

Structure Cristalline de l'Hexachloroantimonate de Méthyl-2-phényloxocarbone

PAR B. CHEVRIER, J. -M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie,* Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67-Strasbourg, France

(Reçu le 22 mars 1972)

2-Methylphenyloxocarbone hexachloroantimonate, $[\sigma\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$, cristallise dans le système orthorhombique avec $a=12.38$, $b=12.60$, $c=19.42$ Å; le groupe d'espace est *Pbca*. La structure a été déterminée en utilisant 1797 réflexions indépendantes collectées sur un diffractomètre linéaire utilisant Mo $K\bar{\alpha}$ radiation. La structure cristalline, incluant les atomes d'hydrogène, a été affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète à une valeur non pondérée R_1 de 0.044 et une valeur pondérée R_2 de 0.050. Ce sel est constitué de discrets hexachloroantimonate anions et *o*-méthyl-phényloxocarbone cations. Les contacts interioniques les plus proches sont trouvés entre le carbone carbonyle de $[\sigma\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ cations et les atomes de chlore des $[\text{SbCl}_6]^-$ anions. La longueur de la liaison C-O de 1.111 (13) Å est similaire à celle déterminée dans les ions alkyloxocarbone, mais la longueur de la liaison C-C adjacente de 1.387 (14) Å est significativement plus courte que celle trouvée dans les ions alkyloxocarbone. D'un autre côté, la charge positive de $[\sigma\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ cation est largement délocalisée dans le cycle phényle alors que cette charge est localisée sur le carbone carbonyle dans les ions alkyloxocarbone.

Introduction

Le premier sel d'oxocarbone isolé à l'état solide est le composé $[\text{BF}_4]^-[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ qui est obtenu à basse température par l'action du fluorure d'acétyle sur le trifluorure de bore (Seel, 1943) et dont la nature ionique a été confirmée par une étude spectroscopique infrarouge (Susz & Wuhrmann, 1957). Les méthodes spectroscopiques ont, par ailleurs, révélé l'existence de nombreux autres sels d'oxocarbone (Cook, 1959; Susz & Wuhrmann, 1957; Susz & Cassimatis, 1961; Cassimatis, Gagnaux & Susz, 1960; Olah, Kuhn, Tolgyesi & Baker, 1962). De récentes études structurales ont établi de façon précise la géométrie des ions méthyl-, éthyl-, isopropyl- et méthyl-4-phényloxocarbone (Boer, 1968; Le Carpentier & Weiss, 1972; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

Nous rendons compte des résultats obtenus dans l'étude structurale du composé formé par l'acide de Lewis SbCl_5 et le chlorure d'orthotoluyle: l'hexachloroantimonate de méthyl-2-phényloxocarbone.

Préparation et données cristallographiques

Toutes les manipulations relatives à ce composé ont été effectuées dans une boîte à gants dont l'enceinte a été débarrassée de la vapeur d'eau par une circulation continue de son atmosphère sur des tamis moléculaires.

Le composé d'addition $[\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ a été obtenu par action du pentachlorure d'antimoine sur une solution de chlorure d'orthotoluyle dans le chloroforme ou encore dans le tétrachlorure de carbone. C'est cependant par recristallisation dans un mélange 1:1 de chloroforme et de chlorure de thionyle qu'ont pu être isolés des cristaux se présentant sous forme d'aiguilles stables à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Pour l'étude radiocristallographique et pour l'enregistrement des intensités diffractées, un échantillon monocristallin a été scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. L'exploration du réseau réciproque par la méthode photographique sur une chambre de précession révèle une symétrie orthorhombique, et les extinctions systématiques conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace *Pbca*:

