized H-atom positions are based on bond lengths of O—H = 0.98, N—H = 1.04 and C—H = 1.09 Å.

D...A	H(norm)...A	D—H(norm)...A	
OW—H1W...Cl ⁱ	3.233 (2)	2.26	175
OW—H2W...O14	2.901 (3)	1.97	159
N8—HN8...Cl ⁱⁱ	3.189 (2)	2.17	165
N10—HN10...Cl	3.210 (2)	2.25	153
C12—H12A...OW ⁱⁱⁱ	3.250 (3)	2.73	109
C12—H12B...Cl	3.556 (2)	2.71	134
C2'—H2'...OW ⁱⁱⁱ	3.750 (4)	2.71	160
C7'—H7'1...OW ^{iv}	3.513 (3)	2.59	142

Symmetry codes: (i) $-1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (ii) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (iii) $x + 1, y, z$; (iv) $x + 1, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

H atoms bonded to C atoms were refined in the default riding model of *SHELXL93* (Sheldrick, 1993), with torsion angles of methyl groups refined. H atoms bonded to N and OW could be located from difference Fourier calculations; those bonded to N were subsequently treated in the riding model with *U* allowed to vary, and those bonded to OW were refined isotropically. Since the isotropic displacement parameters of H(N) and H(O) refined to realistic values of $0.06 < U < 0.1 \text{ \AA}^2$, this treatment can be regarded as sensible.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Cell refinement: *CAD-4 Software*. Data reduction: *CAD-4 Software*. Program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93*. Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

KS thanks the Deutscher Akademischer Austauschdienst for a grant to stay in Berlin; LS and NS wish to thank CSIR, New Delhi, India, for financial support. The authors thank W. Saenger (Berlin) for providing the X-ray equipment.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: TA1111). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Molina, M., Alajarin, M. & Saez, J. (1983). *Synth. Commun.* pp. 67–70.

North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

Ramadas, K. & Srinivasan, N. (1995). *Tetrahedron Lett.* **36**, 2841–2844.

Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Steiner, Th. (1995). *Acta Cryst.* **D51**, 93–97.

Sudha, L., Senthil Selvan, J., Subramanian, K., Steiner, Th., Koellner, G., Srinivasan, N. & Ramdas, K. (1995a). *Acta Cryst.* **C51**, 2323–2325.

Sudha, L., Senthil Selvan, J., Subramanian, K., Steiner, Th., Koellner, G., Srinivasan, N. & Ramdas, K. (1995b). *Acta Cryst.* **C51**, 2329–2331.

Wong-Ng, W., Nyburg, S. C., Awwal, A., Jankie, R. & Kresge, A. J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 559–664.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 3240–3243

2 α ,3 α :7 α ,8 α -Diépoxy-cis-himachalane

ANGÈLE CHIARONI,^a CLAUDE RICHE,^a ESSÈDYIA LASSABA^b
ET AHMED BENHARREF^b

^aInstitut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France, et ^bLaboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP 515, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc. E-mail: claude.riche@icsn.cnrs-gif.fr

(Reçu le 31 mai 1996, accepté le 2 juillet 1996)

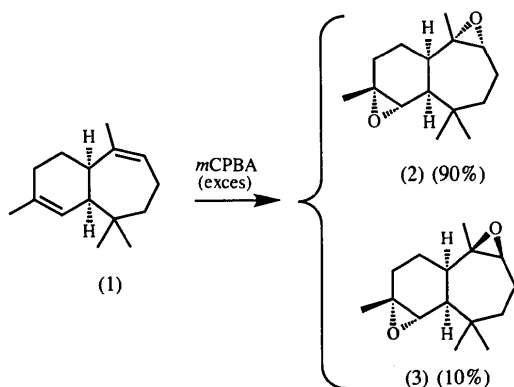
Abstract

The stereochemistry of the major isomer resulting from the epoxidation of γ -cis-himachalene has been established as 2 α ,3 α :7 α ,8 α -diépoxy- γ -cis-himachalene, C₁₅H₂₄O₂. Hence, the configurations of the two resulting derivatives have been deduced. The seven-membered ring is twist-chair shaped while the six-membered ring adopts a 1,2-diplanar conformation.

