

métaux du groupe VIII et les éléments du groupe IV B: Si, Ge, Sn.

On y relève en effet trois autres structures, dont les représentants sont Co<sub>0,9</sub>Ge<sub>2</sub> (Schubert & Pfisterer, 1950) et qui s'apparentent également aux types C1 et C16.

De plus, tous ces arrangements peuvent être classés en fonction des possibilités qu'ils offrent à la formation de liaisons directes métal-métal; on constate ainsi qu'à l'exception du type C1, ils donnent lieu à des associations d'atomes métalliques plus ou moins étendues: paires, carrés, chaînes et même plans (Tableau 15).

Il est difficile d'expliquer ces différences de cristallisation par de simples arguments géométriques; la tendance relative des atomes métalliques à s'associer entre eux ou avec les atomes B doit relever d'un facteur électronique.

La liste des valeurs des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue en s'adressant à Monsieur Protas.

### Références

- ARONSSON, B. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1414.  
 BIRKHOLZ, U. & SCHELM, J. (1968). *Phys. Stat. Sol.* **27**, 413.  
 BUCKSCH, R. (1967). *Z. Naturforsch.* **A22**, 2124.  
 DUSAUSOY, Y. & WANDJI, R. (1970). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **93**, 56.  
 GOL'DBERG, A. I., LIPATOVA, V. A. & GEL'D, P. V. (1964). *Refractory Transition Metal Compounds*. p. 201. SAMSONOV, G. V. Acad. Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III Birmingham: Kynoch Press.  
 PHRAGMÉN, G. (1926). *J. Iron Stell. Inst.* **114**, 397.  
 SCHUBERT, K. & PFISTERER, H. (1950). *Z. Metallk.* **41**, 433.  
 SIDORENKO, F. A., GEL'D, P. V. & DUBROVSKAYA, L. B. *Compounds*. p. 178. SAMSONOV, G. V. Acad. Press.  
 WANDJI, R., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & ROQUES, B. (1968). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **267c**, 1587.  
 WANDJI, R., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & ROQUES, B. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **269c**, 907.  
 WANDJI, R., LECORRE, C., GENIN, J. M. & ROQUES, B. (1971). *Phys. Stat. Sol.* **45**. Sous presse.  
 WÄPPLING, R., HÄGGSTRÖM, L. & RUNDQVIST, R. (1968). *Chem. Phys. Letters* **2**(3), 160.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1218

## Structure Cristalline et Moléculaire d'un Dérivé de la Tocoquinone-1

PAR ODETTE LEFEBVRE-SOUBEYRAN

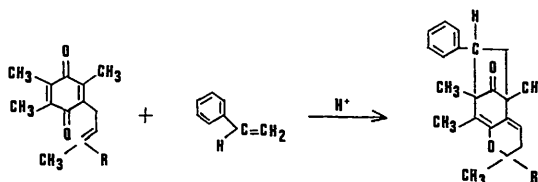
Laboratoire de Cristallographie, 1 rue Victor Cousin, Paris, France

(Reçu le 11 septembre 1970)

The crystal structure of a condensation product of 1-tocoquinone and *p*-bromophenylethylene, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Br, has been determined in order to explain the molecular structure of this group of products. The crystals are orthorhombic with space group *Iba*2 and the unit-cell dimensions are *a* = 23.8, *b* = 22.2 and *c* = 7.30 Å. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by the full-matrix least-squares method. The molecular structure is that expected on chemical grounds. The olefin addition is on the quinonic ring. The precision is about 0.015 Å for bonds. There are some molecular distortions on account of interactions between non-bonded atoms of the molecule.

### Introduction

Les travaux de Mamont, Cohen, Azerad & Vilkas (1965), Mamont, Cohen & Azerad (1967) et Cohen & Mamont (1967) concernant certaines quinones méthylées, totalement substituées sur le noyau et portant une chaîne latérale insaturée, ont mis en relief le problème posé par la configuration moléculaire des produits de condensation, en milieu acide, des tocoquinones (triméthyl multiprényl-benzoquinones) avec le styrène. Essayant d'interpréter les propriétés spectrales de ces composés et les réactions de dégradations chimiques, Mamont (1969) a pensé qu'il devait y avoir transformation de la molécule de tocoquinone avec cyclisation de la chaîne latérale sur le groupement carbonyle voisin, puis addition du styrène sur le cycle quinonique, le phényle adoptant la position *endo*.



Si le mécanisme même de cette addition anormale reste difficile à expliquer, l'étude aux rayons X de la structure cristalline du produit de condensation de la tocoquinone-1 (triméthyl-2,5,6-méthyl-3'-butène-2'-yl-3-benzoquinone-1,4) avec le *p*-bromophényléthylène a déjà confirmé pleinement l'exactitude de la formule proposée (Lefebvre-Soubeyran, 1969). C'est l'analyse détaillée de cette structure qui est exposée dans le présent mémoire.

### Conditions expérimentales

Des cristaux en apparence assez différents ont été obtenus suivant la constitution de mélange dans lequel ils se sont formés. Un mélange d'éther et d'hexane produit à  $-20^{\circ}\text{C}$  des cristaux mal formés, plus ou moins agglomérés et sans aucune direction privilégiée. Presque tous maclés, ils se décomposent aux rayons X. Repris dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, ils sont remplacés par de beaux monocristaux en forme de minces plaquettes transparentes. Une troisième cristallisation dans un mélange d'éther et d'heptane conduit à de très belles aiguilles longues et très dures. Les deux premières formes cristallines appartiennent au même système qui semble triclinique. La troisième forme, utilisée pour la recherche structurale, révèle immédiatement aux rayons X les symétries caractéristiques du système orthorhombique. La direction d'allongement est l'axe  $c$ .

Les paramètres de la maille ont été calculés à partir des clichés de Weissenberg des strates  $hk0$  et  $h0l$  sur lesquels sont enregistrées simultanément les raies produites par un fil d'aluminium. La densité a été mesurée par la méthode de flottaison dans une solution de bromure de zinc.

