

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-

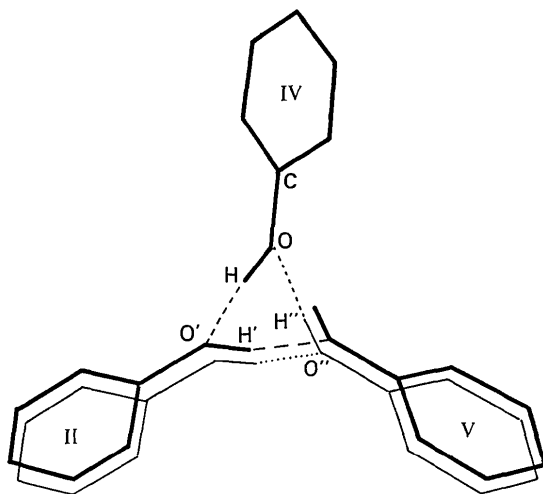


Fig. 4. Liaisons hydrogène.

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.

peu éloignés de leur point de fusion (75°C), constituaient un obstacle à l'obtention d'une précision satisfaisante et à la localisation des atomes d'hydrogène (Gillier-Pandraud, 1965; Brusset, Gillier-Pandraud & Viossat, 1966). C'est pourquoi nous avons repris cette étude à basse température.

### Etude expérimentale

L'enregistrement des diagrammes de diffraction a été effectué à -150°C au moyen d'un goniomètre de Weissenberg équipé d'un dispositif de Renaud & Fourme (1967). Les intensités des faisceaux diffractés, mesurées au microdensitomètre 'Flying Spot', ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les cristaux de DM-2,3 et -2,5 phénols, obtenus à partir de solutions dans l'éther de pétrole se présentent sous forme de plaquettes très fines pour le premier composé. Les mailles respectivement orthorhombique et monocliniques ont les caractéristiques suivantes:

#### Diméthyl-2,3 phénol

|          | Température ambiante | -150°C             |
|----------|----------------------|--------------------|
| <i>a</i> | 4,81 ± 0,02 Å        | 4,81 ± 0,04 Å      |
| <i>b</i> | 5,92 ± 0,03          | 5,72 ± 0,04        |
| <i>c</i> | 24,65 ± 0,04         | 23,93 ± 0,06       |
| <i>V</i> | 700 Å <sup>3</sup>   | 658 Å <sup>3</sup> |

Groupe spatial:  $P2_12_12_1$ ;  $Z=4$ .

#### Diméthyl-2,5 phénol

|          | Température ambiante | -150°C             |
|----------|----------------------|--------------------|
| <i>a</i> | 5,94 ± 0,02 Å        | 5,78 ± 0,04 Å      |
| <i>b</i> | 4,91 ± 0,02          | 4,88 ± 0,04        |
| <i>c</i> | 12,48 ± 0,03         | 12,48 ± 0,04       |
| <i>V</i> | 109°, 7 ± 0°, 5      | 110°, 0 ± 0°, 5    |
| <i>V</i> | 342 Å <sup>3</sup>   | 330 Å <sup>3</sup> |

Groupe spatial:  $P2_1$ ;  $Z=2$ .

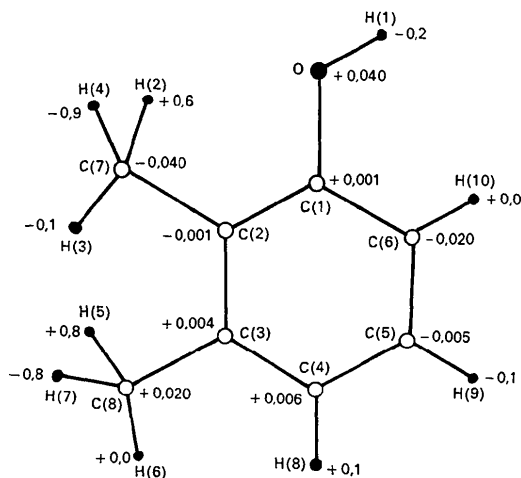


Fig. 1. Diméthyl-2,3 phénol: distances des atomes au plan moyen.

On remarque une diminution significative des paramètres *b* et *c* pour le DM-2,3 phénol et du paramètre *a* pour le DM-2,5 phénol.

