

Table 5. *Intermolecular approaches in methyl 1-thio- α -D-ribose less than 3.5 Å for non-hydrogen atoms and less than 3.0 Å involving hydrogen atoms*

Intermolecular H-bonds

O(2)···O(3)	2.748 (8) Å
O(3)···O(4)	2.703 (8)
H(4)···O(3)	2.1 (1)
H(3)···O(2)	2.0 (1)
O(2)···H(3)	1.7 (1)
O(4)–H(4)···O(3)	178°
O(3)–H(3)···O(2)	174

Van der Waals distances

O(2)···C(4)	3.46 (1) Å	H(2)···H(3)	2.2 (2) Å
O(2)···O(4)	3.41 (1)	H(2)···H(13)	2.3 (2)
O(3)···C(2)	3.49 (1)	H(2)···H(9)	2.6 (2)
O(5)···C(3)	3.39 (1)	H(3)···H(4)	2.9 (2)
O(5)···C(4)	3.50 (1)	H(3)···H(6)	2.5 (2)
		H(3)···H(12)	2.8 (2)
C(2)···H(3)	2.6 (1)	H(3)···H(13)	2.9 (2)
C(5)···H(7)	2.9 (1)	H(4)···H(5)	2.9 (2)
O(2)···H(13)	2.7 (1)	H(4)···H(6)	2.8 (2)
O(3)···H(12)	2.8 (1)	H(4)···H(9)	2.9 (2)
O(4)···H(9)	2.6 (1)	H(7)···H(10)	2.4 (2)
O(5)···H(7)	2.6 (1)	H(8)···H(13)	2.8 (2)

References

- ARNOTT, S. & SCOTT, W. E. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp. 324–335.
- BERMAN, H. M., CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576–1577.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- CLAEYSSENS, M. & DE BRUYNE, C. K. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 515.
- CRAVEN, B. M. (1963). Tech. Rpt. No. 45, Crystallography Laboratory, Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1896.
- DAVIES, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.
- FERRIER, R. J., OVEREND, W. G., RAFFERTY, G. A., WALL, H. M. & WILLIAMS, N. R. (1963). *Proc. Chem. Soc.* p. 133.
- FOSTER, A. B., HARRISON, R., LEHMANN, J. & WEBBER, J. M. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 4471–4477.
- GIRLING, R. L. & JEFFREY, G. A. (1971). *Carbohydr. Res.* **18**, 339–341.
- HALL, S. R. (1967). *Direct Phasing Methods*. UWAC-17. The Univ. of Western Australia, revised for IBM 7090 by H. M. BERMAN.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HORTON, D. & HUTSON, D. H. (1963). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **18**, 123–199.
- IBERS, J. A. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781–782.
- JEFFREY, G. A. (1972). *Conformational Studies in the Solid State: Extrapolation to Molecules in Solution*. Chapter in Amer. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series. In the press.
- JEFFREY, G. A. & GIRLING, R. L. (1972). Unpublished work.
- JEFFREY, G. A. & KIM, H. S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1812–1817.
- KABAYAMA, M. A. & PATTERSON, D. (1958). *Canad. J. Chem.* **36**, 563–573.
- LEMIEUX, R. U. (1971). *Pure Appl. Chem.* **25**, 527–548.
- LEMIEUX, R. U. & LEVINE, S. (1964). *Canad. J. Chem.* **42**, 1473–1480.
- LEMIEUX, R. U. & PAVIA, A. A. (1969). *Canad. J. Chem.* **47**, 4441–4446.
- MATHIESON, A. MCL. & POPPLETON, B. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 72–79.
- PAULSEN, H. & TODT, K. (1968). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **23**, 206–216.
- SHONO, R. (1970). Tech. Rpts. 48 and 49, Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.
- STODDART, J. F. (1971). *Stereochemistry of Carbohydrates*. Chapter 3, pp. 58–87 New York: Wiley-Interscience.
- WHISTLER, R. L., NAYAK, U. G. & PERKINS, A. W. (1970). *J. Org. Chem.* **35**, 519–521.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1011

Structure du *m*-Crésol

PAR CLAUDETTE BOIS

Université Paris VI, Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, 24 rue Lhomond, Paris 5e, France

(Reçu le 29 novembre 1972, accepté le 8 janvier 1973)

Crystals of *m*-cresol are monoclinic, with 24 molecules in a unit cell of dimensions $a=25.90$, $b=6.20$, $c=33.06$ Å, $\beta=133.9^\circ$, space group $P2_1/c$. The structure, determined from three-dimensional single-crystal X-ray data registered at -100°C , has been automatically solved by direct methods. The structure was refined to a final R of 7.6% for 3835 reflexions. The molecules are linked by hydrogen bonds to form eight chains parallel to the b direction.

Ce travail qui vient terminer l'étude structurale des crésols (Bois, 1970, 1972) s'intègre dans une étude plus générale des xylénols et des crésols, entreprise au laboratoire.