$$\begin{aligned} a &= 12,38 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 12,60 \pm 0,01 \\ c &= 19,42 \pm 0,02 \\ V &= 3029 \text{ \AA}^3 \\ Z &= 8; d_c = 1,99 \text{ g.cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre linéaire Pailred en utilisant le rayonnement du molybdène monochromatisé par le plan réflecteur (111) d'une lame de silicium [$\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha})$: 0,71069 Å] et une ouverture de compteur égale à 2°. La vitesse de balayage utilisée pour la mesure des intensités était de 2,5° par minute, et le temps de comptage du fond continu de 20 sec en début et en fin de mesure de chaque intensité. Les 1797 réflexions indépendantes dont les intensités répondent au critère $\sigma(I)/I < 0,40$ (Mathern & Weiss, 1971) ont été retenues pour l'étude structurale. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption ne leur a été apportée; cependant, le coefficient d'absorption linéaire $\mu = 28,6 \text{ cm}^{-1}$ pour la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène ainsi que les dimensions du cristal utilisé (0,15 × 0,15 × 1,00 mm) suggèrent que les facteurs d'absorption varient entre 1,4 et 1,6.

Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les atomes d'antimoine ont été localisés après identification des pseudo-atomes Sb-Sb dans la

* Laboratoire de Cristalochimie associé au C.N.R.S.

fonction de Patterson tridimensionnelle. Dans les calculs de facteurs de structure, nous avons adopté les facteurs de diffusion atomique tabulés par Cromer & Waber (1965) et auxquels nous avons apporté des corrections de dispersion anormale pour les atomes de chlore et d'antimoine (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Le calcul de la densité électronique par des séries de Fourier tridimensionnelle a permis de déterminer la position de tous les atomes de chlore, de carbone et d'oxygène. Un affinement des positions atomiques et de l'agitation thermique anisotrope a été effectué à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966); la fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ suivant le schéma de pondération w défini par Corfield, Doedens & Ibers (1967). L'indice de reliabilité $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ est alors égal à 0,046.

A ce niveau de résolution, le calcul des résidus de la densité électronique au moyen d'une série de Fourier où les valeurs de $F_o - F_c$ ont été prises comme coefficients, a révélé la position de tous les atomes d'hydrogène appartenant au cycle benzénique et au groupement méthyle. L'affinement par moindres carrés a été poursuivi en introduisant les atomes d'hydrogène dans le calcul; nous leur avons affecté un facteur d'agitation thermique isotrope B_H défini par l'expression $B_H = 1,6B_C - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968), où B_C représente celui de l'atome de carbone lié à l'hydrogène H, mais seuls leurs paramètres de position ont été affinés.

En fin d'affinement, l'indice R_1 et l'indice pondéré $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ ont pour valeurs respectives 0,044 et 0,050. Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 1. Le Tableau 2 rend compte des coefficients de l'agitation thermique anisotrope suivant l'expression $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$, ainsi que des facteurs B_{eq} d'agitation thermique isotrope équivalents calculés au moyen des β_{ij} et exprimés en Å^2 . Les écarts-type indiqués entre parenthèses portent sur les derniers chiffres significatifs des grandeurs auxquelles ils se

