

Structure Cristalline de la 2-3 Dichloro 1-4 Naphthoquinone

PAR JEAN-CHRISTIAN MÉTRAS

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Faculté des Sciences, Bordeaux, France

(Reçu 27 juin 1959, revu 28 mars 1960)

The structure was determined by study of the projections on the (001) and (010) planes. The unit cell is triclinic (space group $P\bar{1}$) and includes four molecules. The molecules are two by two symmetrical and correspond through pseudo axes of symmetry (extinctions $h00$ for $h=2n+1$); the correspondence is only approximate; and there are two independent molecules. Experimental errors excepted, the molecules are identical. The unit-cell dimensions are:

$$a = 18.18, b = 8.29, c = 7.35 \text{ \AA}; \quad \alpha = 112^\circ 30', \quad \beta = 73^\circ, \quad \gamma = 117^\circ 30'.$$

Introduction

Les travaux cristallographiques relatifs aux quinones sont rares: seules ont été déterminées les structures cristallines de la 9-10 anthraquinone par Sen (1948) et de la 1-5 dichloro 1-4 naphthoquinone par Bailey (1958). L'étude radiocristallographique de la 2-3 dichloro 1-4 naphthoquinone fait partie d'une série de travaux entrepris au laboratoire concernant l'étude de quelques paraquinones. Le schéma classique de la molécule nous permet de prévoir des propriétés de symétrie; il nous a paru intéressant de vérifier cette hypothèse cristallographiquement.

Techniques expérimentales: obtention et utilisation des éléments de base. Cristallisation

La 2-3 dichloro 1-4 naphthoquinone a été préparée par Deschamps (1956). Par refroidissement lent d'une solution de cette poudre dans le toluène, nous avons obtenu des cristaux parallélépipédiques de section à peu près carrée et de dimensions convenables (0,3 mm.) imposées par la largeur du pinceau de rayon X.

Clichés de diffraction et paramètres de la maille cristalline

En utilisant le rayonnement Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) nous avons observé les figures de diffraction obtenues en chambre de Bragg et sur rétigraphe. Le cliché de Bragg nous a fourni $n_{001} = 7,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (z est l'axe d'allongement du cristal).

Le rétigraphe de De Jong nous a donné les plans réciproques $hk0, hk1, \dots, hk6$. Une comparaison minutieuse des taches de diffraction du cliché de Bragg et des rétigrammes successifs, nous a permis de déterminer les autres paramètres de la maille cristalline. Les résultats sont les suivants:

$$a = 18,18, b = 8,29, c = 7,35 \text{ \AA}; \\ \alpha = 112^\circ 30', \beta = 73^\circ, \gamma = 117^\circ 30'.$$

Groupe spatial et nombre de molécules par maille

Le cristal de 2-3 dichloro 1-4 naphthoquinone appartient au groupe triclinique holoèdre $P\bar{1}$. Mais nous avons noté la présence d'une pseudo-extinction, les taches $h00$ absentes étant celles pour lesquelles $h = 2n + 1$.

La densité calculée ($d_c = 1,58 \text{ g.cm.}^{-3}$) à partir de quatre molécules dans la maille est proche de la densité réelle du cristal.

Les intensités sont mesurées, sur les rétigrammes, par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité; les valeurs sont des moyennes entre 4 ou 6 mesures. Les $|F|^2$ sont calculés à partir de ces valeurs sans correction d'absorption.

Analyse de la projection parallèle à [001]

A partir des valeurs $|F(hk0)_o|^2$ nous avons réalisé la synthèse de Fourier bidimensionnelle représentée par la fonction de Patterson:

$$P(u'v') = 1/s \sum_h \sum_k |F(hk0)_o|^2 \cos 2\pi(hu' + kv').$$

Toutes les synthèses de Fourier exécutées au cours de notre travail ont été faites à l'aide du photosommateur de von Eller (1955). L'étude de cette fonction $P(u'v')$ au moyen de la méthode des superpositions (Clastre, 1958) nous a fourni une structure de départ. Simultanément nous avons utilisé la pseudo-extinction de la rangée $[h00]$ et supposé que les deux molécules indépendantes se déduisaient l'une de l'autre soit par un pseudo-axe hélicoïdal binaire perpendiculaire à (100) (il n'y a qu'une tache $h00$ impaire très faible), soit par un pseudo-plan de glissement défini par cette perpendiculaire et la rangée $[001]$ (il n'y a que 7 taches $h0l$ avec h impair et elles sont faibles). La structure hypothétique envisagée a été vérifiée par la comparaison de son carré de convolution ou 'fonction de Patterson synthétique', avec le Patterson expérimental $P(u'v')$. La synthèse de Fourier:

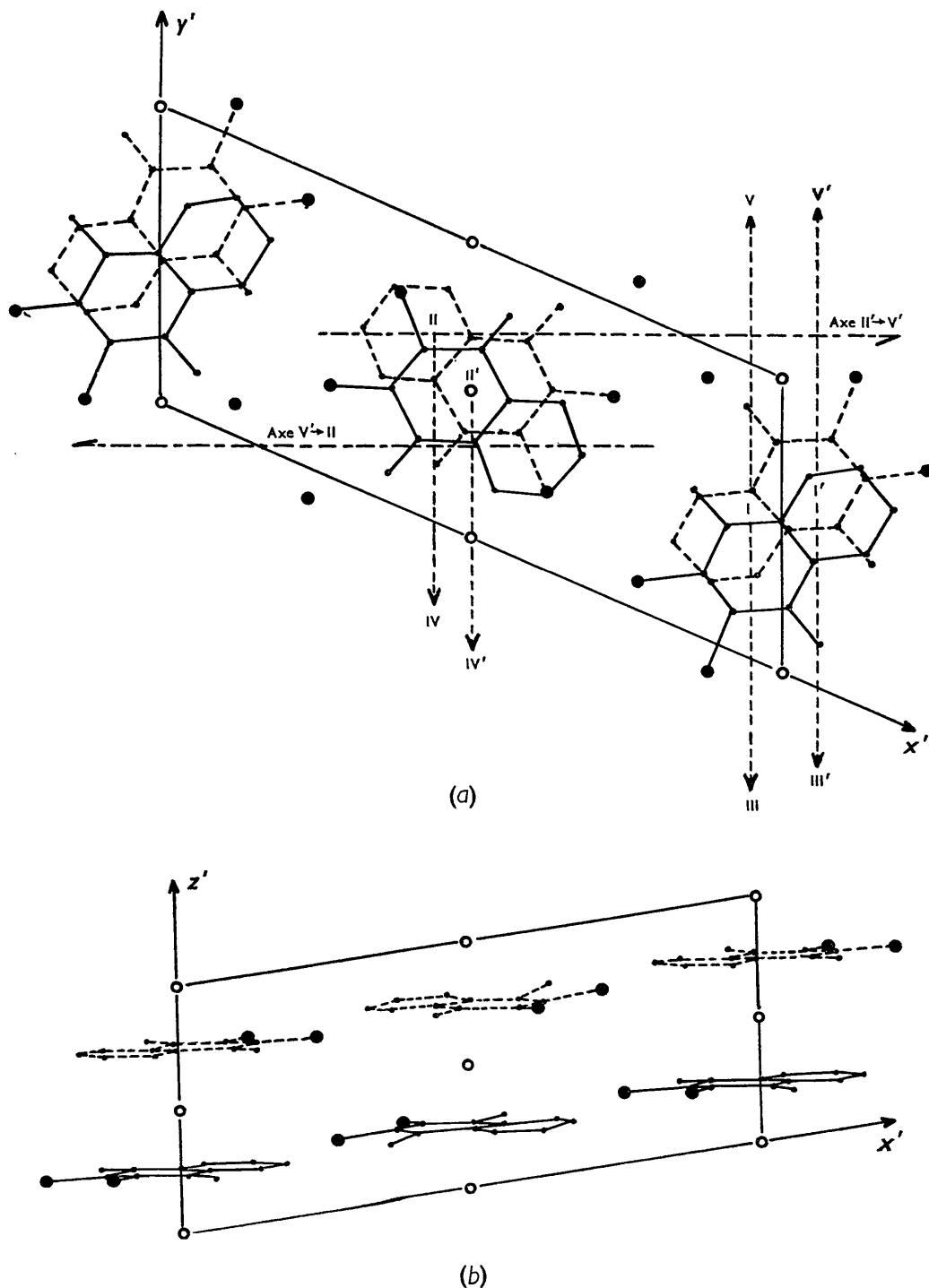


Fig. 1. Projection de la structure. (a) Parallèlement à [001]. (b) Parallèlement à [010].

