

during the experimental work. The calculations were done at the Computing Centre of the University of Groningen.

References

- ACKER, D. S., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MELBY, L. R., BENSON, R. E., MAHLER, W. & MOCHEL, W. E. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6408.
- ANDERSON, G. R. & FRITCHIE, C. J. JR (1963). Second National Meeting, Society for Applied Spectroscopy, San Diego, October 14–18, Paper 111, pp. 67–68.
- BEKOE, D. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 1.
- BOER, J. L. DE & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* In the press.
- BOER, J. L. DE, VOS, A. & HUML, K. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 542.
- BOLHUIS, F. VAN (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 263.
- BOYD, R. H. & PHILLIPS, W. D. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 2927.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 747.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 896.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961b). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390.
- FEDDERS, P. A. & KOMMANDEUR, J. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 2014.
- FRITCHIE, C. J. JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892.
- FRITCHIE, C. J. JR & ARTHUR, P. JR (1966). *Acta Cryst.* **21**, 139.
- FURNAS, T. C. (1957). *Single Crystal Orienter Instruction Manual*. Milwaukee: General Electric Company.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
- HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610.
- HANSON, A. W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 768.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JONKMAN, H. TH. (1970). Private communication.
- JONKMAN, H. TH. & KOMMANDEUR, J. (1971). *J. Chem. Phys.* To be published.
- KOBAYASHI, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 373.
- KOBAYASHI, H., OHASHI, Y., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 459.
- LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932.
- LOWITZ, D. A. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 4698.
- MCPHAIL, A. T., SEMENIUK, G. M. & CHESNUT, D. B. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 2174.
- MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSON, R. E. & MOCHEL, W. E. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3374.
- NORDIO, P. L., SOOS, Z. G. & MCCONNELL, H. M. (1966). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **17**, 237.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PAWLEY, G. S. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1204.
- POTT, G. T. & KOMMANDEUR, J. (1967). *Mol. Phys.* **13**, 373.
- SHIBAeva, R. P., ATOVMYAN, L. O. & ROZENBERG, L. P. (1969). *Chem. Commun.* p. 649.
- SOOS, Z. G. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 1121.
- SOOS, Z. G. & HUGHES, R. C. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 253.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- THOMAS, D. D., KELLER, H. & MCCONNELL, H. M. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2321.
- VEGTER, J. G., HIBMA, T. & KOMMANDEUR, J. (1969). *Chem. Phys. Letts.* **3**, 427.
- VEGTER, J. G. & KOMMANDEUR, J. (1971). *J. Chem. Phys.* To be published.
- WALLWORK, S. C. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 494.
- WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 448.
- WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 168.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 25

Structure de l'*o*-Cresol

PAR CLAUDETTE BOIS

Université Paris VI, Laboratoire de Chimie Systématique, 8, rue Cuvier, Paris 5ème, France

(Reçu le 1 février 1971)

Crystals of *o*-cresol are trigonal, with nine molecules in a unit cell of dimensions $a=16.43$, $c=5.94$ Å, space group either $P3_1$ or $P3_2$ (enantiomorphic). The structure has been determined from three dimensional single crystal X-ray data, registered at -50°C . The positions of molecules approximately given by Patterson methods and steric considerations were refined by least-squares analysis. All hydrogen atoms were located in a difference map. Least-squares anisotropic refinement was carried out, giving the final R value of 0.08. The molecules are linked by hydrogen bonds to form three chains parallel to the c direction.

Introduction

Notre travail s'intègre dans l'étude des xylénols et des crésols entreprise au laboratoire. La structure cristal-

line des diméthyl-2,3, -2,5 et -2,6 phénols a été élucidée (Gillier-Pandraud, 1965, 1966; Brusset, Gillier-Pandraud & Viossat, 1967), celle des diméthyl-3,5 et -3,4 phénols est actuellement en cours de détermination.

Le présent mémoire est consacré à la description de la structure de l'*o*-crésol. Le *p*-crésol a déjà fait l'objet de publications (Bois, 1966, 1970) et l'étude du *m*-crésol, doit, prochainement compléter cet ensemble.

Etude expérimentale

Les monocristaux ont été obtenus en refroidissant vers 10°C une solution d'*o*-crésol dans l'éther de pétrole. Ils se présentent sous forme d'aiguilles transparentes incolores et sont légèrement hygroscopiques, aussi a-t-il été nécessaire de les protéger en les engageant dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

Les enregistrements ont eu lieu à -50°C à l'aide d'un appareil mis au point au laboratoire (Merrer, 1965) et inspiré du dispositif de Roubaud (1964).

