

For space groups  $Im3m$  and  $Ia3d$ ,

$$R_{i,0}^{(j)} = {}_1R_{i,0}^{(j)} + {}_17R_{i,0}^{(j)}; \quad j=0, 1; \quad i=2, 3. \quad (6.15)$$

Note that,  ${}_1R_{2,0}$ ,  ${}_1R_{3,0}$ ,  ${}_1R_{2,0}'$  and  ${}_1R_{3,0}'$  are defined in 1P (1959).

The remainder terms in the basic formulas are especially simple for the special case  $p=q=r=2$ . For this case, the formulas reduce to those obtainable by the algebraic methods proposed by us (1957).

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 110

## Désordre Statistique dans la Structure du Bromo<sub>9</sub>-Méthyl<sub>10</sub>-Anthracène

PAR MARIE-THÉRÈSE PRAT

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu 27 juin 1959, revu 28 mars 1960)

9-Bromo-10-méthylantracène is isotypic with 9-cyanoanthracène. The molecules are statistically distributed so that bromine substitutes for methyl and *vice versa*. Short-range order is detectable.

### 1. Maille. Groupe spatial

Le Bromo<sub>9</sub>-méthyl<sub>10</sub>-anthracène se présente sous forme d'un enchevêtrement de fines aiguilles jaunes, allongées suivant la direction [001]; en cristallisant dans un mélange (1/3 alcool + 2/3 benzène), on a obtenu des aiguilles de 0,3 mm. de diamètre. Les clichés de diffraction (rétigrammes) ont été effectués avec la radiation Cu  $K\alpha$ .

La maille orthorhombique est très voisine de celle du cyano<sub>9</sub>-anthracène (Rabaud & Clastre, 1959).

### 2. Structure

Le Tableau 1 montre que les deux structures sont isomorphes. On constate en effet que les substituants brome et méthyl de notre composé occupent dans la maille des positions très voisines de celles du groupelement (CN)<sub>9</sub> et de l'atome H<sub>10</sub> du cyananthracène.

L'examen de la fonction de Patterson montre que le substituant  $Q$  possède une masse électronique environ 3 fois supérieure à celle que l'on attendrait d'un CH<sub>3</sub>, alors que le substituant  $P$  possède une masse électronique égale aux 2/3 environ de celle d'un

Tableau 1

	Br <sub>9</sub> -Mé <sub>10</sub> - anthracène	Cyano <sub>9</sub> - anthracène
$a$	17,6 Å	17,1 Å
$b$	16,2	15,1
$c$	3,98	3,93
$Z$ (nombre mol./maille)	4	4
Groupe de symétrie	$P2_12_1$	$P2_12_1$
Point de fusion	171 °C.	173 °C.

Tableau 2

Atome $P$	Br <sub>9</sub> -Mé <sub>10</sub> - anthracène	Cyano <sub>9</sub> -anthracène		
	(Br)	C	N	Moyenne
$x/a$	0,578	0,552	0,584	0,568
$y/b$	0,214	0,240	0,178	0,209
$z/c$	0,25	0,285	0,190	0,237
Atome $Q$	(CH <sub>3</sub> )	Atome H (positions présumées)		
$x/a$	0,361	0,398		
$y/b$	0,525	0,521		
$z/c$	0,72	0,687		

atome de brome. Cependant la pureté du produit ne peut être mise en doute.

Ce phénomène s'explique par un échange du brome et du méthyl, qui occupent statistiquement les positions appelées  $P$  et  $Q$ .

Nous avons voulu préciser cet échange de substituants en effectuant une série de fonctions-différence sur la projection (001). Cette projection fait intervenir 360 taches  $pqo$  et les molécules, vues presque à plat  $y$  sont distinctes les unes des autres.

#### (a) Positions des atomes lourds

Nous avons pu montrer que, d'une part, les sites  $P$  et  $Q$  sont simples — l'atome Br vient exactement en position du méthyl et réciproquement — que, d'autre part, les masses électroniques (statistiques) placées sur ces sites équivalent à:

$$P = 0,60(\text{Br}) + 0,40(\text{CH}_3) = 23,4 \text{ électrons}$$

$$Q = 0,60(\text{CH}_3) + 0,40(\text{Br}) = 17,6 \text{ électrons}$$

### References

- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph No. 3. New York: Polycrystal Book Service.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 267.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 93.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 515.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 404.