rapportent. Les facteurs de structure observés et calculés (Tableau 3) peuvent être obtenus en s'adressant aux auteurs.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	x	y	z
Sb	0,1119 (0)	0,1492 (0)	0,1231 (0)
Cl(1)	0,2194 (1)	0,0808 (2)	0,2134 (1)
Cl(2)	0,2697 (1)	0,1977 (2)	0,0609 (1)
Cl(3)	0,0025 (1)	0,2224 (2)	0,0350 (1)
Cl(4)	-0,0465 (1)	0,1027 (2)	0,1846 (1)
Cl(5)	0,1120 (2)	-0,0160 (2)	0,0674 (1)
Cl(6)	0,1149 (2)	0,3167 (2)	0,1781 (1)
O	-0,0893 (6)	0,3074 (6)	0,2971 (3)
C(1)	-0,0324 (8)	0,2532 (9)	0,3239 (5)
C(2)	0,0367 (7)	0,1835 (8)	0,3571 (4)
C(3)	0,1391 (8)	0,2200 (9)	0,3787 (5)
C(4)	0,2013 (9)	0,1447 (13)	0,4157 (6)
C(5)	0,1620 (12)	0,0468 (10)	0,4308 (7)
C(6)	0,0628 (11)	0,0116 (10)	0,4079 (7)
C(7)	-0,0034 (8)	0,0794 (9)	0,4721 (6)
C(8)	0,1765 (15)	0,3287 (13)	0,3645 (7)
H(3)	0,263 (12)	0,168 (11)	0,440 (7)
H(4)	0,288 (10)	-0,003 (11)	0,467 (6)
H(5)	0,033 (11)	-0,060 (11)	0,425 (7)
H(6)	-0,060 (11)	0,066 (12)	0,352 (8)
H(8a)	0,129 (12)	0,384 (13)	0,356 (11)
H(8b)	0,179 (13)	0,347 (13)	0,315 (8)
H(8c)	0,207 (12)	0,352 (11)	0,403 (8)

Description et discussion de la structure

L'hexachloroantimonate de méthyl-2-phényloxocarbocation est un véritable sel où un anion $[\text{SbCl}_6]^-$ est associé à un cation $[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$. La Fig. 1 représente la géométrie de ces ions et indique la nomenclature atomique utilisée.

Empilement ionique dans la maille

La Fig. 2, réalisée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965) montre sous forme d'une vue stéréoscopique la disposition des ions dans le motif cristallin. Les distances interioniques sont données dans le

Tableau 2. *Coefficients de l'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Sb	35 (0)	51 (0)	19 (0)	-2 (0)	-1 (0)	-1 (0)	2,8
Cl(1)	58 (1)	96 (2)	28 (1)	9 (1)	-7 (1)	10 (1)	4,6
Cl(2)	44 (1)	110 (2)	30 (1)	-9 (1)	5 (1)	13 (1)	4,7
Cl(3)	52 (1)	82 (2)	26 (1)	1 (1)	-8 (1)	5 (1)	4,1
Cl(4)	47 (1)	104 (2)	29 (1)	-16 (1)	7 (1)	-1 (1)	4,6
Cl(5)	104 (2)	60 (1)	32 (1)	2 (2)	3 (1)	-11 (1)	5,0
Cl(6)	102 (2)	62 (1)	34 (1)	-20 (1)	-9 (1)	-13 (1)	5,1
O	87 (6)	95 (6)	41 (1)	34 (5)	-1 (3)	2 (3)	5,9
C(1)	62 (8)	72 (8)	34 (3)	1 (7)	1 (4)	-8 (4)	4,5
C(2)	48 (6)	75 (8)	21 (2)	1 (6)	4 (3)	-12 (3)	3,6
C(3)	75 (8)	97 (10)	27 (2)	-12 (7)	7 (4)	-26 (5)	5,0
C(4)	64 (8)	134 (14)	34 (3)	26 (10)	-14 (4)	-29 (6)	5,9
C(5)	127 (13)	63 (10)	49 (4)	30 (9)	-8 (6)	-14 (5)	6,4
C(6)	85 (10)	70 (10)	49 (4)	-8 (9)	0 (5)	-16 (5)	5,7
C(7)	67 (7)	66 (8)	41 (3)	5 (7)	-2 (4)	-2 (5)	4,8
C(8)	172 (18)	117 (15)	32 (4)	-79 (13)	-4 (6)	-7 (6)	7,6

Tableau 4. Les contacts intervenant entre les anions hexachloroantimonates $[\text{SbCl}_6]^-$ sont des contacts de van der Waals caractérisés par des distances chlore-chlore comprises entre 3,50 et 3,60 Å. Les contacts les plus courts entre les anions $[\text{SbCl}_6]^-$ et les cations $[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ s'établissent entre l'atome de carbone C(1) du groupement carbonyle et les atomes de chlore Cl(4) distants de 3,31 Å. Les atomes de chlore ne montrent, par ailleurs, aucune tendance à s'associer à l'atome d'oxygène du cation méthyl-2-phényloxocarbonium puisque les contacts oxygène-chlore sont tous supérieurs à 3,40 Å, donc supérieurs à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (Tableau 4). En dehors de ces contacts interioniques, l'empilement cristallin ne révèle aucune autre association entre les anions et les cations.