Les paramètres ont été déterminés à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, obtenus par rotation autour de l'axe d'allongement *c*.

La maille hexagonale a les dimensions suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 16,43 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 5,94 \pm 0,02 \\ V &= 1388 \pm 10 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Des clichés de précession ont mis en évidence la symétrie ternaire et les extinctions systématiques portant sur $00l$ pour $l=3n$. Les seuls groupes spatiaux possibles sont les groupes énantiomorphes $P3_1$ et $P3_2$. Nous avons arbitrairement choisi le groupe $P3_1$.

La densité des cristaux d'*o*-crésol, mesurée à 0°C dans l'huile de vaseline par la méthode du flacon, est de $1,12 \pm 0,04$. Nous pouvons donc en déduire qu'il y a 9 molécules dans la maille, c'est-à-dire 3 molécules symétriquement indépendantes; la densité théorique à -50°C est alors 1,16.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au microdensitomètre Huet et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le microdensitomètre n'étant pas intégrateur, nous avons tenté de corriger l'erreur due à la forme des taches, en faisant la moyenne des intensités mesurées dans différentes zones du cliché.

D'autre part, nous avons appliqué une correction de dédoublement $K\alpha$ aux réflexions d'ordre élevé.

Détermination de la structure

Etude à deux dimensions

La strate $hk0$ présente une pseudo symétrie par rapport aux apothèmes de la maille réciproque; on peut

donc, en première approximation, admettre un groupe plus symétrique $P3_1$ ou $P3_2$. Nous avons retenu la première hypothèse dans laquelle les apothèmes de la maille réelle sont de pseudo axes binaires, ce qui entraîne l'existence d'une symétrie des strates d'ordre supérieur par rapport aux apothèmes de la maille réciproque. Cette symétrie n'est réalisée que de façon très imparfaite, même pour la strate $hk1$, mais elle nous a permis de faire une hypothèse sur la position des molécules.

En première approximation, on peut en effet considérer que la molécule d'*o*-crésol possède elle-même un axe binaire (soit en assimilant le groupe hydroxyle et le groupe méthyle, soit en faisant abstraction du groupe méthyle). Des considérations d'encombrement nous ont amenée à supposer que les 3 molécules, symétriquement indépendantes, admettaient les apothèmes comme axes binaires ce qui correspond au groupe

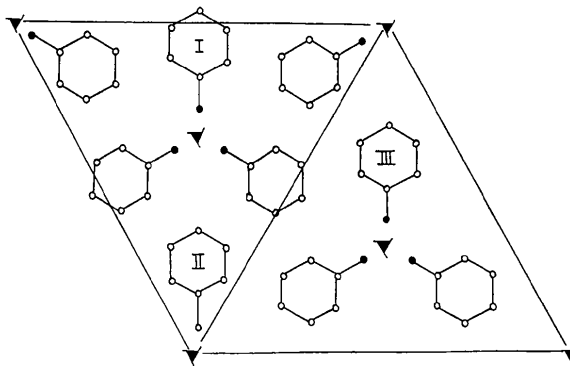


Fig. 1. Hypothèse initiale pour la détermination de la structure.

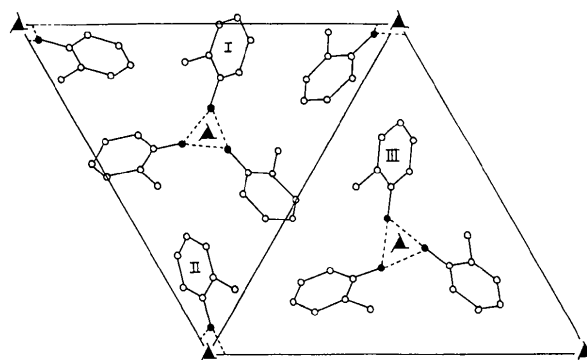


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe *c*. Les pointillés représentent les liaisons hydrogène.