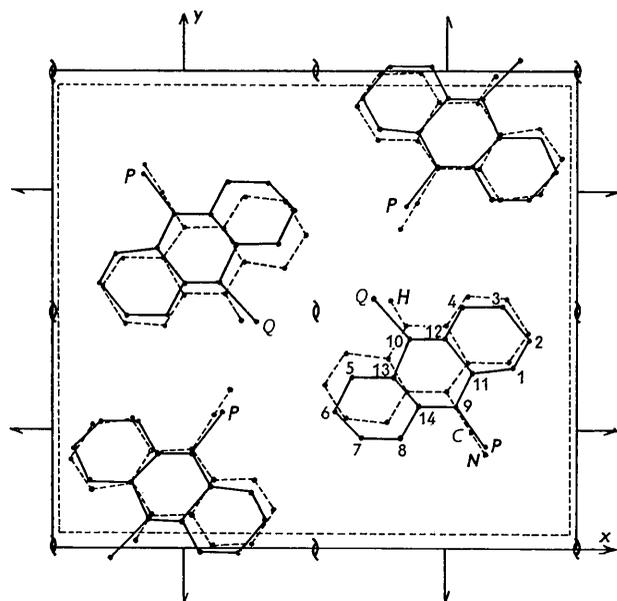


Fig. 1. Projection sur (001) de la structure du bromo-9-méthyl-10-anthracène et de celle du cyano-9-anthracène.

———— Bromo-9-méthyl-10-anthracène.  
 - - - - - Cyano-9-anthracène.

enfin le coefficient d'agitation thermique apparent est  $B=2,8 \text{ \AA}^{-2}$ : il est isotrope.\*

(b) Positions des atomes de carbone du noyau anthracénique

Il n'a pas été possible de localiser avec précision les atomes de carbone du noyau anthracénique.

Après plusieurs essais nous avons adopté les coordonnées suivantes (Tableau 3) légèrement différentes de celles du cyano-9-anthracène.

Tableau 3

	$x/a$	$y/b$		$x/a$	$x/b$
C <sub>1</sub>	0,63	0,38	C <sub>8</sub>	0,42	0,23
C <sub>2</sub>	0,66	0,44	C <sub>9</sub>	0,52	0,30
C <sub>3</sub>	0,61	0,51	C <sub>10</sub>	0,43	0,44
C <sub>4</sub>	0,53	0,51	C <sub>11</sub>	0,55	0,37
C <sub>5</sub>	0,32	0,36	C <sub>12</sub>	0,50	0,44
C <sub>6</sub>	0,29	0,29	C <sub>13</sub>	0,40	0,36
C <sub>7</sub>	0,34	0,23	C <sub>14</sub>	0,45	0,30

La dernière fonction-différence n'a pas pu être améliorée, bien qu'elle corresponde à un coefficient de fiabilité *relativement élevé* ( $R=0,20$ ). Une hypothèse simple consistait à penser que les positions définies dans le Tableau 3 étaient en réalité des positions moyennes.

En effet, les liaisons C-Br ( $\approx 1,85 \text{ \AA}$ ) et C-CH<sub>3</sub> ( $\approx 1,5 \text{ \AA}$ ) étant différentes, la substitution site pour

\* On arrive, en fixant ces 3 conditions, à effacer complètement les atomes P et Q sur la fonction-différence.

site Br  $\leftrightarrow$  CH<sub>3</sub> devait entraîner une translation ( $\pm 0,15 \text{ \AA}$ ) du noyau anthracénique dans la direction P-Q. Cette hypothèse d'une simple translation s'est montrée inefficace.

On peut remarquer que la substitution Br  $\leftrightarrow$  CH<sub>3</sub> peut être réalisée à la fois par retournement face pour face de la molécule et par rotation de 180° autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule; le fait que la molécule moyenne paraît ne pas être symétrique par rapport à l'axe PQ, nous montre que les probabilités d'occurrence des quatre éventualités possibles ne sont pas les mêmes. La faible contribution des atomes de carbone, par rapport à celle du brome ne nous a pas permis de pousser plus avant le raffinement de la projection (001).

Les projections sur les plans (100) et (010) vérifient la projection (001) mais la superposition des atomes dans les molécules et des molécules entre elles, ainsi que la faible valeur de  $c$ , ne permettent pas d'attribuer aux carbones les coordonnées  $z$  précises; nous avons indiqué uniquement les coordonnées  $z$  des atomes lourds (Tableau 2).

Ce qui est intéressant dans l'étude de ce composé, c'est le retournement des molécules.