Commentaire

Le γ -cis-himachalène, (1), est le constituant sesquiterpénique minoritaire de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica*), isolé par Plattier & Teisseire (1974). La littérature ne rapporte qu'une seule réaction concernant l'oxydation de ce sesquiterpène (Plattier, Rouillier & Teisseire, 1974), il s'agit de son hydroboration. Dans le but d'étudier le comportement de (1) vis à vis de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA), comme ses isomères: l' α -cis- (Chiaroni, Riche, Benhar-

ref, Chekroun & Lavergne, 1992), le γ -*trans*- (Chiaroni, Riche, Benharref, El Jamili & Lassaba, 1996) et le β -himachalène (Chiaroni, Pais, Riche, Benharref, Chekroun & Lavergne, 1991) nous avons réalisé son époxydation et obtenu des composés dont la structure a été déterminée par l'analyse des spectres de RMN ^1H , RMN ^{13}C et de masse. Cependant, la détermination de la stéréochimie de ces époxydes nécessite une analyse par la diffraction des rayons X.



Comme le montre le schéma, l'action de deux équivalents d'acide *m*CPBA sur (1) conduit avec un rendement quantitatif aux deux composés (2) (90%) et (3) (10%). En présence d'une quantité stoechiométrique du peracide le même résultat est obtenu, mais avec un rendement faible. Pour attribuer la stéréochimie des ponts oxiraniques en position 2, 3 et 7, 8 dans les composés (2) et (3), nous avons déterminé la structure cristalline du composé majoritaire (2). Ce travail nous a permis d'une part, de déduire la stéréochimie de l'époxyde (3) et celle de tous les dérivés préparés à partir de ces époxydes et d'autre part, de confirmer que le γ -*cis*-himachalène (1) et son isomère l' α -*cis* (Chiaroni, Riche, Benharref, Chekroun & Lavergne, 1992) réagissent stéréosélectivement tous les deux avec l'acide *m*CPBA par leur face α sur les doubles liaisons alors

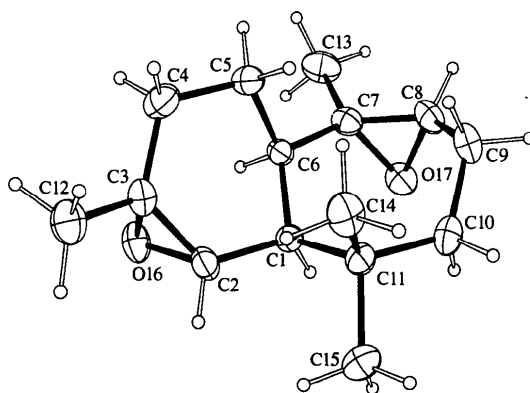


Fig. 1. Vue en perspective de (2). Les ellipsoïdes des déplacements thermiques sont tracés au niveau de probabilité de 30%.

que le γ -*trans* (Chiaroni, Riche, Benharref, El Jamili & Lassaba, 1996) réagit majoritairement par la face α sur la double liaison en C2—C3 et par la face β sur la double liaison C7—C8. Les deux molécules présentes dans l'unité asymétrique adoptent des conformations identiques. Les écarts-types sur les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles de torsion sont respectivement de 0,014 Å, 0,74° et de 1,5°. Les deux molécules de l'unité asymétrique sont approximativement reliées par une translation de $-0,035, 0,116$ et 0,250 avec un écart maximum de 0,3 Å.

La structure moléculaire de (2) est représentée sur la Fig. 1. Le cycle à sept chaînons est dans une conformation chaise aplatie telle que la définit Hendrickson (1961). Le cycle à six chaînons adopte la conformation 1,2-diplanaire en C2—C3 et C3—C4 du cyclohexène ce qui conduit l'atome C6 à s'écarter de 0,667 (4) Å [0,682 (4) pour la deuxième molécule] du plan des cinq autres atomes (Bucourt & Hainaut, 1965).

Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus de *Cedrus Atlantica* et par synthèse chimique.

Données cristallines

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$
 $M_r = 236,35$
 Orthorhombique
 $P2_12_12_1$
 $a = 8,542$ (6) Å
 $b = 13,823$ (8) Å
 $c = 22,941$ (12) Å
 $V = 2709$ (3) Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1,16$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,7107$ Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 7,8$ – $10,6^\circ$
 $\mu = 0,07$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Prisme
 $0,67 \times 0,50 \times 0,50$ mm
 Incolore

Collection des données

Diffraction Philips
 PW1100
 Balayage $\theta/2\theta$
 Correction d'absorption:
 aucune
 3023 réflexions mesurées
 3023 réflexions indépendantes

2131 réflexions observées
 $[I > 2,5\sigma(I)]$
 $\theta_{\text{max}} = 26,00^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 10$
 $k = 0 \rightarrow 17$
 $l = 0 \rightarrow 28$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 180 min
 variation d'intensité: 4%

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,0538$
 $wR = 0,0757$
 $S = 1,05$
 2117 réflexions
 319 paramètres
 Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique
 $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,002426 F^2]$

$\Delta/\sigma_{\text{max}} = 0,22$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,21$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,26$ e Å⁻³
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV, Table 2,2B)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)
$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U _{eq}		U _{eq}
C1A	0,0941 (4)	0,5639 (3)	0,7221 (2)	0,034 (3)	C1A—C6A—C5A	112,9 (3)
C2A	0,1213 (5)	0,4560 (3)	0,7164 (2)	0,044 (4)	C1A—C6A—C7A	118,9 (3)
C3A	0,2449 (5)	0,4152 (3)	0,6790 (2)	0,045 (4)	C5A—C6A—C7A	110,4 (3)
C4A	0,3566 (5)	0,4802 (3)	0,6473 (2)	0,054 (5)	C6A—C7A—C8A	123,5 (4)
C5A	0,3308 (5)	0,5883 (3)	0,6545 (2)	0,044 (4)	C6A—C7A—C13A	114,3 (4)
C6A	0,2542 (4)	0,6143 (3)	0,7130 (2)	0,036 (3)	C6A—C7A—O17A	117,5 (3)
C7A	0,2672 (5)	0,7220 (3)	0,7244 (2)	0,042 (4)	C8A—C7A—C13A	117,9 (4)
C8A	0,1592 (6)	0,7932 (3)	0,7004 (2)	0,050 (5)	C8A—C7A—O17A	59,7 (3)
C9A	0,0204 (6)	0,7720 (3)	0,6624 (2)	0,055 (5)	C13A—C7A—O17A	111,7 (3)
C10A	-0,0955 (5)	0,6990 (3)	0,6867 (2)	0,050 (4)	C7A—C8A—C9A	126,1 (4)
C11A	-0,0554 (5)	0,5913 (3)	0,6849 (2)	0,041 (4)	C7A—C8A—O17A	60,2 (3)
C12A	0,2257 (6)	0,3152 (3)	0,6538 (2)	0,061 (5)	C9A—C8A—O17A	117,4 (4)
C13A	0,4307 (6)	0,7557 (4)	0,7406 (2)	0,060 (5)	C8A—C9A—C10A	115,5 (4)
C14A	-0,0474 (6)	0,5571 (3)	0,6214 (2)	0,056 (5)	C9A—C10A—C11A	119,4 (4)
C15A	-0,1963 (5)	0,5402 (4)	0,7132 (3)	0,066 (6)	C1A—C11A—C10A	113,6 (3)
O16A	0,2620 (4)	0,4163 (2)	0,7423 (1)	0,053 (3)	C1A—C11A—C14A	113,7 (3)
O17A	0,1484 (4)	0,7663 (2)	0,7614 (1)	0,050 (3)	C1A—C11A—C15A	107,1 (3)
C1B	0,1179 (5)	0,4535 (3)	0,4685 (2)	0,041 (4)	C10A—C11A—C14A	109,7 (4)
C2B	0,1260 (6)	0,3443 (3)	0,4672 (2)	0,050 (5)	C10A—C11A—C15A	105,1 (4)