### Affinement des structures

Les coordonnées atomiques obtenues lors de l'étude à température ambiante ont servi de point de départ pour l'affinement basé sur les données de diffraction à -150°C des deux composés (696 pour le DM-2,5 phénol et 700 pour le DM-2,3 phénol). Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360-50/75 suivant une adaptation du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Un premier affinement dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope des atomes a été suivi d'un calcul de sections de série différence d'après lesquelles tous les atomes d'hydrogène ont été localisés. Ils ont été introduits dans les cycles

Tableau 1. Coordonnées atomiques

(a) Diméthyl-2,3 phénol. L'origine de la maille a été prise sur un axe binaire hélicoïdal parallèle à l'axe *a*.

|       | <i>X</i>   | <i>Y</i>  | <i>Z</i>   |
|-------|------------|-----------|------------|
| C(1)  | -0,035 (2) | 0,420 (1) | 0,4240 (3) |
| C(2)  | 0,153 (2)  | 0,265 (1) | 0,4003 (3) |
| C(3)  | 0,208 (2)  | 0,282 (1) | 0,3438 (3) |
| C(4)  | 0,075 (2)  | 0,450 (1) | 0,3120 (3) |
| C(5)  | -0,116 (2) | 0,602 (1) | 0,3367 (3) |
| C(6)  | -0,174 (2) | 0,587 (1) | 0,3925 (3) |
| C(7)  | 0,288 (2)  | 0,082 (1) | 0,4353 (3) |
| C(8)  | 0,413 (2)  | 0,121 (1) | 0,3171 (3) |
| O     | -0,080 (1) | 0,406 (1) | 0,4805 (2) |
| H(1)  | -0,20 (3)  | 0,46 (2)  | 0,484 (4)  |
| H(2)  | 0,47 (3)   | 0,07 (2)  | 0,437 (4)  |
| H(3)  | 0,22 (3)   | 0,07 (2)  | 0,466 (4)  |
| H(4)  | 0,24 (3)   | -0,09 (2) | 0,425 (4)  |
| H(5)  | 0,59 (3)   | 0,15 (2)  | 0,328 (4)  |
| H(6)  | 0,41 (3)   | 0,16 (2)  | 0,278 (4)  |
| H(7)  | 0,32 (3)   | -0,01 (2) | 0,318 (4)  |
| H(8)  | 0,13 (3)   | 0,47 (2)  | 0,272 (4)  |
| H(9)  | -0,24 (3)  | 0,73 (2)  | 0,313 (4)  |
| H(10) | -0,29 (3)  | 0,69 (2)  | 0,408 (4)  |

(b) Diméthyl-2,5 phénol. La coordonnée *y* de l'atome d'oxygène a été fixée afin de déterminer l'origine sur l'axe *b*.

|       | <i>X</i>   | <i>Y</i>   | <i>Z</i>   |
|-------|------------|------------|------------|
| C(1)  | 0,4653 (5) | 0,088 (1)  | 0,1533 (2) |
| C(2)  | 0,2933 (5) | -0,016 (1) | 0,1969 (3) |
| C(3)  | 0,3061 (6) | 0,078 (1)  | 0,3060 (3) |
| C(4)  | 0,4804 (6) | 0,267 (1)  | 0,3673 (3) |
| C(5)  | 0,6523 (6) | 0,372 (1)  | 0,3225 (3) |
| C(6)  | 0,6424 (6) | 0,275 (1)  | 0,2142 (3) |
| C(7)  | 0,1038 (6) | -0,222 (1) | 0,1308 (3) |
| C(8)  | 0,8393 (6) | 0,580 (1)  | 0,3876 (3) |
| O     | 0,4550 (4) | 0,0000 (0) | 0,0445 (2) |
| H(1)  | 0,54 (2)   | 0,11 (2)   | 0,006 (7)  |
| H(2)  | 0,03 (2)   | -0,22 (2)  | 0,043 (6)  |
| H(3)  | 0,16 (2)   | -0,40 (2)  | 0,157 (7)  |
| H(4)  | -0,01 (2)  | -0,21 (3)  | 0,151 (7)  |
| H(5)  | 0,17 (2)   | 0,01 (3)   | 0,336 (7)  |
| H(6)  | 0,47 (2)   | 0,35 (2)   | 0,423 (7)  |
| H(7)  | 0,86 (2)   | 0,58 (2)   | 0,477 (7)  |
| H(8)  | 0,80 (2)   | 0,75 (3)   | 0,365 (7)  |
| H(9)  | 1,01 (2)   | 0,54 (2)   | 0,377 (6)  |
| H(10) | 0,77 (2)   | 0,35 (3)   | 0,187 (7)  |

ultérieurs d'affinement tenant compte d'une agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, après correction des effets d'extinction secondaire et pondération déduite de considérations statistiques des facteurs de structure expérimentaux. La valeur du coefficient de reliabilité obtenu au dernier cycle est respectivement de 0,08 et de 0,07 pour les DM-2,3 et -2,5 phénols.

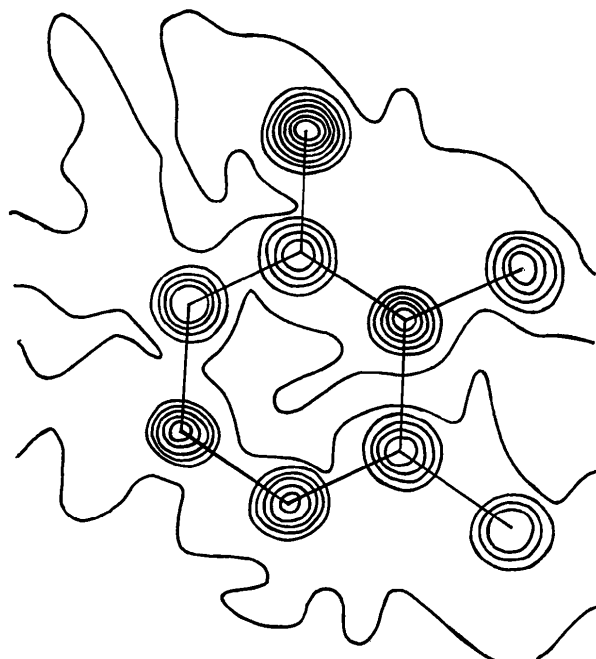


Fig. 2. Diméthyl-2,3 phénol: section de densité électronique dans le plan moléculaire.