#### Caractères cristallographiques

Formule brute  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}$

Poids moléculaire,  $M=401$  (déterminé par spectrométrie de masse)

Point de fusion,  $F=105$  à  $107^{\circ}$

Système orthorhombique

Conditions de réflexion:  $hkl$  pour  $h+k+l=2n$   
 $0kl$  pour  $k=2n$  et  $l=2n$   
 $h0l$  pour  $h=2n$  et  $l=2n$   
 $hk0$  pour  $h+k=2n$

Groupe spatial  $Iba2$  (no. 45 dans *International Tables for X-ray Crystallography*, 1969)

$F(000)=1664$

Dimensions de la maille:  $a=23,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$   
 $b=22,2 \pm 0,2$   
 $c=7,30 \pm 0,02$

$V=4211 \text{ \AA}^3$

$d_m=1,336$   $Z=8$   $d_c=1,264$

Radiation utilisée  $\text{Cu } K\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$

$\mu=28,7 \text{ cm}^{-1}$

En vue des mesures d'intensités, effectuées par densitométrie, les données de diffraction ont été enregistrées en équinclinaison sur goniomètre de Weissenberg jusqu'à la quatrième strate comprise ( $\nu=30^{\circ}$ ). Le cristal utilisé était une aiguille de  $0,2 \text{ mm}$  d'épaisseur montée suivant l'allongement. Sur les 2600 réflexions indépendantes contenues dans la sphère réciproque, on a obtenu, par la méthode des films multiples, une famille de 1600 réflexions observées parmi lesquelles 200 avaient une intensité trop faible pour être mesurable.

Seules les corrections de dédoublement des taches  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  et celles de Lorentz-polarisation ont été appliquées, les premières empiriquement d'après le profil des taches, les secondes par calcul sur ordinateur à l'aide d'un programme approprié mis au point au laboratoire.

Enfin la méthode statistique de Wilson (1942) a permis d'évaluer les coefficients de mise à l'échelle absolue des différentes strates et le facteur de température général pour lequel on trouve:  $B=3,5 \text{ \AA}^2$ .

Les calculs ont presque tous été exécutés sur un ordinateur CDC3600 à l'aide de programmes variés dont les plus importants sont: *GEST* de De Rango, Tsoucaris, Zelwer & Baudour (1964) pour les séries de Fourier, *ORFLS* (modification *SAPHIR*) de Busing, Martin & Levy (1962) pour l'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés, *ORFFE* (modification *DISTAL*) de Busing, Martin & Levy (1962) pour les calculs d'angles et de distances interatomiques et *NRC22* (Pippy & Ahmed, 1967) pour le calcul des plans moyens.

### Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. La projection de Patterson  $xOy$  donne sans ambiguïté les coordonnées  $x$  et  $y$  de l'atome de brome tandis que sa cote  $z$  peut être fixée arbitrairement. On trouve:

$$x=0,0542, \quad y=0,0894, \quad z=0,250.$$

Après affinement des paramètres  $x_{\text{Br}}$ ,  $y_{\text{Br}}$ ,  $B$  et  $K_i$  (facteurs d'échelle) par la méthode des moindres carrés, le facteur de désaccord

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

prend la valeur  $R=0,428$ .

Les premières sections de densité électronique, effectuées en attribuant aux facteurs de structure la phase imposée par l'atome de brome seul, n'étaient pas faciles à interpréter. En effet, quand l'hypothèse ne comporte qu'un seul atome, une fausse symétrie est introduite par le groupe polaire  $Iba2$ , sous forme d'un plan miroir situé au niveau de l'atome perpendiculairement à l'axe  $Oz$ . Etant donné le caractère prépondérant du pouvoir diffractant de l'atome de brome, cette pseudo-symétrie a subsisté jusqu'aux dernières séries de Fourier.

Comme on pouvait s'y attendre, le noyau benzénique lié à l'atome de brome a été localisé le premier; puis ce fut un pic plus élevé que les autres et qui correspondait à l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. La chaîne plane de six atomes de carbone est apparue ensuite. Au total, sept calculs de densité électronique ont été nécessaires pour mettre en place de manière satisfaisante les 22 atomes de carbone et les 2 atomes d'oxygène. Le facteur de désaccord diminue alors de manière significative jusqu'à  $R=0,234$ .

L'affinement des paramètres structuraux a été pour-

suivi par la méthode des moindres carrés, la quantité minimisée étant  $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ .

Les quatre premiers cycles effectués en laissant isotrope l'agitation thermique de chacun des atomes porte  $R$  à la valeur 0,151. Après deux cycles supplémentaires pour lesquels l'atome de brome était considéré comme anisotrope, on obtient:  $R=0,095$ . L'erreur statistique sur les longueurs de liaison est alors de l'ordre de 0,03 Å pour les liaisons C-C et 0,02 Å pour la liaison Br-C.

L'anisotropie des autres atomes n'a pas été prise en considération afin de ne pas alourdir les calculs de manière excessive. Pour améliorer la précision, il était intéressant de chercher à repérer la position des 25 atomes d'hydrogène. Une première série différence laisse apparaître 17 pics que l'on peut raisonnablement assimiler à des atomes d'hydrogène. Après de nouveaux calculs d'affinement suivis d'une deuxième, puis d'une troisième série différence, on observe, au voisinage des atomes de carbone, 25 sommets dont la hauteur, plus élevée que celle des autres résidus, varie de 0,6 à 1 e.Å<sup>-3</sup>.

Au cours de l'affinement, les facteurs d'échelle individuels des différents strates sont restés constamment variables en même temps que le coefficient  $\beta_{33}$  du facteur d'agitation thermique anisotrope de l'atome de brome. Lingafelter & Donohue (1966) ont signalé la dépendance qui peut lier ces paramètres. Dans notre cas particulier, l'affinement n'en a pas été perturbé et les résultats obtenus restent tout-à-fait cohérents, aussi bien en ce qui concerne la convergence de ces variables que l'écart-type correspondant.

La loi de pondération préconisée par Cruickshank (1965) a été adoptée avec  $w = 1/(a + b|F_o| + c|F_o|^2)$ , les coefficients  $a, b$  et  $c$  étant évalués de telle sorte que la valeur moyenne de  $w(F_o - F_c)^2$  reste indépendante de la

valeur de  $F_o$ . Leur calcul était repris à chaque nouvelle étape de l'affinement. En même temps, les réflexions

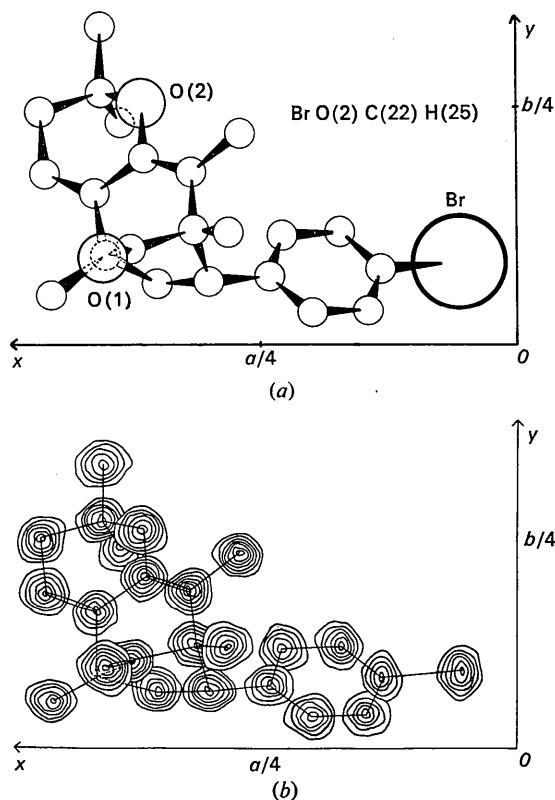


Fig. 1. (a) Projection de la molécule sur le plan  $x0y$ . (b) Tracé des lignes de niveau de densité électronique autour des centres atomiques. Les intervalles sont de 1 e.Å<sup>-3</sup> pour les atomes légers et de 5 e.Å<sup>-3</sup> pour l'atome de brome.

