

is due to strong intermolecular interaction, an explanation could not be given for this effect. The stronger interaction of the molecules *A* in comparison with *B* is also reflected by the relatively small thermal motion of *A* (Table 4).

Calculations were done at the Groningen University Computing Centre. We thank Professor E. H. Wiebenga and Professor F. Jellinek for their interest during the course of this investigation. We are indebted to Drs R. Olthof-Hazekamp for programming the calculations, and to Drs J. L. de Boer and Mr F. van Bolhuis for their assistance during the experimental work.

References

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 562.
 COOPER, A. S., BOND, W. L. & ABRAHAMS, S. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1008.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.
 FOSS, O., FURBERG, S. & ZACHARIASEN, H. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 459.
 FOSS, O. & HORDVIK, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 662.
 FOSS, O. & JOHNSEN, K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2207.
 FOSS, O. & MARØY, K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2219.
 GOEHRING, M., HERB, H. & KOCH, W. (1951). *Z. anorg. Chem.* **264**, 137.
 HEAL, H. G. (1963). *Nature, Lond.* **199**, 371.
 HEAL, H. G. & KANE, J. (1964). *Nature, Lond.* **203**, 971.
 LUND, E. W. & SVENDSEN, S. R. (1957). *Acta Chem. Scand.* **11**, 940.
 MEUWSEN, A. & LÖSEL, M. (1953). *Z. anorg. Chem.* **271**, 217.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press.
 SASS, R. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 320.
 SASS, R. L. & DONOHUE, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 497.
 SMITS, D. W. & WIEBENGA, E. H. (1953). *J. Sci. Instrum.* **30**, 280.
 STANLEY, E. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 897.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 TAVS, P., SCHULZE-STEINEN, H. J. & COLCHESTER, J. E. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 2555.
 WEISS, J. (1959). *Z. angew. Chem.* **71**, 246.
 WEISS, J. (1960). *Z. anorg. Chem.* **305**, 190.
 WEISS, J. & NEUBERT, H. S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 815.
 WIEBENGA, E. H. & SMITS, D. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 265.
 WORSHAM, J. E., LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 319.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 617

Structures Cristallines du Diphényl-thio-phosphinite de Méthyle et du Diphényl-sélénio-phosphinite de Méthyle

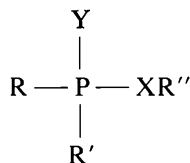
PAR G. LEPICARD, D. DE SAINT-GINIEZ-LIEBIG, A. LAURENT ET C. RERAT
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., Bellevue, Hauts de Seine, France

(Reçu le 13 mars 1968)

The crystals of methyl diphenyl-thiophosphinite, $(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$, and methyl diphenyl-selenophosphinite, $(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$, are isomorphous. The two compounds are monoclinic, space group $P2_1/a$, with four molecules in a unit cell of dimensions: $a=11.78$, $b=12.62$, $c=9.42$ Å; $\beta=112^\circ$ for the thio compound, and $a=11.73$, $b=12.86$, $c=9.42$ Å; $\beta=113^\circ$ for the seleno compound. The crystal structures were determined from three-dimensional X-ray data at room temperature using Patterson and Fourier methods, and refined by the least-squares method. The final *R* value is 0.153 for the thio and 0.144 for the seleno compound. The phosphorus is tetrahedrally connected with two phenyl groups ($P-C=1.81$ Å, mean value), one oxygen ($P-O=1.60$ Å) and sulphur ($P-S=1.94$ Å) or selenium ($P-Se=2.09$ Å).

Introduction

L'étude par diffraction des rayons X des structures de $(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$ et $(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$ constitue une participation à l'étude des composés organo-phosphorés de formule générale:



dans laquelle R, R' et R'' sont des groupes alcoyle ou aryle, X=O, S, et Y=O, S, Se.

La réactivité des composés étudiés dépend de la nature des atomes ou radicaux liés au phosphore (Nguyen-Thanh, Clergue, Larruat & Chabrier, 1964) et on peut penser que ces différences de réactivité peuvent s'expliquer par des différences de structure moléculaire.

Les diphényl-thio(et sélénio)-phosphinites de méthyle ont été préparés au laboratoire de M. Chabrier, à la Faculté de Médecine de Paris, en faisant agir le méthanol sur le chlorodiphénylphosphinite en solution pyri-

dinique et en effectuant une oxydation par l'eau oxygénée en présence de soufre ou de sélénium. Le produit obtenu a été recristallisé à partir d'une solution dans l'acétonitrile.

Le composé soufré fond à 82 °C et le composé sélénié à 89 °C.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux ont la forme d'aiguilles incolores appartenant au système monoclinique, allongées suivant l'axe *a*.

