

Die Strukturen einiger *p*-Halogenphenyl-diphenyl-phosphinchalkogene II. *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxid

VON W. DREISSIG UND K. PLIETH

Institut für Kristallographie der Freien Universität, Berlin-Dahlem, Deutschland

(Eingegangen am 16. März 1970)

p-Chlorophenyldiphenylphosphine oxide crystallizes in space group $P2_1/n$ with $a=16.959$, $b=14.865$, $c=6.223$ Å and $\beta=96.47^\circ$. Three-dimensional intensity data were collected on a 4-circle diffractometer. The gross structure implied by the Br compound (see part I) could be used as an input for the parameter refinements. All the H atoms showed up in a difference synthesis and could be refined isotropically. The final reliability index is 4.7%. Both the Br and the Cl derivative show a slightly lengthened carbon-halogen bond. The four ligands of phosphorus are close to a tetrahedral arrangement, according to an sp^3 -hybridization.

Experimente

Aus einem Alkohol-Petroläther-Gemisch im Verhältnis 5:1 erhält man farblose Einkristalle des *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxids, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,



die schon äusserlich eine starke Ähnlichkeit zu denen der unter I. beschriebenen Bromverbindung besaßen. Die Übereinstimmung der Gitterkonstanten und der Auslöschungen liess schliesslich eine Isotypie zwischen beiden Verbindungen als sehr wahrscheinlich erscheinen:

$$\begin{array}{ll} a = 16,959 \pm 0,008 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 14,865 \pm 0,008 \text{ \AA} & \beta = 96,47 \pm 0,03^\circ \\ c = 6,223 \pm 0,003 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \\ V = 1558,7 \text{ \AA}^3 & D_{\text{exp}} = 1,34 \text{ g.cm}^{-3} \\ Z = 4 & D_{\text{rö}} = 1,33 \text{ g.cm}^{-3} \end{array}$$

Cu $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter

Auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Siemens wurden die Intensitäten von 5946 Reflexen vermessen. Hierin sind Reflexe mit den Indices hkl und $\bar{h}\bar{k}l$ enthalten, deren Intensität gleich sein sollte. Unter diesen war bei 331 Reflexpaaren die Differenz der Intensitäten mehr als doppelt so gross wie der statistische Fehler; diese Reflexpaare wurden erneut vermessen und aus den vier Messwerten wurde ein neuer Mittelwert gebildet. 469 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft. Eine Absorptionskorrektur erbrachte Transmissionskoeffizienten zwischen 0,48 und 0,70.

Strukturbestimmung

Wegen der vermuteten Isotypie der Chlor- und Bromverbindung konnten die Lagekoordinaten der mittleren und schweren Atome direkt aus dem Strukturvorschlag des *p*-Bromphenyl-diphenyl-phosphinoxids verfeinert werden ($R=31\%$). Die isotrope und anisotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate

mit dem Gewicht $w \equiv 1$ führte zu einem Zuverlässigkeitsindex von $R=7,3\%$. Die Differenzsynthese zeigte die Maxima der Wasserstoffatome mit Elektronendichten zwischen 0,3 und 0,7 e.Å⁻³. Die isotrope Verfeinerung der H-Atome und die entsprechende anisotrope der Cl-, P-, O-, und C-Atome ergab den endgültigen Gütefaktor $R=4,7\%$ für die unabhängigen 2504 beobachteten Reflexe. Unter den 469 unbeobachteten Reflexen waren 68 mit $|F_o| > |F_{\text{min}}|$ und 1 Reflex mit $|F_o| > 2|F_{\text{min}}|$ enthalten. Das Verhältnis der Parameterverschiebung zur Standardabweichung betrug bei der letzten least-squares-Verfeinerung im Mittel 0,11, maximal 0,42.

Bei den Rechnungen wurden ausser eigenen Programmen vornehmlich die des X-ray 63-Systems benutzt.

Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt die endgültigen Atomparameter mit ihren Standardabweichungen, während in Tabelle 2 die zu dem Zuverlässigkeitsindex 4,7% gehörenden F_o - und F_c -Werte aufgeführt sind. Intermolekulare Abstände unter 3,3 Å sind in Tabelle 3 enthalten. Fig. 1 zeigt eine Fouriersynthese der Elementarzelle, während in Fig. 2 eine stereoskopische Darstellung des Moleküls wiedergegeben wird.

