

Structure du *p*-Crésol à Basse Température

PAR CLAUDETTE BOIS

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique de la Faculté des Sciences, 24, rue Lhomond, Paris 5e, France

(Reçu le 19 janvier 1970)

The crystal structure of *p*-cresol, already studied at room temperature, has been reinvestigated from three-dimensional single-crystal X-ray data, obtained at  $-150^{\circ}\text{C}$ . The crystals are monoclinic (space group  $P2_1/c$ ) with eight molecules per cell. The structure was refined by anisotropic least-squares to a final  $R$  of 8.5%. All hydrogen atoms were located and their positions refined. Four molecules are linked together by hydrogen bonds.

## Introduction

Nous avons déjà étudié la structure du *para*-crésol à la température ambiante (Bois, 1966) et il nous a paru intéressant de reprendre ce travail à basse température ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) pour en améliorer la précision et localiser les atomes d'hydrogène. Ce travail s'inscrit dans une étude générale de composés hydroxylés, incluant les xylénols, entreprise au laboratoire de recherche de Chimie Systématique.

Rappelons tout d'abord les résultats obtenus précédemment.

Le *p*-crésol dont la température de fusion est  $37^{\circ}\text{C}$  cristallise dans le système monoclinique sous forme

d'aiguilles transparentes. Les diagrammes de Weissenberg ont été enregistrés à l'aide du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre sur des cristaux tournant autour de l'axe d'allongement  $a$ .

Les paramètres de la maille à température ambiante sont les suivants:  $a=5,72 \pm 0,02$ ,  $b=11,74 \pm 0,03$ ,  $c=18,68, \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $\beta=98^{\circ} 49' \pm 30'$ .

Le groupe spatial est  $P2_1/c$ , l'unité asymétrique contient 2 molécules. Quatre molécules s'associent par des liaisons hydrogène qui s'établissent autour des centres d'inversion  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  de la maille, ainsi que le montre la Fig. 1. Contrairement à ce qui se passe pour des composés analogues, le phénol, les 2-3, 2-5 et 2-6 diméthyl phénols (Scheringer, 1963; Gillier-Pandraud,

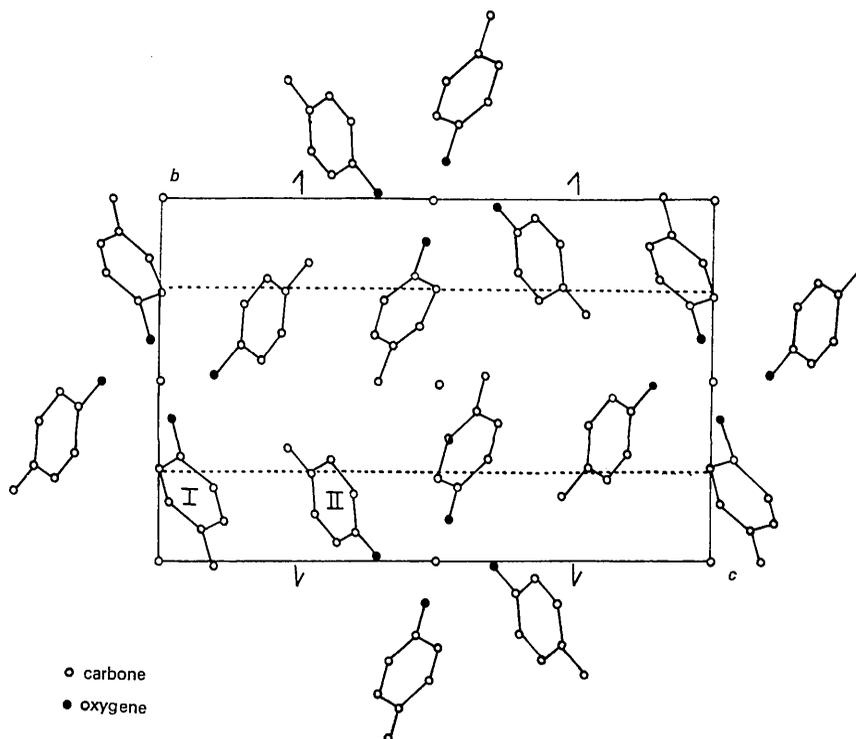


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe  $a$ , montrant l'arrangement des molécules.