Tableau 1. Les paramètres atomiques

Atome	$x$	$\sigma \times 10^5$	$y$	$\sigma \times 10^5$	$z$	$\sigma \times 10^4$	$B$	$\sigma \times 10^2$	$qe \cdot \text{Å}^{-3}$
Br	0,05578	4	0,08866	6	-0,250				45,9
O(1)	0,40064	30	0,09372	28	-0,8570	15	3,42	15	9,7
O(2)	0,36519	23	0,25495	24	-0,4192	11	2,19	11	11,3
C(1)	0,13139	38	0,08140	38	-0,3334	19	2,87	17	7,1
C(2)	0,17300	35	0,11879	40	-0,2642	22	3,15	17	7,1
C(3)	0,22715	34	0,11407	37	-0,3246	17	2,36	15	7,5
C(4)	0,24184	32	0,07266	33	-0,4653	18	2,02	14	8,2
C(5)	0,19944	35	0,03491	38	-0,5269	18	2,64	16	7,3
C(6)	0,14476	38	0,03879	40	-0,459	20	2,97	17	7,1
C(7)	0,29993	33	0,06809	36	-0,544	16	2,23	15	7,6
C(8)	0,35094	33	0,06692	37	-0,4142	17	2,36	15	7,6
C(9)	0,40177	39	0,09519	38	-0,5190	22	2,61	16	7,2
C(10)	0,37716	30	0,10165	31	-0,7079	18	1,90	13	7,3
C(11)	0,31594	29	0,11992	31	-0,6840	15	1,66	13	8,1
C(12)	0,45574	40	0,05608	43	-0,5224	21	3,31	19	7,1
C(13)	0,27071	33	0,22438	35	-0,6258	20	2,42	15	7,6
C(14)	0,31810	30	0,18181	31	-0,5911	17	1,77	13	8,5
C(15)	0,36377	29	0,19798	31	-0,4878	17	1,74	12	8,1
C(16)	0,41194	31	0,15843	33	-0,4628	17	2,12	14	8,0
C(17)	0,46006	36	0,18087	37	-0,3967	19	2,62	16	7,6
C(18)	0,46293	40	0,24502	42	-0,3351	19	3,14	18	6,8
C(19)	0,40536	34	0,26641	37	-0,2742	21	2,89	18	7,3
C(20)	0,40460	42	0,33429	47	-0,2493	29	4,35	21	6,0
C(21)	0,38655	43	0,23555	43	-0,0993	22	3,64	20	6,2
C(22)	0,28219	36	0,11834	39	-0,8602	20	2,78	16	7,5

Tableau I (suite)

	$x$	$\sigma \times 10^4$	$y$	$\sigma \times 10^4$	$z$	$\sigma \times 10^3$	$B$	$qe. \text{\AA}^{-3}$
H(2)	0,1617	46	0,1557	51	-0,141	22	4,7	0,7
H(3)	0,2574	42	0,1343	45	-0,290	19	3,8	0,8
H(5)	0,2055	39	0,0115	46	-0,615	20	3,8	0,7
H(6)	0,1117	39	0,0076	60	-0,468	19	4,7	0,7
H(7)	0,2961	36	0,0311	38	-0,628	18	2,4	0,8
H(81)	0,3526	37	0,0879	37	-0,301	18	2,4	0,8
H(82)	0,3618	33	0,0199	34	-0,367	18	2,4	0,9
H(121)	0,4817	38	0,0578	41	-0,400	19	3,1	0,7
H(122)	0,4445	40	0,0299	46	-0,631	22	3,1	0,6
H(123)	0,4490	47	0,0402	49	-0,454	20	3,1	0,8
H(131)	0,2419	40	0,2119	37	-0,637	17	2,0	0,9
H(132)	0,2760	35	0,2637	38	-0,537	16	2,0	0,7
H(133)	0,2786	34	0,2387	36	-0,731	20	2,0	0,7
H(17)	0,4988	47	0,1622	31	-0,407	13	2,2	0,8
H(181)	0,4879	38	0,2391	38	-0,268	20	3,2	0,7
H(182)	0,4726	40	0,2782	43	-0,442	17	3,2	0,7
H(201)	0,4309	51	0,3337	50	-0,140	24	4,5	0,8
H(202)	0,4165	52	0,3560	51	-0,353	22	4,5	0,8
H(203)	0,3761	49	0,3422	49	-0,208	21	4,5	0,8
H(211)	0,4004	39	0,2579	41	0,022	18	3,0	0,8
H(212)	0,3467	40	0,2453	43	-0,124	21	3,0	0,7
H(213)	0,3883	39	0,1920	42	-0,138	18	3,0	0,8
H(221)	0,2459	41	0,1207	42	-0,830	18	3,0	0,9
H(222)	0,3031	38	0,1551	42	-0,919	17	3,0	0,6
H(223)	0,3025	43	0,0809	40	-0,929	20	3,0	0,6

'nulles', rejetées des premiers cycles d'affinement, étaient réintroduites dans la famille des facteurs de structure

quand leur valeur calculée était supérieure au minimum mesuré. Au dernier cycle, il n'en restait plus que 14.