Etude expérimentale

La température de solidification du *m*-crésol est de 11°C , mais il présente une importante surfusion. Nous

avons préparé des cristaux en introduisant un germe cristallin dans le liquide surfondu, maintenu à une température un peu inférieure à son point de cristallisation (environ 8°C), les germes étaient obtenus en refroidissant le liquide à la température de l'azote liquide. Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants à température réglable. L'élimination du liquide en excès a permis d'isoler des monocristaux qu'on avait laissés se développer pendant quelques minutes. Ceux-ci, introduits dans un tube capillaire en verre de Lindemann et placés sur la tête goniométrique, ont été transportés sur l'appareil d'enregistrement à l'aide d'un Dewar contenant de l'azote liquide.

Les enregistrements ont eu lieu à -100°C sur un goniomètre de Weissenberg équipé du dispositif de Renaud & Fourme (1967).

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 **b**.

La maille monoclinique a les dimensions suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 25,90 \pm 0,20 \text{ \AA} \\ b &= 6,14 \pm 0,06 \\ c &= 33,06 \pm 0,20 \\ \beta &= 133,9 \pm 0,2^\circ \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques observées: $h0l$ pour $l=2n+1$ ne permettent pas de choisir entre les groupes $P2/c$, $P2_1/c$ ou Pc , mais la recherche structurale a confirmé le groupe $P2_1/c$.

La densité des cristaux de *m*-crésol a été mesurée de façon approchée par flottaison; elle est de $1,1 \pm 0,1$. Nous en avons donc déduit qu'il y a 24 molécules dans la maille; la densité théorique est alors $1,12 \pm 0,02$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au microdensitomètre intégrateur 'flying spot' et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Seules 3835 réflexions parmi les 6750 possibles de la sphère réciproque avaient une intensité mesurable. Elles ont été remises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson qui a fourni aussi le coefficient d'agitation thermique moyen $\bar{B}=1,7 \text{ \AA}^2$.

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par les méthodes directes. Les moyennes statistiques sur les facteurs de structure normalisés E et leur distribution statistique sont reportées dans le Tableau 1 ainsi que leurs valeurs théoriques pour des répartitions centro et non centrosymétriques.

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution des E

	Expérimental	Théorique centrosymétrique	Théorique non centrosymétrique
$\langle E \rangle$	0,621	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,049	0,968	0,736
$\langle E ^2 \rangle$	0,879	1,000	1,000
% $ E \geq 3$	0,5	0,3	0,01
% $ E \geq 2$	4,4	5	1,8
% $ E \geq 1$	27,8	32	36,8

Ces valeurs moyennes sont assez éloignées des valeurs théoriques, mais cela s'explique, d'une part, par le nombre important de réflexions d'intensité trop faible pour être mesurable, d'autre part, par l'absence d'un nombre appréciable de réflexions correspondant aux faibles valeurs de $\sin \theta$, qui avec la chambre de Weissenberg en 2 parties, et en raison des valeurs relativement élevées des paramètres a et c ne sont pas enregistrées. Par contre, la distribution statistique des E indique sans ambiguïté une répartition centrosymétrique des atomes.

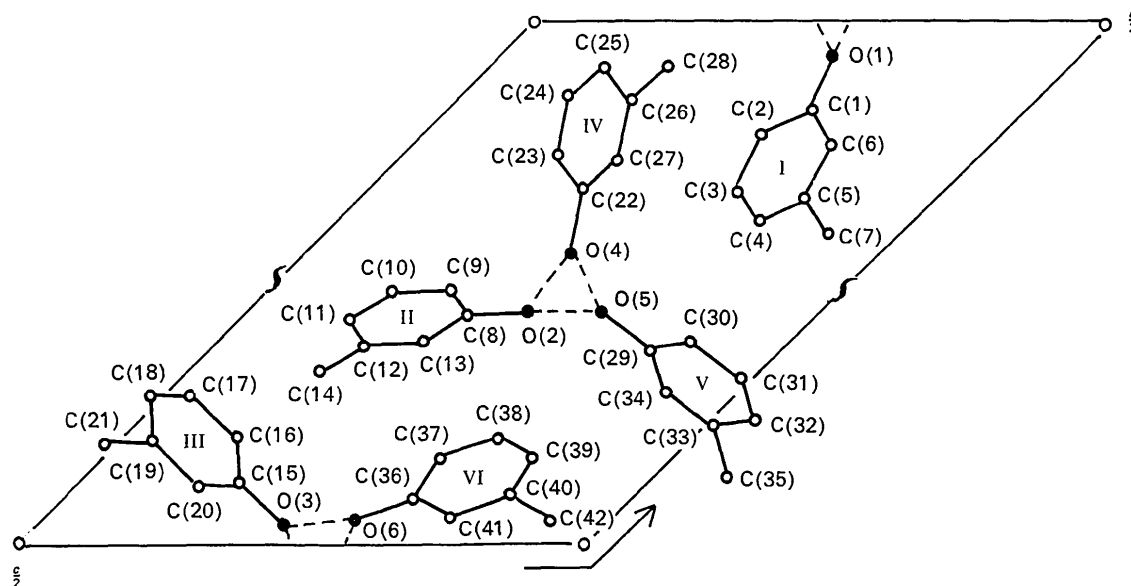


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe **b**. Les pointillés représentent les liaisons hydrogène.

Donc, à ce stade, 2 groupes spatiaux restaient possibles $P2_1/c$ et $P2/c$.