Les dimensions de la maille cristalline et le groupe de symétrie ont été déterminés d'une part à partir des clichés de Weissenberg des strates équatoriales, enregistrés à l'aide du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) et étalonnés à l'aide des raies de Debye et Scherrer d'un fil de cuivre et, d'autre part, à partir des clichés de précession de la strate *h0l* enregistrés à l'aide du rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$).

Les densités ont été mesurées par la méthode de flottation. Les résultats obtenus sont les suivants:

Formule	$(C_6H_5)_2PSOCH_3$	$(C_6H_5)_2PSeOCH_3$
Masse moléculaire	248,3 g	295,2 g

<i>a</i>	11,78	} $\pm 0,02 \text{ \AA}$	11,73	} $\pm 0,02 \text{ \AA}$
<i>b</i>	12,62		12,86	
<i>c</i>	9,42		9,48	
β	$112 \pm 0,5^\circ$		$113^\circ \pm 0,5^\circ$	
Groupe	$P2_1/a$		$P2_1/a$	
<i>V</i> (\AA^3)	1298 ± 11		1316 ± 11	
D_m (g.cm^{-3})	$1,26 \pm 0,02$		$1,47 \pm 0,02$	
<i>Z</i>	4		4	
D_x (g.cm^{-3})	$1,27 \pm 0,01$		$1,49 \pm 0,01$	
<i>F</i> (000)	130		148	
μ pour Cu $K\alpha$ (cm^{-1})	24,4		35,3	

Les extinctions systématiques pour les deux composés sont:

$$h0l, \text{ avec } h=2n+1, \\ 0k0, \text{ avec } k=2n+1,$$

ce qui conduit au groupe de symétrie $P2_1/a$ ($n^\circ 14$).

Détermination de la structure

Techniques expérimentales

Les réflexions ont été enregistrées par la méthode des films multiples à l'aide d'une chambre de Weissen-

Tableau 1(a). Paramètres atomiques (Composé soufré)

	<i>x/a</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>y/b</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>z/c</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>B</i> (\AA^2)	σ . 10 ²
S	190	2	427	1	216	2	4,14	5
P	237	1	307	1	121	2	2,44	3
O	365	4	318	3	100	5	3,37	12
C(1)	382	6	406	6	10	8	4,37	22
C(2)	264	5	186	5	229	6	3,26	17
C(3)	361	6	120	5	243	7	3,46	18
C(4)	376	7	26	6	328	8	4,56	23
C(5)	295	8	-4	7	392	9	5,40	28
C(6)	200	7	60	6	380	8	4,58	24
C(7)	179	6	157	6	296	7	4,00	20
C(8)	123	5	275	4	-67	6	2,88	16
C(9)	12	6	327	5	-126	7	3,78	19
C(10)	-72	7	299	6	-271	8	4,54	24
C(11)	-44	7	222	6	-353	8	4,76	24
C(12)	63	7	167	7	-292	9	5,14	26
C(13)	153	6	194	6	-148	8	4,12	21

Tableau 1(b). Paramètres atomiques (Composé sélénié)

	<i>x/a</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>y/b</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>z/c</i> . 10 ³	σ . 10 ³	<i>B</i> (\AA^2)	σ . 10 ²
Se	193	1	431	1	221	1	5,06	4
P	237	2	304	2	116	3	2,86	6
O	365	6	314	5	90	7	3,96	21
C(1)	380	11	402	9	5	13	4,97	38
C(2)	264	9	184	7	223	10	3,12	26
C(3)	364	10	122	8	236	11	3,73	30
C(4)	381	10	25	9	323	12	4,50	36
C(5)	299	11	-2	9	381	12	4,78	37
C(6)	197	11	64	10	371	12	5,13	38
C(7)	181	10	158	9	292	12	4,32	34
C(8)	121	8	273	7	-70	10	3,00	26
C(9)	11	10	327	8	-127	11	4,06	32
C(10)	-78	11	299	9	-275	12	4,78	37
C(11)	-48	11	219	10	-357	13	5,26	40
C(12)	60	12	163	11	-298	13	5,51	42
C(13)	149	11	192	10	-153	12	4,98	38

berg intégrante réglée en équi-inclinaison, utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Pour le produit soufré on a enregistré la strate zéro perpendiculaire à l'axe c et 11 strates perpendiculaires à l'axe a ($0kl$ à $10kl$). Les intensités de ces réflexions ont été estimées par comparaison visuelle avec une échelle de référence. Les réflexions non observées étant laissées de côté, on a obtenu ainsi 1756 réflexions indépendantes auxquelles on a appliqué les corrections de Lorentz et de polarisation et que l'on a ramenées à une échelle commune par comparaison avec les mesures effectuées sur la strate $hk0$.