Enfin, on a tenu compte de la diffusion anormale de l'atome de brome. Sa contribution reste assez faible et n'entraîne que des variations d'intensité dont la valeur moyenne ne dépasse pas l'erreur sur  $I$ . En effet, le calcul du rapport de Bijvoet défini par Parthasarathy (1967) donne:

$$\langle \delta \rangle = \left\langle \frac{\Delta I}{I} \right\rangle = 0,1.$$

L'affinement a été conduit parallèlement pour chacune des deux configurations absolues. On obtient deux valeurs de  $R$  extrêmement voisines:

$R_1 = 0,0758$  pour la première configuration (cotes '+z')  
 $R_2 = 0,0755$  pour la deuxième configuration (cotes '-z')  
 ou  $R'_1 = 0,0950$  et  $R'_2 = 0,0944$  avec des facteurs pondérés. D'après le critère de Hamilton (1965), la probabilité pour que la deuxième configuration ne soit pas correcte serait inférieure à 0,5%. La comparaison des deux familles de coordonnées est intéressante. Tandis que les valeurs de  $x$  et de  $y$  restent sensiblement identiques, on remarque dans la direction  $Oz$  une translation générale de tous les atomes de la molécule par rapport à l'atome de brome dont la coordonnée  $z$  reste fixe. Ce résultat déjà observé par Ueki, Zalkin & Templeton (1966) était prévisible, le groupe  $Iba2$  étant un groupe polaire. La variation sur  $z$  atteint 0,05 Å alors que le calcul proposé par Cruickshank & McDonald (1967) laissait prévoir un ordre de grandeur de 0,04 Å.

Les facteurs de diffusion atomique, corrigés ou non de la diffusion anormale ont tous été relevés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf

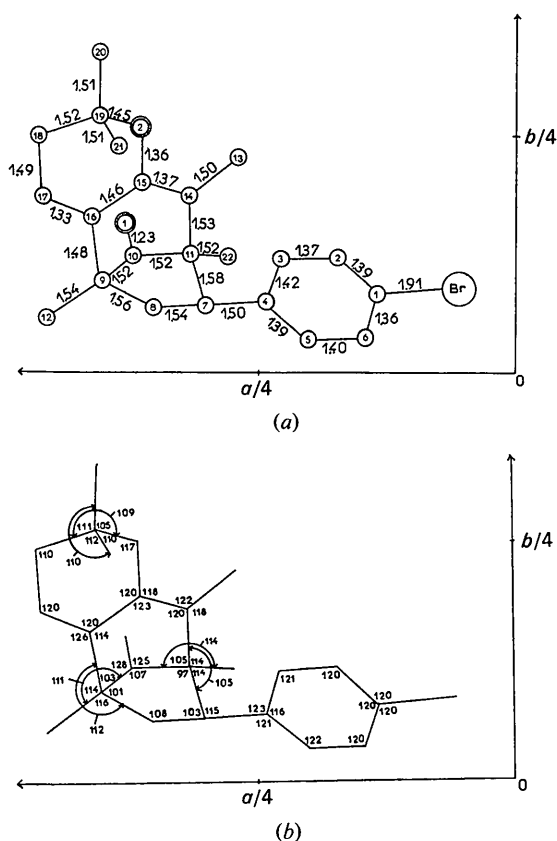


Fig. 2. (a) Longueurs de liaison. (b) Angles de valence.

dans le cas de l'atome d'hydrogène pour lequel nous avons utilisé les valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965).

A partir des coordonnées définitives, un dernier calcul de densité électronique a été effectué (série directe et série différence). La Fig. 1(a) représente une vue en perspective de la molécule projetée sur le plan  $xOy$ , tandis que la Fig. 1(b) donne le tracé des lignes de niveau sur les sections de densité électronique autour des centres atomiques: brome, carbone, oxygène. La série différence laisse apparaître un pic de  $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ , situé à

peu près exactement entre deux atomes de brome de mêmes coordonnées  $x$  et  $y$ . Ce résidu peut être attribué à la limitation de série assez importante sur l'indice '1'. On trouve encore 13 maxima compris entre  $0,3$  et  $0,4 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  toutes les autres valeurs restant inférieures à  $0,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . Les deux configuration ne présentent aucune différence significative.

Les paramètres atomiques de la deuxième configuration ont été portés sur le Tableau 1 avec les écarts-type correspondants. A titre indicatif, la valeur de la densité  $\rho(x_i, y_i, z_i)$  en  $\text{e.}\text{\AA}^{-3}$  a été notée pour chaque atome