La structure a été résolue automatiquement par un programme appliquant la méthode d'addition symbolique *MULTAN*, écrit par Germain, Main & Woolfson (1971).

Tous les facteurs de structure normalisés d'une valeur supérieure à 1,8 ont été pris en considération (soit 396 réflexions). La base de départ, choisie automatiquement par le programme, est donnée par le Tableau 2. Le programme fournit 16 solutions suivant les signes attribués aux symboles *A*, *B*, *C* et *D*, à chacune desquelles est attribué un indice de mérite.

Tableau 2. Réflexions de base

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>	Phase
$\overline{16}$	3	5	6,25	0°
$\overline{20}$	2	13	3,29	0
$\overline{13}$	3	27	3,14	0
$\overline{20}$	2	14	4,26	0 ou 180° (<i>A</i>)
$\overline{20}$	3	13	3,83	0 ou 180 (<i>B</i>)
$\overline{13}$	3	23	3,28	0 ou 180 (<i>C</i>)
$\overline{6}$	2	13	2,75	0 ou 180 (<i>D</i>)

Dans un premier essai, nous avons supposé que le *m*-crésol appartenait au groupe $P2_1/c$ et avons obtenu une solution, dont l'indice de mérite, 1,18, avait une valeur nettement supérieure aux autres. Un deuxième essai, effectué en adoptant le groupe $P2/c$ n'a donné aucune solution satisfaisante.

Nous n'avons calculé que la série de Fourier tridimensionnelle correspondant à la solution la plus probable. Parmi les 6 molécules de l'unité asymétrique, 4 étaient nettement visibles (molécules I, II, III et IV;) les 2 autres étaient incomplètes, seuls apparaissaient 3 atomes de la molécule V [C(29), C(34), et C(33)] et 2 atomes de la molécule VI [C(40) et C(41)] mais l'exi-

stence de liaisons hydrogène, prévisibles entre les molécules I, III, VI d'une part et les molécules II, IV, V d'autre part, nous a permis de placer approximativement les molécules partiellement déterminées. Enfin, les groupements méthyl des molécules IV, V et VI n'apparaissaient pas.

Affinement de la structure

Des affinements moléculaires (Vallino, 1969) ont alors été tentés sur 335 facteurs de structure, en essayant les 2 positions possibles des groupes méthyl des molécules IV, V et VI. Au cours de ce travail, tous les atomes ont été affectés du même coefficient d'agitation thermique isotrope, déterminé par la méthode de Wilson. Pour l'un de ces essais, l'indice de reliabilité est passé, au bout de 6 cycles, de 0,36 à 0,14. La Fig. 1 représente l'arrangement des molécules, projeté parallèlement à l'axe *b*.

L'affinement portant sur les 3835 réflexions mesurables de la sphère réciproque et utilisant le programme *SAPHIR*, adapté du programme de Busing & Levy (1962) a été conduit de la façon suivante:

- 3 cycles sur les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène ont réduit l'indice *R* à la valeur 0,13.

- 3 cycles sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'oxygène ainsi que sur les facteurs de remise à l'échelle absolue de chaque strate *hk₀l* ont conduit à *R*=0,12.

Après introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène la valeur de *R* s'est abaissée à 0,096.

Une série différence tridimensionnelle a permis de placer les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyle; les atomes d'hydrogène des groupes méthyl étaient très mal localisés, les maximums de densité électronique

Tableau 3. Les coordonnées atomiques et leurs écarts-type ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	2888 (2)	156 (5)	368 (1)	O(4)	2255 (2)	5309 (6)	2177 (1)
C(1)	3118 (2)	1353 (7)	884 (2)	C(22)	1832 (2)	5047 (7)	1608 (2)
C(2)	2913 (2)	2647 (7)	1099 (2)	C(23)	1360 (3)	3318 (7)	1318 (2)
C(3)	3177 (3)	2133 (8)	1624 (2)	C(24)	934 (3)	3198 (8)	749 (2)
C(4)	3640 (3)	370 (8)	1931 (2)	C(25)	983 (3)	4757 (9)	470 (2)
C(5)	3834 (2)	-938 (7)	1705 (2)	C(26)	1477 (2)	6471 (7)	767 (2)
C(6)	3569 (2)	-445 (7)	1180 (2)	C(27)	1899 (2)	6602 (7)	1339 (2)
C(7)	4357 (3)	-2845 (8)	2042 (2)	C(28)	1556 (3)	8161 (9)	472 (2)
O(2)	2356 (1)	2068 (5)	2764 (1)	O(5)	3041 (2)	-1244 (5)	2784 (1)
C(8)	1857 (2)	1391 (6)	2785 (2)	C(29)	3764 (2)	1525 (7)	3110 (2)
C(9)	1503 (2)	-595 (7)	2557 (2)	C(30)	4024 (2)	-3347 (7)	3045 (2)
C(10)	1016 (2)	-1192 (7)	2593 (2)	C(31)	4745 (3)	-3531 (9)	3370 (2)
C(11)	879 (2)	179 (7)	2849 (2)	C(32)	5214 (3)	-1936 (9)	3763 (2)
C(12)	1236 (2)	2180 (7)	3073 (2)	C(33)	4961 (2)	-136 (8)	3839 (2)
C(13)	1727 (2)	2780 (7)	3039 (2)	C(34)	4224 (2)	71 (7)	3502 (2)
C(14)	1110 (3)	3672 (8)	3372 (2)	C(35)	5473 (2)	1576 (7)	4287 (2)
O(3)	2047 (2)	-173 (5)	4773 (1)	O(6)	2605 (2)	6382 (5)	4668 (1)
C(15)	1304 (2)	-91 (7)	4366 (2)	C(36)	2950 (2)	6198 (7)	4882 (2)
C(16)	911 (2)	-1676 (6)	3950 (20)	C(37)	3435 (2)	4514 (7)	4670 (2)
C(17)	170 (2)	-1524 (7)	3555 (2)	C(38)	3792 (2)	4382 (7)	4493 (2)
C(18)	-175 (2)	161 (7)	3577 (2)	C(39)	3652 (3)	5954 (8)	4123 (2)
C(19)	226 (2)	1714 (6)	4004 (2)	C(40)	3163 (2)	7612 (9)	3932 (2)
C(20)	971 (2)	1588 (7)	4393 (2)	C(41)	2809 (2)	7773 (8)	4111 (2)
C(21)	-141 (3)	3522 (8)	4047 (2)	C(42)	4347 (3)	2588 (9)	4719 (2)