1965, 1966; Brusset, Gillier-Pandraud & Viossat, 1966) les liaisons hydrogène ne forment pas des chaînes infinies, mais des parallélogrammes.

**Etude expérimentale**

Les enregistrements des diagrammes de diffraction à  $-150^{\circ}\text{C}$  ont été effectués en adaptant sur le goniomètre de Weissenberg le dispositif de Renaud & Fourme (1967). Ce dispositif permet d'envoyer sur l'échantillon un courant d'azote froid. L'écoulement quasi laminaire de l'azote explique qu'on puisse obtenir une température de  $-150^{\circ}\text{C}$  sans aucun givrage de l'échantillon. La chambre de Weissenberg est équipée d'un cache en deux parties, dont l'une, munie d'un système réchauffant évite le grippage des mouvements de la tête goniométrique.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au microdensitomètre intégrateur 'flying spot' et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. 1874 réflexions parmi les 2405 réflexions possibles de la sphère réciproque ont pu être mesurées alors qu'à la température ambiante, seules 1056 réflexions étaient mesurables.

Après plusieurs cycles d'affinement, la comparaison

des valeurs des facteurs de structure observés et calculés nous a conduit à appliquer une correction d'extinction secondaire aux réflexions les plus intenses, conformément à la théorie de James (1950).

A  $-150^{\circ}\text{C}$  les paramètres de la maille sont les suivants:  $a = 5,70 \pm 0,02$ ,  $b = 11,71 \pm 0,03$ ,  $c = 18,13 \pm 0,03$  Å;  $\beta = 99^{\circ} 4' \pm 30'$ .

Seul le paramètre  $c$  a été modifié de façon significative.

**Affinement de la structure**

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CDC 3600 en utilisant un programme adapté du programme de Busing & Levy (1962).

Nous avons tout d'abord affiné les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène en prenant comme valeurs initiales les paramètres obtenus à la température ambiante. Ensuite un affinement sur les coefficients d'agitation thermique isotrope de chaque atome et sur les facteurs de remise à l'échelle absolue a fait passer le facteur de reliabilité  $R$  de 0,373 à 0,169.

L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène a permis d'obtenir  $R = 0,122$ .

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

$-150^{\circ}\text{C}$				Température ambiante			
	$x/a$	$y/b$	$z/c$		$x/a$	$y/b$	$z/c$
C(1)	1,1700	0,2924	0,0391	C(1)	1,167	0,291	0,036
	0,0007	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(2)	0,9469	0,2681	0,9999	C(2)	0,949	0,271	0,001
	0,0007	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(3)	0,8274	0,1707	0,0177	C(3)	0,831	0,174	0,017
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,002	0,001
C(4)	0,9299	0,0950	0,0727	C(4)	0,928	0,099	0,074
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(5)	1,1553	0,1220	0,1117	C(5)	1,154	0,126	0,110
	0,0007	0,0003	0,002		0,003	0,001	0,001
C(6)	1,2764	0,2203	0,0946	C(6)	1,277	0,224	0,095
	0,0007	0,004	0,0002		0,003	0,0015	0,001
C(7)	1,7983	0,9888	0,0906	C(7)	0,799	0,992	0,090
	0,0008	0,0003	0,0002		0,003	0,0015	0,001
O(1)	1,2890	0,3920	0,0192	O(1)	1,286	0,392	0,019
	0,0007	0,0003	0,0002		0,001	0,001	0,001
H(2)	0,848	0,327	0,958				
	0,007	0,004	0,002				
H(3)	0,675	0,142	0,988				
	0,008	0,004	0,003				
H(5)	1,244	0,071	0,152				
	0,008	0,004	0,003				
H(6)	1,421	0,241	0,122				
	0,008	0,004	0,003				
H(7 <sup>1</sup> )	0,904	0,936	0,124				
	0,008	0,004	0,003				
H(7 <sup>2</sup> )	0,737	0,943	0,043				
	0,009	0,005	0,003				
H(7 <sup>3</sup> )	0,652	0,001	0,126				
	0,01	0,006	0,004				
H(O1)	1,450	0,406	0,059				
	0,01	0,006	0,004				
C(8)	0,4923	0,0885	0,3540	C(8)	0,502	0,089	0,355
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(9)	0,4269	0,2036	0,3493	C(9)	0,425	0,206	0,351
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001