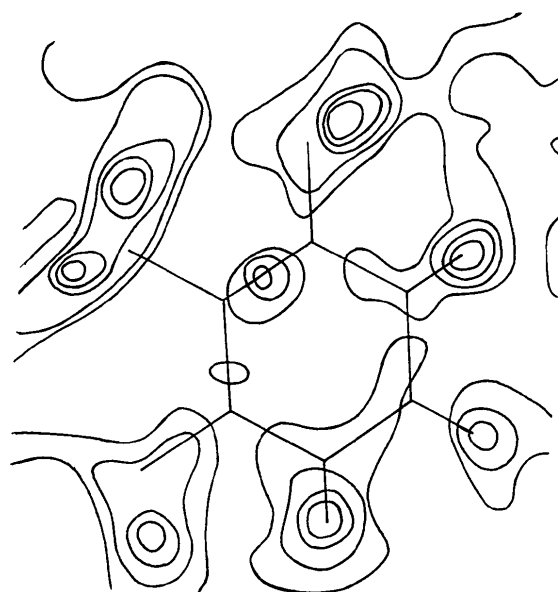


Fig. 3. Diméthyl-2,3 phénol: section de série différence dans le plan moléculaire.

### Résultats

Le Tableau 1(a) et (b) donne les deux listes de coordonnées réduites des atomes pour les DM-2,3 et -2,5 phénols. Le Tableau 2(a) et (b) donne de même les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope de ces mêmes atomes pour  $-150^{\circ}\text{C}$  et la température ambiante. Sur ces différents tableaux, au dessous de chaque grandeur figure

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes à  $-150^{\circ}\text{C}$  et isotrope à  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $25^{\circ}\text{C}$

Les valeurs numériques ont été multipliées par  $10^4$ .

(a) Diméthyl-2,3 phénol

|      | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $B_{\text{iso}}$<br>$-150^{\circ}\text{C}$ | $B_{\text{iso}}$<br>$25^{\circ}\text{C}$ |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|--|
| C(1) | 87 (46)      | 74 (24)      | 2 (1)        | -27 (33)     | 4 (5)        | -2 (4)       | 0,3 (3)                                    | 4,9 (4)                                  |
| C(2) | 49 (48)      | 59 (24)      | 3 (1)        | -22 (28)     | 0 (5)        | -1 (4)       | 0,1 (3)                                    | 4,5 (4)                                  |
| C(3) | 59 (53)      | 63 (22)      | 5 (1)        | -30 (30)     | 1 (6)        | -3 (5)       | 0,6 (3)                                    | 4,9 (5)                                  |
| C(4) | 90 (47)      | 93 (25)      | 3 (1)        | 45 (33)      | 0 (6)        | 0 (5)        | 0,1 (3)                                    | 5,4 (5)                                  |
| C(5) | 134 (50)     | 110 (25)     | 4 (1)        | 49 (34)      | 1 (6)        | 5 (5)        | 0,6 (3)                                    | 6,5 (6)                                  |
| C(6) | 90 (47)      | 75 (24)      | 3 (1)        | 22 (33)      | 0 (5)        | -4 (5)       | 0,2 (3)                                    | 5,4 (5)                                  |
| C(7) | 28 (49)      | 94 (25)      | 6 (1)        | -15 (37)     | 1 (6)        | 5 (5)        | 0,6 (3)                                    | 6,4 (6)                                  |
| C(8) | 71 (55)      | 125 (28)     | 7 (1)        | -14 (38)     | 4 (7)        | -12 (5)      | 0,7 (3)                                    | 6,8 (6)                                  |
| O    | 88 (31)      | 114 (16)     | 1 (1)        | 31 (24)      | 2 (4)        | 0,0 (3)      | 0,0 (2)                                    | 4,9 (3)                                  |