qui leur correspondaient n'excédaient pas $0,35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; nous ne les avons donc pas introduits dans les affinements ultérieurs. Les coordonnées des atomes d'hydrogène des cycles benzéniques ont été affinées à partir de leurs positions théoriques. Après 2 cycles d'affinement sur les coordonnées de ces 30 atomes d'hydrogène, auxquels on avait affecté un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur en fin d'affinement isotrope, l'indice de reliabilité s'est fixé à la valeur 0,079. Deux derniers cycles sur les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène et leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope a permis d'obtenir $R=0,076$.

La pondération adoptée était la suivante:

$$F_o \leq 50: w = 1;$$

$$F_o > 50: w = (50/F_o)^2.$$

Description de la structure

Le Tableau 3 donne la liste des coordonnées atomiques et le Tableau 4 les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope qui interviennent dans l'expression du facteur de structure:

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

Le Tableau 5 donne les magnitudes des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique rapportés au système d'axes suivant: *OY* confondu avec *b*, *OZ* confondu avec *c* et *OX* tel que le trièdre *OXYZ* soit trirectangle et direct.

Les équations des plans des 6 molécules, calculées par la méthode des moindres carrés, en excluant les atomes d'hydrogène et les groupes méthyl, dans le sy-

Tableau 4. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope et leurs écarts-type ($\times 10^5$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(1)	207 (10)	2204 (104)	107 (6)	134 (24)	99 (7)	122 (18)
C(1)	154 (13)	1423 (135)	125 (9)	-56 (29)	103 (9)	29 (24)
C(2)	179 (14)	1575 (143)	146 (9)	-13 (31)	115 (10)	-19 (25)
C(3)	296 (18)	2042 (168)	184 (11)	-79 (39)	182 (13)	-82 (31)
C(4)	286 (17)	1934 (157)	152 (10)	-97 (38)	164 (12)	17 (29)
C(5)	182 (14)	1357 (144)	140 (9)	-94 (30)	108 (10)	59 (24)
C(6)	169 (13)	1425 (134)	120 (8)	-15 (29)	104 (9)	12 (24)
C(7)	279 (18)	1885 (167)	150 (11)	162 (38)	121 (12)	197 (30)
O(2)	184 (9)	1286 (93)	150 (6)	12 (20)	126 (7)	12 (16)
C(8)	145 (12)	866 (122)	86 (7)	-16 (27)	74 (8)	18 (21)
C(9)	153 (12)	1221 (131)	92 (8)	33 (28)	77 (8)	-22 (22)
C(10)	177 (13)	1243 (131)	88 (8)	-28 (29)	79 (9)	3 (22)
C(11)	152 (13)	1443 (140)	80 (8)	62 (29)	68 (9)	53 (22)
C(12)	140 (12)	1185 (129)	63 (7)	106 (27)	57 (8)	45 (20)
C(13)	144 (12)	1301 (129)	63 (7)	78 (27)	52 (8)	25 (20)
C(14)	259 (16)	1757 (150)	134 (9)	139 (35)	138 (11)	35 (26)
O(3)	121 (9)	2080 (105)	122 (6)	49 (22)	59 (6)	-203 (19)
C(15)	131 (12)	1325 (131)	98 (8)	48 (28)	75 (9)	-15 (22)
C(16)	168 (13)	1123 (126)	89 (8)	0 (28)	82 (9)	-43 (22)
C(17)	191 (13)	1299 (131)	97 (8)	-62 (30)	93 (9)	-20 (23)
C(18)	180 (13)	1321 (135)	101 (8)	-19 (29)	94 (9)	26 (23)
C(19)	162 (13)	1065 (125)	96 (8)	26 (27)	92 (9)	49 (21)
C(20)	159 (13)	1177 (128)	95 (8)	29 (28)	80 (9)	-50 (22)
C(21)	215 (15)	1571 (145)	157 (10)	221 (33)	129 (11)	59 (27)