Tableau I (suite)

-150°C				Température ambiante			
	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(10)	0,5527	0,2777	0,3090	C(10)	0,544	0,281	0,308
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(11)	0,7388	0,2400	0,2741	C(11)	0,732	0,247	0,274
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(12)	0,7992	0,1236	0,2799	C(12)	0,811	0,129	0,283
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,002	0,001
C(13)	0,6774	0,0487	0,3196	C(13)	0,680	0,052	0,324
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,001	0,001
C(14)	0,8738	0,3201	0,2298	C(14)	0,866	0,323	0,229
	0,0006	0,0003	0,0002		0,003	0,002	0,001
O(2)	0,3762	0,0123	0,3944	O(2)	0,384	0,019	0,397
	0,0005	0,0002	0,0001		0,002	0,001	0,001
H(9)	0,278	0,236	0,368				
	0,007	0,004	0,003				
H(10)	0,495	0,354	0,303				
	0,007	0,004	0,002				
H(12)	0,932	0,096	0,254				
	0,007	0,004	0,002				
H(13)	0,743	0,966	0,324				
	0,007	0,004	0,002				
H(14 <sup>1</sup> )	0,839	0,296	0,172				
	0,008	0,004	0,003				
H(14 <sup>2</sup> )	0,808	0,398	0,228				
	0,009	0,005	0,003				
H(14 <sup>3</sup> )	0,041	0,325	0,248				
	0,010	0,005	0,003				
H(O2)	0,240	0,036	0,414				
	0,010	0,006	0,004				

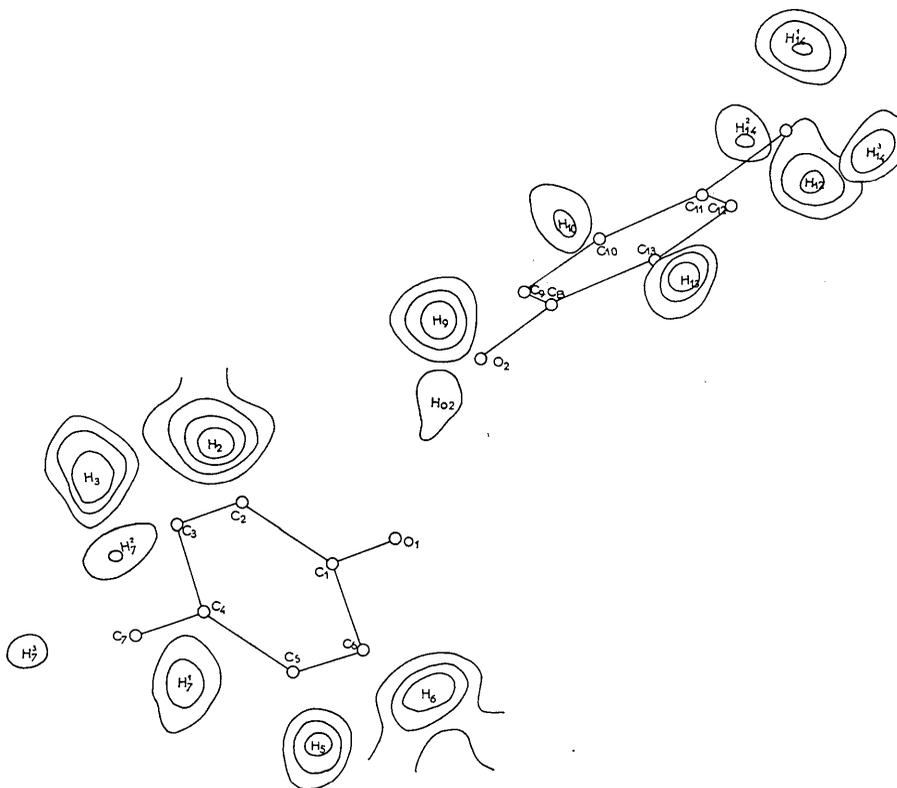


Fig.2. Projection parallèlement à l'axe *b*, des sections de série différence. Les lignes de niveau sont espacées de  $0,15_e\text{\AA}^{-3}$ . Le premier contour est à  $0,40_e\text{\AA}^{-3}$ .