(b) Diméthyl-2,5 phénol

|      | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $B_{\text{iso}}$<br>$-150^{\circ}\text{C}$ | $B_{\text{iso}}$<br>$25^{\circ}\text{C}$ |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|--|
| C(1) | 44 (9)       | 17 (21)      | 5 (2)        | 17 (10)      | 3 (3)        | 1 (4)        | 0,5 (2)                                    | 2,4 (3)                                  |
| C(2) | 33 (8)       | 14 (18)      | 10 (2)       | 1 (11)       | 5 (3)        | -1 (5)       | 0,5 (2)                                    | 2,6 (3)                                  |
| C(3) | 58 (9)       | 47 (22)      | 13 (2)       | 3 (11)       | 12 (4)       | 6 (5)        | 0,8 (2)                                    | 2,6 (3)                                  |
| C(4) | 70 (9)       | 82 (20)      | 8 (2)        | 11 (11)      | 8 (3)        | -2 (5)       | 0,8 (2)                                    | 2,9 (3)                                  |
| C(5) | 26 (9)       | 8 (18)       | 7 (2)        | -8 (10)      | -9 (3)       | 1 (4)        | 0,4 (2)                                    | 2,7 (3)                                  |
| C(6) | 40 (8)       | 11 (19)      | 10 (2)       | 20 (10)      | 0 (3)        | 10 (5)       | 0,4 (2)                                    | 2,6 (3)                                  |
| C(7) | 46 (9)       | 41 (21)      | 20 (2)       | -32 (11)     | 1 (4)        | -4 (5)       | 0,8 (2)                                    | 3,7 (3)                                  |
| C(8) | 63 (9)       | 56 (22)      | 16 (2)       | -22 (11)     | -4 (4)       | -3 (5)       | 0,8 (2)                                    | 3,5 (3)                                  |
| O    | 45 (6)       | 0 (13)       | 0 (1)        | -20 (8)      | -1 (2)       | -8 (4)       | 0,0 (1)                                    | 2,7 (2)                                  |

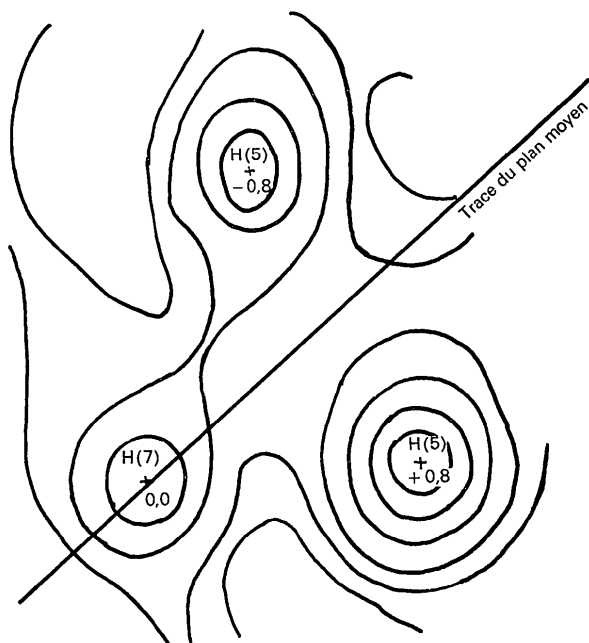


Fig. 4. Diméthyl-2,3 phénol: section de série différence dans le plan des atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle.

son écart type. Les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène ont été bloqués à  $1 \text{ \AA}^2$ .

Il est à noter que le déterminant associé à la matrice des  $\beta_{ij}$  de l'atome d'oxygène du DM-2,5 phénol a toujours été obtenu négatif. Ceci est attribuable à la faible valeur des  $\beta_{ij}$  par rapport à leur écart type.

### Description des structures

#### Planéité

Pour les deux composés, nous avons calculé, par la méthode des moindres carrés, l'équation du plan moyen passant par les six atomes de carbone du cycle, ceux des deux groupements méthyle et l'atome d'oxygène.

#### DM-2,3 phénol

$X+0,8695 Y+0,2558 Z=4,5095$  ( $-150^\circ\text{C}$ )  
 équation définie en espace métrique dans un système orthonormé constitué par les axes de la maille orthorhombique. L'inclinaison sur les axes a varié de façon significative entre la température ambiante et  $-150^\circ\text{C}$ :

|                 | $-150^\circ\text{C}$ | $25^\circ\text{C}$ |
|-----------------|----------------------|--------------------|
| Angle avec $OX$ | $47^\circ 9'$        | $50^\circ 5'$      |
| Angle avec $OY$ | $40^\circ 1'$        | $38^\circ 2'$      |
| Angle avec $OZ$ | $10^\circ 8'$        | $8^\circ 7'$       |

Comme il apparaît sur la Fig. 1, l'atome d'oxygène et le carbone C(7) s'éloignent légèrement du plan moléculaire et de part et d'autre de celui-ci. L'atome C(8) se retrouve situé du même côté que l'oxygène du plan moléculaire mais à une distance moins significative. Ces dispositions relatives semblent refléter une meil-

leur accommodation des substituants volumineux, groupes méthyle et hydroxyle, tous situés dans la même région de la molécule.

La Fig. 2 représente la section de densité électronique calculée dans le plan moléculaire moyen, la Fig. 3 la série différence calculée dans ce même plan. Les résidus de densité électronique, qui subsistent sur les liaisons du cycle, ont été souvent signalés pour des composés analogues.