$$f(x'y')_o = \sum_h \sum_k S(hk0)_c |F(hk0)_o| \cos 2\pi(hx' + ky')$$

ne présentait pas d'amas de densité électronique en dehors des positions atomiques calculées et paraissait très satisfaisante. L'affinement de la structure a été

réalisé au moyen des fonctions-différence de Cochran qui permettent d'améliorer les positions atomiques et d'affecter chacun des atomes d'un coefficient d'agitation thermique. L'accord entre les $F(hk0)_c$ et les $F(hk0)_o$ s'exprime par le facteur de reliabilité R . Au

Tableau 1. Coordonnées et agitations thermiques finales des atomes

Molécule I					Molécule II				
	x/a'	y/b'	z/c'	B		x/a'	y/b'	z/c'	B
Cl ₂	0,121	0,108	0,745	3	Cl' ₂	0,615	0,264	0,702	3
Cl ₃	0,235	0,898	0,712	2,8 4,6	Cl' ₃	0,731	0,691	0,722	2,8 4,6
C ₁	0,989	0,774	0,770	3	C' ₁	0,485	0,350	0,735	3
C ₂	0,083	0,869	0,740	3	C' ₂	0,578	0,431	0,707	3
C ₃	0,129	0,780	0,730	3	C' ₃	0,627	0,613	0,711	3
C ₄	0,091	0,576	0,720	3	C' ₄	0,588	0,743	0,740	3
C ₅	0,961	0,297	0,740	3	C' ₅	0,463	0,805	0,788	3
C ₆	0,876	0,199	0,765	3	C' ₆	0,376	0,742	0,805	3
C ₇	0,824	0,286	0,795	3	C' ₇	0,325	0,551	0,791	3
C ₈	0,866	0,473	0,795	3	C' ₈	0,354	0,414	0,780	3
C ₉	0,953	0,577	0,760	3	C' ₉	0,443	0,477	0,765	3
C ₁₀	0,002	0,488	0,745	3	C' ₁₀	0,495	0,668	0,760	3
O ₁	0,943	0,856	0,800	3	O' ₁	0,440	0,190	0,720	3
O ₄	0,140	0,506	0,700	3	O' ₄	0,638	0,905	0,780	3

cours du raffinement de la structure R est passé de 0,350 à 0,101.

Analyse de la projection parallèle à [010]

L'impossibilité de faire cristalliser la 2-3 dichloro 1-4 naphthoquinone en aiguilles d'allongement y , nous a obligé à utiliser, pour obtenir les $|F(h0l)_o|^2$, les rangées $[h00]$, $[h01]$, ... des différents rétigrammes. Sur la projection parallèle à $[001]$ les molécules étant sensiblement à plat, la fonction de Patterson:

$$P(u'w') = 1/S_0 \sum_h \sum_l |F(h0l)_o|^2 \cos 2\pi(hu' + lw')$$

était formée de franges continues et ne donnait pratiquement que l'emplacement et l'orientation approximatifs des molécules. Une dualité intéressante rendait l'étude de cette projection délicate. D'une part, la maille de la fonction de Patterson était dédoublée: ceci semblait démontrer l'existence d'un pseudo-plan de glissement perpendiculaire à $[010]$; d'autre part, il existait 7 taches d'ordre impair peu intenses; les atomes correspondants des deux molécules indépendantes se situant à peu près à une demi-période, un pseudo-plan de glissement aurait pu rendre compte de la valeur de ces taches. Nous n'avons pu lever cette indétermination que par le calcul et l'examen des fonctions-différence:

$$d(x'z') = \sum_h \sum_l S(h0l)_c \{ |F(h0l)_o| - |F(h0l)_c| \} \cos 2\pi(hx' + lz')$$

Nous avons donc fait le calcul avec quatre hypothèses différentes de structure: une seule des fonctions-différence étant interprétable nous avons affiné la structure, à partir des positions atomiques qui lui correspondaient, de $R=0,210$ à $R=0,114$. Les positions atomiques finales sont rassemblées dans le Tableau 1: elles montrent que le pseudo-axe hélicoïdal qui nous a servi à approcher la structure n'est qu'apparent; les deux molécules indépendantes ne se correspondent par ce pseudo-axe que d'une manière approximative.