Auf Grund der zweimaligen Messung der Intensitäten und der geringeren Ordnungszahl des Chlors gegenüber der des Broms sind die erhaltenen Atomparameter wesentlich genauer als beim *p*-Bromphenyl-diphenyl-phosphinoxid, was in den Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 4) seinen Ausdruck findet. Bei der Betrachtung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den Phenylringen fällt jedoch auf, dass der Mittelwert dieser Bindungslängen nur 1,381 Å beträgt und damit sehr deutlich unter den Literaturwerten liegt (Sutton, 1958). Jedoch sind derartige Abweichungen auch schon bei anderen Verbindungen mit grossen Schwingungsamplituden beobachtet worden (Cruickshank, 1956),

Tabelle 1. *Atomparameter*

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzte Stelle des Parameterwertes.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0,44966 (6)	0,60312 (6)	0,7694 (2)	0,00787 (5)	0,00659 (5)	0,0569 (4)	-0,00107 (4)	-0,0070 (1)	-0,0014 (1)
P(1)	0,26444 (4)	0,28517 (4)	0,2700 (1)	0,00438 (3)	0,00512 (4)	0,0203 (2)	-0,00027 (3)	0,00111 (5)	-0,00011 (6)
O(1)	0,2736 (1)	0,2878 (1)	0,0355 (3)	0,0067 (1)	0,0074 (1)	0,0220 (5)	-0,00071 (9)	0,0022 (2)	-0,0000 (2)
C(1)	0,3191 (1)	0,3738 (2)	0,4190 (4)	0,0038 (1)	0,0051 (1)	0,0255 (7)	-0,00002 (1)	0,0010 (2)	0,0009 (3)
C(2)	0,3307 (2)	0,4532 (2)	0,3117 (4)	0,0055 (1)	0,0061 (2)	0,0300 (8)	-0,0004 (1)	-0,0016 (3)	0,0022 (3)
C(3)	0,3715 (2)	0,5244 (2)	0,4167 (5)	0,0060 (2)	0,0036 (2)	0,0410 (10)	-0,0010 (1)	-0,0019 (3)	0,0028 (3)
C(4)	0,4007 (2)	0,5141 (2)	0,6308 (5)	0,0043 (1)	0,0057 (2)	0,0387 (10)	-0,0002 (1)	-0,0019 (3)	-0,0009 (3)
C(5)	0,3906 (2)	0,4367 (2)	0,7410 (4)	0,0055 (1)	0,0066 (2)	0,0285 (8)	-0,0001 (1)	-0,0016 (3)	0,0003 (3)
C(6)	0,3495 (2)	0,3660 (2)	0,6345 (4)	0,0053 (2)	0,0058 (2)	0,0264 (8)	-0,0005 (1)	0,0001 (2)	0,0011 (3)
C(7)	0,1621 (2)	0,2986 (2)	0,3176 (4)	0,0044 (1)	0,0046 (1)	0,0248 (7)	-0,0004 (1)	-0,0003 (2)	0,0002 (2)
C(8)	0,1057 (2)	0,2770 (2)	0,1466 (4)	0,0052 (1)	0,0066 (2)	0,0269 (8)	-0,0002 (1)	-0,0010 (3)	-0,0001 (3)
C(9)	0,0261 (2)	0,2846 (3)	0,1699 (5)	0,0049 (1)	0,0102 (3)	0,0383 (11)	-0,0001 (2)	-0,0032 (3)	-0,0009 (4)
C(10)	0,0021 (2)	0,3128 (3)	0,3615 (6)	0,0046 (1)	0,0102 (3)	0,0454 (12)	0,0002 (2)	0,0003 (3)	-0,0019 (5)
C(11)	0,0581 (2)	0,3339 (3)	0,5314 (5)	0,0051 (1)	0,0095 (2)	0,0381 (11)	0,0003 (2)	0,0021 (3)	-0,0038 (4)
C(12)	0,1381 (1)	0,3265 (2)	0,5106 (4)	0,0046 (1)	0,0076 (2)	0,0290 (8)	-0,0000 (1)	-0,0002 (3)	-0,0020 (3)
C(13)	0,2974 (2)	0,1792 (2)	0,3906 (4)	0,0041 (1)	0,0050 (1)	0,0268 (7)	-0,0004 (1)	0,0009 (2)	-0,0015 (3)
C(14)	0,3478 (2)	0,1277 (2)	0,2804 (5)	0,0053 (1)	0,0065 (2)	0,0391 (10)	0,0003 (1)	0,0032 (3)	-0,0016 (3)
C(15)	0,3749 (2)	0,0449 (2)	0,3599 (6)	0,0061 (2)	0,0065 (2)	0,0576 (14)	0,0015 (1)	0,0029 (4)	-0,0025 (4)
C(16)	0,3524 (2)	0,0147 (2)	0,5525 (6)	0,0068 (2)	0,0059 (2)	0,0504 (13)	0,0006 (1)	-0,0008 (4)	0,0007 (4)
C(17)	0,2753 (2)	0,1467 (2)	0,5860 (4)	0,0054 (1)	0,0055 (2)	0,0309 (8)	-0,0001 (1)	0,0017 (3)	0,0006 (3)
C(18)	0,3020 (2)	0,0641 (2)	0,6654 (5)	0,0065 (2)	0,0058 (2)	0,0359 (10)	-0,0005 (1)	-0,0005 (3)	0,0015 (3)
H(2)	0,313 (1)	0,458 (2)	0,156 (4)	3,4 (6) Å ²					
H(3)	0,382 (2)	0,580 (2)	0,338 (5)	5,0 (8)					
H(5)	0,414 (2)	0,435 (2)	0,892 (4)	3,7 (6)					
H(6)	0,340 (1)	0,310 (2)	0,708 (4)	3,4 (6)					
H(8)	0,123 (1)	0,265 (2)	0,013 (4)	2,9 (6)					
H(9)	-0,011 (2)	0,269 (2)	0,048 (5)	5,1 (8)					
H(10)	-0,061 (1)	0,303 (1)	0,405 (4)	1,8 (5)					
H(11)	0,041 (2)	0,349 (2)	0,667 (5)	4,9 (7)					
H(12)	0,177 (2)	0,334 (2)	0,627 (4)	3,8 (6)					
H(14)	0,362 (2)	0,155 (2)	0,149 (4)	3,8 (7)					
H(15)	0,414 (2)	0,010 (2)	0,284 (4)	4,2 (7)					
H(16)	0,370 (2)	-0,042 (2)	0,611 (5)	5,6 (8)					
H(17)	0,239 (2)	0,177 (2)	0,659 (4)	4,6 (7)					
H(18)	0,287 (2)	0,040 (2)	0,797 (5)	5,4 (8)					