Tableau 1. Les valeurs des translations et des rotations

	Translation OX	Translation OY	Translation OZ	R_x	R_y	R_z
Molécule I	0,72 Å	-0,13	-0,03 Å	-8,23°	0,89°	-17,33°
Molécule II	-0,76	-0,05	0,82	1,25	1,58	13,93
Molécule III	-0,33	-0,19	fixé	2,86	0,81	-4,68

Tableau 2. Les coordonnées atomiques et leurs écarts-type

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(2)	0,4504 (4)	0,8346 (4)	0,007 (1)	C(12)	0,1571 (5)	0,3254 (5)	-0,030 (1)
C(3)	0,5136 (4)	0,8536 (4)	-0,165 (1)	C(13)	0,1313 (4)	0,2306 (4)	0,048 (1)
C(4)	0,5870 (5)	0,9455 (5)	-0,199 (1)	C(14)	0,1670 (5)	0,1948 (5 _s)	-0,236 (1)
C(5)	0,5946 (5 _s)	0,0168 (5 _s)	-0,055 (1 _s)	O(2)	0,0449 (3)	0,0772 (3)	0,104 (1)
C(6)	0,4571 (4)	0,9038 (4 _s)	0,155 (1)	C(15)	0,7359 (4)	0,5031 (4)	-0,013 (1)
C(7)	0,3888 (5)	0,8826 (5 _s)	0,345 (1)	C(16)	0,7259 (5)	0,5551 (5)	0,158 (1)
O(1)	0,3777 (3)	0,7436 (3)	0,041 (1)	C(17)	0,7847 (5 _s)	0,6503 (5)	0,162 (1 _s)
C(8)	0,0702 (4)	0,1707 (4)	0,118 (1)	C(18)	0,8575 (6 _s)	0,6962 (6)	0,000 (2)
C(9)	0,0331 (5)	0,2019 (5)	0,286 (1)	C(19)	0,8657 (5)	0,6433 (6)	-0,167 (1 _s)
C(10)	0,0596 (5)	0,2956 (5)	0,301 (1)	C(20)	0,8054 (5)	0,5463 (5)	-0,173 (1)
C(11)	0,1232 (6)	0,3600 (5)	0,139 (1)	C(21)	0,6476 (5)	0,5065 (6)	0,337 (1 _s)
				O(3)	0,6772 (3)	0,4064 (3)	-0,018
							choix origine