O(4)	331 (13)	2094 (114)	123 (7)	-431 (28)	116 (8)	-72 (19)
C(22)	185 (13)	1292 (138)	130 (9)	-94 (30)	112 (10)	-84 (24)
C(23)	252 (16)	1315 (143)	196 (11)	-242 (34)	181 (12)	-194 (28)
C(24)	286 (17)	2364 (171)	174 (11)	-493 (40)	175 (12)	-355 (32)
C(25)	258 (17)	2616 (174)	147 (10)	-354 (40)	144 (12)	-253 (31)
C(26)	184 (14)	1427 (136)	147 (10)	-22 (31)	130 (10)	-48 (25)
C(27)	207 (14)	1053 (135)	160 (10)	-84 (30)	134 (10)	-48 (25)
C(28)	323 (19)	2168 (169)	160 (11)	20 (40)	167 (13)	88 (30)
O(5)	134 (9)	1813 (102)	170 (7)	-67 (21)	98 (7)	-205 (19)
C(29)	132 (12)	1336 (127)	101 (8)	18 (28)	86 (8)	-9 (22)
C(30)	202 (14)	1655 (143)	102 (8)	152 (32)	97 (9)	57 (24)
C(31)	229 (16)	2666 (178)	140 (10)	402 (41)	112 (11)	140 (32)
C(32)	153 (14)	3550 (202)	105 (9)	241 (40)	67 (10)	91 (31)
C(33)	155 (13)	2327 (155)	87 (8)	-21 (32)	78 (9)	107 (25)
C(34)	181 (13)	1160 (133)	118 (8)	-24 (29)	104 (9)	15 (23)
C(35)	216 (16)	3378 (199)	147 (11)	-407 (43)	106 (12)	-132 (34)
O(6)	191 (10)	1980 (101)	126 (6)	184 (32)	100 (7)	10 (18)
C(36)	147 (12)	1439 (137)	77 (8)	-23 (29)	54 (8)	-60 (22)
C(37)	198 (15)	2631 (173)	106 (9)	-203 (37)	87 (10)	-51 (28)
C(38)	180 (15)	2440 (170)	110 (9)	-30 (36)	61 (10)	182 (28)
C(39)	157 (14)	1601 (150)	108 (9)	13 (31)	39 (10)	88 (25)
C(40)	176 (13)	1540 (137)	101 (8)	-47 (30)	83 (9)	-75 (23)
C(41)	169 (13)	1126 (126)	98 (8)	-18 (29)	83 (9)	-32 (22)
C(42)	268 (17)	2298 (169)	219 (12)	117 (39)	193 (13)	-26 (33)

Tableau 5. Les magnitudes des axes principaux

	$B_1(\text{Å}^2)$	$B_2(\text{Å}^2)$	$B_3(\text{Å}^2)$		$B_1(\text{Å}^2)$	$B_2(\text{Å}^2)$	$B_3(\text{Å}^2)$
O(1)	3,76	2,99	2,03	O(4)	7,18	2,82	1,74
C(1)	2,96	2,38	1,43	C(22)	3,15	2,34	1,71
C(2)	3,42	2,36	2,24	C(23)	4,90	2,36	1,39
C(3)	4,48	3,04	2,81	C(24)	6,21	2,80	1,46
C(4)	4,08	3,27	2,04	C(25)	5,44	2,86	2,04
C(5)	3,79	2,70	1,38	C(26)	3,39	2,14	1,76
C(6)	2,74	2,26	1,94	C(27)	3,69	2,57	1,47
C(7)	4,94	4,16	1,92	C(28)	4,45	3,88	2,60
O(2)	3,41	2,03	1,93	O(5)	5,35	1,98	1,68
C(8)	2,23	1,93	1,25	C(23)	2,32	2,04	1,50
C(9)	2,56	2,03	1,66	C(30)	3,45	2,33	1,92
C(10)	2,83	2,00	1,83	C(31)	5,69	3,54	1,68
C(11)	2,53	2,35	1,62	C(32)	5,76	3,32	1,71
C(12)	2,56	1,69	1,24	C(33)	4,01	2,12	1,61
C(13)	2,80	1,88	1,36	C(34)	2,70	2,43	1,67
C(14)	4,06	3,12	1,64	C(35)	6,40	3,91	1,88
O(3)	5,54	1,74	1,58	O(6)	4,10	2,88	1,81
C(15)	2,60	2,05	1,55	C(36)	3,11	2,22	1,51
C(16)	2,51	2,15	1,50	C(37)	5,40	2,40	1,62
C(17)	2,84	2,15	1,85	C(38)	5,76	2,75	1,85
C(18)	2,56	2,34	1,80	C(39)	4,71	2,85	2,16
C(19)	2,32	2,00	1,42	C(40)	3,02	2,58	1,86
C(20)	2,78	2,11	1,47	C(41)	2,61	2,24	1,63
C(21)	3,72	3,62	1,44	C(42)	4,97	3,99	2,05

stème d'axes *OXYZ* mentionné plus haut, l'unité étant l'ångström, sont les suivantes:

$$\begin{aligned}
 X+ & 0,736 & Y- & 0,201 & Z= & 6,976 \\
 X- & 0,597 & Y+ & 0,801 & Z= & 7,067 \\
 X- & 25,894 & Y- & 38,128 & Z= & -460,565 \\
 X- & 0,776 & Y- & 0,627 & Z= & -0,291 \\
 X- & 5,461 & Y+ & 9,518 & Z= & 46,017 \\
 X+ & 0,753 & Y+ & 0,477 & Z= & 12,957
 \end{aligned}$$