Discussion et conclusion

Les deux molécules indépendantes sont presque identiques (Fig. 2). On peut supposer que les légères

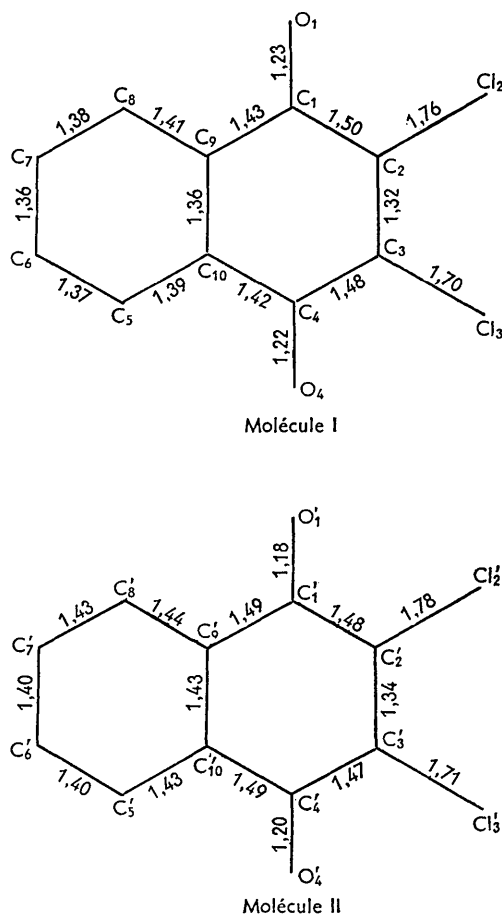


Fig. 2. Distances interatomiques intramolécules.

différences entre ces molécules proviennent des erreurs expérimentales: dans cette hypothèse, la précision sur les distances interatomiques serait de l'ordre de

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*

Les valeurs $|F_o|$ notées entre parenthèses correspondent aux taches non observées sur les rétigrammes; elles représentent la valeur minima observable dans les conditions photographiques des clichés.

On remarquera que les valeurs minima pour les taches $h0l$ non observées sont plus fortes que celles pour les taches $hk0$ non observées, c'est parce que les clichés des taches $h0l$ ont posés pendant 27 heures et les clichés des taches $hk0$ pendant 72 heures.