L'anion hexachloroantimonate $[\text{SbCl}_6]^-$

Les liaisons et les angles de valence déterminés dans l'anion $[\text{SbCl}_6]^-$ sont indiqués dans le Tableau 5. Les angles Cl-Sb-Cl restent voisins de 90° mais, par contre, les liaisons Sb-Cl sont significativement différentes et varient entre 2,347 (2) et 2,378 (2) Å. Cette dispersion dans la longueur de liaison Sb-Cl s'explique par la

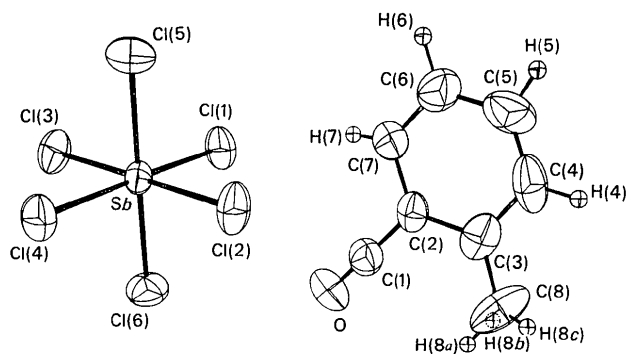


Fig. 1. Structure et géométrie des ions dans le composé $[\text{SbCl}_6]^-[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$.

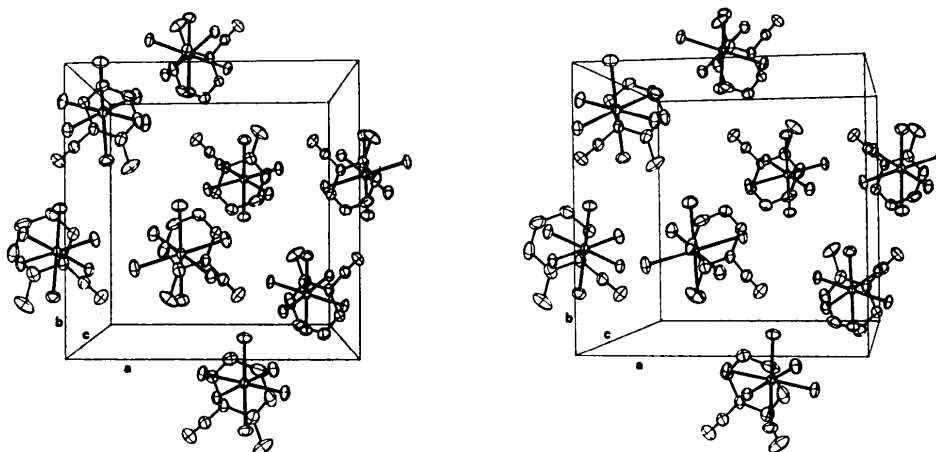


Fig. 2. Empilement des ions $[\text{SbCl}_6]^-$ et $[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ (vue stéréoscopique).