C3B	0,2518 (7)	0,2925 (3)	0,4354 (2)	0,057 (5)	C14A—C11A—C15A	107,1 (4)
C4B	0,3802 (7)	0,3461 (4)	0,4060 (2)	0,065 (6)	C2A—O16A—C3A	60,9 (3)
C5B	0,3723 (5)	0,4568 (3)	0,4095 (2)	0,052 (5)	C7A—O17A—C8A	60,1 (3)
C6B	0,2877 (5)	0,4916 (3)	0,4645 (2)	0,041 (4)	C6A—C1A—C2A—C3A	-30,0 (3)
C7B	0,3178 (5)	0,5981 (3)	0,4762 (2)	0,046 (4)	C1A—C2A—C3A—C4A	3,8 (4)
C8B	0,2284 (6)	0,6763 (3)	0,4489 (2)	0,051 (5)	C2A—C3A—C4A—C5A	-2,2 (4)
C9B	0,0979 (6)	0,6639 (3)	0,4075 (2)	0,055 (5)	C3A—C4A—C5A—C6A	28,4 (4)
C10B	-0,0355 (5)	0,5986 (4)	0,4273 (2)	0,054 (5)	C4A—C5A—C6A—C1A	-58,1 (4)
C11B	-0,0112 (5)	0,4878 (3)	0,4259 (2)	0,048 (4)	C5A—C6A—C1A—C2A	56,5 (4)
C12B	0,2164 (9)	0,1903 (4)	0,4136 (3)	0,086 (8)	C11A—C1A—C6A—C7A	62,6 (4)
C13B	0,4841 (6)	0,6209 (4)	0,4961 (2)	0,065 (6)	C1A—C6A—C7A—C8A	-49,8 (4)
C14B	0,0109 (6)	0,4537 (4)	0,3623 (2)	0,069 (6)	C6A—C7A—C8A—C9A	0,9 (4)
C15B	-0,1694 (6)	0,4467 (5)	0,4474 (3)	0,085 (7)	C7A—C8A—C9A—C10A	54,2 (5)
O16B	0,2543 (5)	0,2988 (2)	0,4988 (1)	0,068 (4)	C8A—C9A—C10A—C11A	-76,6 (5)
O17B	0,2011 (4)	0,6503 (2)	0,5094 (1)	0,052 (3)	C9A—C10A—C11A—C1A	62,8 (4)
					C10A—C11A—C1A—C6A	-54,6 (4)
					C6B—C1B—C2B—C3B	-30,5 (4)
					C1B—C2B—C3B—C4B	3,2 (4)
					C2B—C3B—C4B—C5B	-1,2 (4)
					C3B—C4B—C5B—C6B	28,2 (4)
					C4B—C5B—C6B—C1B	-59,0 (4)
					C5B—C6B—C1B—C2B	58,2 (4)
					C11B—C1B—C6B—C7B	64,8 (4)
					C1B—C6B—C7B—C8B	-49,3 (4)
					C6B—C7B—C8B—C9B	0,6 (4)
					C7B—C8B—C9B—C10B	53,5 (5)
					C8B—C9B—C10B—C11B	-76,3 (5)
					C9B—C10B—C11B—C1B	64,3 (4)
					C10B—C11B—C1B—C6B	-58,1 (4)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1A—C2A	1,515 (5)	C1B—C2B	1,510 (6)
C1A—C6A	1,548 (5)	C1B—C6B	1,546 (6)
C1A—C11A	1,581 (6)	C1B—C11B	1,547 (6)
C2A—C3A	1,473 (6)	C2B—C3B	1,483 (7)
C2A—O16A	1,448 (5)	C2B—O16B	1,457 (6)
C3A—C4A	1,498 (6)	C3B—C4B	1,486 (8)
C3A—C12A	1,507 (6)	C3B—C12B	1,529 (7)
C3A—O16A	1,460 (5)	C3B—O16B	1,457 (6)
C4A—C5A	1,520 (6)	C4B—C5B	1,534 (7)
C5A—C6A	1,536 (6)	C5B—C6B	1,531 (6)
C6A—C7A	1,516 (5)	C6B—C7B	1,518 (6)
C7A—C8A	1,456 (6)	C7B—C8B	1,464 (6)
C7A—C13A	1,518 (7)	C7B—C13B	1,525 (7)
C7A—O17A	1,459 (5)	C7B—O17B	1,448 (5)
C8A—C9A	1,500 (7)	C8B—C9B	1,475 (7)
C8A—O17A	1,450 (5)	C8B—O17B	1,452 (5)
C9A—C10A	1,520 (7)	C9B—C10B	1,523 (7)
C10A—C11A	1,528 (6)	C10B—C11B	1,546 (7)
C11A—C14A	1,533 (6)	C11B—C14B	1,546 (7)
C11A—C15A	1,539 (6)	C11B—C15B	1,546 (7)
C2A—C1A—C6A	107,2 (3)	C2B—C1B—C6B	107,2 (3)
C2A—C1A—C11A	108,3 (3)	C2B—C1B—C11B	109,0 (3)
C6A—C1A—C11A	122,2 (3)	C6B—C1B—C11B	121,8 (3)
C1A—C2A—C3A	122,5 (4)	C1B—C2B—C3B	121,6 (4)
C1A—C2A—O16A	117,7 (3)	C1B—C2B—O16B	117,1 (4)
C3A—C2A—O16A	60,0 (3)	C3B—C2B—O16B	59,4 (3)
C2A—C3A—C4A	120,6 (4)	C2B—C3B—C4B	121,2 (4)
C2A—C3A—C12A	119,8 (4)	C2B—C3B—C12B	117,6 (4)
C2A—C3A—O16A	59,2 (3)	C2B—C3B—O16B	59,4 (3)
C4A—C3A—C12A	115,7 (4)	C4B—C3B—C12B	117,2 (5)
C4A—C3A—O16A	114,3 (4)	C4B—C3B—O16B	114,4 (4)
C12A—C3A—O16A	113,7 (4)	C12B—C3B—O16B	112,6 (4)
C3A—C4A—C5A	116,4 (4)	C3B—C4B—C5B	116,2 (4)
C4A—C5A—C6A	112,7 (3)	C4B—C5B—C6B	112,1 (4)