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Es ist jeweils H, 10*|F_o| und 10* F_c aufgeführt. Ein * kennzeichnet un beobachtete Reflexe.

Table with multiple columns containing numerical data for various reflections, including observed and calculated structure factors. The table is organized into sections labeled with Miller indices (hkl) such as 000, 100, 110, etc., and includes a grid of values for each reflection type.

Tabelle 2 (Fort.)

A large table with multiple columns and rows of numerical data, organized into sections labeled with codes like P.6.5, H.8.5, H.10.5, etc. Each section contains a list of numbers, some with sub-headers like H.10.5.1, H.10.5.2, etc. The data is presented in a grid-like format with varying column widths.

Tabelle 2 (Fort.)

$H_{17},0$	4	26	-24	$H_{17},-1$	-4	10*	22	0	16*	-3	4	12*	5	$H_{17},-2$	-2	20*	-26	2	16*	-25	H_{16},c	2	24*	-5
2	24	33	1	15*	-17	-3	17*	5	2	6*	5	13*	5	-1	16*	14	2	13*	12	0	42	46		
3	26*	18	1	16*	5	-5	25*	47	3	15*	-9	6	14*	-12	0	4*	-44	5	16*	22	1	46*	-52	

Tabelle 3. Intermolekulare Abstände

Cl(1)—H(5)	3,00 Å	H(2)—H(5)	2,53 Å
Cl(1)—H(8)	3,15	H(3)—H(8)	2,92
O(1)—C(6)	3,16	H(6)—H(9)	3,06
O(1)—H(6)	2,46	H(6)—H(10)	2,59
O(1)—H(12)	2,95	H(8)—H(11)	2,73
O(1)—H(18)	2,87	H(8)—H(12)	2,85
C(2)—H(5)	3,12	H(8)—H(16)	2,96
C(4)—H(17)	3,27	H(9)—H(11)	2,87
C(5)—H(2)	3,04	H(10)—H(14)	2,21
C(6)—H(9)	3,20	H(11)—H(14)	3,02
C(8)—H(3)	2,94	H(11)—H(15)	3,14
C(8)—H(11)	3,24	H(11)—H(16)	2,52

Tabelle 3 (Fort.)

C(8)—H(16)	3,17	H(12)—H(16)	2,64
C(10)—H(14)	3,18	H(12)—H(17)	3,15
C(11)—H(8)	3,24		
C(11)—H(16)	3,04		
C(12)—H(8)	3,29		
C(12)—H(16)	3,08		
C(14)—H(9)	3,16		
C(14)—H(10)	3,12		
C(16)—H(2)	3,08		
C(17)—H(2)	3,07		
C(17)—H(10)	3,27		