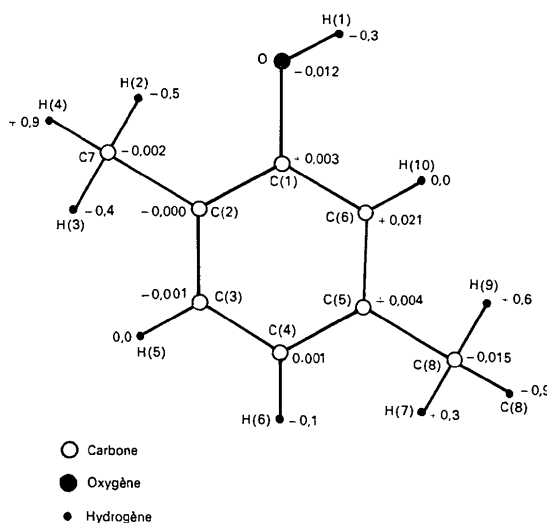


Fig. 5. Diméthyl-2,5 phénol: distances des atomes au plan moyen.

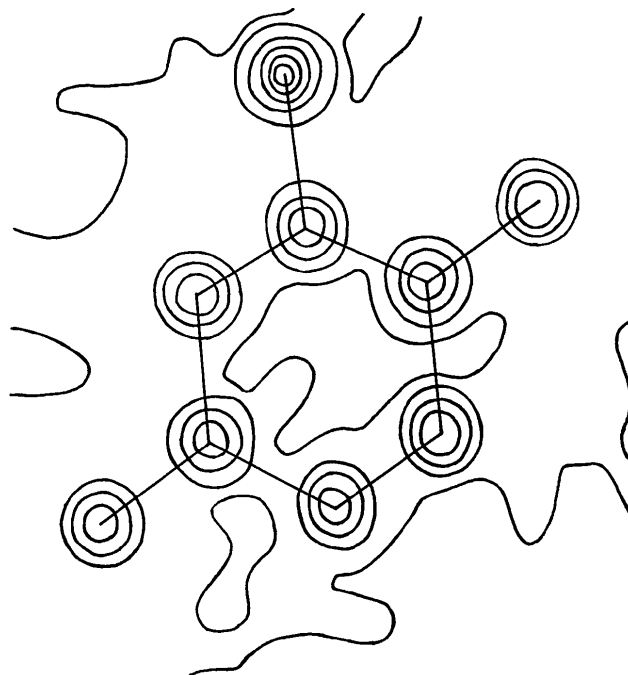


Fig. 6. Diméthyl-2,5 phénol: section de densité électronique dans le plan moléculaire.

La Fig. 4 montre la disposition des atomes d'hydrogène rattachés au carbone C(8) par rapport au plan moléculaire. H(7) se situe au voisinage du plan, H(5) et H(6) se disposant symétriquement par rapport à celui-ci. Une situation analogue se présente pour l'autre groupement méthyle d'après les distances données par la Fig. 1. On peut en conclure que les groupements méthyle se disposent de manière à assurer une gêne stérique minimale.

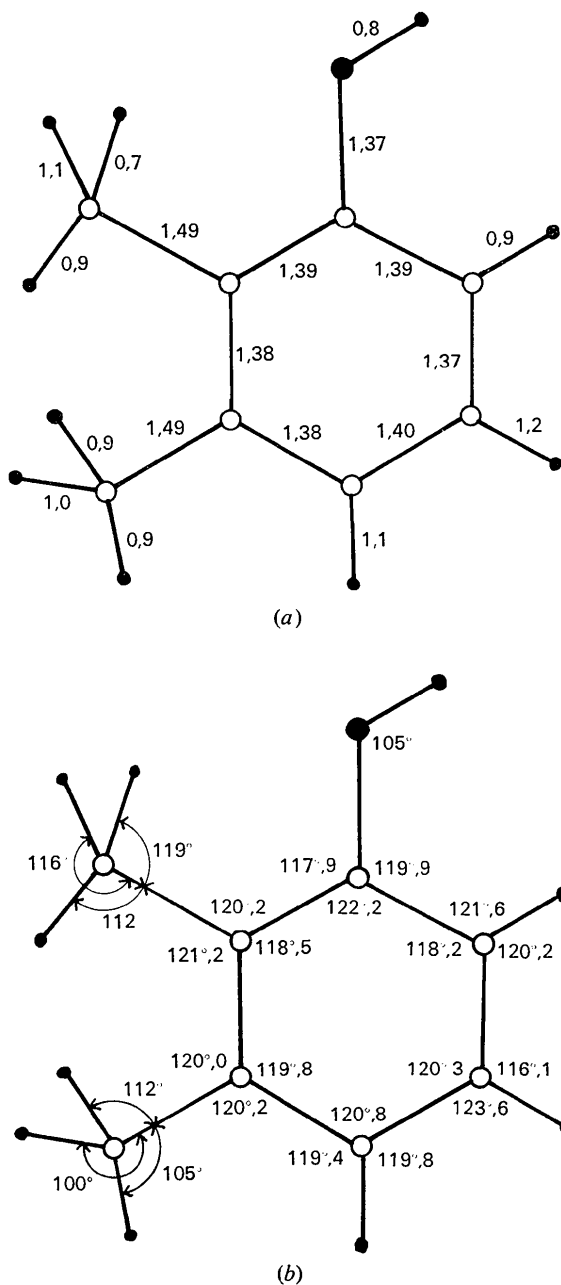


Fig. 7. Diméthyl-2,3 phénol: (a) distances interatomiques en Å et (b) angles intramoléculaires.