Tableau 4. Contacts interioniques inférieurs à 3,60 Å dans le composé $[\text{SbCl}_6]^-[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$

Les contacts entre les ions $[\text{SbCl}_6]^-$

Cl(1)···Cl(4)	8/000	3,51	Cl(3)···Cl(2)	3/100	3,57
Cl(2)···Cl(3)	3/000	3,57	Cl(4)···Cl(1)	8/100	3,51
Cl(3)···Cl(5)	2/000	3,56	Cl(5)···Cl(3)	2/000	3,56

Les contacts entre les ions $[\text{SbCl}_6]^-$ et $[\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$

Cl(2)···C(1)	8/000	3,38	Cl(4)···C(1)	1/000	3,31
Cl(2)···C(7)	8/000	3,43	Cl(4)···O	1/000	3,43
Cl(2)···O	8/000	3,54	Cl(5)···O	5/010	3,45
Cl(2)···C(4)	6/001	3,55	Cl(6)···O	1/000	3,42
Cl(3)···C(3)	6/001	3,54	Cl(6)···C(1)	1/000	3,46

Dans ce tableau, le premier atome possède les coordonnées x, y, z exprimées dans le Tableau 1; le deuxième atome est affecté du symbole I/uvw indiquant qu'il a subi l'opération de symétrie I et qu'il est situé dans la maille translatée de u, v, w suivant a, b, c respectivement. Les opérations I sont: 1: x, y, z ; 2: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; 3: $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}$; 4: $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$; 5: $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$; 6: $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; 7: $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$; 8: $x+\frac{1}{2}, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$.

nature des contacts ioniques intervenant entre les anions hexachloroantimonates et les cations méthyl-2-phényloxocarbonium. Comme le montre le Tableau 6, l'existence de contacts ioniques Cl-C(1) s'accompagne d'un affaiblissement de la liaison Sb-Cl [Sb-Cl(2) = 2,378 Å, Sb-Cl(4) = 2,375 Å]; au contraire, à l'absence de contacts ioniques correspond une liaison Sb-Cl plus forte [Sb-Cl(1) = 2,365, Sb-Cl(5) = 2,347 Å]. La longueur moyenne de la liaison Sb-Cl égale à 2,367 Å reste toutefois comparable à celles déterminées dans les composés $[\text{SbCl}_6]^-[\text{CH}_3\text{CO}]^+$: 2,364 Å, $[\text{SbCl}_6]^-[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$: 2,370 Å (Le Carpentier & Weiss, 1972) et $[\text{SbCl}_6]^-[\text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$: 2,365 Å (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

L'angle O-C(1)-C(2) égal à 178,69 (0,77)° indique la linéarité de ces trois atomes. Un test de planéité montre qu'aux erreurs expérimentales près les atomes de l'ion méthyl-2-phényloxocarbonium ne sont pas coplanaires. Les équations des plans moyens (i) passant par les atomes du cycle benzénique C(2)···C(7) et (ii)

Tableau 5. *Liaisons (Å) et angles de valence (°) dans l'anion [SbCl₆]⁻*

Sb-Cl(1)	2,365 (2)	Cl(1)-Sb-Cl(2)	90,38 (0,09)
Sb-Cl(2)	2,378 (2)	Cl(1)-Sb-Cl(4)	90,04 (0,09)
Sb-Cl(3)	2,370 (2)	Cl(1)-Sb-Cl(5)	90,99 (0,09)
Sb-Cl(4)	2,375 (2)	Cl(1)-Sb-Cl(6)	88,95 (0,09)
Sb-Cl(5)	2,347 (2)	Cl(2)-Sb-Cl(3)	90,20 (0,09)
Sb-Cl(6)	2,368 (2)	Cl(2)-Sb-Cl(5)	89,68 (0,09)
		Cl(2)-Sb-Cl(6)	89,22 (0,09)
Cl(1)···Cl(2)	3,365 (3)	Cl(3)-Sb-Cl(4)	89,37 (0,09)
Cl(1)···Cl(4)	3,353 (3)	Cl(3)-Sb-Cl(5)	90,81 (0,09)
Cl(1)···Cl(5)	3,361 (3)	Cl(3)-Sb-Cl(6)	89,25 (0,09)
Cl(1)···Cl(6)	3,316 (3)	Cl(4)-Sb-Cl(5)	90,49 (0,09)
Cl(2)···Cl(3)	3,363 (3)	Cl(4)-Sb-Cl(6)	90,61 (0,09)
Cl(2)···Cl(5)	3,332 (3)		
Cl(2)···Cl(6)	3,333 (3)	Cl(1)-Sb-Cl(3)	178,11 (0,09)
Cl(3)···Cl(4)	3,336 (3)	Cl(2)-Sb-Cl(4)	179,52 (0,09)
Cl(3)···Cl(5)	3,359 (3)	Cl(5)-Sb-Cl(6)	178,89 (0,09)
Cl(3)···Cl(6)	3,328 (3)		
Cl(4)···Cl(5)	3,353 (3)		
Cl(4)···Cl(6)	3,371 (3)		