Les inclinaisons de ces plans sur le plan *XOZ* sont pour les 6 molécules 54,2°, 64°, 54,5°, 56,6°, 50,5°, 55,7°. Les distances entre les plans des 2 molécules déduites par translation *b* sont 3,63, 2,72, 3,48, 3,41, 3,05 et 3,49 Å.

Le Tableau 6 donne les distances de chacun des atomes au plan moyen de la molécule. Ces distances, comparées aux écarts-type (écart-type moyen sur la position du carbone 0,01 Å, sur celle de l'oxygène 0,007 Å, sur celle de l'hydrogène 0,13 Å) permettent de conclure à la planéité du cycle, mais on peut remarquer que pour les 6 molécules, le carbone du groupe méthyl s'écarte notablement du plan.

Les longueurs des liaisons des cycles benzéniques, reportées en Fig. 2, sont compatibles avec la valeur théorique, compte tenu de l'écart-type moyen qui est de 0,015 Å. Les longueurs des liaisons C-OH témoignent d'un effet de résonance, les amenant à posséder un certain caractère de double liaison. Les longueurs des liaisons carbone hydrogène sont toutes comprises entre 0,98 et 1,13 Å avec un écart-type de 0,13 Å.

La Fig. 3 donne les valeurs des angles de valence, les écarts-type sur ces angles sont de l'ordre de 1°. Les déformations des cycles benzéniques sont celles qu'on pouvait attendre, d'après les observations faites sur les autres crésols et les diméthyl-2,3, -2,5, -2,6, -3,4 et -3,5 phénols (Gillier-Pandraud, Brusset & Neuman, 1972; Gillier-Pandraud, Becker, Longchambon & Antona, 1972; Gillier-Pandraud, Becker & Vandenborre, 1972).

L'angle du noyau benzénique ayant pour sommet le carbone porteur d'un groupe méthyl est toujours inférieur à 120° et celui qui a pour sommet le carbone

Tableau 6. Les distances des atomes aux plans moyens ($\times 10^{-3}\text{Å}$)

O(1)	10	O(2)	4	O(3)	1	O(4)	-23	O(5)	-11	O(6)	15
C(1)	0	C(8)	0	C(15)	10	C(22)	9	C(29)	3	C(36)	-9
C(2)	-7	C(9)	-5	C(16)	-4	C(23)	20	C(30)	12	C(37)	-2
C(3)	-4	C(10)	2	C(17)	0	C(24)	-4	C(31)	-1	C(38)	-3
C(4)	12	C(11)	3	C(18)	0	C(25)	-21	C(32)	-12	C(39)	12
C(5)	1	C(12)	0	C(19)	-15	C(26)	5	C(33)	9	C(40)	4
C(6)	-12	C(13)	-3	C(20)	13	C(27)	13	C(34)	2	C(41)	-9
C(7)	57	C(14)	47	C(21)	-64	C(28)	30	C(35)	57	C(42)	64
H(2)	14	H(9)	94	H(16)	-60	H(23)	55	H(30)	-89	H(37)	95
H(3)	3	H(10)	39	H(17)	-108	H(24)	0	H(31)	13	H(38)	-85
H(4)	-58	H(11)	45	H(18)	-7	H(25)	-128	H(32)	-12	H(39)	22
H(6)	-78	H(13)	69	H(20)	84	H(27)	19	H(34)	-6	H(41)	-69

Tableau 7. Liaisons hydrogène

	Molécule I	Molécule II	Molécule III	Molécule IV	Molécule V	Molécule VI
O—O'	2,67 (1) Å	2,68 (1) Å	2,73 (1) Å	2,68 (1) Å	2,66 (1) Å	2,71 (1) Å
O—H	1,11 (13)	1,04 (13)	1,02 (13)	0,99 (13)	1,02 (13)	1,13 (13)
O—H''	1,58 (13)	1,71 (13)	1,57 (13)	1,66 (13)	1,65 (13)	1,72 (13)
O—H—O'	170 (30)°	170 (30)°	173 (33)°	165 (30)°	163 (27)°	169 (30)°
H—O—O'	6 (23)	6 (23)	4 (25)	9 (23)	11 (20)	6 (23)
H—O'—O	4 (20)	4 (19)	2 (20)	5 (19)	7 (17)	4 (20)
C—O—H	114 (8)	107 (8)	113 (8)	119 (10)	104 (6)	116 (8)
C—O—H''	120 (6)	124 (6)	124 (6)	129 (6)	132 (6)	131 (6)
H''—O—H	119 (10)	119 (10)	120 (11)	112 (10)	123 (12)	108 (9)
Angle de OH et du plan mol.	2	26	3	0	11	6
Angle de OH'' et du plan mol.	24	37	14	4	0	18