Une série différence tridimensionnelle dont la projection parallèlement à l'axe *b* est représentée Fig. 2 a permis de localiser les atomes d'hydrogène, la hauteur moyenne des pics était de 0,7 e.Å<sup>-3</sup>.

Plusieurs cycles d'affinement sur les coordonnées des atomes d'hydrogène et sur leurs coefficients d'agitation thermique isotrope ont permis d'obtenir un facteur de fiabilité de 0,100.

Toutefois une difficulté s'est présentée; alors que la position de tous les atomes d'hydrogène convergeait rapidement, l'atome d'hydrogène lié à l'atome l'oxygène O(1), introduit dans une position correspondant à un pic très intense de la série différence, ne se stabilisait pas. Introduit ensuite dans une position plus conforme à la théorie, c'est-à-dire sur la ligne O(1)-O(2) à 1 Å de l'atome O(1), où on n'observait aucun pic de la série différence, l'atome se stabilisa mais avec un facteur d'agitation thermique élevé; nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène.

Un nouvel affinement sur les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, après introduction des atomes d'hydrogène, a donné un *R* de 0,085.

Résultats

Le Tableau 1 donne la liste des coordonnées atomiques à -150°C, comparées aux valeurs obtenues à la température ambiante. Au-dessous de chaque valeur ex-

primée en fractions de bord de la maille figure son écart type.

Les paramètres β<sub>ij</sub> d'agitation thermique anisotrope qui interviennent dans l'expression du facteur de température

$$\exp \{ -\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{31}lh \}$$

sont rassemblés dans le Tableau 2. Au-dessous de chaque valeur figure son écart-type.

La matrice des coefficients β est négative pour l'atome C(11) ce qui n'a aucun sens physique, mais compte tenu des écarts-type, cela n'est pas significatif.

Nous avons calculé les cosinus directeurs des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique, par rapport au système d'axes trirectangle suivant: *Oy* confondu avec *b*, *Oz* avec *c*, *Ox* tel que le trièdre, *Oxyz* soit trirectangle et direct. Les valeurs des magnitudes de ces axes principaux sont reportées dans le Tableau 3. On a également reporté dans ce Tableau les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes à la température ambiante. On constate que l'agitation thermique est très anisotrope. Les axes de plus grande agitation sont en général peu inclinés sur les plans moléculaires. On peut remarquer l'anomalie présentée par l'atome O(1) dont le coefficient *B*<sub>1</sub> est anormalement élevé, ceci nous conduit à penser que le modèle d'atomes indépendants adopté pour l'affinement est inexact et qu'il faudrait introduire une certaine rigidité dans la molécule.

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique

	10 <sup>5</sup> β <sub>11</sub>	10 <sup>5</sup> β <sub>22</sub>	10 <sup>5</sup> β <sub>33</sub>	10 <sup>5</sup> β <sub>12</sub>	10 <sup>5</sup> β <sub>13</sub>	10 <sup>5</sup> β <sub>23</sub>
C(1)	1609	320	101	604	308	715
	171	28	10	47	30	13
C(2)	1479	280	111	-149	165	257
	172	26	11	46	29	13
C(3)	206	340	105	-113	25	10
	142	26	10	42	25	13
C(4)	357	225	87	-126	100	-27
	139	23	9	38	24	12
C(5)	364	430	73	99	73	0
	145	29	9	43	24	13
C(6)	324	729	85	-453	106	-99
	153	37	10	53	25	15
C(7)	2007	264	165	-386	332	-29
	185	26	12	48	33	14
O(1)	4925	663	220	-1610	787	-185
	181	29	11	57	34	14
C(8)	331	175	79	-14	-4	7
	139	23	9	37	23	11
C(9)	319	228	92	81	30	-20
	139	23	9	38	24	11
C(10)	203	199	116	123	37	1
	137	23	10	38	24	12
C(11)	-149	226	80	93	-73	10
	151	23	9	37	23	12
C(12)	125	267	110	88	70	-26
	138	24	9	38	24	12
C(13)	565	182	122	142	31	0
	148	22	10	39	25	13
C(14)	544	300	133	64	24	35
	150	26	10	42	26	13
O(2)	1073	373	102	-289	88	33
	110	20	7	32	19	10