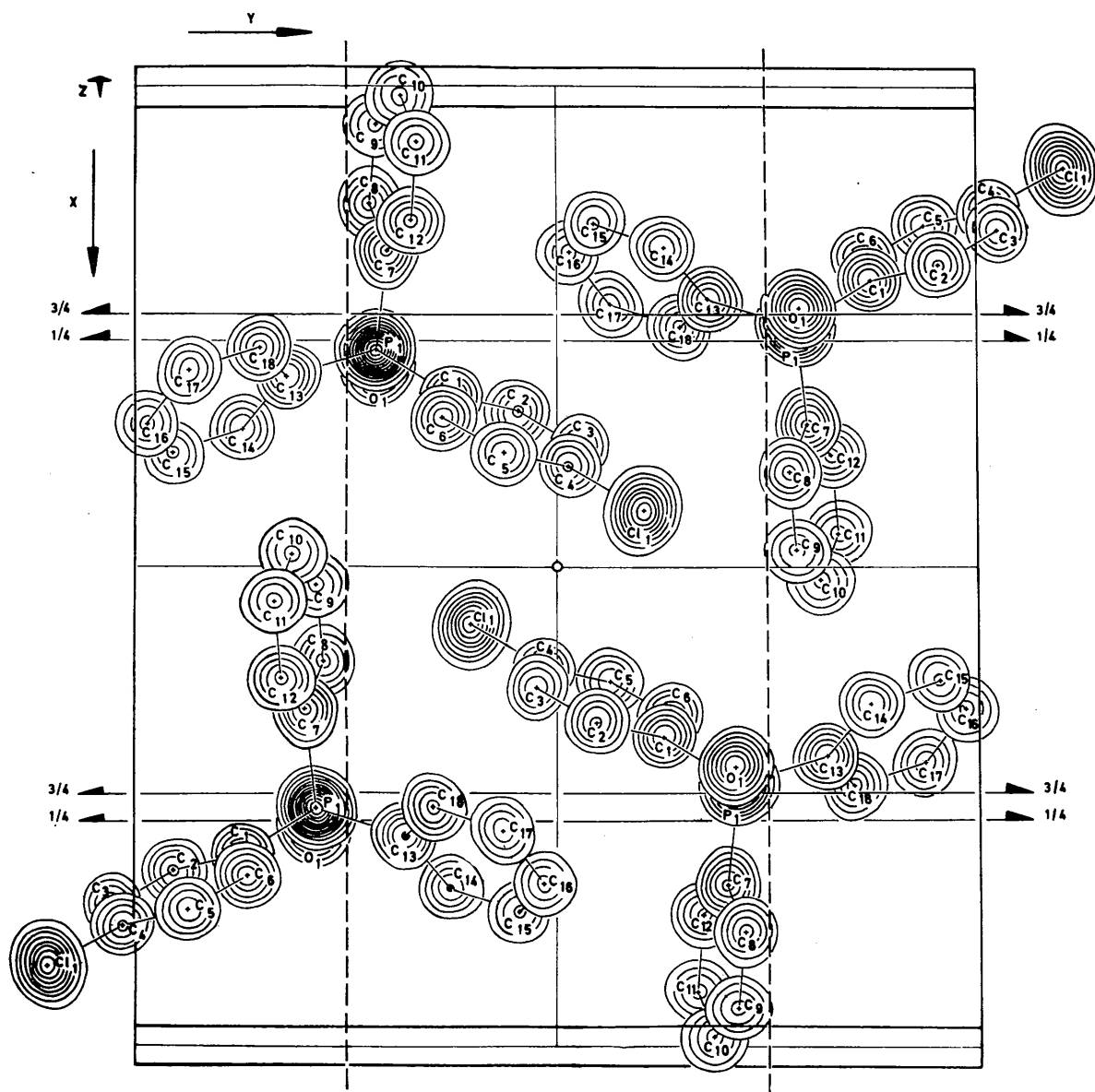


Fig. 1. Fouriersynthese der Elementarzelle.

wo sie durch die unzulängliche Näherung der Temperaturbewegung durch Ellipsoide erklärt werden konnten. Die in diesen Fällen angewendete Methode der 'rigid-body-vibration' führt jedoch beim *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxid sicherlich nicht zum Ziel, da neben der Bewegung des gesamten Moleküls noch Schwingungen der Benzolringe um das Phosphoratom relevant sind. Dies wird auch durch die Lage der Schwingungsellipsoide in Fig. 2 bestätigt. Auch die Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen erscheinen im Mittel stark verkürzt (0,97 Å), was auf die Verwendung kugelsymmetrischer Atomformfaktoren zurückzuführen sein dürfte (Coppens, 1969). Die mittlere Abweichung der Kohlenstoffatome von den durch jeweils 6 Atome gebildeten Ebenen beträgt nur 0,003 Å, der entsprechende Wert für die zugehörigen Wasserstoffatome beträgt im Mittel 0,05 Å.