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
100	(1,02)	-0,65	1130	6,65	-6,31	$\bar{6}20$	5,55	+5,35
2	19,39	+20,74	12	(4,25)	-3,18	$\bar{7}$	6,81	+5,93
3	(1,77)	+0,39	13	(3,88)	+2,62	$\bar{8}$	(3,06)	-1,63
4	22,19	-24,58	14	(3,42)	+0,64	$\bar{9}$	13,27	+14,05
5	(2,41)	+0,44	15	4,46	+6,21	$\bar{10}$	(3,52)	+0,92
6	15,26	-15,91				$\bar{11}$	(3,74)	-2,71
7	?	+4,83	040	(3,43)	-0,23	$\bar{12}$	9,83	+9,55
8	31,68	+31,98	1	14,58	-12,39	$\bar{13}$	(4,15)	-3,94
9	(3,45)	-0,32	2	(3,71)	+0,64	$\bar{14}$	5,23	+2,98
10	9,64	-9,06	3	6,35	+5,93	$\bar{15}$	8,83	-7,24
11	(3,94)	-2,27	4	8,68	-9,47	$\bar{16}$	(4,45)	-1,84
12	9,93	-8,88	5	13,24	+15,66	$\bar{17}$	7,76	+6,90
13	(4,39)	-1,64	6	19,04	+19,82	$\bar{18}$	6,85	-4,76
14	(4,45)	-0,11	7	17,25	+16,21	$\bar{19}$	(3,42)	+0,30
15	(4,42)	+1,55	8	(4,49)	-1,06	$\bar{20}$	5,04	+5,26
16	8,01	+9,35	9	6,66	-5,46			
17	(3,88)	+0,41				$\bar{1}30$	10,70	-10,47
18	5,71	+4,58	050	17,91	-18,81	$\bar{2}$	15,10	-16,79
			1	(4,11)	+3,61	$\bar{3}$	39,81	+40,74
010	17,54	-18,89	2	7,34	+7,45	$\bar{4}$	19,69	+21,38
1	16,32	+16,53	3	6,25	+7,69	$\bar{5}$	26,22	-27,52
2	4,71	-7,38	4	(4,42)	-0,89	$\bar{6}$	16,23	+14,58
3	2,93	-1,81	5	(4,45)	-2,80	$\bar{7}$	16,91	-13,14
4	12,37	-10,51	6	(4,45)	+4,70	$\bar{8}$	7,02	+6,23
5	13,00	-12,53	7	(4,39)	-6,10	$\bar{9}$	8,12	-8,94
6	(3,03)	+2,31	8	7,55	-6,75	$\bar{10}$	(3,60)	-2,80
7	15,19	-14,97				$\bar{11}$	25,12	+26,30
8	5,03	-1,36	060	8,80	-7,90	$\bar{12}$	5,24	+5,51
9	8,87	+8,01	1	(4,45)	+1,23	$\bar{13}$	19,78	-20,07
10	(3,94)	-1,90	2	7,06	+7,65	$\bar{14}$	8,61	-8,72
11	(4,22)	+2,29	3	5,83	-5,56	$\bar{15}$	18,13	-17,11
12	16,73	-16,51	4	10,75	+11,41	$\bar{16}$	8,83	-7,55
13	7,72	+6,78	5	6,26	-5,96	$\bar{17}$	7,48	-5,77
14	8,76	+6,85	6	4,67	-4,30	$\bar{18}$	(4,11)	+1,36
15	8,31	-7,42				$\bar{19}$	7,10	+7,10
16	(3,88)	+1,86	070	(4,28)	+2,53			
17	5,60	+6,25	1	(4,15)	-1,00	$\bar{1}40$	(3,40)	-0,79
18	2,69	+1,76	2	(4,05)	+3,31	$\bar{2}$	10,30	+9,78
			3	8,80	+9,87	$\bar{3}$	7,10	+2,64
020	16,47	-19,66	4	(3,42)	-0,53	$\bar{4}$	(3,26)	-3,21
1	23,26	+21,61	5	4,61	-4,84	$\bar{5}$	8,59	+7,19
2	10,74	-11,82	6	3,70	-6,84	$\bar{6}$	17,32	-14,91
3	35,47	-33,59				$\bar{7}$	10,76	+8,25
4	6,45	-4,85	$\bar{1}10$	4,63	+6,45	$\bar{8}$	(3,57)	-0,51
5	7,56	+7,72	$\bar{2}$	20,20	-21,69	$\bar{9}$	4,85	-5,52
6	11,66	+10,70	$\bar{3}$	17,08	-16,63	$\bar{10}$	5,26	+4,80
7	7,58	-4,99	$\bar{4}$	14,16	+13,75	$\bar{11}$	8,61	+7,45
8	8,02	-7,60	$\bar{5}$	12,56	+13,44	$\bar{12}$	5,46	+3,44
9	20,08	+20,57	$\bar{6}$	34,10	-31,44	$\bar{13}$	8,53	+6,67
10	11,22	-10,48	$\bar{7}$	6,98	-5,96	$\bar{14}$	13,79	-13,52
11	9,19	-9,90	$\bar{8}$	11,80	+10,47	$\bar{15}$	12,19	+11,65
12	4,11	+1,04	$\bar{9}$	12,27	+11,74	$\bar{16}$	8,03	+6,10
13	6,03	+3,66	$\bar{10}$	(3,54)	-0,71	$\bar{17}$	8,12	-6,43
14	7,11	+7,87	$\bar{11}$	12,36	-11,09	$\bar{18}$	(4,08)	+1,07
			$\bar{12}$	12,55	+10,26	$\bar{19}$	(3,59)	+0,35
030	17,54	-17,87	$\bar{13}$	(4,25)	-3,15	$\bar{20}$	4,80	+5,46
1	20,77	-21,38	$\bar{14}$	16,56	-16,58			
2	7,49	-6,80	$\bar{15}$	(4,49)	+2,10	$\bar{1}50$	12,28	-16,25
3	18,46	-16,97	$\bar{16}$	(4,42)	+1,21	$\bar{2}$	13,27	+14,00
4	7,58	+8,69	$\bar{17}$	9,87	+9,48	$\bar{3}$	5,01	-5,42
5	20,18	+21,39				$\bar{4}$	(3,81)	-2,12
6	5,08	-5,77	$\bar{1}20$	11,92	+13,04	$\bar{5}$	6,28	+4,65
7	4,86	-5,41	$\bar{2}$	(2,14)	+2,62	$\bar{6}$	(3,84)	+2,78
8	(4,28)	+0,27	$\bar{3}$	23,43	+23,08	$\bar{7}$	5,58	+4,58
9	24,16	-25,12	$\bar{4}$	(2,35)	-0,46	$\bar{8}$	21,59	-19,87
10	10,63	+10,61	$\bar{5}$	33,23	-29,67	$\bar{9}$	(4,00)	-0,10