Tableau 6. *Les contacts Cl-C(1) et les liaisons Sb-Cl correspondantes*

	Liaisons Sb-Cl (Å)	Contacts Cl-C(1) (Å)
Cl(2)	2,378	3,38
Cl(4)	2,375	3,31
Cl(3)	2,370	-
Cl(6)	2,368	3,46
Cl(1)	2,365	-
Cl(5)	2,347	-

Le cation méthyl-2-phényloxocarbonium
[CH₃-2-C₆H₄CO]⁺

Le Tableau 7 rend compte des liaisons et des angles de valence dans l'ion méthyl-2-phényloxocarbonium.

Tableau 7. *Liaisons (Å) et angles de valence (°) dans le cation [CH₃-2-C₆H₄CO]⁺*

C(1)-O	1,111 (13)	C(4)-H(4)	0,95 (15)
C(1)-C(2)	1,387 (14)	C(5)-H(5)	1,00 (14)
C(2)-C(3)	1,413 (14)	C(6)-H(6)	1,03 (14)
C(3)-C(4)	1,418 (18)	C(7)-H(7)	0,82 (14)
C(4)-C(5)	1,359 (21)	C(8)-H(8a)	0,92 (16)
C(5)-C(6)	1,381 (20)	C(8)-H(8b)	0,97 (17)
C(6)-C(7)	1,375 (17)	C(8)-H(8c)	0,90 (16)
C(7)-C(2)	1,434 (15)		
C(8)-C(3)	1,473 (20)		
O=C(1)-C(2)	178,69 (0,77)	C(3)-C(4)-H(4)	119,2 (5,9)
C(1)-C(2)-C(3)	119,18 (0,66)	C(4)-C(5)-H(5)	127,3 (5,9)
C(2)-C(3)-C(4)	114,86 (0,68)	C(5)-C(4)-H(4)	117,3 (6,2)
C(3)-C(4)-C(5)	121,52 (0,80)	C(5)-C(6)-H(6)	119,0 (6,1)
C(4)-C(5)-C(6)	122,77 (0,86)	C(6)-C(5)-H(5)	108,4 (5,8)
C(5)-C(6)-C(7)	119,67 (0,83)	C(6)-C(7)-H(7)	129,1 (6,4)
C(6)-C(7)-C(2)	117,65 (0,70)	C(7)-C(6)-H(6)	120,3 (6,1)
C(7)-C(2)-C(3)	123,37 (0,68)	C(2)-C(7)-H(7)	112,4 (6,1)
C(7)-C(2)-C(1)	117,30 (0,68)	C(3)-C(8)-H(8a)	123,0 (7,0)
C(8)-C(3)-C(2)	121,97 (0,80)	C(3)-C(8)-H(8b)	114,8 (6,6)
C(8)-C(3)-C(4)	123,16 (0,88)	C(3)-C(8)-H(8c)	106,7 (6,0)

passant par l'ensemble des atomes ont été calculées suivant la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) et sont les suivantes :

$$(i) -0,4003X + 0,3354Y + 0,8528Z - 6,5099 = 0$$

$$(ii) -0,3791X + 0,3154Y + 0,8699Z - 6,6368 = 0.$$

La distance des atomes à ces plans moyens est indiquée dans le Tableau 8. Les atomes de carbone C(1) et d'oxygène O du groupement carbonyle s'écartent du plan du cycle benzénique (i) de 0,08 et 0,015 Å, respectivement. Cette non-planéité de l'ion méthyl-2-phényloxocarbonium est à attribuer aux contraintes stériques dues à l'empilement des ions dans l'édifice cristallin.