Les coordonnées des H liés aux C portant un époxyde ont été affinées. Les autres sont en position théorique. Le facteur d'agitation thermique est égal à 1,1 fois celui de l'atome porteur.

Collection des données: Philips PW1100/20. Réduction des données: PHIL (Riche, 1981). Programme(s) pour la résolution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELX76 (Sheldrick, 1976). Les graphisme moléculaires: R3M (Riche, 1983), ORTEP (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation des publications: ACTACIF (Riche, 1992).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1242). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Bucourt, R. & Hainaut, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1366–1377.
 Chiaroni, A., Pais, M., Riche, C., Benharref, A., Chekroun, A. & Lavergne, J. P. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1945–1948.

- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., Chekroun, A. & Lavergne, J. P. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1720–1722.
- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., El Jamili, H. & Lassaba, E. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2502–2504.
- Hendrickson, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 4537–4547.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Plattier, M., Rouillier, P. & Teisseire, P. (1974). *Recherches*, **19**, 145–152.
- Plattier, M. & Teisseire, P. (1974). *Recherches*, **19**, 131–139.
- Riche, C. (1981). *PHIL. Logiciel pour la réduction des données du diffractomètre Philips PW1100*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et manipulation de modèles moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de préparation des fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Université de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 3243–3246

**2-(2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy)-
2,4,4,6,6,8,8-heptachlorocyclo-
2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazetene**

TUNCER HÖKELEK,^{a*} ADEM KILIÇ,^b SALIHA BEGEÇ,^b
ZEYNEL KILIÇ^c AND MUSTAFA YILDIZ^c

^a*Hacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey*, ^b*İnönü University, Department of Chemistry, Malatya, Turkey*, and ^c*Ankara University, Department of Chemistry, Ankara, Turkey*. E-mail: merzifon@eti.cc.hun.edu.tr

(Received 22 March 1996; accepted 11 July 1996)

Abstract

The title compound, C₁₅H₂₃Cl₇N₄OP₄, consists of a saddle-shaped cyclic tetrameric phosphazene ring and a bulky 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy side group. The bulky group substituent is instrumental in determining the molecular shape. The *exo*- and *endocyclic* angles about the P atoms both decrease on substitution whereas the P—N—P angles increase.