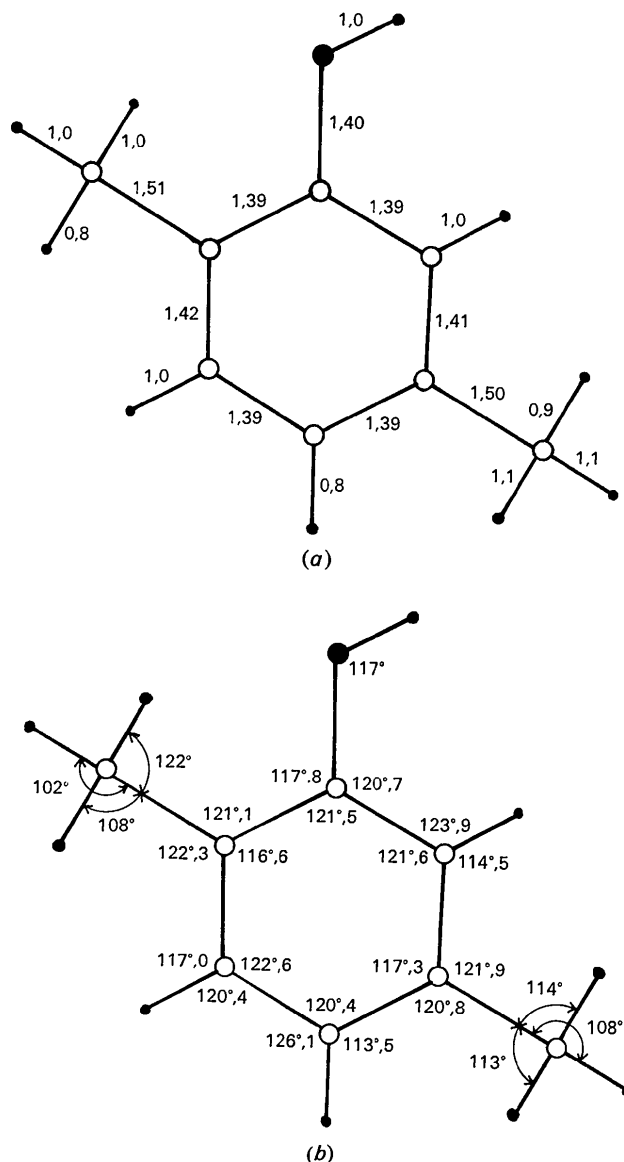


Fig. 8. Diméthyl-2,5 phénol: (a) distances interatomiques en Å et (b) angles intramoléculaires.

#### DM-2,5 phénol

$$X - 1,1855Y + 0,3602Z = 2,3671 \quad (-150^{\circ}\text{C})$$

équation définie dans un système d'axes orthormé tel que  $OY$  et  $OZ$  soient orientés suivant  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  et  $OX$  soit orthogonal au plan  $(b, c)$ . L'inclinaison du plan moléculaire sur les axes  $a, b$  et  $c$  est respectivement de  $38^{\circ}9$ ,  $48^{\circ}1$  et  $25^{\circ}3$ . Elle n'a pas significativement varié par rapport à la température ambiante.

La Fig. 5 fait apparaître une bonne planéité moléculaire, la Fig. 6 montre la section de densité électronique calculée dans le plan de la molécule. Pour les atomes d'hydrogène des groupements méthyle, on ne peut pas faire la même remarque que pour le DM-2,3 phénol.

Ceci semble être dû à un encombrement stérique moindre.

### Distances et angles intramoléculaires

Les Figs. 7 et 8 mentionnent les caractéristiques géométriques des molécules de DM-2,3 et -2,5 phénols. L'écart-type est de 0,01 Å sur une liaison C-C et C-O, de 0,15 Å sur une liaison C-H ou O-H. L'écart type est de 0°,5 pour un angle entre deux liaisons C-C ou C-O, d'environ 5° pour les angles (C-C-H).

Les liaisons benzéniques sont équivalentes. Le raccourcissement par rapport à la valeur théorique de 1,54 Å des liaisons entre un carbone de groupement méthyle et un carbone du cycle benzénique peut être attribué à l'hyperconjugaison existant entre ce groupe et les électrons du cycle. De même, le raccourcissement des liaisons C-O (valeur théorique 1,43 Å) atteste la conjugaison entre le groupement hydroxyle et le cycle benzénique.