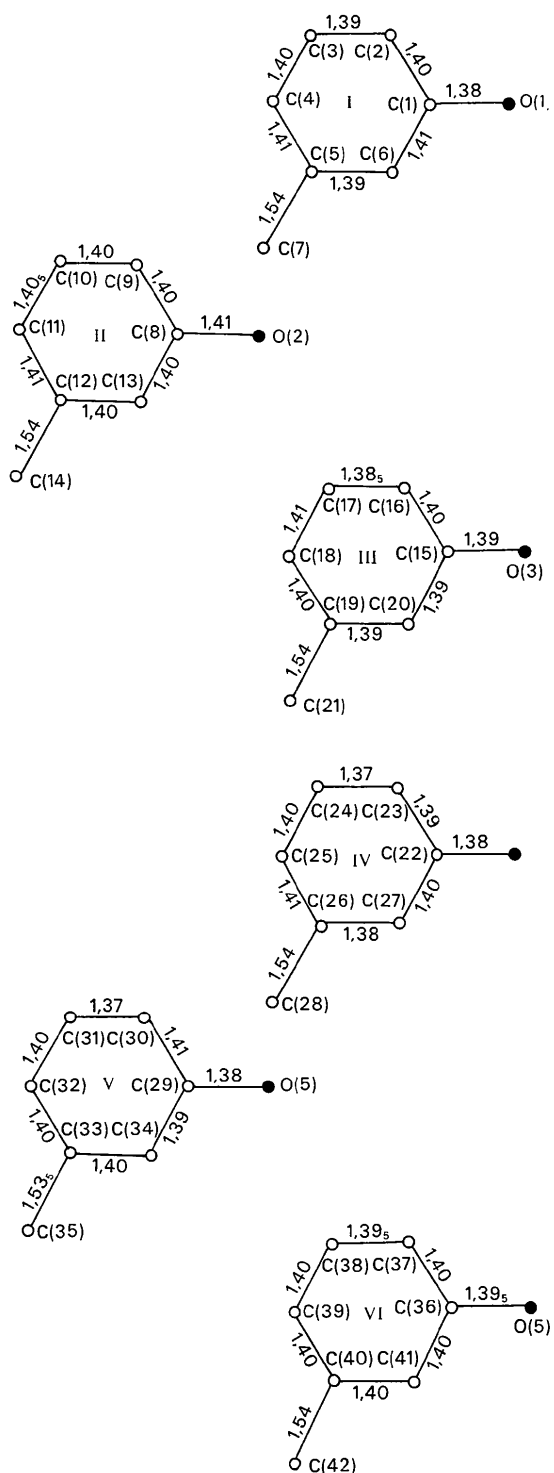
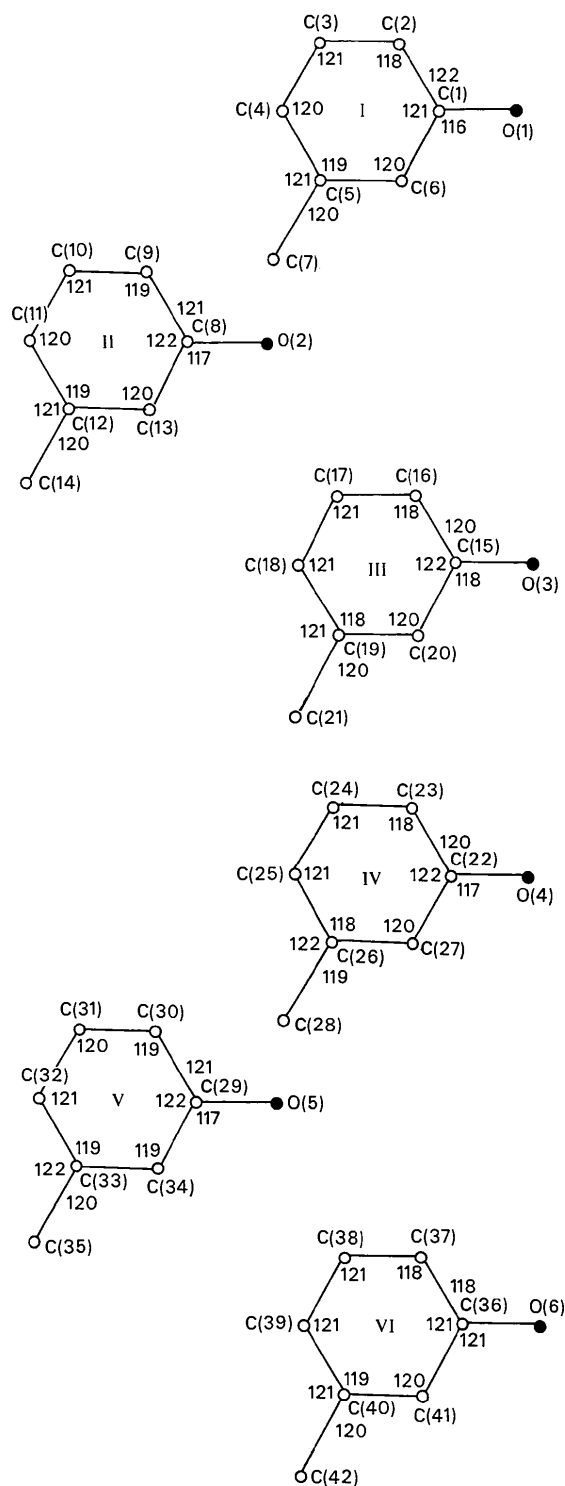


Fig. 2. Distances interatomiques (Å).

porteur d'un groupe hydroxyle est toujours supérieur à 120° . On remarque aussi l'inégalité des angles C-C-O, déjà observée dans les études précédemment citées, l'angle est plus grand du côté où se trouve l'hydrogène

du groupe OH. On observe toutefois une anomalie en ce qui concerne la molécule II, pour laquelle la déformation se produit dans l'autre sens.