Pour le produit sélénié, on a enregistré 10 strates perpendiculaires à l'axe a ($0kl$ à $9kl$). Les intensités de ces réflexions ont été mesurées à l'aide d'un micro-

densitomètre non enregistreur Nonius, corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et ramenées à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. En laissant de côté les réflexions non observées, on a mesuré ainsi 1634 réflexions indépendantes.

Détermination proprement dite

On a calculé, pour le produit soufré, la fonction de Patterson dans l'espace à 3 dimensions, ce qui a permis de trouver les emplacements des deux atomes lourds P et S. Par comparaison, avec une projection de Patterson du produit sélénié isomorphe, il a été possible de distinguer la position du phosphore de celle du soufre.

Les coordonnées de ces deux atomes ont alors été affinées par la méthode des moindres carrés et un diagramme de densité électronique a été calculé en utilisant les phases correspondantes.

De ce diagramme, on a pu déduire les positions de tous les atomes légers, sauf ceux d'hydrogène, qui ne sont pas apparus non plus sur les diagrammes de différences de densité. On a ensuite affiné par moindres carrés les coordonnées atomiques, le facteur d'échelle et les paramètres d'agitation thermique isotrope.

En considérant toujours le composé soufré, on a calculé les positions des dix atomes d'hydrogène des deux cycles en les supposant situés, par rapport à ces cycles, dans les positions théoriques, à une distance de 1,00 Å des atomes de carbone correspondants. Ces atomes ont été introduits dans les deux derniers cycles d'affinement (sans affiner leurs paramètres de position ni leurs facteurs de température que l'on a fixés à $B=6,4 \text{ \AA}^2$) mais il n'en est résulté qu'une amélioration négligeable. Les résultats donnés plus loin pour le composé soufré sont ceux qui proviennent de l'affinement dans lequel sont inclus les atomes d'hydrogène. Etant donné que les modifications des paramètres dues à l'introduction de ces atomes sont, pour le composé soufré, beaucoup plus petites que les erreurs moyennes quadratiques correspondantes, on a renoncé à tenir compte des atomes d'hydrogène dans le cas du composé sélénié.

Le programme utilisé pour l'affinement par moindres carrés minimise la fonction $\Sigma (K|F_o| - |F_c|)^2$ au moyen de matrices de 3×3 pour tenir compte des interactions entre les trois coordonnées de chaque atome; mais il ne tient pas compte de l'interaction entre le facteur d'échelle et les coefficients d'agitation thermique.

On a attribué un poids constant, $w=1$, à toutes les réflexions tout au long du calcul. Les facteurs de diffusion atomique employés sont ceux indiqués dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, volume III, 201-209).

Les calculs de fonctions de Patterson, de fonctions de densité électronique et d'affinements par moindres carrés ont été réalisés sur machine PALLAS N 32, à l'aide de programmes dûs à Rérat & Rérat (1966).

L'affinement des coordonnées atomiques pour le composé sélénié a été effectué à partir des coordonnées obtenues à la fin de l'affinement du dérivé soufré.

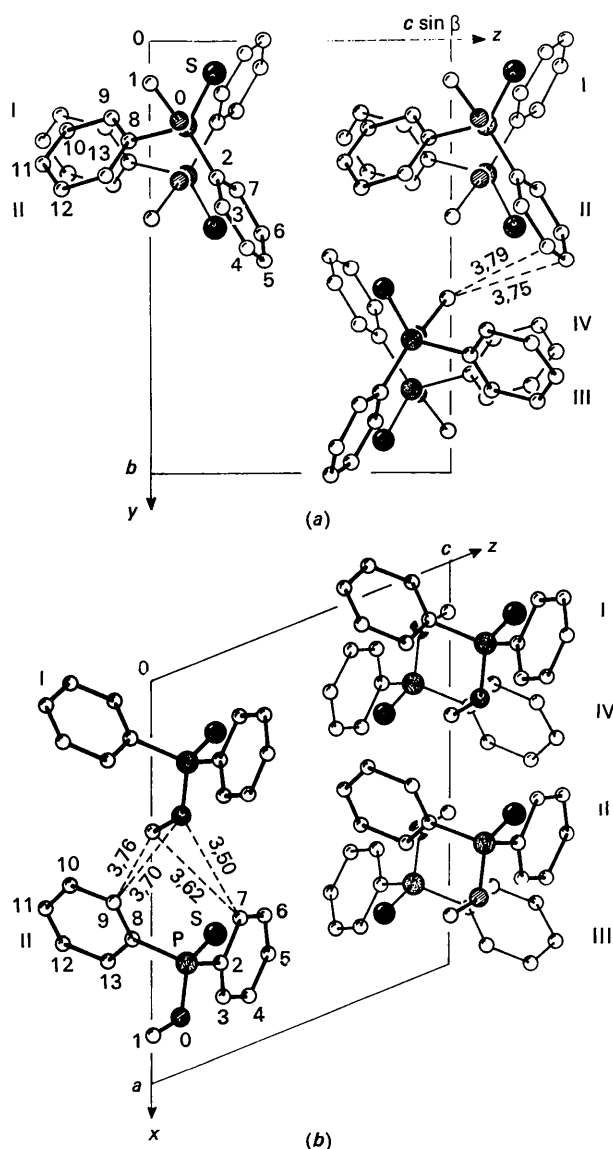


Fig. 1. Projections de la structure (a) parallèlement à l'axe a , (b) parallèlement à l'axe b .