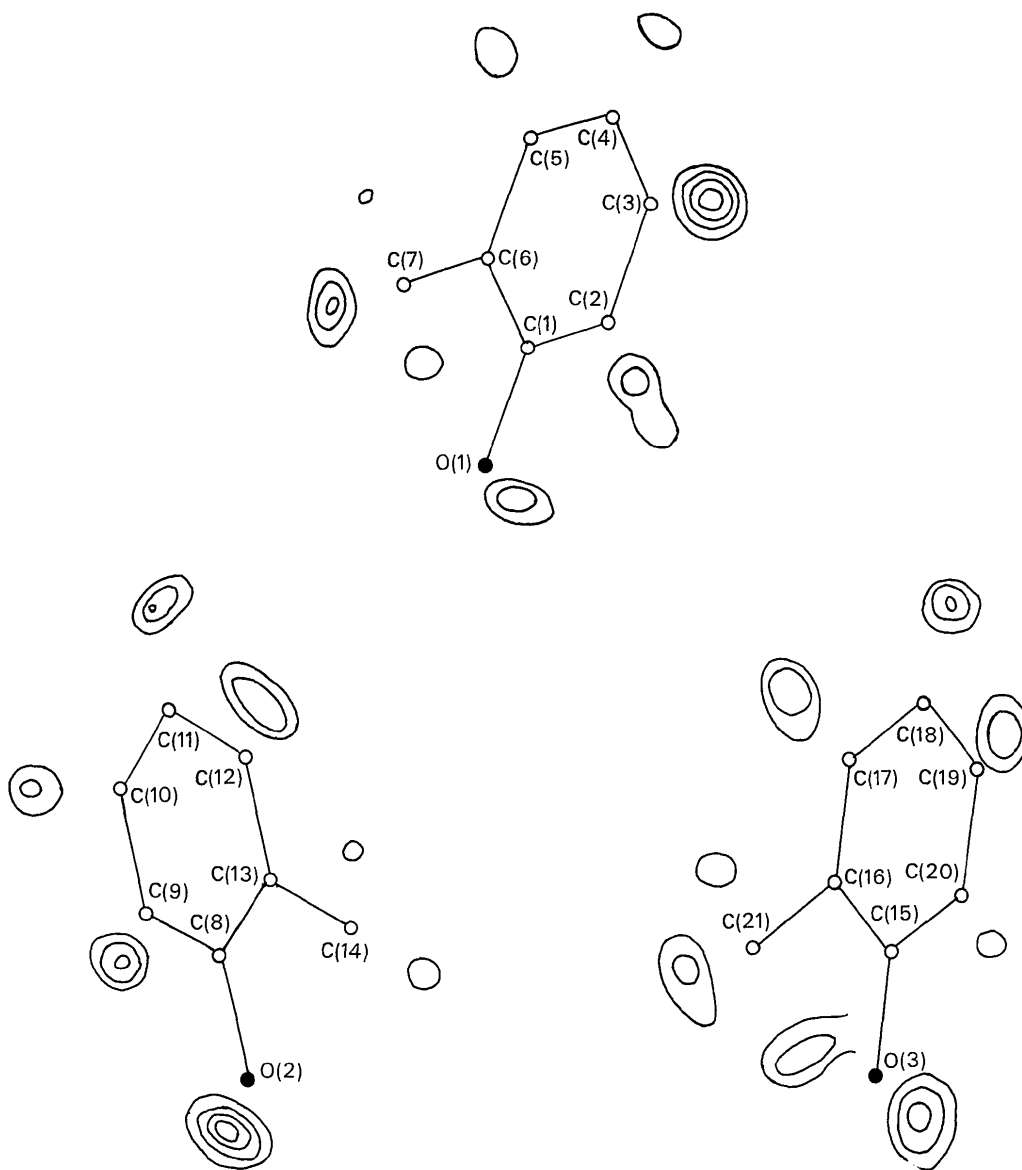


Fig. 3. Projection parallèlement à l'axe *c*, des sections de série différence. Les lignes de niveau sont espacées de 0,07 e.Å⁻³. Le premier contour est à 0,25 e.Å⁻³.

plus symétrique $P3_112$ envisagé précédemment. Etant donné cette disposition, il nous a semblé plausible d'admettre que les liaisons hydrogène s'établissent autour des axes ternaires hélicoïdaux entre molécules déduites les unes des autres par opération de symétrie.

Enfin, l'examen de la projection de la fonction de Patterson sur le plan xOy , qui présente six pics nets autour de l'origine, nous a permis d'affirmer que les molécules indépendantes avaient même orientation et de définir cette orientation, compte tenu de l'existence des liaisons hydrogène.

Ces observations nous ont conduite à une première hypothèse de structure représentée Fig. 1. Les groupes méthyle n'ont pas été placés.

Pour essayer de situer les atomes de façon précise, nous avons calculé la section de Harker $w = \frac{1}{3}$, de la fonction de Patterson ponctualisée suivant la méthode indiquée par Jacobson, Wunderlich & Lipscomb (1961). La section de Harker, qui correspond à la Fig. 1, donne, les trois molécules symétriquement indépendantes superposées, ce qui rend difficile leur localisation. Tous les essais effectués n'ont conduit à aucun accord satisfaisant entre les facteurs de structure $F(hk0)$ observés et calculés, toutefois, l'examen de la section de Harker au voisinage de l'origine a confirmé la validité de notre hypothèse concernant l'établissement des liaisons hydrogène.

Etude à trois dimensions

On a donc pu en première approximation adopter pour l'*o*-crésol le groupe $P3_112$ et supposer que les molécules admettaient comme axes de symétrie les axes binaires qui sont aux cotes $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$.

D'autre part, du fait de l'encombrement du groupe

méthyle, on a pu affirmer que l'angle de rotation α d'une molécule autour de son axe binaire était au moins de 40° , alors que la rotation autour de la direction OX restait faible.

Les molécules I, II et III symétriquement indépendantes étant placées ainsi que l'indique la Fig. 1, soit à la cote $z=0$, soit à la cote $z=\frac{1}{2}$, l'angle α prenant les valeurs $+ ou - 55^\circ$, des calculs de facteurs de structure $F(hk1)$ et $F(hk2)$ furent effectués dans les différents cas possibles.

L'hypothèse la plus satisfaisante (cotes des trois molécules égales à 0 et $\alpha = +55^\circ$) fut alors prise comme point de départ des calculs d'affinement.

Tout d'abord, l'application du programme *SAPHIR* adapté du programme de Busing & Levy qui affine par la méthode des moindres carrés les coordonnées des atomes considérés comme indépendants, n'a conduit à aucun résultat. Par contre, un programme mis au point par Vallino (1969) a donné des résultats spectaculaires. Ce programme affine par moindres carrés les positions des molécules considérées comme entités rigides. Au bout de 6 cycles portant sur 270 réflexions, le facteur de reliabilité est passé de 0,63 à 0,17. Au cours de ce travail, tous les atomes ont été affectés du même coefficient d'agitation thermique isotrope déterminé par la méthode de Wilson. Divers essais d'affinement ont permis de placer correctement les groupes méthyle.