Tableau 2 (suite)

hkl	F_o	F_c		hkl	F_o	F_c		hkl	F_o	F_c	
$\overline{1050}$	7,48	+6,19	+1,29	201	23,82	+31,93	-8,11	605	(6,00)	+4,00	
$\overline{11}$	(4,25)	-2,61		3	(3,39)	+1,92		7	(6,30)	-6,40	
$\overline{12}$	8,24	+6,45	+1,79	4	13,59	-16,81	+3,22	8	20,40	-20,07	-0,33
$\overline{13}$	(4,42)	+3,07		5	(4,54)	-4,50		006	15,94	-15,20	-0,74
$\overline{14}$	(4,49)	+3,23		6	27,26	-27,01	-0,25	1	(5,10)	-4,14	
$\overline{15}$	6,41	+6,00	+0,41	7	(5,57)	-3,14		2	21,21	-21,41	+0,20
$\overline{16}$	7,50	-6,67	-0,83	8	43,77	-39,52	-4,25	3	(5,26)	+3,59	
$\overline{17}$	(4,22)	-1,83		9	(6,59)	+3,81		4	(5,38)	+1,22	
$\overline{18}$	(3,88)	-0,11		10	19,93	+20,44	-0,51	5	(5,53)	+4,39	
$\overline{19}$	(3,42)	-2,91		11	(7,62)	-2,20		6	(5,67)	+4,63	
$\overline{20}$	4,89	+5,74	-0,85	12	8,69	-5,87	-2,82	7	(5,84)	-5,90	
				13	(8,40)	-0,50		8	(5,93)	-1,32	
$\overline{160}$	(4,42)	+3,70		14	10,40	+7,32	+3,08	9	(5,93)	-6,00	
$\overline{2}$	(4,35)	-2,98		15	(8,60)	+1,57		10	7,37	-8,14	+0,77
$\overline{3}$	6,52	-7,02	+0,50	16	(8,30)	-3,48					
$\overline{4}$	10,24	+9,69	+0,55	17	(7,70)	+3,91					
$\overline{5}$	8,14	-9,84	+1,70					$\overline{101}$	(2,21)	+1,77	
$\overline{6}$	18,83	+17,23	+1,60	002	128,67	-128,67	0	$\overline{2}$	15,64	-22,07	+6,43
$\overline{7}$	9,36	+10,38	-1,02	1	(2,82)	-2,70		$\overline{3}$	(3,57)	+2,37	
$\overline{8}$	9,00	+8,77	+0,23	2	44,14	-40,60	-3,54	$\overline{4}$	13,07	+15,17	-2,10
$\overline{9}$	5,24	-4,87	-0,37	3	4,49	+2,06	+2,43	$\overline{5}$	(4,70)	-0,99	
$\overline{10}$	5,30	-4,78	-0,52	4	16,19	+17,09	-0,90	$\overline{6}$	35,51	+38,95	-3,44
$\overline{11}$	(4,45)	-0,95		5	(4,80)	-1,00		$\overline{7}$	(5,72)	-3,56	
$\overline{12}$	(4,45)	-1,11		6	14,43	+16,97	-2,54	$\overline{8}$	30,00	+26,95	-3,05
$\overline{13}$	(4,45)	+2,65		7	7,24	-9,05	+1,81	$\overline{9}$	(6,75)	-0,37	
$\overline{14}$	16,75	+17,04	-0,29	8	21,19	-22,30	+1,11	$\overline{10}$	23,20	-20,96	-2,24
$\overline{15}$	10,14	+7,47	+2,67	9	(6,78)	+1,37		$\overline{11}$	(7,73)	+3,85	
				10	(7,36)	-1,49		$\overline{12}$	8,80	+4,94	+3,86
$\overline{170}$	(4,35)	+2,56		11	(7,94)	+7,12		$\overline{13}$	(8,47)	-2,10	
$\overline{2}$	7,27	-7,57	+0,30	12	11,15	+10,19	+0,96	$\overline{14}$	(8,60)	-5,75	
$\overline{3}$	(4,45)	-0,42		13	(8,60)	+4,45		$\overline{15}$	(8,60)	-0,66	