Tableau 8. *Distance (Å) des atomes aux plans moyens*

	(i)	(ii)
O	0,1537	0,0250
C(1)	0,0853	-0,0060
C(2)	-0,0011	-0,0457
C(3)	0,0021	-0,0175
C(4)	-0,0107	0,0173
C(5)	0,0204	0,0676
C(6)	-0,0163	0,0060
C(7)	0,0067	-0,0173
C(8)	0,0412	-0,0006

La liaison C(1)-O admet une valeur de 1,111 (13) Å dont la comparaison avec celle de 1,128 Å rencontrée dans l'oxyde de carbone (Herzberg, 1959) révèle son caractère de liaison triple. Une valeur comparable a également été observée dans les ions méthyl-, éthyl-, isopropyl- et méthyl-4-phényloxocarbonium (Tableau 9). La liaison C(1)-C(2) adjacente au groupement carbonyle est égale à 1,387 (14) Å et est équivalente à celle de 1,396 (10) Å trouvée dans l'ion méthyl-4-phényloxocarbonium (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972). Ces valeurs ne s'écartent pas significativement de la longueur de liaison intervenant entre atomes de carbone dont l'hybridation est *sp*¹-*sp*² (Lide, 1954). Dans les ions oxocarbonium aliphatiques, où cette liaison carbone-carbone intervient entre atomes de carbone d'hybridation *sp*¹-*sp*³, on rencontre une longueur de liaison voisine de celle de 1,458 Å dans l'acétonitrile (Costain, 1958), à l'exception de celle de 1,385 Å déterminée par Boer (1968) dans l'ion méthylloxocarbonium (Tableau 9).

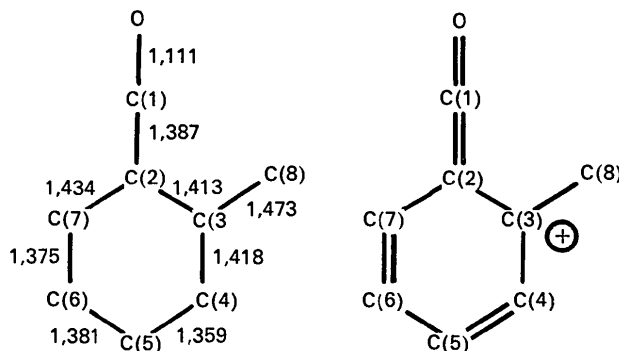
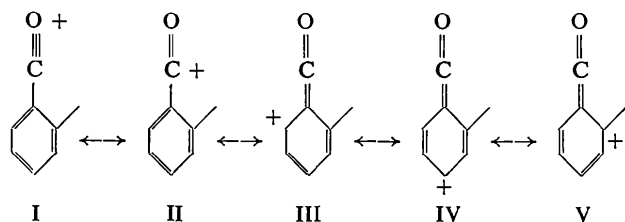


Fig. 3. Contribution des formes de résonance à la structure de l'ion méthyl-2-phényloxocarbenium.