Table 2 (suite)

Table with multiple columns of numerical data, organized in a grid-like structure with rows and columns of numbers.

Table 2 (suite)

5	7,44	8,17	3	2	10,38	10,06	5	-6	9,76	8,06	6	1	-9,76	8,69	5	-6	12,98	11,04
6	8,75	11,40	3	3	10,71	11,66	6	-7	11,42	10,86	7	2	-9,96	8,69	6	-7	12,98	11,04
7	7,81	8,69	3	4	10,71	9,62	7	-8	11,25	10,34	8	3	-9,96	8,69	7	-8	12,98	11,04
8	28,01	26,20	0	0	33,57	32,27	8	-9	11,73	12,48	9	4	-10,20	10,40	8	-9	9,63	6,28
9	37,53	34,12	0	0	27,90	26,44	9	-10	11,73	10,68	10	5	-9,79	9,35	9	-10	5,28	4,24
10	15,63	14,52	0	0	10,44	9,64	10	-11	11,73	10,68	11	6	-9,79	9,35	10	-11	5,28	4,24
11	12,10	12,61	3	3	9,66	10,10	11	-12	12,47	12,08	12	7	-7,80	6,01	11	-12	15,47	11,35
12	7,08	7,56	4	4	8,05	9,36	12	-13	9,71	10,45	13	8	-6,05	4,19	12	-13	9,45	10,03
13	-5,68	10,08	4	5	12,90	11,03	13	-14	6,15	10,89	14	9	-5,35	6,90	13	-14	-6,36	5,55
14	-13,65	12,34	5	6	10,44	10,44	14	-15	10,89	10,89	15	10	-9,25	9,35	14	-15	7,67	9,93
15	13,65	12,34	5	7	16,95	16,46	15	-16	10,11	11,34	16	11	-7,42	7,43	15	-16	3,29	3,26
16	19,64	19,28	6	8	8,96	12,14	16	-17	16,79	15,16	17	12	-6,78	5,14	16	-17	-5,05	6,97
17	26,30	19,60	6	9	13,25	4,91	17	-18	-6,49	7,09	18	13	-6,77	26,63	17	-18	-5,51	5,21
18	10,44	10,44	7	10	13,05	13,04	18	-19	6,59	7,09	19	14	-2,04	6,63	18	-19	11,06	11,22
19	4,34	4,83	7	11	10,82	12,89	19	-20	9,05	8,31	20	15	-1,18	9,42	19	-20	-13,83	12,12
20	-5,21	5,72	8	12	8,26	8,40	20	-21	-2,70	4,56	21	16	-1,62	14,18	20	-21	-2,16	4,03
21	-11,34	10,08	8	13	-2,02	6,54	21	-22	-3,44	6,45	22	17	-1,64	13,15	21	-22	4,83	3,30
22	-10,27	10,08	9	14	-5,33	4,68	22	-23	-11,78	10,05	23	18	-1,39	11,03	22	-23	5,32	6,58
23	4,34	4,83	9	15	-3,28	3,90	23	-24	-7,04	4,44	24	19	-1,60	3,23	23	-24	-5,40	6,60
24	-3,28	4,93	10	16	-12,94	11,47	24	-25	4,93	6,39	25	20	-1,0	6,88	24	-25	-6,15	6,17
25	26,30	25,25	10	17	-8,40	8,05	25	-26	11,66	14,26	26	21	-1,1	4,25	25	-26	7,38	8,00
26	26,68	23,33	11	18	-7,75	7,62	26	-27	2,46	3,22	27	22	-1,2	12,55	26	-27	-13,60	12,98
27	6,03	11,28	11	19	-4,82	4,62	27	-28	12,65	12,48	28	23	-1,3	14,77	27	-28	-17,39	15,10
28	-10,87	9,18	12	20	-4,27	3,22	28	-29	12,65	12,48	29	24	-1,4	15,08	28	-29	-5,75	6,10
29	-10,87	19,06	12	21	-3,78	8,83	29	-30	13,22	11,76	30	25	-1,5	14,11	29	-30	9,24	8,14
30	1,87	17,32	13	22	-5,62	4,94	30	-31	11,48	9,68	31	26	-1,6	15,17	30	-31	12,25	10,51
31	-7,47	8,74	13	23	-13,06	11,12	31	-32	-5,15	4,68	32	27	-1,7	6,88	31	-32	-2,68	6,28
32	-14,60	16,75	14	24	-11,78	6,15	32	-33	-10,07	6,83	33	28	-1,8	2,33	32	-33	5,92	6,74
33	-10,44	13,05	14	25	-9,63	10,10	33	-34	-13,73	7,51	34	29	-1,9	3,96	33	-34	9,04	6,79