Tabelle 4. Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes

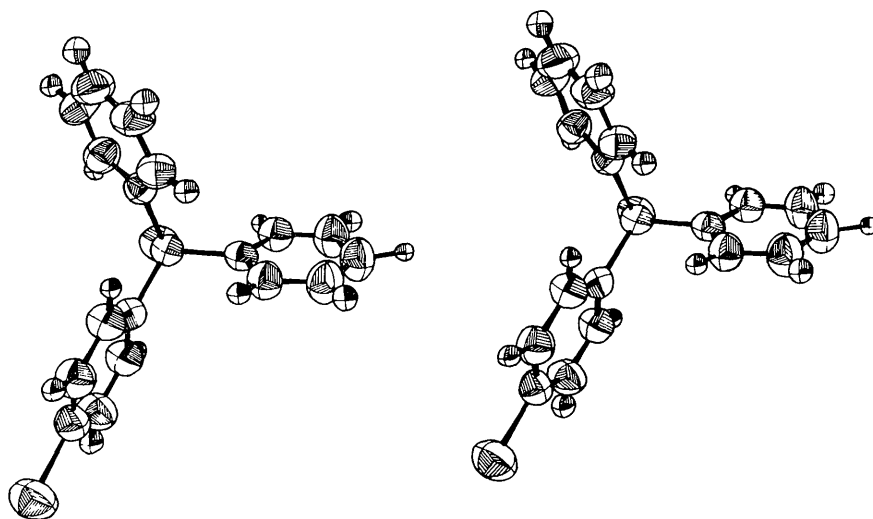
Cl(1)—C(4)	1,739 (3) Å	C(2)—H(2)	0,98 (3) Å
P(1)—O(1)	1,485 (2)	C(3)—H(3)	0,98 (3)
P(1)—C(1)	1,806 (3)	C(5)—H(5)	0,98 (3)
P(1)—C(7)	1,804 (3)	C(6)—H(6)	0,97 (3)
P(1)—C(13)	1,806 (3)	C(8)—H(8)	0,94 (3)
C(1)—C(2)	1,380 (4)	C(9)—H(9)	0,95 (3)
C(2)—C(3)	1,388 (4)	C(10)—H(10)	1,14 (2)
C(3)—C(4)	1,377 (4)	C(11)—H(11)	0,95 (3)
C(4)—C(5)	1,360 (4)	C(12)—H(12)	0,93 (3)
C(5)—C(6)	1,388 (4)	C(14)—H(14)	0,96 (3)
C(6)—C(1)	1,386 (3)	C(15)—H(15)	1,01 (3)
C(7)—C(8)	1,387 (4)	C(16)—H(16)	0,96 (3)
C(8)—C(9)	1,379 (5)	C(17)—H(17)	0,96 (3)
C(9)—C(10)	1,368 (5)	C(18)—H(18)	0,93 (3)
C(10)—C(11)	1,375 (5)		
C(11)—C(12)	1,382 (4)		
C(12)—C(7)	1,375 (4)		
C(13)—C(14)	1,385 (4)		
C(14)—C(15)	1,386 (5)		
C(15)—C(16)	1,373 (5)		