Le Tableau 1 donne les valeurs des translations et des rotations effectuées par les trois molécules entre le premier et le dernier cycle d'affinement. Le système d'axes utilisé est le suivant: OX confondu avec a , OZ confondu avec c , OY tel que le trièdre $OXYZ$ soit trirectangle et direct. La Fig. 2 représente l'arrangement des molécules projeté parallèlement à l'axe c .

Tableau 3. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope et leurs écarts-type

	$10^5\beta_{11}$	$10^5\beta_{22}$	$10^5\beta_{33}$	$10^5\beta_{12}$	$10^5\beta_{13}$	$10^5\beta_{23}$
C(1)	179 (30)	167 (30)	1479 (190)	80 (26)	3 (58)	37 (59)
C(2)	297 (36)	280 (34)	1408 (194)	163 (29)	-5 (64)	-5 (61)
C(3)	269 (38)	421 (43)	2072 (244)	137 (33)	75 (74)	250 (80)
C(4)	438 (46)	361 (42)	2653 (297)	115 (38)	13 (90)	224 (88)
C(5)	418 (45)	299 (39)	2191 (264)	82 (35)	159 (80)	201 (77)
C(6)	237 (33)	311 (37)	1548 (200)	138 (29)	-80 (64)	-125 (64)
C(7)	387 (43)	477 (47)	1705 (231)	210 (38)	93 (74)	-223 (77)
O(1)	258 (25)	252 (24)	2189 (161)	67 (21)	281 (49)	-74 (50)
C(8)	274 (33)	247 (33)	942 (191)	154 (29)	-162 (60)	20 (59)
C(9)	337 (38)	379 (40)	1409 (212)	178 (33)	-33 (67)	55 (71)
C(10)	450 (45)	378 (42)	2310 (263)	259 (37)	-316 (83)	-332 (82)
C(11)	510 (49)	266 (39)	2684 (281)	161 (37)	-407 (93)	-166 (81)
C(12)	412 (45)	247 (37)	2480 (262)	64 (33)	-181 (82)	397 (78)
C(13)	246 (33)	292 (35)	1554 (208)	136 (28)	-185 (63)	7 (63)
C(14)	385 (42)	480 (48)	1672 (239)	179 (38)	125 (75)	161 (76)
O(2)	333 (27)	231 (24)	1827 (145)	135 (21)	262 (49)	95 (47)
C(15)	228 (32)	206 (32)	1521 (192)	86 (28)	-182 (62)	-21 (61)
C(16)	332 (38)	384 (39)	1423 (217)	219 (34)	-215 (67)	15 (69)
C(17)	427 (47)	350 (43)	2967 (295)	184 (38)	-617 (95)	-413 (88)
C(18)	612 (61)	363 (45)	3729 (360)	214 (44)	-818 (119)	119 (104)
C(19)	406 (47)	428 (47)	2647 (300)	150 (38)	-62 (88)	451 (92)
C(20)	342 (30)	327 (38)	1560 (234)	136 (32)	7 (68)	209 (69)
C(21)	389 (42)	489 (49)	2304 (251)	225 (39)	-56 (81)	-478 (87)
O(3)	258 (24)	208 (23)	1721 (147)	42 (20)	269 (46)	-3 (45)

Affinement de la structure

Les valeurs ainsi obtenues des coordonnées de chaque atome ont été ensuite affinées par le programme *SAPHIR* ainsi que le coefficient d'agitation thermique isotrope de chaque atome et le facteur de remise à l'échelle absolue de chaque strate hkl_0 . La pondération adoptée est la suivante:

$$F_o \leq 25 \quad w = 1$$

$$F_o > 25 \quad w = \left(\frac{25}{F_o}\right)^2$$

Après 8 cycles d'affinement, le facteur de reliabilité, portant sur les 1373 réflexions indépendantes mesur-