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique

-150°C			Température ambiante	
	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B$
C(1)	1,90 Å <sup>2</sup>	0,45 Å <sup>2</sup>	0,05 Å <sup>2</sup>	C(1) 2,5 Å <sup>2</sup>
C(2)	1,11	0,85	0,43	C(2) 3,3
C(3)	0,98	0,67	0,11	C(3) 3,3
C(4)	0,77	0,48	0,11	C(4) 2,5
C(5)	1,20	0,50	0,18	C(5) 2,9
C(6)	2,26	0,45	0,03	C(6) 3,8
C(7)	1,79	0,80	0,33	C(7) 3,6
O(1)	5,05	0,83	0,11	O(1) 4,2
C(8)	0,56	0,47	0,19	C(8) 2,7
C(9)	0,73	0,53	0,16	C(9) 2,8
C(10)	0,75	0,61	0,07	C(10) 3,0
C(11)				C(11) 2,4
C(12)	0,84	0,64	0,03	C(12) 3,4
C(13)	0,81	0,63	0,24	C(13) 2,6
C(14)	1,02	0,70	0,35	C(14) 3,9
O(2)	1,30	0,71	0,34	O(2) 2,9

Le Tableau 4 donne les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène. Les valeurs négatives obtenues sont toujours inférieures à l'écart type. La valeur élevée du coefficient de l'atome H(O1) n'a rien d'étonnant, compte tenu de l'agitation thermique anormale de O(1). On peut remarquer qu'à température ambiante, l'atome O(1) présentait déjà une agitation thermique beaucoup plus élevée que les autres atomes et qu'en moyenne les atomes de la molécule I étaient déjà plus agités que ceux de la molécule II.

Tableau 4. Coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène

	$B$		$B$
H(2)	0,2 Å <sup>2</sup>	H(9)	0,3
	0,8	H(10)	-0,3
H(3)	0,5	H(12)	0,8
	0,8	H(13)	-0,1
H(5)	0,6	H(17)	0,8
	0,9	H(13 <sup>14</sup> )	0,1
H(6)	0,8	H(1 <sup>14</sup> )	0,6
	0,9		0,9
H(17)	1,5	H(2 <sup>14</sup> )	2,7
	1,0		1,3
H(27)	1,9	H(3 <sup>14</sup> )	1,9
	1,1		1,1
H(37)	3,0	H(O2)	3,9
	1,3		1,5
H(O1)	5,4		
	1,8		

### Description de la structure

#### Planéité

Les équations des plans des deux molécules ont été calculées par la méthode des moindres carrés, en excluant toutefois les atomes d'hydrogène, dans le système d'axes *Oxyz* mentionné plus haut, l'unité étant 1' Å.

Elles sont respectivement pour les molécules I et II:

$$x - 1,2333y - 1,8011z = 2,9822,$$

$$x + 0,2985y + 1,1343z = 9,8705.$$

Les distances de chacun des atomes au plan moyen de la molécule sont reportées en Fig. 3.

#### Liaisons intramoléculaires

Les longueurs des liaisons sont reportées en Fig. 4. Les écarts type sur les liaisons relatives au carbone et à l'oxygène sont de 0,009 Å, 0,11 Å sur les liaisons relatives à l'hydrogène. Tous les écarts par rapport aux valeurs admises, observés à la température ambiante et dus au manque de précision ont disparu et l'équivalence entre les liaisons du noyau benzénique est conservée.

#### Angles de valence

Les écarts type sur les angles de valence, reportés en Fig. 5 sont de l'ordre de 40'.