### 3. Retournement des molécules

Ce phénomène, rarement observé dans les structures moléculaires, a été signalé par exemple dans le dichloro<sub>1-2</sub>-tétraméthylbenzène (Tulinsky & White, 1958) et le amino<sub>2</sub>-méthyl<sub>4</sub>-chloro<sub>6</sub>-pyrimidine (Clews & Cochran, 1948); mais le cas le plus typique est celui du para-bromo-chlorobenzène (Klug, 1947). Cette dernière molécule est centrée: les deux atomes lourds sont donc identiques et de masse apparente 1/2 (Cl+Br). Remarquons que, dans notre composé, les sites P et Q ne sont pas équivalents: les pourcentages de substitution Br  $\leftrightarrow$  CH<sub>3</sub> ne sont pas obligatoirement de 50%.

Le retournement des molécules, dans le cas du bromo<sub>9</sub>-méthyl<sub>10</sub>-anthracène, n'est pas entièrement soumis au hasard. Les diagrammes de cristal tournant présentent une diffusion qui s'apparente à celle de l'ordre à petite distance (short-range order): entre les taches de structures, constituant les strates qui correspondent à  $n_{001}=3,98 \text{ \AA}$ , on remarque des plages de 'diffusion de surstructure' rangées sur les strates impaires qui correspondent à  $2 n_{001}=7,96 \text{ \AA}$ . La même disposition se retrouve dans la direction [010], et peut-être dans la direction [100]. Nous attribuons ces diffusions à l'ordre à petite distance qui régit les substitutions Br  $\leftrightarrow$  CH<sub>3</sub> dans la structure: lorsqu'une molécule présente une certaine orientation, les molécules immédiatement avoisinantes présentent plus probablement l'orientation opposée.

Les diagrammes de cristal tournant du para-bromo-chlorobenzène ne présentent pas les mêmes diffusions: les substituants Br et Cl ne sont pas assez différents l'un de l'autre pour que le retournement d'une molécule affecte l'orientation des molécules voisines. Par