34	12,76	13,22	15	26	-27,69	24,02	34	-35	1,48	4,76	35	30	-1,9	14,77	34	-35	-12,81	10,51
35	19,39	17,56	15	27	-7,76	7,88	35	-36	7,76	7,88	36	31	-2,0	11,28	35	-36	-18,13	14,07
36	8,19	5,31	16	28	-13,11	12,86	36	-37	7,83	6,34	37	32	-2,1	10,17	36	-37	-20,36	8,39
37	-10,44	13,05	16	29	-9,63	10,10	37	-38	-11,05	4,73	38	33	-2,2	9,65	37	-38	4,29	6,79
38	-9,30	3,92	17	30	-16,60	14,10	38	-39	-5,88	8,22	39	34	-2,3	4,29	38	-39	4,38	2,3
39	3,29	5,67	17	31	-8,66	8,95	39	-40	-5,72	5,17	40	35	-2,4	13,49	39	-40	8,69	9,29
40	-11,83	12,85	18	32	-29,69	27,45	40	-41	-7,13	10,67	41	36	-2,5	3,19	40	-41	12,21	10,67
41	-10,44	13,05	18	33	-7,75	7,62	41	-42	-4,00	3,44	42	37	-2,6	14,78	41	-42	-7,86	6,88
42	-4,93	12,61	19	34	-11,40	13,10	42	-43	-3,75	3,30	43	38	-2,7	3,78	42	-43	3,46	5,10
43	-10,33	12,61	19	35	-3,75	3,30	43	-44	-5,19	5,14	44	39	-2,8	6,51	43	-44	-5,46	5,89
44	7,86	8,22	20	36	-9,23	9,12	44	-45	-9,19	5,14	45	40	-2,9	6,51	44	-45	-11,40	9,13
45	20,59	16,37	20	37	-10,47	10,43	45	-46	9,19	19,56	46	41	-3,0	19,56	45	-46	7,51	11,18
46	6,64	8,52	21	38	-15,59	12,12	46	-47	12,31	12,31	47	42	-3,1	5,83	46	-47	3,75	2,04
47	-5,07	6,02	22	39	-3,32	6,42	47	-48	-2,25	4,90	48	43	-3,2	2,89	47	-48	-7,30	5,71
48	-5,90	8,74	22	40	-5,93	11,12	48	-49	-2,95	6,70	49	44	-3,3	1,76	48	-49	-5,91	4,74
49	-5,90	8,74	23	41	-28,81	25,31	49	-50	6,15	19,06	50	45	-3,4	3,37	49	-50	4,38	6,88
50	7,53	4,02	24	42	-10,97	10,25	50	-51	13,65	19,06	51	46	-3,5	6,99	50	-51	4,03	4,03
51	1,73	4,02	24	43	4,80	6,25	51	-52	11,97	9,24	52	47	-3,6	4,70	51	-52	3,87	3,87
52	-8,28	9,59	25	44	-2,87	4,56	52	-53	2,31	7,18	53	48	-3,7	4,25	52	-53	3,87	3,87
53	-9,31	9,04	25	45	-2,87	4,56	53	-54	2,31	7,18	54	49	-3,8	4,25	53	-54	3,87	3,87
54	1,40	4,41	26	46	-12,73	13,76	54	-55	-8,45	8,12	55	50	-3,9	3,90	54	-55	5,07	5,07
55	17,48	15,85	26	47	-2,60	4,78	55	-56	-5,69	9,58	56	51	-4,0	2,10	55	-56	5,21	5,21
56	11,40	11,40	27	48	-18,97	16,81	56	-57	10,99	9,93	57	52	-4,1	2,59	56	-57	7,44	7,44
57	-5,67	11,56	27	49	-6,93	9,56	57	-58	-1,75	3,16	58	53	-4,2	3,46	57	-58	6,17	6,17
58	5,49	10,31	28	50	-1,95	9,24	58	-59	-5,33	6,88	59	54	-4,3	3,46	58	-59	3,23	3,23
59	9,03	13,36	28	51	-5,94	11,25	59	-60	-1,75	3,16	60	55	-4,4	3,46	59	-60	3,23	3,23
60	15,60	13,73	29	52	-11,08	10,22	60	-61	-5,33	6,88	61	56	-4,5	3,46	60	-61	3,23	3,23
61	-13,67	13,62	29	53	-1,39	25,01	61	-62	-1,39	25,01	62	57	-4,6	3,46	61	-62	3,23	3,23
62	-13,67	13,62	30	54	-21,43	20,21	62	-63	-5,18	4,56	63	58	-4,7	6,34	62	-63	7,89	7,89
63	-13,67	13,62	30	55	-22,71	18,15	63	-64	-3,02	5,94	64	59	-4,8	10,01	63	-64	10,03	10,03
64	4,72	6,02	31	56	10,41	11,53	64	-65	13,53	13,43	65	60	-4,9	6,27	64	-65	7,36	7,36