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 0 0	284,9	284,6	11 5 0	200,0	199,6	28 4 0	25,4	25,4	11 6 1	91,5	91,1	24 9 1	45,8	41,3
2 0 0	394,8	394,7	11 5 0	179,6	179,6	28 4 0	39,9	39,9	11 6 1	109,5	109,1	24 13 1	27,3	22,2
4 0 0	1071,7	1071,6	11 9 0	19,7	19,7	28 8 0	10,1	10,1	11 6 1	214,4	214,4	24 15 1	28,1	26,1
10 0 0	142,7	142,5	11 11 0	119,8	119,5	28 10 0	17,7	17,7	11 12 1	146,5	146,5	25 2 1	36,2	31,0
10 0 0	145,2	145,2	11 15 0	33,1	33,1	29 0 0	10,9	10,9	11 14 1	114,4	114,4	25 4 1	32,1	25,6
16 0 0	81,0	81,0	11 17 0	18,6	18,6	30 0 0	16,2	16,2	11 16 1	11,6	11,6	25 6 1	7,0	4,6
16 0 0	99,9	99,4	11 19 0	18,6	18,6	30 2 0	12,7	12,4	12 0 1	24,1	24,1	25 8 1	27,0	22,1
20 0 0	25,7	25,7	11 21 0	18,6	18,6	30 4 0	20,4	20,4	12 2 1	68,2	68,2	25 10 1	12,2	9,4
20 0 0	86,8	86,8	11 25 0	10,7	10,7	30 6 0	15,9	15,9	12 3 1	97,2	96,8	25 14 1	17,8	12,2
24 0 0	86,4	86,4	11 27 0	34,7	34,7	30 8 0	16,2	16,2	12 4 1	156,7	156,7	25 16 1	74,2	11,2
24 0 0	41,3	41,3	12 4 0	44,1	44,1	30 10 0	12,7	12,7	12 7 1	172,9	172,9	26 5 1	25,9	22,9
24 0 0	96,2	96,2	12 8 0	27,8	27,8	30 12 0	11,5	11,5	12 8 1	40,7	40,7	26 7 1	18,6	14,7
28 0 0	36,1	36,1	12 8 0	27,8	27,8	30 14 0	1,8	1,8	12 11 1	70,0	70,0	26 9 1	74,9	25,8
28 0 0	24,0	24,0	12 10 0	20,3	20,3	30 16 0	1,4	1,4	12 13 1	48,9	48,9	26 11 1	24,0	18,7
0 4 0	205,7	213,4	12 10 0	20,3	23,5	30 18 0	1,4	2,7	12 15 1	25,0	25,0	26 13 1	11,9	4,0
0 4 0	991,3	490,7	12 12 0	26,5	27,6	30 20 0	1,6	2,6	12 16 1	41,9	41,9	26 15 1	13,4	11,3
0 8 0	24,0	24,0	12 12 0	26,5	27,6	30 22 0	1,6	2,6	12 17 1	24,7	24,7	27 4 1	22,1	13,3
0 10 0	71,7	65,2	12 18 0	36,5	40,3	30 24 0	1,2	2,3	12 19 1	17,9	17,9	27 6 1	22,1	6,2
0 16 0	17,4	17,4	12 20 0	19,7	19,7	30 26 0	1,2	2,3	12 21 1	10,1	10,1	27 8 1	24,4	6,2
0 16 0	97,5	95,1	13 1 0	44,8	42,4	30 28 0	1,2	2,1	13 2 1	140,5	132,6	27 12 1	16,4	11,7
0 20 0	15,0	15,0	13 1 0	44,8	42,4	30 30 0	1,2	2,1	13 4 1	98,7	105,4	28 3 1	22,0	18,4
0 18 0	34,0	32,0	13 3 0	17,9	15,3	30 32 0	2,1	1,4	13 6 1	111,4	111,4	28 7 1	18,1	10,6
0 22 0	11,0	4,0	13 3 0	17,9	15,3	30 34 0	2,1	1,4	13 8 1	53,2	53,2	28 9 1	27,2	25,1
0 28 0	77,8	88,0	13 5 0	12,9	9,2	30 36 0	2,1	1,4	13 10 1	21,6	21,6	28 11 1	33,3	20,0
0 26 0	19,2	21,6	13 17 0	36,6	36,0	30 38 0	2,1	1,4	13 12 1	109,0	113,4	29 6 1	28,5	22,1
1 1 5	135,9	142,8	13 19 0	10,8	6,4	30 40 0	2,1	1,4	13 14 1	179,4	184,0	29 8 1	18,6	10,6
1 1 7	43,6	36,5	13 23 0	8,4	10,6	30 42 0	2,1	1,4	13 16 1	95,7	93,6	29 10 1	28,5	22,1
1 1 1	39,4	49,8	14 4 0	20,4	20,6	30 44 0	2,1	1,4	13 18 1	22,5	22,5	29 12 1	25,1	20,0
1 1 3	61,8	54,7	14 4 0	20,4	20,6	30 46 0	2,1	1,4	13 20 1	109,5	109,5	29 14 1	18,6	10,6
1 1 5	41,0	34,8	14 10 0	8,0	7,7	30 48 0	2,1	1,4	13 22 1	46,9	46,9	29 16 1	18,6	10,6
1 1 9	33,8	32,2	14 14 0	16,5	16,9	30 50 0	2,1	1,4	13 24 1	21,7	21,7	29 18 1	18,6	10,6
1 1 11	10,0	10,0	14 18 0	17,0	15,3	30 52 0	2,1	1,4	13 26 1	7,1	7,1	29 20 1	18,6	10,6
1 2 3	26,1	32,5	14 20 0	17,0	16,9	30 54 0	2,1	1,4	14 0 1	141,0	141,0	29 22 1	18,6	10,6
1 2 5	25,3	25,8	14 20 0	17,0	16,9	30 56 0	2,1	1,4	14 2 1	131,3	122,2	29 24 1	18,6	10,6
2 2 0	21,8	15,9	14 20 0	17,0	16,9	30 58 0	2,1	1,4	14 4 1	58,1	58,1	29 26 1	18,6	10,6
2 2 2	100,7	100,7	15 1 0	79,8	73,5	30 60 0	2,1	1,4	14 6 1	24,7	24,7	29 28 1	18,6	10,6
2 2 4	87,8	77,4	15 1 0	79,8	73,5	30 62 0	2,1	1,4	14 8 1	14,9	14,9	29 30 1	18,6	10,6
2 2 6	34,3	34,3	15 5 0	58,4	58,4	30 64 0	2,1	1,4	14 10 1	22,2	22,2	29 32 1	18,6	10,6