Tabelle 4 (Fort.)

C(16)—C(17)	1,377 (5)
C(17)—C(18)	1,380 (4)
C(18)—C(13)	1,399 (4)
Cl(1)—C(4)—C(3)	119,6 (2)°
Cl(1)—C(4)—C(5)	118,3 (2)
O(1)—P(1)—C(1)	112,4 (1)
O(1)—P(1)—C(7)	111,5 (1)
O(1)—P(1)—C(13)	111,7 (1)
C(1)—P(1)—C(7)	106,4 (1)
C(1)—P(1)—C(13)	107,8 (1)
C(7)—P(1)—C(13)	106,9 (1)
C(6)—C(1)—C(2)	118,9 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	121,0 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	118,4 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	122,0 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	119,0 (3)
C(5)—C(6)—C(1)	120,6 (3)
C(12)—C(7)—C(8)	119,5 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	120,0 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	120,5 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	119,6 (3)
C(10)—C(11)—C(12)	120,7 (3)
C(11)—C(12)—C(7)	119,8 (3)
C(18)—C(13)—C(14)	118,7 (3)
C(13)—C(14)—C(15)	120,9 (3)
C(14)—C(15)—C(16)	119,2 (3)
C(15)—C(16)—C(17)	121,4 (3)
C(16)—C(17)—C(18)	119,3 (3)
C(17)—C(18)—C(13)	120,6 (3)

Diskussion beider Strukturen

Aus dem Vergleich der Bindungslängen des *p*-Brom- und des *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxids ist zu ersehen, dass nur bei wenigen charakteristischen Grössen signifikante Abweichungen zwischen beiden Strukturen auftreten. Der Kohlenstoff-Halogen-Atomabstand beträgt bei der Bromverbindung 1,901 Å und 1,739 Å bei der Chlorverbindung. Beide Werte sind grösser als die überwiegende Anzahl der Literaturwerte. Eine Verlängerung dieser Bindung bei Substituenten in *para*-Stellung wurde jedoch schon öfter gefunden (Hauw, 1960; MacDonald, 1965).

Fig. 2. Molekülgestalt des *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxids, stereoskopische Darstellung.

Bei der Brom-Verbindung ist die Bindungslänge P-C(1) (zum halogen-substituierten Ring) mit 1,795 Å etwas verkürzt gegenüber den Bindungslängen P-C(7) (1,812 Å) und P-C(13) (1,814 Å).

Bei der Chlorverbindung stimmen dagegen alle drei Längen: 1,806, 1,804 und 1,806 Å im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Ein ähnlicher Einfluss des Bromatoms wurde auch bei den (allerdings ungenaueren) Messungen des *p*-Bromphenyl-diphenylphosphins (Kuhn, 1968) gefunden, während beim Triphenylphosphin (Daly, 1964) natürlich alle drei Abstände im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind. Dass die Mittelwerte der P-C-Bindungslängen mit 1,824 bzw. 1,828 Å bei den beiden letztgenannten Verbindungen wesentlich grösser sind als bei den hier untersuchten (1,807 bzw. 1,805 Å) dürfte auf den unterschiedlichen Bindungscharakter zurückzuführen sein: Bei den dreibindigen Phosphinen gehen die drei *p*-Orbitale des Phosphors Bindungen mit den Kohlenstoffatomen ein; diese Bindungen besitzen eine relative Stärke von 1,73 (Pauling, 1968) und stehen senkrecht aufeinander, während beim vierbindigen Phosphor eine *sp*³-Bindung der Stärke 2,0 und einer tetraedrischen Anordnung realisiert ist. Demzufolge betragen die Bindungswinkel C-P-C bei den Phosphinen im Mittel 103,0° und 103,5° (die Aufweitung gegenüber dem theoretischen Wert 90° ist sicherlich auf den Raumbedarf der Benzolringe zurückzuführen), während bei den beiden Phosphin-Oxiden 106,9 und 107,0° realisiert sind (theoretischer Tetraederwinkel 109,5°).