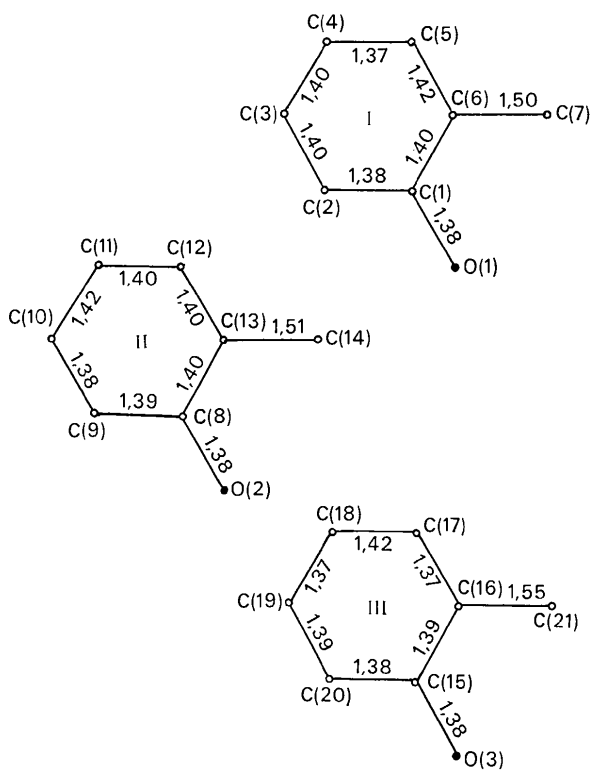


Fig. 4. Distances interatomiques (Å).

ables de la sphère réciproque, s'est fixé à 0,11.

Une série différence tridimensionnelle, dont la projection parallèlement à l'axe c est représentée Fig. 3, a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène dont les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été également affinés. L'introduction des atomes d'hydrogène et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène a réduit le facteur de reliabilité jusqu'à $P=0,08$.

Description de la structure

Le Tableau 2 donne la liste des coordonnées atomiques exprimées en fractions de bord de maille et le Tableau 3 les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope qui interviennent dans l'expression du facteur de structure:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

Nous avons calculé les cosinus directeurs des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique dans le système d'axes $OXYZ$ mentionné plus haut. Le Tableau 4 donne les magnitudes de ces axes principaux.

On constate que l'agitation thermique est peu anisotrope. Toutefois, le calcul des angles que font les axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les plans moléculaires, montre que les trois atomes d'oxygène vibrent perpendiculairement à ces plans et que la plupart des atomes de carbone vibrent dans ces plans.

Les équations des plans des trois molécules, calculées par la méthode des moindres carrés, (sans tenir compte des atomes d'hydrogène) dans le système d'axes $OXYZ$ défini plus haut, l'unité étant l'ångström, sont les suivantes:

$$x - 0,223 y + 0,785 z = -2,063$$

$$x + 0,217 y + 0,720 z = 0,765$$

$$x - 0,159 y + 0,717 z = 6,771$$

Les distances de chacun des atomes au plan moyen de la même molécule sont reportées dans le Tableau 5. Certaines distances sont légèrement supérieures aux

Tableau 4. Les magnitudes des axes principaux

	$B_1(\text{Å}^2)$	$B_2(\text{Å}^2)$	$B_3(\text{Å}^2)$		$B_1(\text{Å}^2)$	$B_2(\text{Å}^2)$	$B_3(\text{Å}^2)$
C(1)	1,06	0,76	0,66	C(12)	2,96	1,40	0,58
C(2)	1,22	1,00	0,98	C(13)	1,42	1,18	0,66
C(3)	2,14	1,26	1,02	C(14)	2,18	1,66	1,04
C(4)	2,50	1,86	1,20	O(2)	1,78	0,96	0,84
C(5)	2,30	1,74	0,92	C(15)	1,40	0,88	0,68
C(6)	1,40	1,02	0,88	C(16)	1,62	1,44	0,62
C(7)	2,24	1,62	0,88	C(17)	2,98	1,54	0,78
O(1)	2,14	1,02	0,76	C(18)	4,34	1,56	0,82
C(8)	1,24	0,98	0,44	C(19)	2,94	1,60	1,00
C(9)	1,58	1,38	0,96	C(20)	1,78	1,36	0,84
C(10)	2,38	1,32	1,00	C(21)	2,70	1,54	0,90
C(11)	2,76	1,46	0,98	O(3)	1,92	0,96	0,62

écarts-type (écart-type sur le carbone 0,015 Å, écart-type sur l'oxygène 0,009 Å) mais la différence n'est pas suffisante pour conclure à la non planéité des cycles.