Un fait frappant est l'inégalité des angles C-C-O pour les deux molécules, bien que cet écart soit peu significatif pour la molécule II. Cet effet a été observé dans le résorcinol (Robertson, 1936; Bacon & Curry, 1956) le phloroglucinol (Moe, 1963) le  $\alpha$  et le  $\beta$  *p*-nitrophénol (Coppens & Schmidt, 1965), le pyrocathé-

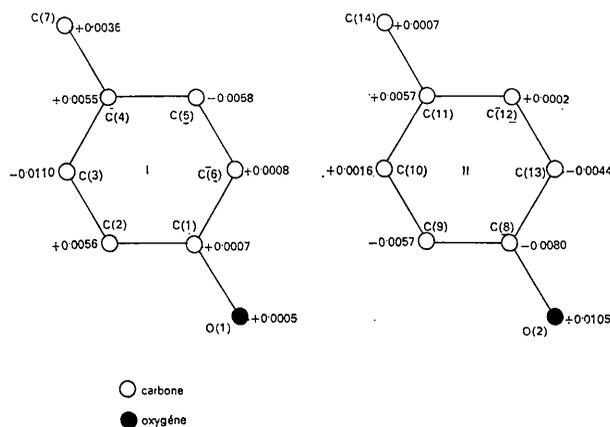


Fig. 3. Distances des atomes aux plans moyens (Å).

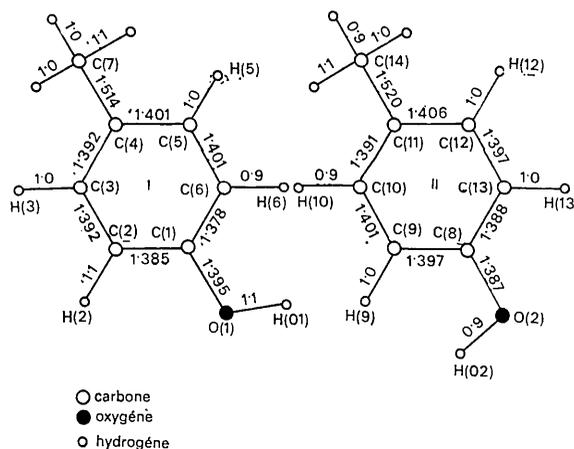


Fig. 4. Distances interatomiques (Å).

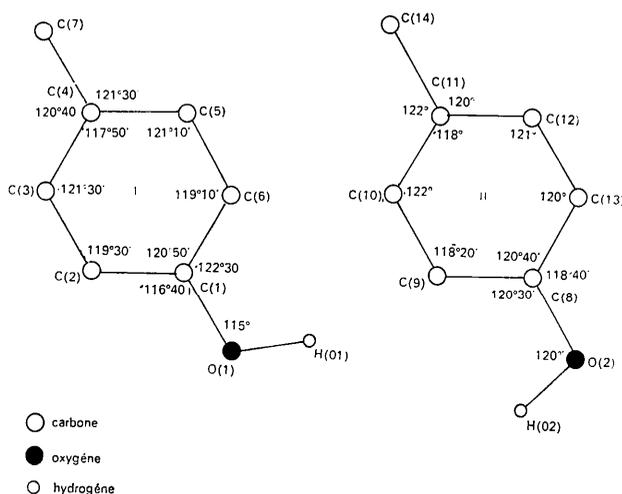


Fig. 5. Angles de valence.

chol (Brown, 1966) et a été interprété par Hirshfeld (1964) comme un effet stérique des atomes H(6) et H(O1) par exemple sur l'atome O(1) (Fig. 6) produisant un recouvrement non linéaire des orbitales  $\sigma$ .

On peut noter également les écarts des angles  $\angle C(3)C(4)C(5)$  et  $\angle C(10)C(11)C(12)$  à la valeur  $120^\circ$  d'autant plus qu'on retrouve le même phénomène dans les 2-3 et 2-5 diméthyl phénols où les angles du noyau benzénique ayant pour sommets les carbone porteurs de groupements méthyl sont respectivement  $117^\circ$ ,  $118^\circ$ ,  $115^\circ$  et  $116^\circ$ .

*Interactions moléculaires*

**Liaisons hydrogène**

Les molécules associées par liaisons hydrogène forment des tétramères (Fig. 6).