La comparaison des valeurs des angles intérieurs au cycle fait apparaître une valeur supérieure à 120° pour l'angle ayant pour sommet le carbone auquel se rattache le groupement hydroxyle. Par contre, l'angle correspondant à un groupement méthyle se trouve être dans les quatre cas inférieur à 120°. Des déformations angulaires analogues se présentent pour les DM-2,6 et -3,4 phénols.

Pour les molécules de DM-2,3 phénol aussi bien que pour celles de DM-2,5 phénol, l'angle C(2)-C(1)-O est inférieur à l'angle C(6)-C(1)-O qui se situe même du côté de la liaison C-O que l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle. Cette déformation a été également signalée pour les xylénols déjà cités et les crésols, et d'autre part pour la naphthoquinone-1,4 (Gauthier & Hauw, 1967), l'hydroquinone (Maartmann Moe, 1966), la quinhydrone (Sakurai, 1965), le phloroglucinol (Wallwork & Powell, 1957).

### Interactions entre molécules

#### Diméthyl-2,3 phénol

Sur la Fig. 9, où la structure est vue parallèlement à l'axe *b*, la molécule II correspond aux coordonnées atomiques du Tableau 1. Les molécules I et III se déduisent de la molécule II par opération de l'axe binaire hélicoïdal d'équations  $y = \frac{1}{2}$  et  $z = \frac{1}{2}$ , la translation étant de  $+a/2$  pour la molécule III et de  $-a/2$  pour la molécule I. La distance séparant les atomes d'oxygène O(I)···O(II), égale à 2,80 Å, est caractéristique d'une liaison hydrogène longue. Les atomes O(I) et O(III) se localisent de part et d'autre du plan de la molécule II à une distance respective de 0,89 et 2,68 Å. L'atome d'hydrogène lié à O(II) se localise au voisinage de la direction O(II)···O(I) (angle O(I)-O(II)-H: 11°). L'hydrogène du groupe hydroxyle ne s'écarte pas de façon significative du plan moyen de la molécule à laquelle il appartient. Cet ensemble de faits montre que l'hybridation de l'oxygène n'est pas très éloignée d'une hybridation  $sp^2$ .

#### Diméthyl-2,5 phénol

La structure vue suivant l'axe *a* est représentée par la Fig. 10. La molécule II se déduit de la molécule I, dont les coordonnées atomiques sont données par le Tableau 2, par opération d'axe binaire hélicoïdal d'équations  $x = a/2$  et  $z = 0$ . La molécule III se déduit de la molécule I par translation *b*. La distance O(1)-O(II) trouvée égale à 2,80 Å, correspond à une liaison hydrogène longue. Les directions O(I)···O(II) et O(II)···(III) ne sont pas contenues dans le plan de la molécule II. En effet, les atomes O(I) et O(III), situés de part et d'autre de ce plan, s'en éloignent respectivement de 1,81 et 1,82 Å. La liaison O(II)-H s'écarte de 28° de

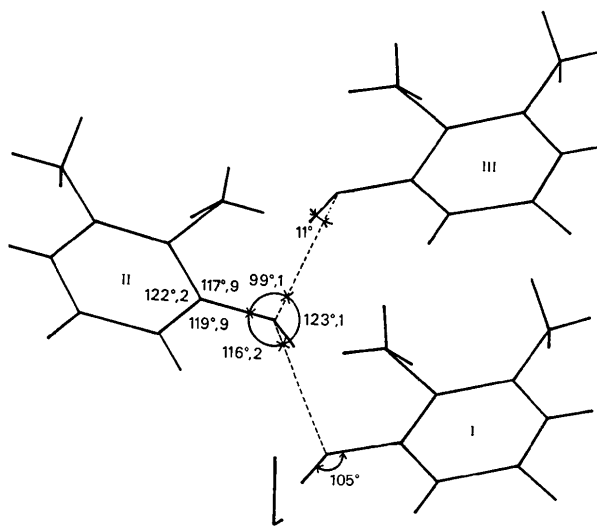


Fig. 9. Diméthyl-2,3 phénol: projection de la structure parallèlement à l'axe *b*.

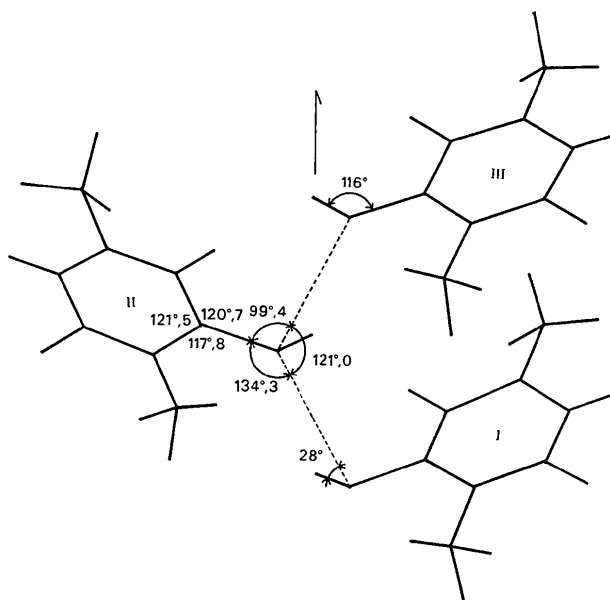


Fig. 10. Diméthyl-2,5 phénol: projection de la structure parallèlement à l'axe *a*.

la direction O(II)···O(III) et fait un angle de 15° avec le plan moléculaire. D'après cet ensemble de données, l'hybridation  $sp^2$  de l'oxygène apparaît moins évidente pour le DM-2,5 phénol que pour le DM-2,3 phénol.