2 2 8	177,1	181,1	15 9 0	19,7	12,7	30 66 0	2,1	1,4	14 12 1	81,6	80,0	29 34 1	18,6	10,6
2 2 10	71,4	71,4	15 13 0	28,1	25,1	30 68 0	2,1	1,4	14 14 1	24,8	24,8	29 36 1	18,6	10,6
2 2 12	42,2	42,2	15 17 0	59,5	66,8	30 70 0	2,1	1,4	14 16 1	9,8	9,8	29 38 1	18,6	10,6
2 2 14	55,4	57,6	15 19 0	35,2	35,2	30 72 0	2,1	1,4	14 18 1	40,9	38,5	29 40 1	18,6	10,6
2 2 16	28,4	35,9	15 19 0	35,2	35,2	30 74 0	2,1	1,4	14 20 1	33,1	31,6	29 42 1	18,6	10,6
2 2 18	32,3	16,8	15 23 0	21,4	31,5	30 76 0	2,1	1,4	14 22 1	87,8	83,8	29 44 1	18,6	10,6
3 3 0	105,4	105,4	16 4 0	48,2	48,2	30 78 0	2,1	1,4	14 24 1	22,9	22,9	29 46 1	18,6	10,6
3 3 2	129,1	116,9	16 4 0	48,2	48,2	30 80 0	2,1	1,4	14 26 1	10,5	10,5	29 48 1	18,6	10,6
3 3 4	148,4	148,4	16 8 0	67,5	60,6	30 82 0	2,1	1,4	14 28 1	48,2	48,2	29 50 1	18,6	10,6
3 3 6	137,0	125,8	16 8 0	67,5	60,6	30 84 0	2,1	1,4	14 30 1	69,7	69,7	29 52 1	18,6	10,6
3 3 8	138,7	120,8	16 12 0	32,2	29,6	30 86 0	2,1	1,4	14 32 1	35,6	35,6	29 54 1	18,6	10,6
3 3 10	74,6	74,6	16 12 0	32,2	29,6	30 88 0	2,1	1,4	14 34 1	69,7	69,7	29 56 1	18,6	10,6
3 3 12	21,2	21,2	16 16 0	14,0	14,0	30 90 0	2,1	1,4	14 36 1	10,8	10,8	29 58 1	18,6	10,6
3 3 14	26,8	25,8	16 18 0	36,8	40,1	30 92 0	2,1	1,4	14 38 1	22,7	22,7	29 60 1	18,6	10,6
3 3 16	21,2	21,2	16 20 0	7,7	7,7	30 94 0	2,1	1,4	14 40 1	10,8	10,8	29 62 1	18,6	10,6
3 3 18	10,6	10,6	16 20 0	7,7	7,7	30 96 0	2,1	1,4	14 42 1	29,0	27,7	29 64 1	18,6	10,6
4 4 0	69,0	69,0	17 5 0	139,4	115,7	30 98 0	2,1	1,4	14 44 1	17,7	17,7	29 66 1	18,6	10,6
4 4 2	21,4	19,2	17 9 0	71,4	72,2	30 100 0	2,1	1,4	14 46 1	108,8	122,3	29 68 1	18,6	10,6
4 4 4	30,5	30,5	17 9 0	71,4	72,2	30 102 0	2,1	1,4	14 48 1	108,8	122,3	29 70 1	18,6	10,6
4 4 6	19,1	17,3	17 11 0	93,3	94,7	30 104 0	2,1	1,4	14 50 1	155,3	169,3	29 72 1	18,6	10,6
4 4 8	34,8	46,0	17 15 0	26,8	26,8	30 106 0	2,1	1,4	14 52 1	89,1	89,1	29 74 1	18,6	10,6
4 4 10	25,3	25,3	17 17 0	95,0	95,0	30 108 0	2,1	1,4	14 54 1	77,0	77,0	29 76 1	18,6	10,6
4 4 12	33,7	30,4	17 21 0	13,5	12,0	30 110 0	2,1	1,4	14 56 1	28,5	28,5	29 78 1	18,6	10,6
4 4 14	90,5	90,5	17 25 0	47,8	47,8	30 112 0	2,1	1,4	14 58 1	17,0	17,0	29 80 1	18,6	10,6
4 4 16	9,9	9,9	17 29 0	18,6	18,6	30 114 0	2,1	1,4	14 60 1	35,3	35,3	29 82 1	18,6	10,6
4 4 18	18,6	18,6	18 2 0	81,0	91,0	30 116 0	2,1	1,4	14 62 1	12,5	12,5	29 84 1	18,6	10,6
4 4 20	9,8	14,5	18 6 0	89,0	91,0	30 118 0	2,1	1,4	14 64 1	11,9	11,9	29 86 1	18,6	10,6
5 5 0	62,1	56,0	18 10 0	78,8	80,8	30 120 0	2,1	1,4	14 66 1	173,7	173,7	29 88 1	18,6	10,6
5 5 2	97,4	74,8	18 14 0	26,1	26,1	30 122 0	2,1	1,4	14 68 1	138,0	138,0	29 90 1	18,6	10,6
5 5 4	97,4	74,8	18 18 0	26,1	26,1	30 124 0	2,1	1,4	14 70 1	73,5	73,5	29 92 1	18,6	10,6
5 5 6	60,8	92,5	18 22 0	22,7	22,7	30 126 0	2,1	1,4	14 72 1	118,4	121,2	29 94 1	18,6	10,6
5 5 8	32,1	32,1	19 0 0	92,3	92,3	30 128 0	2,1	1,4	14 74 1	98,2	98,2	29 96 1	18,6	10,6
5 5 10	49,8	42,3	19 4 0	36,6	36,6	30 130 0	2,1	1,4	14 76 1	27,7	27,7	29 98 1	18,6	10,6
5 5 12	39,2	28,6	19 8 0	26,9	26,9	30 132 0	2,1	1,4	14 78 1	28,3	28,3	29 100 1	18,6	10,6
5 5 14	60,9	56,9	19 12 0	27,7	27,7	30 134 0	2,1	1,4	14 80 1	9,6	9,6	29 102 1	18,6	10,6
5 5 16	21,2	21,2	19 16 0	18,6	18,6	30 136 0	2,1	1,4	14 82 1	27,7	27,7	29 104 1	18,6	10,6
5 5 18	23,4	21,3	19 20 0	48,2	50,1	30 138 0	2,1	1,4	14 84 1	10,2	10,2	29 106 1	18,6	10,6
6 6 0	8,6	13,1	19 24 0	78,6	78,6	30 140 0	2,1	1,4	14 86 1	18,2	18,2	29 108 1		