Der Phosphor-Sauerstoff-Atomabstand beträgt bei der Bromverbindung 1,496 und 1,485 Å bei der Chlorverbindung. Mit $2,4 \cdot \sigma$ liegt die Differenz zwischen beiden Werten dicht unterhalb der Signifikanzgrenze.

Bei den intermolekularen Abständen ist besonders der Wert für O(1)-H(6) bemerkenswert: Mit 2,39 bzw. 2,46 Å ist er in beiden Verbindungen erheblich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (2,6 Å); zumindest bei der Chlorverbindung ist diese Abweichung mit $5 \cdot \sigma$ eindeutig signifikant. Hier könnte sich also das Vorhandensein einer schwach ausgeprägten O-H-Brückenbindung andeuten, die das gesamte Phosphin-Sauerstoff-System durch die Anlagerung eines aromatischen Systems zusätzlich stabilisiert.

Herrn Prof. Goetz, TU Berlin, danken wir für die Überlassung der Substanz. Ferner gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Automatischen Einkristall-Diffraktometers, dem Senator für Wirtschaft und Kredit, Berlin, für die zur Verfügung gestellten Personalmittel, dem Fond der Chemie für die Forschungsmittel und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung der umfangreichen Rechnungen.

Literatur

- COPPENS, P. (1969). *Acta Cryst.* A25, 180.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* 9, 754, 757.
 DALY, J. J. (1964). *J. Chem. Soc.* 729, 3799.
 HAUW, C. (1960). *Acta Cryst.* 13, 100.
 KUHN, H. J. (1968). *Röntgenographische Untersuchung der Kristall- und Molekülstruktur des p-Bromphenyldiphenylphosphins* (Doktorarbeit).
 MACDONALD, A. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 243.
 PAULING, L. (1968). *Die Natur der chem. Bindung*, Weinheim: Verlag Chemie.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1971). B27, 1152

The Structure of *p*-Toluic Acid*

BY M. G. TAKWALE AND L. M. PANT

National Chemical Laboratory, Poona, India

(Received 6 November 1969 and in revised form 1 September 1970)

Crystals of *p*-toluic acid, CH₃C₆H₄COOH, are triclinic, space group *P* $\bar{1}$, with $a = 8.88$, $b = 7.87$, $c = 7.59$ Å; $\alpha = 121.4^\circ$, $\beta = 118.7^\circ$, $\gamma = 93.9^\circ$; ρ_o , 1.251 g.cm⁻³; ρ_c for $Z = 2$, 1.256 g.cm⁻³. The structure was refined by the method of least squares to an *R* value of 0.106 for 852 observed reflexions. The molecular dimensions are compared with those of related molecules. The molecules as usual form dimers; the C-O bonds of the carboxylic group are both 1.292 ± 0.008 Å long. The carboxylic group has pronounced torsional oscillation with a root-mean-square amplitude of about 12°; the methyl group has a considerable vibration normal to the C-C bond.

Introduction

The structure analyses of *p*-toluic acid and *p*-nitrotoluene (Barve & Pant, 1971) were undertaken in

order to study the influence on the molecular structure of methyl group substitution in *para* position in mono-substituted benzenes containing electron withdrawing groups. The methyl group is a weaker electron donor than the amino group; the structures of *p*-aminobenzoic acid and *p*-nitroaniline have been determined with great accuracy. It is of interest to compare these

* Communication No. 1397 from the National Chemical Laboratory, Poona, India.