Les facteurs d'accord $R = \frac{\sum |K|F_0| - |F_c|}{\sum K|F_0|}$ finalement obtenus sont 0,153 pour le produit soufré et 0,144 pour le produit sélénié.

Les Tableaux 1(a) et 1(b) donnent, pour les deux produits, les valeurs finales des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique avec les écarts type correspondants.

Tableau 3(a). Longueurs des liaisons interatomiques dans les molécules de $(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$ et $(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$

Liaisons	$(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$		$(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$	
	Longueur (Å)	σ	Longueur (Å)	σ
P—S (Se)	1,936	0,006	2,081	0,008
P—O	1,60	0,02	1,61	0,03
P—C(2)	1,81	0,01	1,81	0,02
P—C(8)	1,82	0,02	1,80	0,04
O—C(1)	1,45	0,02	1,45	0,04
C(2)—C(3)	1,38	0,03	1,38	0,05
C(3)—C(4)	1,40	0,02	1,46	0,04
C(4)—C(5)	1,36	0,05	1,38	0,07
C(5)—C(6)	1,35	0,04	1,43	0,05
C(6)—C(7)	1,43	0,02	1,39	0,04
C(7)—C(2)	1,41	0,04	1,41	0,06
C(8)—C(9)	1,37	0,03	1,37	0,05
C(9)—C(10)	1,39	0,04	1,43	0,06
C(10)—C(11)	1,36	0,03	1,42	0,05
C(11)—C(12)	1,36	0,04	1,37	0,06
C(12)—C(13)	1,41	0,04	1,42	0,07
C(13)—C(8)	1,39	0,03	1,42	0,05

Tableau 3(b). Angles des liaisons dans les molécules de $(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$ et $(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$

Liaisons	$(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$		$(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$	
	Angle	σ	Angle	σ
S(Se)—P—O	115,6°	0,4°	115,9°	0,6°
S(Se)—P—C(2)	114,9	0,8	114,9	1,2
S(Se)—P—C(8)	112,9	0,7	113,8	0,9
C(2)—P—O	99,7	0,8	100,5	1,4
C(8)—P—O	106,8	1,0	105,4	1,7
C(2)—P—C(8)	105,7	0,7	104,8	1,2
P—C(2)—C(7)	117,8	1,3	117,8	2,0
P—C(2)—C(3)	121,8	1,7	119,7	2,8
P—O—C(1)	118,5	1,4	117,7	2,2
P—C(8)—C(13)	122,1	1,4	116,9	2,7
P—C(8)—C(9)	117,0	1,6	120,7	2,4
C(2)—C(3)—C(4)	118,9	2,3	117,8	3,7
C(3)—C(4)—C(5)	122,0	2,2	120,3	3,2
C(4)—C(5)—C(6)	119,8	1,8	119,4	2,8
C(5)—C(6)—C(7)	121,1	2,7	121,2	4,2
C(6)—C(7)—C(2)	117,9	1,9	1	

Description de la structure

Les projections de la structure parallèlement à l'axe *a*, d'une part, et à l'axe *b*, d'autre part, sont représentées