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

hko	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hko	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hko	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hko	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
200	19,60	-30,40	440	11,65	-9,38	080	3,03	+2,63	17,11,0	3,46	-2,61
400	24,72	-25,53	540	8,05	-10,42	180	6,32	+5,60			
600	8,30	+5,96	640	5,70	+4,57	280	6,44	+3,74	0,12,0	14,38	-16,05
800	4,95	-5,73	740	11,45	+12,60	480	11,34	-8,39	2,12,0	7,30	+4,76
10,0,0	3,09	+4,32	940	7,12	-5,15	580	6,25	-8,43	3,12,0	5,14	-5,58
12,0,0	5,14	+5,86	11,4,0	11,03	-12,04	780	12,70	+16,60	4,12,0	4,46	+3,93
14,0,0	8,67	-10,34	12,4,0	5,44	+4,62	880	4,64	+4,30	6,12,0	6,68	+7,93
			13,4,0	8,86	+11,68	980	5,38	-5,71	7,12,0	7,37	+8,03
			14,4,0	6,51	-9,06	11,8,0	10,97	-13,32	11,12,0	6,06	-3,52
110	8,94	+9,34				12,8,0	7,43	-5,26	12,12,0	3,71	-2,28
210	4,52	-5,24	150	11,60	+14,02	13,8,0	5,70	+7,30	14,12,0	4,33	+5,08
310	4,33	-5,65	250	8,79	-10,36	14,8,0	4,64	+4,32	15,12,0	3,03	+1,22
410	19,38	+18,79	350	12,85	-13,45				16,12,0	2,22	-0,92
510	5,20	-6,70	450	5,76	-4,97	190	6,19	+3,35			
710	9,30	+4,65	550	5,20	+1,58	290	3,22	-0,87	4,13,0	8,98	-8,98
910	4,95	+0,71	650	7,25	+7,99	390	4,70	-3,26	6,13,0	7,12	+3,93
10,1,0	5,44	+4,71	750	5,51	+3,53	490	5,94	-5,64	10,13,0	4,70	+5,36
11,1,0	4,03	+5,65	850	4,14	-4,23	590	3,59	+2,94	15,13,0	2,78	+0,50
12,1,0	6,19	-4,02	950	4,14	-4,23	690	6,68	+4,47			
13,1,0	5,08	-6,44	11,5,0	10,22	+9,43	790	3,46	+3,72	0,14,0	9,05	+11,11
14,1,0	4,21	-3,25	13,5,0	9,05	-10,08	890	4,70	+6,52	1,14,0	11,27	-11,80
15,1,0	4,14	-3,55	15,5,0	5,89	-4,72	990	6,81	-7,18	2,14,0	5,08	-5,41
16,1,0	8,05	+7,11	16,5,0	4,46	+3,14	10,9,0	5,51	-7,36	3,14,0	4,46	-3,20
17,1,0	5,01	+5,43	17,5,0	5,01	+5,24	11,9,0	5,38	+4,92	6,14,0	7,68	+6,63
						12,9,0	7,68	-8,00	8,14,0	7,37	-7,10
020	5,14	-7,88	060	5,08	+3,41	15,9,0	6,06	-4,45	12,14,0	5,70	+5,13
120	13,18	+16,51	160	20,43	-20,56				14,14,0	2,71	-0,82
220	4,70	+6,92	260	2,41	+1,00	0,10,0	8,05	+6,79			
420	7,99	-7,39	360	14,86	-13,15	1,10,0	12,95	-14,31	2,15,0	4,33	-4,14
520	10,31	+10,05	460	2,90	-4,20	2,10,0	6,38	-5,36	8,15,0	3,95	-2,41
620	20,87	-20,72	560	21,19	+21,33	3,10,0	4,89	-4,18	9,15,0	5,01	-6,81
720	2,97	-3,25	660	7,19	-4,02	5,10,0	8,49	+8,09	10,15,0	4,08	+3,99
820	19,60	+20,72	760	5,32	-3,57	6,10,0	7,06	+6,77	11,15,0	3,28	+2,16
10,2,0	8,67	+6,64	860	5,44	+6,60	8,10,0	4,14	-2,03	12,15,0	3,71	-4,05
12,2,0	10,35	-10,57	10,6,0	6,51	+1,92	10,10,0	5,51	-0,81			
			12,6,0	8,05	-8,00	11,10,0	4,14	+0,86	4,16,0	5,08	+4,19
130	4,95	-4,41	15,6,0	3,90	+3,76	13,10,0	6,44	-9,60	6,16,0	4,02	-3,46
330	3,99	+5,58	16,6,0	3,78	-0,05	14,10,0	4,58	-1,54	9,16,0	3,71	-0,86
430	19,91	-19,41	19,6,0	5,01	-6,76	17,10,0	3,46	+4,14			
530	16,84	-15,43							1,17,0	4,64	-7,22
630	5,53	+6,24	270	6,25	-8,06				3,17,0	4,52	+5,52
830	11,46	+13,07	370	15,53	+14,27	2,11,0	11,16	-12,68	4,17,0	4,52	-4,08
930	14,50	+17,26	470	8,61	-6,52	3,11,0	7,30	+5,75	8,17,0	4,39	+3,45
10,3,0	9,05	-10,05	570	21,34	-20,19	4,11,0	6,06	+6,16			
14,3,0	5,44	+4,13	670	6,81	+6,86	5,11,0	4,70	-3,03	6,18,0	2,84	+3,05
16,3,0	4,95	-2,97	770	4,76	-2,99	6,11,0	4,89	+5,05	7,18,0	3,59	+2,62
			870	5,44	+3,84	7,11,0	4,79	-2,93			
040	28,33	+27,51	970	9,97	+11,08	9,11,0	4,27	+4,39			
140	8,00	+8,94	11,7,0	8,49	-3,14	12,11,0	4,83	-5,64	2,19,0	2,10	-2,75
240	6,68	-7,91	13,7,0	4,83	+3,54	16,11,0	6,62	+7,54	3,19,0	2,84	-2,22
340	3,03	-4,97									

contre, le para-iodo-chlorobenzène, de même structure que le précédent, montre des interstrates diffuses analogues à celles que nous avons observées sur les clichés du bromo<sub>9</sub>-méthyl<sub>10</sub>-anthracène: les substituants sont assez dissemblables pour que s'instaure l'ordre à petite distance.

Le cas du bromo<sub>9</sub>-méthyl<sub>10</sub>-anthracène est plus complexe que les cas que nous venons de citer: à l'échange

Br ↔ CH<sub>3</sub> s'ajoute un déplacement des noyaux anthracéniques.

#### Références

- CLEWS, C. J. B. & COCHRAN, W. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 4.  
 KLUG, A. (1947). *Nature, Lond.* **160**, 570.  
 RABAUD, H. & CLASTRE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 911.  
 TULINSKY, A. & WHITE, J. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 7.