Les longueurs et les angles des liaisons ainsi établies sont les suivants :

O(1)–O(2)	2,661 Å	$\angle O(2)H(O2)O(1)$	$120^\circ$
		$\angle H(O1)O(1)H(O2)$	118
O(1)–O(2')	2,706	$\angle O(1)H(O1)O(2')$	151
		$\angle C(8)O(2)H(O2)$	120
O(2)–H(O2)	0,9	$\angle H(O2)O(1)O(2)$	18
		$\angle C(8)O(2)H(O1')$	119,5
O(1)–H(O1)	1,15	$H(O1)O(1)O(2')$	17
		$\angle H(O2)O(2)H(O1')$	118,5
O(1)–H(O2)	2,1	$\angle C(1)O(1)H(O1)$	115
O'(2)H(O1)	1,6	$\angle C(1)O(1)H(O2)$	126

La longueur de la liaison O(1)–H(O1) est un peu trop élevée, compte tenu de la distance O(1)–O(2') qui correspond à une liaison hydrogène longue. En effet, pour une liaison  $A-H \cdots B$ , on observe généralement que la distance  $A-H$  est d'autant plus allongée par l'établissement d'un pont hydrogène que la distance  $A-B$  est

plus courte (Julg, 1964). Il est vrai que la position de H(O1) est très incertaine, cependant on peut observer que les liaisons issues de O(1) et O(2) font entre elles des angles voisins de  $120^\circ$  et sont pratiquement coplanaires [ $\sum$  angles =  $359^\circ$  pour O(2) et  $358^\circ$  pour O(1)], ce qui confirmerait la position de H(O1). Les liaisons O–H  $\cdots$  O sont assez éloignées de la linéarité, ces distorsions dues aux contraintes imposées conditions géométriques ne sont pas rares.

*Contacts entre molécules*

Les distances interatomiques les plus courtes (exceptant les hydrogènes) figurent dans le Tableau 5. Les molécules parallèles se déduisant par la translation **a**, présentent une équidistance de 3,02 Å pour les molécules I et 2,99 Å pour les molécules II, ces valeurs sont très inférieures à la distance de 3,40 Å qu'on trouve fréquemment entre 2 cycles benzéniques parallèles, toutefois les contacts observés entre atomes ne correspondent pas à une structure très compacte: la Fig. 7 représente la projection de deux molécules translattées de **a** (pour les molécules I et II) perpendiculairement à leur plan, on peut voir qu'elles sont suffisamment décalées l'une par rapport à l'autre pour justifier la faible valeur de l'écart entre les plans. Les molécules d'un tétramère sont en outre unies par des liaisons de van der Waals, en particulier l'atome O(1) présente 4 contacts très proches (3,41, 3,50, 3,37, 3,42 Å) avec des atomes de carbone voisins. Les contacts entre tétramères sont assurés par des liaisons de van der Waals plus lâches. L'environnement particulier de l'atome O(1) pourrait être une des explications de son comportement anormal.

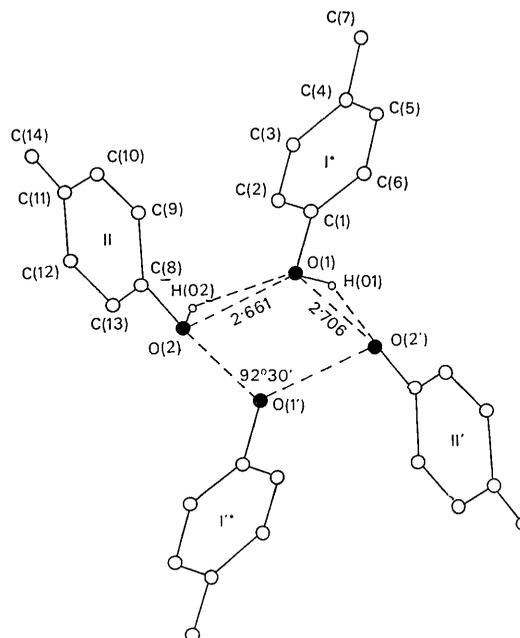


Fig. 6. Liaisons hydrogène. La structure est vue suivant l'axe **a**.