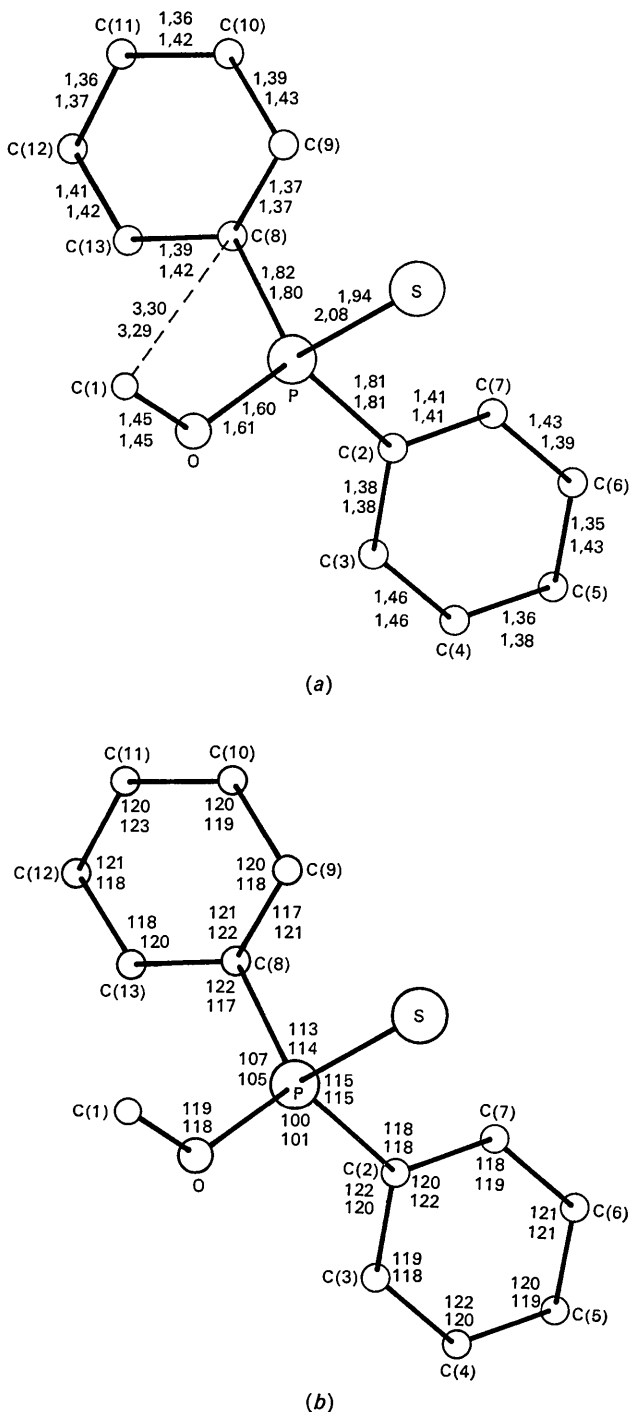


Fig. 2. Numérotation des atomes et (a) longueurs des liaisons (b) angles de valence. Les nombres supérieurs correspondent au dérivé soufré, les nombres inférieurs, au dérivé sélénié.

sur les Figs. 1(a) et 1(b). La numérotation des atomes, les longueurs des liaisons et les angles de valence pour les deux molécules sont indiqués sur les Fig. schématiques 2(a) et (b); les valeurs de ces mêmes distances et angles, avec les écarts quadratiques correspondants, sont rassemblées dans les Tableaux 3(a) et 3(b) (les calculs ont été effectués sur machine PALLAS grâce à un programme mis au point par M. Guez).

L'atome de phosphore se trouve approximativement au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les deux groupes phényle, l'atome de soufre ou de sélénium et l'atome d'oxygène.

Les groupes phényle sont plans aux erreurs d'expérience près. Les équations des plans de moindre inertie passant entre les positions atomiques trouvées, ainsi que les distances des différents atomes à ces plans, sont indiquées dans le Tableau 4.

Les angles des plans de moindre inertie de ces deux cycles avec le plan défini par les atomes C(2)-P-C(8) sont:

Pour le cycle C(2) à C(7):

89°,0 (composé soufré et composé sélénié);

pour le cycle C(8) à C(13):

55°,8 (composé soufré et composé sélénié).

Les distances du carbone C(1) du groupe méthyle aux carbones les plus voisins sont:

	Composé soufré	Composé sélénié
C(1)-C(2)	4,00 Å	4,02 Å
C(1)-C(3)	4,27	4,26
C(1)-C(8)	3,30	3,29
C(1)-C(9)	4,16	4,12

Discussion de la structure

Les valeurs trouvées pour les longueurs des liaisons P-S ($1,94 \pm 0,01$ Å) et P-Se ($2,08 \pm 0,01$ Å) dépassent significativement celles trouvées dans le sulfo-triéthylphosphinite (P-S = $1,864 \pm 0,030$ Å) et le sélénio-triéthylphosphinite (P-Se = $1,963 \pm 0,020$ Å) (van Meerssche & Leonard, 1959). Mais dans le disulfo-1,2-diphényldiphosphine, la valeur trouvée pour la liaison P-S est un peu plus grande (1,98 Å) que celle qui résulte de la présente étude (Wheatley, 1960).

Les deux valeurs obtenues ici s'accordent bien avec la somme des rayons covalents donnés par Pauling (1960) pour les atomes de phosphore et de soufre ou de sélénium doublement liés. On a utilisé comme test de signification celui de Cruickshank (1953).

Les longueurs et les angles relatifs aux liaisons du phosphore avec les atomes légers et des atomes légers entre eux ne diffèrent pas significativement de l'une à l'autre des deux structures étudiées.