Tableau 9. Les liaisons C-O et C-C adjacentes dans les ions oxocarbonium

Composés	C-O	C-C
[CH ₃ CO] ⁺ [SbF ₆] ⁻	1,108 (15) Å	1,385 (16) Å
[CH ₃ CO] ⁺ [SbCl ₆] ⁻	1,109 (24)	1,452 (30)
[CH ₃ -CH ₂ CO] ⁺ [GaCl ₄] ⁻	1,099 (20)	1,435 (24)
[(CH ₃) ₂ -CHCO] ⁺ [SbCl ₆] ⁻	1,116 (10)	1,439 (12)
[CH ₃ -2-C ₆ H ₄ CO] ⁺ [SbCl ₆] ⁻	1,111 (13)	1,387 (14)
[CH ₃ -4-C ₆ H ₄ CO] ⁺ [SbCl ₆] ⁻	1,097 (9)	1,396 (10)

L'ion méthyl-2-phényloxocarbonium peut être décrit par les formes mésomères suivantes:



Si l'on examine les longueurs des liaisons dans le cycle benzénique, on constate que les valeurs les plus courtes correspondent aux liaisons C(4)-C(5) = 1,359 Å et C(6)-C(7) = 1,375 Å. Ce résultat exprime que la forme mésomère (V) où la charge positive est stabilisée par la présence du groupement méthyle contribue essentiellement à la structure de cet ion méthyl-2-phényloxocarbenium (Fig. 3). La même particularité est également présente dans la structure de l'ion méthyl-4-phényloxocarbenium (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

Acta Cryst. (1972). B28, 2677

The Crystal Structure of Potassium Hydrogen Bis(homophthalate), K(C₉H₇O₄)₂ · (H)

BY M. P. GUPTA AND D. S. DUBEY

Department of Physics, University of Ranchi, Ranchi-8, India

(Received 19 April 1972)

The crystal structure of potassium hydrogen bis(homophthalate), K.(C₉H₇O₄)₂ · (H), has been determined by X-ray diffraction and refined by the method of least squares to an *R* value of 0.099. The potassium ion lies on a twofold axis (0, *y*, $\frac{1}{2}$) in a monoclinic unit cell with *a* = 32.66 Å, *b* = 5.51 Å, *c* = 9.97 Å, β = 95.9°, *Z* = 4 formula units of K.(C₉H₇O₄)₂ · (H); space group *C*2/*c*. There is fourfold coordination around the potassium ion with potassium-oxygen distances ranging from 2.76 to 2.80 Å. The molecules are held together by van der Waals contacts, metal-oxygen ionic linkages, a short hydrogen bond of 2.59 Å between oxygen atoms belonging to carboxyl groups of adjacent homophthalic acid units and an ultrashort symmetrical hydrogen bond of 2.41 Å between two centrosymmetrically related oxygen atoms with the proton on a centre of symmetry. The carboxyl groups are rotated out of the plane of the central aromatic ring by 18° 58' and 95° 44'.

Introduction

The crystal structure of homophthalic acid (toluene- α -2-dicarboxylic acid, C₉H₈O₄) has been reported by

Références

- BOER, F. P. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706.
 CASSIMATIS, D., GAGNAUX, P. & SUSZ, B. P. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **43**, 424.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* Sous presse.
 COOK, D. (1959). *Canad. J. Chem.* **37**, 48.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 COSTAIN, C. C. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 864.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
 HERZBERG, G. (1959). *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed., p. 522. Princeton, N.J.: Van Nostrand.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 215. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794.
 LE CARPENTIER, J. -M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1421, 1430, 1437, 1442.
 LIDE, D. R. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 1577.
 MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1610.
 OLAH, G. A., KUHN, S. J., TOLGYESI, W. S. & BAKER, E. B. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2733.
 PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SEEL, F. (1943). *Z. anorg. allgem. Chem.* **250**, 331.
 SUSZ, B. P. & CASSIMATIS, D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 395.
 SUSZ, B. P. & WUHRMANN, J. J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 722, 971.

Gupta & Sahu (1971). The potassium salt is of interest from the point of view of structural crystallography. Firstly, the composition of the compound can be written as K.C₉H₈O₄.C₉H₇O₄, as K.(C₉H_{7.5}O₄)₂, or