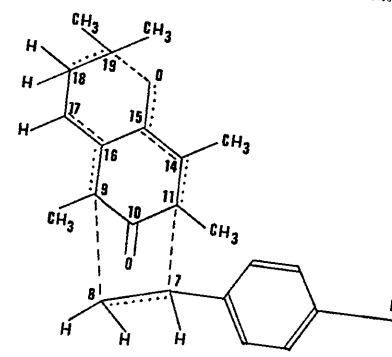
Table 2 (suite)

hkl	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>
10 10 2	20.7	20.7	11 11 1	11.3	11.3	12 12 2	12.7	12.7	13 13 3	13.4	13.4
10 10 4	20.7	20.7	11 11 3	11.3	11.3	12 12 4	12.7	12.7	13 13 4	13.4	13.4
10 10 6	20.7	20.7	11 11 5	11.3	11.3	12 12 6	12.7	12.7	13 13 6	13.4	13.4
10 10 8	20.7	20.7	11 11 7	11.3	11.3	12 12 8	12.7	12.7	13 13 8	13.4	13.4
10 10 10	20.7	20.7	11 11 9	11.3	11.3	12 12 10	12.7	12.7	13 13 10	13.4	13.4
10 10 12	20.7	20.7	11 11 11	11.3	11.3	12 12 12	12.7	12.7	13 13 12	13.4	13.4
10 10 14	20.7	20.7	11 11 13	11.3	11.3	12 12 14	12.7	12.7	13 13 14	13.4	13.4
10 10 16	20.7	20.7	11 11 15	11.3	11.3	12 12 16	12.7	12.7	13 13 16	13.4	13.4
10 10 18	20.7	20.7	11 11 17	11.3	11.3	12 12 18	12.7	12.7	13 13 18	13.4	13.4
10 10 20	20.7	20.7	11 11 19	11.3	11.3	12 12 20	12.7	12.7	13 13 20	13.4	13.4
10 10 22	20.7	20.7	11 11 21	11.3	11.3	12 12 22	12.7	12.7	13 13 22	13.4	13.4
10 10 24	20.7	20.7	11 11 23	11.3	11.3	12 12 24	12.7	12.7	13 13 24	13.4	13.4
10 10 26	20.7	20.7	11 11 25	11.3	11.3	12 12 26	12.7	12.7	13 13 26	13.4	13.4
10 10 28	20.7	20.7	11 11 27	11.3	11.3	12 12 28	12.7	12.7	13 13 28	13.4	13.4
10 10 30	20.7	20.7	11 11 29	11.3	11.3	12 12 30	12.7	12.7	13 13 30	13.4	13.4
10 10 32	20.7	20.7	11 11 31	11.3	11.3	12 12 32	12.7	12.7	13 13 32	13.4	13.4
10 10 34	20.7	20.7	11 11 33	11.3	11.3	12 12 34	12.7	12.7	13 13 34	13.4	13.4
10 10 36	20.7	20.7	11 11 35	11.3	11.3	12 12 36	12.7	12.7	13 13 36	13.4	13.4
10 10 38	20.7	20.7	11 11 37	11.3	11.3	12 12 38	12.7	12.7	13 13 38	13.4	13.4
10 10 40	20.7	20.7	11 11 39	11.3	11.3	12 12 40	12.7	12.7	13 13 40	13.4	13.4
10 10 42	20.7	20.7	11 11 41	11.3	11.3	12 12 42	12.7	12.7	13 13 42	13.4	13.4
10 10 44	20.7	20.7	11 11 43	11.3	11.3	12 12 44	12.7	12.7	13 13 44	13.4	13.4
10 10 46	20.7	20.7	11 11 45	11.3	11.3	12 12 46	12.7	12.7	13 13 46	13.4	13.4
10 10 48	20.7	20.7	11 11 47	11.3	11.3	12 12 48	12.7	12.7	13 13 48	13.4	13.4
10 10 50	20.7	20.7	11 11 49	11.3	11.3	12 12 50	12.7	12.7	13 13 50	13.4	13.4
10 10 52	20.7	20.7	11 11 51	11.3	11.3	12 12 52	12.7	12.7	13 13 52	13.4	13.4
10 10 54	20.7	20.7	11 11 53	11.3	11.3	12 12 54	12.7	12.7	13 13 54	13.4	13.4
10 10 56	20.7	20.7	11 11 55	11.3	11.3	12 12 56	12.7	12.7	13 13 56	13.4	13.4
10 10 58	20.7	20.7	11 11 57	11.3	11.3	12 12 58	12.7	12.7	13 13 58	13.4	13.4
10 10 60	20.7	20.7	11 11 59	11.3	11.3	12 12 60	12.7	12.7	13 13 60	13.4	13.4
10 10 62	20.7	20.7	11 11 61	11.3	11.3	12 12 62	12.7	12.7	13 13 62	13.4	13.4
10 10 64	20.7	20.7	11 11 63	11.3	11.3	12 12 64	12.7	12.7	13 13 64	13.4	13.4
10 10 66	20.7	20.7	11 11 65	11.3	11.3	12 12 66	12.7	12.7	13 13 66	13.4	13.4
10 10 68	20.7	20.7	11 11 67	11.3	11.3	12 12 68	12.7	12.7	13 13 68	13.4	13.4
10 10 70	20.7	20.7	11 11 69	11.3	11.3	12 12 70	12.7	12.7	13 13 70	13.4	13.4
10 10 72	20.7	20.7	11 11 71	11.3	11.3	12 12 72	12.7	12.7	13 13 72	13.4	13.4
10 10 74	20.7	20.7	11 11 73	11.3	11.3	12 12 74	12.7	12.7	13 13 74	13.4	13.4
10 10 76	20.7	20.7	11 11 75	11.3	11.3	12 12 76	12.7	12.7	13 13 76	13.4	13.4
10 10 78	20.7	20.7	11 11 77	11.3	11.3	12 12 78	12.7	12.7	13 13 78	13.4	13.4
10 10 80	20.7	20.7	11 11 79	11.3	11.3	12 12 80	12.7	12.7	13 13 80	13.4	13.4
10 10 82	20.7	20.7	11 11 81	11.3	11.3	12 12 82	12.7	12.7	13 13 82	13.4	13.4
10 10 84	20.7	20.7	11 11 83	11.3	11.3	12 12 84	12.7	12.7	13 13 84	13.4	13.4
10 10 86	20.7	20.7	11 11 85	11.3	11.3	12 12 86	12.7	12.7	13 13 86	13.4	13.4
10 10 88	20.7	20.7	11 11 87	11.3	11.3	12 12 88	12.7	12.7	13 13 88	13.4	13.4
10 10 90	20.7	20.7	11 11 89	11.3	11.3	12 12 90	12.7	12.7	13 13 90	13.4	13.4
10 10 92	20.7	20.7	11 11 91	11.3	11.3	12 12 92	12.7	12.7	13 13 92	13.4	13.4
10 10 94	20.7	20.7	11 11 93	11.3	11.3	12 12 94	12.7	12.7	13 13 94	13.4	13.4
10 10 96	20.7	20.7	11 11 95	11.3	11.3	12 12 96	12.7	12.7	13 13 96	13.4	13.4
10 10 98	20.7	20.7	11 11 97	11.3	11.3	12 12 98	12.7	12.7	13 13 98	13.4	13.4
10 10 100	20.7	20.7	11 11 99	11.3	11.3	12 12 100	12.7	12.7	13 13 100	13.4	13.4

i sur le même Tableau. Le Tableau 2 rassemble les valeurs calculées et observées des réflexions non nulles.

Description de la structure

On peut maintenant reconstituer clairement les modifications moléculaires qui se sont produites au cours de la réaction d'addition de la tocoquinone-1 avec le *p*-bromophényléthylène. Sur le schéma ci-joint, les doubles liaisons transformées en liaisons simples sont indiquées par des lignes en pointillés et les nouvelles liaisons par des lignes en tirets.





101° ( $\sigma=0,8^\circ$ ). Une telle distorsion s'explique surtout par les tensions moléculaires internes (Fig. 3). On en trouve de nombreux exemples dans le cas de molécules polycycliques telles que des dérivés de stéroïdes (Gibaldi & Karle, 1970; Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1969) ou de pigment naturel (Kobayashi, Sitaka & Shibata, 1970).

La liaison Br-C qui est de 1,911 Å présente également un allongement significatif par rapport à la valeur de 1,85 Å donnée par Sutton (1965). L'existence d'une interaction entre l'atome de brome et le groupe méthyle -C(20)H<sub>3</sub> d'une molécule voisine serait peut-être une explication. La distance qui les sépare est de 3,98 Å ( $\sigma=0,018$ ), c'est-à-dire exactement la distance de van der Waals.

Par ailleurs, l'anisotropie assez prononcée de l'atome de brome mérite d'être signalée. Son ellipsoïde d'agitation thermique est orientée de telle sorte que l'axe 1 fait un angle de 4,6° ( $\sigma=0,9^\circ$ ) avec la liaison Br-C et l'axe 2 un angle de 14,9° ( $\sigma=1,2^\circ$ ) avec Oz. Les déplacements quadratiques moyens dans la direction des trois axes principaux sont respectivement en Å :

$$U_1=0,1878 \ (\sigma=0,0015), \quad U_2=0,2897 \ (\sigma=0,0026), \\ U_3=0,3107 \ (\sigma=0,0014).$$

Les longueurs de liaison et les angles de valence faisant intervenir les atomes d'hydrogène ont également été calculés et reportés sur le Tableau 4. La précision est beaucoup moins grande, l'écart-type atteignant environ 0,15 Å sur les distances C-H et 6° à 10° sur les angles  $\widehat{CCH}$ . Les résultats sont dans l'ensemble assez cohérents et n'apportent aucune indication supplémentaire.