Fig. 3. Angles de valence ($^\circ$).

Les distances entre atomes d'oxygène confirment l'existence de liaisons hydrogène. On a 2 séries de chaînes qui s'établissent parallèlement à l'axe binaire. La première est formée des molécules V, IV, IV, V, (déduite de V par la translation **b**) *etc.*; la deuxième concerne les molécules III, I* (déduite de I par l'opération de symétrie $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$), VI, III'' (déduite de III par la translation **b**) *etc.* La cohésion du cristal est donc supérieure suivant **b**, qui coïncide avec la direction d'allongement des cristaux.

Les 3 liaisons issues d'un même oxygène sont co-

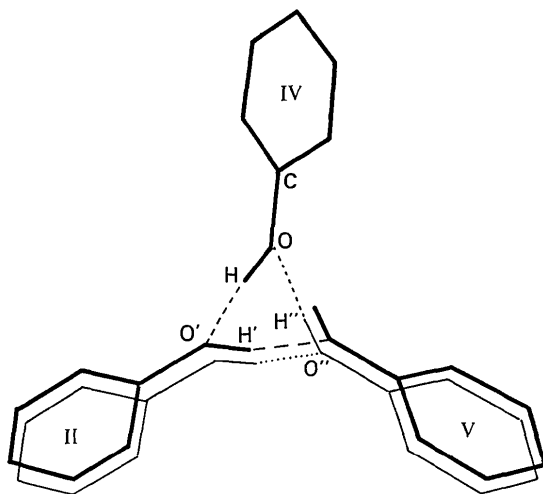


Fig. 4. Liaisons hydrogène.

planaires et leur plan est voisin de celui de la molécule (du moins en ce qui concerne les molécules I, III, IV, et VI). Le Tableau 7 donne toutes les caractéristiques des liaisons hydrogène avec la convention de numérotation indiquée Fig. 4.

Outre les liaisons hydrogène, des liaisons de van der Waals assurent la cohésion du cristal. En effet, les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines n'appartenant pas à une même chaîne sont 3,48 et 3,49 Å.

Les calculs ont été effectués sur IBM 1130 et en ce qui concerne l'affinement et l'application des méthodes directes au CIRCE d'Orsay sur IBM 360/75.

Références

- BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2086–2092.
 BOIS, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 25–31.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GILLIER-PANDRAUD, H., BECKER, P., LONGCHAMON, F., & ANTONA, D. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*. Sous presse.
 GILLIER-PANDRAUD, H., BECKER, P. & VANDENBORRE, M. T. (1972). Communication privée.
 GILLIER-PANDRAUD, H., BRUSSET, H., NEUMAN, A. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 948–951.
 RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695–698.
 VALLINO, M. J. (1969). *Organometall. Chem.* **20**, 1–10.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1017

Structures Cristallines des Diméthyl-2,3 et -2,5 Phénols à -150°C

PAR A. NEUMAN* ET H. GILLIER-PANDRAUD*

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

(Reçu le 29 novembre 1972, accepté le 16 janvier 1973)

The crystal structures of 2,3- and 2,5-dimethylphenol have been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data, collected at -150°C. The positions of the molecules, approximately known at room temperature, were refined by least-squares analysis. All the hydrogen atoms were located. Least-squares anisotropic refinement was carried out, giving a final *R* value of 0.07 for 2,3-dimethylphenol and 0.08 for 2,5-dimethylphenol. The molecules are linked by hydrogen bonds to form chains parallel to the elongation direction of the crystals. Systematic deformations of the benzene ring have been observed. They are compared with similar compounds.

Introduction

La détermination des structures cristallines des xylénols-2,3 et -2,5 s'intègre dans une étude générale de composés hydroxylés entreprise au laboratoire. La structure des trois crésols et de cinq des six xylénols a

déjà fait l'objet de publications: *p*-crésol, Bois (1970); *o*-crésol, Bois (1972); *m*-crésol, Bois (1973); xylénols-3,5 et -2,6, Gillier-Pandraud, Antona, Becker & Bois (1973); xylénol-3,4, Gillier-Pandraud, Vandenborre, Becker & Bois (1973).

Au cours de la détermination des structures des diméthyl (DM)-2,3 et -2,5 phénols effectuée à température ambiante, il est apparu que les phénomènes d'agitation thermique, très importants pour ces composés

* Adresse actuelle: UER Expérimentale de Médecine et de Biologie Humaine, Université de Paris XIII, 74, rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France.