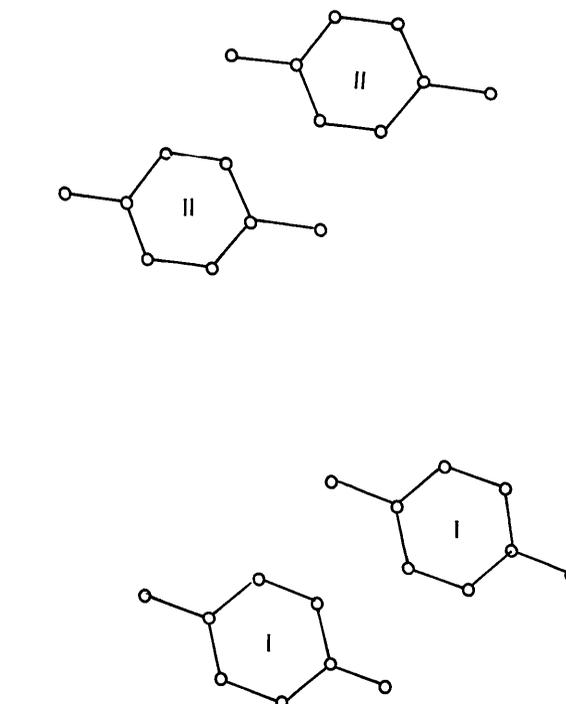
Tableau 5. Distances interatomiques les plus courtes

L'indice ' indique la transformation ( $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$ )  
 L'indice '' indique la transformation ( $2-x, \bar{y}, \bar{z}$ )  
 L'indice ''' indique la transformation ( $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ )

C(3, I) ... C(6, I+a)	3,68 Å
C(5, I) ... C(14, II)	3,69
C(6, I) ... C(14, II)	3,80
C(7, I) ... C(12, II)	3,78
C(12, II) ... C(9, II+a)	3,72
C(14, II) ... C(9, II+a)	3,78
C(2, I) ... C(8, II')	3,79
C(2, I) ... C(9, II')	3,71
O(1, I) ... C(8, II'+a)	3,41
O(1, I) ... C(9, II'+a)	3,50
C(3, I) ... C(7, I')	3,64
C(4, I) ... C(4, I'')	3,63
C(4, I) ... C(7, I'')	3,68
C(14, II) ... O(2, II''')	3,34
C(1, I) ... O(2, II''')	3,71
O(1, I) ... C(8, II''')	3,37
O(1, I) ... C(13, II''')	3,42
O(1, I) ... O(2, II''')	2,70
O(1, I) ... O(2, II'+a)	2,66

## Références

- BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1956). *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 552.  
 BOIS, C. (1956). *Bull. Soc. chim. Fr.* **12**, 4016.  
 BROWN, C. J. (1956). *Acta Cryst.* **21**, 170.  
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & VIOSSAT, C. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **263**, Série C, 53.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 COPPENS, P. & SCHMIDT, G. M. J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 62, 654.  
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1965). *Bull. Soc. chim. Fr.* **11**, 3267.  
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, Série C, 1860.

Fig. 7. Projection de deux molécules traduites de *a*, perpendiculairement à leur plan (molécules I et II).

- HIRSHFELD, F. L. (1964). *Israel J. Chem.* **2**, 87.  
 JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.  
 JULG, A. (1964). *Chimie Théorique*. Paris: Dunod.  
 MOE, K. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A58.  
 RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695.  
 ROBERTSON, J. M. (1936). *Proc. Roy. Soc. A* **157**, 79.  
 SCHERINGER, C. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 273.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2092

## The Crystal and Molecular Structure of Tetraphosphorus Triselenodiiodide

BY G. J. PENNEY AND G. M. SHELDRICK

*University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England*

(Received 16 December 1969)

Crystals of  $P_4Se_3I_2$  are orthorhombic, space group *Pnma*, with  $a=9.78$ ,  $b=16.32$ ,  $c=6.80$  Å,  $D=3.76$ , and  $D_z=3.76$  for  $Z=4$ . The molecules possess a crystallographic plane of symmetry and a basket structure different from that of  $P_4S_3I_2$ . The P-I and P-P bond lengths are 2.47 and 2.22 Å respectively; the mean P-Se bond length is 2.24 Å.

### Introduction

The phosphorus sulphides undergo complex reactions with bromine and iodine, and the structures of the products indicate that considerable skeletal rearrangements occur even under mild conditions (Topsom &

Wilkins, 1956; Andrews, Ferguson & Wilkins, 1963; Einstein, Penfold & Tapsell, 1965). The only reported investigation of the phosphorus selenohalides is by Mai (1927), who prepared a compound of empirical formula  $P_4Se_3I_2$  by the action of iodine on  $P_4Se_3$  in carbon disulphide solution. In order to confirm this obser-