Plusieurs groupes d'atomes devraient être plans. On a calculé le plan moyen du groupe phényle (A), celui du groupe (B) formé autour de la double liaison C(14)=C(15), celui du groupe (C) formé autour de la double liaison C(16)=C(17) et celui du groupe carbonyle (D). Sur le Tableau 5, on trouvera les équations de ces quatre plans, les écarts moyens des différents atomes du groupe et les distances de certains atomes. Les axes principaux du réseau constituent le système de référence et les coordonnées X, Y et Z sont évaluées en Å. On retrouve au niveau de la planéité théorique du système de doubles liaisons conjuguées des distorsions non négligeables. Les deux groupes (B) et (C) ne sont qu'approximativement plans et les deux plans moyens (B) et (C) forment entre eux un angle de 12,4° ( $\sigma=0,8^\circ$ ).

La Fig. 3 fait apparaître des interactions importantes entre atomes non directement liés de la molécule. On notera les distances particulièrement courtes que séparent l'atome O(1) des atomes C(16), C(12) et C(22) et l'atome C(13) des atomes O(2) et C(22). Les groupes méthyle relativement encombrants -C(12)H<sub>3</sub>, -C(13)H<sub>3</sub>, -C(22)H<sub>3</sub> et le pont carbonyle  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$  adjacent à deux cycles carbonés font intervenir des forces répulsives qui doivent être à l'origine des tensions moléculaires responsables des distorsions observées.

La cohésion cristalline est assurée par un réseau de liaisons de van der Waals intermoléculaires. On peut en dénombrer une trentaine par molécule. L'une d'entre elles est particulièrement forte, la distance qui sépare les groupes -C(12)H<sub>3</sub> de deux molécules symétriques n'étant que de 3,22 Å (Fig. 3). Les autres sont

Tableau 4. Les longueurs de liaison et les angles de valence

	Liaison H-C			Angles $\widehat{\text{H-C-C}}$ (°)				
	L (Å)	$\sigma \times 10^2$	$\alpha_1$	$\sigma$	$\alpha_2$	$\sigma$	$\alpha_3$	$\sigma$
H(2)	1,24	16	120	6	121	6		
H(3)	0,89	11	129	8	110	8		
H(5)	0,84	14	120	7	118	6		
H(6)	1,05	11	130	7	109	7		
H(7)	1,03	12	102	5	97	6	115	5
H(81)	0,94	13	124	6	101	6		
H(82)	1,13	10	110	5	112	7		
H(121)	1,10	11	115	8				
H(122)	1,01	12	97	10				
H(123)	0,64	16	95	11				
H(131)	0,75	10	118	7				
H(132)	1,09	10	108	6				
H(133)	0,85	15	103	5				
H(17)	1,01	12	127	6	112	5		
H(181)	0,78	13	94	7	123	7		
H(182)	1,10	12	116	6	100	6		
H(201)	1,01	17	94	7				
H(202)	0,95	17	107	8				
H(203)	0,76	14	116	10				
H(211)	1,16	14	116	6				
H(212)	0,99	12	92	10				
H(213)	1,01	10	101	9				
H(221)	0,89	12	108	10				
H(222)	1,05	13	94	9				
H(223)	1,09	12	100	8				



Tableau 5. Les équations des quatre plans, les écarts moyens et les distances de certains atomes

	Ecart moyens		Erreur	Distances		Erreur
Groupe A C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) $-0,2126x + 0,6674y - 0,7137z - 2,2557 = 0$	C(1)	-0,020	0,011	C(7)	+0,075	0,010
	C(2)	-0,005	0,013	Br	+0,078	0,001
	C(3)	+0,022	0,010			
	C(4)	-0,020	0,010			
	C(5)	+0,002	0,011			
	C(6)	+0,022	0,012			
Groupe B C(11), C(14), C(13), C(16), C(15), O(2) $0,4454x + 0,3545y - 0,8221z - 8,3802 = 0$	C(11)	-0,018	0,010	C(9)	+0,256	0,013
	C(14)	+0,030	0,011	C(17)	-0,304	0,012
	C(13)	-0,013	0,013	C(18)	-0,466	0,013
	C(16)	-0,012	0,011			
	C(15)	+0,036	0,011			
	O(2)	-0,012	0,007			
Groupe C C(17), C(18), C(9), C(16), C(15) $0,3172x + 0,2300y - 0,9200z - 7,0270 = 0$	C(17)	-0,037	0,013	O(2)	+0,155	0,008
	C(18)	+0,031	0,013	C(14)	-0,272	0,011
	C(9)	+0,021	0,014	C(11)	-0,564	0,010
	C(16)	-0,001	0,013	C(13)	-0,367	0,014
	C(15)	-0,008	0,012			
Groupe D C(11), C(10), C(9), O(1) $0,2675x + 0,9634y - 0,0166z - 4,6586 = 0$	C(11)	+0,001	0,007			
	C(10)	-0,002	0,007			
	C(9)	+0,001	0,008			
	O(1)	+0,001	0,006			

normales et leur longueur varie de 3,63 Å ( $\sigma=0,02$ ) pour une distance  $C_{ar} \leftrightarrow C_{mét.}$  à 3,94 Å pour une distance  $C_{mét.} \leftrightarrow C_{mét.}$ . Mise à part la liaison  $Br \leftrightarrow C(20')H_3$  déjà signalée, elles font intervenir exclusivement des interactions entre atomes de carbone ou d'hydrogène.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Cristallographie dirigé par Melle. Stora. L'auteur remercie M. le Professeur Lederer qui a suggéré cette étude et M. Mamont qui a synthétisé le produit et préparé les premiers cristaux.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFFE, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COHEN, P. & MAMONT, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1164.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9.
- DE RANGO, C., TSOUCARIS, G., ZELWER, C. & BAUDOUR, J. L. (1964). *Bull. Soc. Scientifique de Bretagne*, **39**, 155.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2473.
- GILARDI, R. D. & KARLE, I. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 207.
- HALL, S. R. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 265.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KOBAYASHI, N., IITAKA, Y. & SHIBATA, S. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 188.
- LEFEBVRE-SOUBEYRAN, O. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3727.
- LINGAFELTER, E. C. & DONOHUE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 321.
- MAMONT, P. (1969). Communication personnelle.
- MAMONT, P. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1564.
- MAMONT, P., COHEN, P. & AZERAD, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1485.
- MAMONT, P., COHEN, P., AZERAD, R. & VILKAS, M. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2513, 2824.
- PARTHASARATHY, S. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 98.
- PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1967). *NRC 22*, National Research Council of Canada.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.