Tableau 5. Les distances des atomes au plan moyen ($\times 10^{-3}$ Å)

C(1)	-6	C(8)	14	C(15)	-10
C(2)	7	C(9)	-24	C(16)	6
C(3)	7	C(10)	-9	C(17)	-5
C(4)	-6	C(11)	9	C(18)	12
C(5)	-8	C(12)	14	C(19)	-6
C(6)	4	C(13)	4	C(20)	-4
C(7)	8	C(14)	-24	C(21)	-5
O(1)	-7	O(2)	17	O(3)	11

Les distances entre les plans de 2 molécules déduites par translation *c*, sont respectivement de 3,61, 3,43 et 3,42 Å pour les 3 molécules indépendantes, ces distances sont très proches de la valeur 3,40 Å entre 2 couches successives d'atomes de carbone dans le graphite.

Les longueurs des liaisons sont reportées en Fig. 4; les écarts-type sur les liaisons relatives au carbone et à l'oxygène sont de 0,02 Å; on observe certains écarts par rapport aux valeurs admises, mais ceux-ci n'étant pas systématiques dans les trois molécules, on ne peut en tirer aucune conclusion.

Les longueurs des liaisons carbone-hydrogène, comprises entre 0,88 et 1,18 Å sont toutes compatibles avec la valeur admise, compte tenu de l'écart-type qui est de 0,15 Å.

Les valeurs des angles de valence sont reportées en Fig. 5, les écarts-type sur ces angles sont de l'ordre de 80'.

On remarque la déformation de l'angle du noyau benzénique, ayant pour sommet le carbone porteur d'un groupe méthyle; cet angle est toujours inférieur à 120° dans les composés de ce type et on peut l'expliquer par l'effet donneur du groupe méthyle. Le phénomène très net dans le diméthyl-2,5 phénol (Brusset, Gillier-Pandraud & Neumann, 1970) (angles de 116°30' et 117°) est moins sensible dans le diméthyl-2,3 phénol (angles de 118°30' et 119°) mais peut s'expliquer par le fait que les groupes méthyle sont en *ortho* l'un par rapport à l'autre. Par contre, l'angle du noyau benzénique ayant pour sommet le carbone porteur d'un groupe hydroxyle est plus grand que 120°, cet effet se retrouve également dans les diméthyl-2,3 et -2,5 phénols (angles de 123° et 122°).

On note également l'inégalité des angles C-C-O du moins pour les molécules I et II; l'angle est plus grand du côté où se trouve l'hydrogène du groupement hydroxyle. Cet effet, qui se retrouve dans de nombreux composés analogues, a été interprété comme un effet stérique des atomes H(O1) et H(2) sur l'atome O(1) par exemple (Hirshfeld, 1964).

Les distances O-O entre atomes d'oxygène liés par opération de symétrie confirment l'existence des liai-

sons hydrogène envisagées au début de la recherche structurale. Les molécules symétriquement indépendantes forment trois séries de chaînes autour des axes ternaires hélicoïdaux. La cohésion est donc supérieure

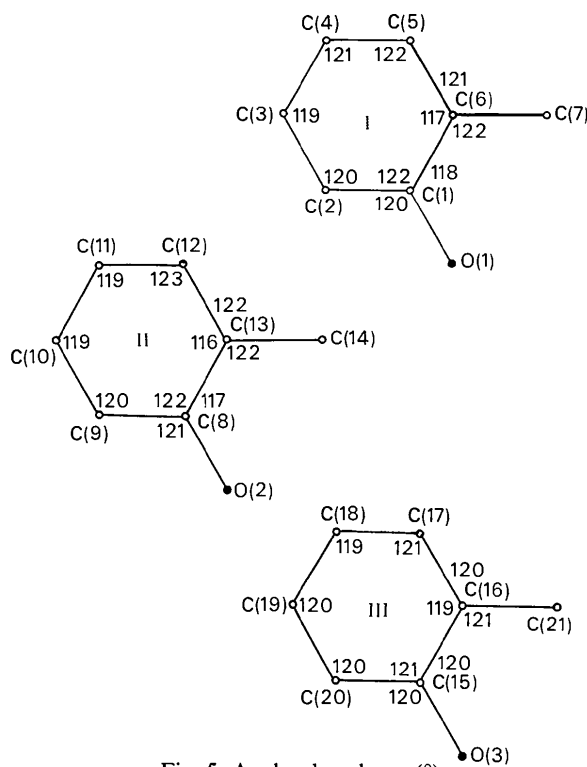


Fig. 5. Angles de valence (°).