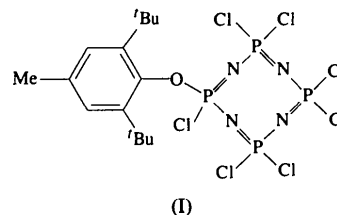
Comment

In recent years, there have been many studies of the bulky phenoxy derivatives of hexachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazene, N₃P₃Cl₆, and octachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazene, N₄P₄Cl₈, for a number of reasons. Firstly, they have potential use in the synthesis of new small molecule organo-

cyclophosphazenes (Allcock, Dembek *et al.*, 1992) and high polymeric phosphazenes with inorganic backbones and aryloxy side groups which may be useful as high refractive index glasses (Olshavsky & Allcock, 1995), ferroelectric and non-linear optical polymers (Allcock *et al.*, 1991), liquid-crystalline materials (Allcock & Kim, 1991) and biomedical materials (Cohen *et al.*, 1990). Secondly, these compounds are also small-molecule models for the corresponding linear phosphazene macromolecules. The specific physical or chemical properties of phosphazene polymers are imposed by the structure of the organic, inorganic or organometallic side groups (Allcock, 1985).

N₄P₄Cl₈ is a standard compound for tetrameric phosphazenes. Two crystal modifications of this compound, generally called the *K* and *T* forms, are known (Hazekamp, Migchelsen & Vos, 1962; Wagner & Vos, 1968). The crystal structures of some N₄P₄Cl₈ derivatives such as *cis*-N₄P₄Cl₄Ph₄ (Bullen & Tucker, 1972*a*), β -*trans*-N₄P₄Cl₄(NMe₂)₄ (Bullen & Tucker, 1972*b*), β -*trans*-N₄P₄(NHMe)₄Ph₄ (Bullen & Mallinson, 1972), N₄P₄Cl₄(NEt₂)₄ (Hökelek & Kılıç, 1990) and N₄P₄Cl₇(NPPH₃) (Babu & Manohar, 1979) have been examined. Only a few derivatives of N₃P₃Cl₆ and N₄P₄Cl₈ with bulky phenoxy groups have been reported (Allcock, Ngo, Parvez & Visscher, 1992; Allcock, Dembek *et al.*, 1992; Allcock, Al-Shali, Ngo, Visscher & Parvez, 1995; Allcock, Fuller & Matsumara, 1981). In an earlier paper (Hökelek, Kılıç & Kılıç, 1994), we reported the structure of 2-(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)-2',4,4,4',4',6,6,6',6'-nonachloro-2,2'-bi(cyclo- λ^5 -phosphazene) [Cl₅N₃P₃-P₃N₃Cl₄(OC₆H₃-2,6-'Bu₂)] which has a 2,6-di-*tert*-butylphenoxy side group.

The main objective of this study was to determine the influence of the highly hindered side group on the structure of the cyclic tetraphosphazene ring as part of a study of the effects of the steric and electronic factors on the nucleophilic substitution patterns found for cyclic tetrameric phosphazenes.



(I)

The title molecule, (I), is shown in Fig. 1. Its structure consists of a cyclic tetrameric phosphazene ring in a saddle conformation with one 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy group attached to the P1 atom. The four P atoms are coplanar and the four N atoms are displaced above (+) and below (−) their plane by approximately equal amounts [N1 +0.498(3), N2 −0.484(3), N3 +0.517(3) and N4 −0.316(3) Å]. The bulky group is not in a pseudo-equatorial position since the dihedral