Le mode d'édification des structures de ces deux xylénols est tout à fait semblable. Les molécules s'associent entre elles de façon à former des chaînes autour d'axes hélicoïdaux parallèles à **a** pour le DM-2,3 phénol, parallèles à **b** pour le DM-2,5 phénol. Entre les chaînes ainsi constituées n'existent que des interactions de van der Waals. La cohésion est meilleure suivant la direction des chaînes qui coïncide avec la direction d'allongement des cristaux.

### Références

- Bois, C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 2086–2092.  
 Bois, C. (1972). *Acta Cryst.* B58, 25–31.  
 Bois, C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1011–1017.  
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & VIOSSAT, C. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 530–534.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 GAUTHIER, J. & HAUW, C. (1967). *Acta Cryst.* 23, 1016–1024.  
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3267–3270.  
 GILLIER-PANDRAUD, H., VANDENBORRE, M. T., BECKER, P., BOIS, C. (1973). *Acta Cryst.* B29. Sous presse.  
 GILLIER-PANDRAUD, H., ANTONA, D., BECKER, P. & BOIS, C., (1973). *Acta Cryst.* B29. Sous presse.  
 MAARTMANN-MOE, K. (1966). *Acta Cryst.* 21, 979–982.  
 RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* 22, 695–698.  
 SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* 19, 320–330.  
 WALLWORK, S. C. & POWELL, H. M. (1957). *Acta Cryst.* 10, 48–52.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 1023

## The Crystal and Molecular Structure of Aquo(ethylenediaminetriacetatoacetic acid)rhodium(III)

BY GEORGE H. Y. LIN,\* JACOB D. LEGGETT AND RICHARD M. WING

*Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92502, U.S.A.*

(Received 4 October 1972; accepted 4 January 1973)

The crystal structure of aquo(ethylenediaminetriacetatoacetic acid)rhodium (III),  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{HEDTA}$ , has been determined by X-ray diffraction, using 2183 three-dimensional intensity data. The crystals belong to the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four molecules in a unit cell of dimensions  $a=8.454(2)$ ,  $b=8.780(3)$ ,  $c=17.639(3)$  Å and  $\beta=100.58(3)^\circ$ . The observed and calculated densities of the crystal are 2.12 and 2.116  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to a final  $R$  value of 0.025. The estimated errors in the bond distances are 0.002–0.007 Å and in bond angles 0.3–0.6°. The complex is a distorted octahedral molecule with  $\text{H}_2\text{O}$  bonded to Rh in an equatorial site and with the pentadentate EDTA bearing a proton on its uncoordinated glycinate arm. The coordinated bond distances are Rh–N, 2.082, 1.988 Å and Rh–O, 2.096, 2.030, 2.001, 2.027 Å. The uncomplexed  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  arm and the coordinated  $\text{H}_2\text{O}$  are involved in intermolecular hydrogen bonding.

### Introduction

The structure of transition metal–ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)† complexes in aqueous solution has been studied extensively by various physicochemical methods (Garvan, 1964; Podlahova, 1965; Haines & Douglas, 1965; Podlahova & Podlaha, 1966; Sugiura & Yamasaki, 1967; and Smith & Sawyer, 1968). X-ray studies have shown that EDTA behaves as a pentadentate or hexadentate ligand in the coordination sphere of a six-coordinated complex and as a hexadentate ligand in a seven-coordinated complex (see references in Table 8).

\* To whom correspondence should be addressed.

† EDTA denotes the tetra-anion

$[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})]^{4-}$  and HEDTA the tri-anion  $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{CH}_2\text{COOH})]^{3-}$ .

Dwyer & Garvan (1960) suggested that EDTA always forms a pentadentate complex with Rh(III), whereas Smith & Sawyer (1968) showed that in Rh(III)–EDTA complexes EDTA acts as a pentadentate ligand with one uncoordinated carboxylate group at low pH and ionization of the unbound carboxylic acid proton is accompanied by coordination to form the hexadentate complex at pH above 5. Dwyer & Garvan (1961) also observed a mutarotation of (–)-Rh<sup>III</sup>-D-(–)-PDTA\* which was interpreted to be due to the photoaquation of the complex in which a water molecule is substituted for a carboxylate ligand in the octahedral complex. However, Blackmer, Sudmeier, Thibedeau & Wing (1972) have reached a dif-

\* PDTA is an abbreviation of 1,2-propylenediaminetetraacetate.