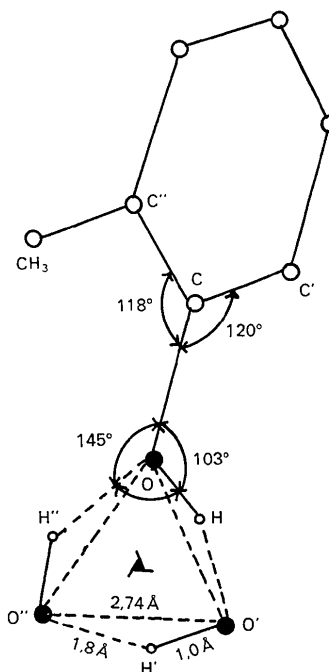


Fig. 6. Liaisons hydrogène.

dans cette direction qui correspond effectivement à l'axe d'allongement du cristal. Nous retrouvons un arrangement classique dans les composés de ce type, par exemple dans le phénol (Scheringer, Wehrhahn & von Stackelberg, 1960), dans les diméthyl-2,3,-2,5 et -2,6 phénols, contrairement à ce que nous avons observé dans le *p*-crésol où la structure en tétramères semble un cas unique jusqu'à nouvel ordre.

La longueur et les angles des liaisons hydrogène ainsi établies sont reportées dans le Tableau 6, avec la convention de numérotage indiquée Fig. 6.

Tableau 6. Longueurs et les angles des liaisons hydrogène

	Molécule I	Molécule II	Molécule III
O-O'	2,74 (0,01) Å	2,75 (0,01) Å	2,77 (0,01) Å
O-H	1,0 (0,1)	0,8 (0,1)	1,1 (0,1)
O-H''	1,8 (0,1)	2,0 (0,1)	1,7 (0,1)
O-H-O'	159 (17)°	165 (27)°	170 (34)°
H-O-O'	7 (15)	11 (24)	4 (24)
H-O'-O	13 (18)	5 (16)	6 (29)
C-O-H''	145 (7)	139 (6)	132 (10)
H''-O-H	113 (9)	100 (10)	100 (12)
C-O-H	103 (7)	119 (11)	118 (12)
Angle de OH et du plan moléculaire	14	9	5
Angle de OH'' et du plan moléculaire	7	29	19

On constate que pour les trois molécules indépendantes, l'hydrogène du groupement hydroxyle vient se placer, par rapport à la liaison C-O, du côté opposé au groupe méthyle. Cette disposition est celle qu'on pouvait prévoir, du moins dans les molécules I et II, du fait de la valeur de l'angle C'-C-O, ainsi que nous l'avons dit plus haut.

On constate que les trois liaisons issues de l'oxy-

gène sont coplanaires (somme des angles égale à 120°, compte tenu des erreurs) et que leur plan est très voisin de celui de la molécule d'après les angles du plan

moléculaire et des directions \vec{OH} et $\vec{OH''}$ (Tableau 6). Le doublet libre de l'oxygène utilisé lors de l'établissement de la liaison hydrogène O...H''-O'' est donc celui qui est situé dans le plan COH. Cette disposition n'est pas la seule possible car dans les diméthyl-2,3, -2,5 et -2,6 phénols la liaison hydrogène s'établit dans une direction presque perpendiculaire au plan COH, ce qui montre qu'elle utilise principalement l'autre doublet libre de l'oxygène.

Les trois liaisons issues de l'oxygène ne font pas entre elles un angle de 120°, l'encombrement du groupe méthyle explique que l'angle C-O-H'' soit nettement supérieur à cette valeur; de plus cette déformation compense le rapprochement entre H'' et CH₃ provoqué par l'inégalité des angles C''-C-O et C'-C-O. Les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines sont de 3,60 et 3,62 Å, elles correspondent à un contact de van der Waals assez lâche entre atomes de carbone.

Références

- BOIS, C. (1966). *Bull. Soc. Chim.* **12**, 4016.
 BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2086.
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & VIOSSAT, C. (1967). *Bull. Soc. Chim. fr.*, p. 530.
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & NEUMANN, A. (1970). Communication privée en voie de publication.
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1965). *Bull. Soc. Chim.* **11**, 3267.
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **262**, 1860.
 HIRSHFELD, F. L. (1964). *Israel J. Chem.* **2**, 87.
 JACOBSON, R. A., WUNDERLICH, J. A., LIPSCOMB, W. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 598.
 MERRER, P. (1965). Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris.
 ROUBAUD, P. (1964). Colloque de Grenoble, Mai 1964.
 SCHERINGER, C., WEHRHAHN, O. J. & VON STACKELBERG, M. (1960). *Z. Elektrochem.* **64**, 381.
 VALLINO, M. J. (1969). *Organomet. Chem.*, **20**, 1.