Les liaisons P-O et O-C(1) sont un peu longues dans les deux structures par rapport aux valeurs couramment admises mais en raison de l'importance de l'agitation thermique et du fait que les écarts type des coordonnées atomiques sont probablement sous-estimés, il

Tableau 4. Equations des plans de moindre inertie des deux groupes phényle et distances des atomes à ces plans

		Composé soufré				Composé sélénié			
		$0,2464x + 0,1408y + 0,0778z = 1$				$0,2491x + 0,1430y + 0,0772z = 1$			
Cycle C(2) à C(7)	C(2)	-0,013 Å	C(5)	0,005 Å	C(2)	0,006 Å	C(5)	-0,003 Å	
	C(3)	0,023	C(6)	0,004	C(3)	0,001	C(6)	0,011	
	C(4)	-0,019	C(7)	0,000	C(4)	-0,003	C(7)	-0,013	
		$-0,1164x + 0,1855y + 0,1744z = 1$				$-0,1155x + 0,1827y + 0,1721z = 1$			
Cycle C(8) à C(13)	C(8)	-0,007 Å	C(11)	-0,030 Å	C(8)	0,000 Å	C(11)	-0,018 Å	
	C(9)	0,006	C(12)	0,027	C(9)	0,000	C(12)	0,017	
	C(10)	0,012	C(13)	0,008	C(10)	0,008	C(13)	-0,007	

semble que l'on ne puisse pas attacher une très grande signification aux écarts constatés.

Par ailleurs les longueurs des liaisons P-C (phényle) s'accordent bien avec la valeur trouvée récemment par Mazhar-Ul-Haque & Caughlan (1966) pour la *N,N*-diméthyl-diphénylphosphinamide.

Les angles formés par les liaisons qui partent de l'atome de phosphore diffèrent de la valeur théorique correspondant à une disposition tétraédrique ($109^{\circ}5$). Les angles formés par la double liaison P-S (ou P-Se) et les liaisons simples avec le carbone ou l'oxygène sont toutes plus grandes que $109^{\circ}5$, alors que les angles compris entre les liaisons simples sont tous plus petits. Ce fait est en bon accord avec les résultats trouvés antérieurement par van Meerssche & Leonard (1959) et par Dunitz & Rollett (1956).

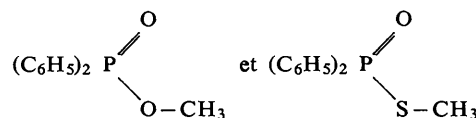
Les distances C-C dans les quatre groupes phényle varient dans le domaine $1,40 \pm 0,05$ Å et les angles formés par ces mêmes liaisons dans le domaine $120^{\circ} \pm 2^{\circ}$ en bon accord avec les valeurs normales données dans *Interatomic Distances Supplement* (1965).

La précision des mesures des longueurs des liaisons et des angles valentiels dans les deux structures étudiées est probablement moins bonne que ne le laisseraient supposer les valeurs estimées de certains écarts type. En effet, lorsqu'on utilise, dans la méthode des moindres carrés, l'approximation diagonale, les écarts type sont généralement sous-estimés; de plus on n'a pas tenu compte, dans le calcul des longueurs des liaisons, de l'influence de l'agitation thermique qui est ici très forte (comme on pouvait s'y attendre étant donné le bas point de fusion des deux composés).

Les Figs. 1(a) et 1(b) montrent que les molécules sont disposées suivant des hélices enroulées autour des 4 axes binaires parallèles à **b**. Entre molécules de la même hélice, de même qu'entre molécules d'hélices

parallèles, il semble qu'il n'y ait pas d'autres forces de liaison que celles de van der Waals.

Nous adressons nos remerciements à M. P. Chabrier de la Faculté de Médecine de Paris, qui nous a fourni les cristaux des deux composés étudiés ici, ainsi que ceux d'autres composés analogues. Parmi ces derniers, nous en avons examiné deux dont nous avons enregistré les clichés de poudre, à savoir:



Les clichés nous ont montré que ces deux composés ne sont pas isomorphes et, d'autre part, qu'aucun des deux n'est isomorphe des deux composés (soufré et sélénié) étudiés dans le présent article.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
 DUNITZ, J. D. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 327. *Interatomic distances supplement*, Special publication no. 18 (1965). London: The Chemical Society.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MAZHAR-UL-HAQUE & CAUGHLAN, C. N. (1966). *Chem. Comm.* **24**, 921.
 MEERSSCHE, M. VAN & LEONARD, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1053.
 NGUYEN-THANK, CLERGUE, LARRANT & CHABRIER (1964). *Bull. Soc. Chim.* p. 1407.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 RERAT, B. & RERAT, C. (1966). Non publié.
 WHEATLEY, P. J. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 523.