$\overline{4}$	5,35	-5,73	+0,38	14	(8,80)	-0,90		$\overline{16}$	8,64	+4,34	+4,30
$\overline{5}$	10,62	+11,27	-0,65	15	(8,60)	-3,13		$\overline{17}$	(7,50)	-1,87	
$\overline{6}$	(4,45)	-0,76		16	(8,00)	-4,70		$\overline{18}$	8,41	-6,46	-1,95
$\overline{7}$	9,26	-9,34	+0,08	17	(7,60)	-2,36					
$\overline{8}$	5,36	-4,82	-0,54	18	8,59	-7,48	-1,11				
$\overline{9}$	12,70	-11,20	-1,50					$\overline{102}$	(2,98)	+0,63	
$\overline{10}$	8,37	-7,30	-1,07	003	9,20	+12,46	-3,26	$\overline{2}$	10,43	+13,23	-2,80
$\overline{11}$	(4,42)	-2,04		1	7,87	-7,87	0	$\overline{3}$	(4,07)	-1,07	
$\overline{12}$	(4,32)	-0,79		2	23,04	-23,60	+0,56	$\overline{4}$	13,65	+14,23	-0,58
$\overline{13}$	(4,22)	+0,27		3	(4,56)	-7,00		$\overline{5}$	(5,05)	-0,13	
$\overline{14}$	(4,11)	+2,92		4	8,48	+9,62	-1,14	$\overline{6}$	7,48	+7,92	-0,44
$\overline{15}$	(3,88)	-1,81		5	(5,43)	+5,72		$\overline{7}$	(6,07)	-0,73	
$\overline{16}$	(3,59)	-0,96		6	9,33	+6,64	+2,69	$\overline{8}$	26,00	-27,37	+1,37
$\overline{17}$	6,46	-5,34	-1,12	7	7,77	+6,46	+1,31	$\overline{9}$	(7,09)	+1,38	
				8	36,30	+33,55	+2,75	$\overline{10}$	14,17	+13,19	+0,98
$\overline{180}$	(3,26)	+1,27		9	(7,50)	-3,20		$\overline{11}$	(8,00)	-3,02	
$\overline{2}$	(3,55)	+2,75		10	10,85	-10,96	+0,11	$\overline{12}$	(8,40)	+4,06	
$\overline{3}$	5,43	-4,66	-0,77	004	43,46	+49,35	-5,89	$\overline{13}$	(8,80)	+1,18	
$\overline{4}$	6,87	-5,45	-1,42	1	(4,26)	+4,36		$\overline{14}$	(8,80)	-0,11	
$\overline{5}$	6,50	+6,37	+0,13	2	32,91	+31,44	+1,47	$\overline{15}$	(8,40)	+0,16	
$\overline{6}$	(3,91)	0		3	5,45	-3,24	-2,21	$\overline{16}$	11,79	-10,64	-1,15
$\overline{7}$	(3,91)	-0,91		4	6,27	-6,18	-0,09				
$\overline{8}$	5,74	+5,74	0	5	(5,34)	-1,94		$\overline{103}$	(3,94)	-4,12	
$\overline{9}$	(3,88)	+1,53		6	8,80	-10,45	+1,65	$\overline{2}$	(4,37)	+3,40	
$\overline{10}$	6,16	+6,26	-0,10	7	6,51	+7,50	-0,99	$\overline{3}$	(4,80)	-0,20	
$\overline{11}$	7,92	-7,14	-0,78	8	8,80	+9,14	-0,34	$\overline{4}$	8,18	-7,86	-0,32
$\overline{12}$	7,30	-7,25	-0,05	9	(7,00)	+7,00		$\overline{5}$	(5,81)	+3,10	
$\overline{13}$	6,11	+4,43	+1,68	10	9,33	+8,38	+0,95	$\overline{6}$	30,92	-30,92	0
				11	(7,50)	-6,82		$\overline{7}$	(6,79)	+4,14	
$\overline{690}$	(2,25)	-2,15		12	9,19	-7,15	-2,04	$\overline{8}$	11,50	-10,27	-1,23
$\overline{7}$	4,68	+3,72	+0,96	005	7,60	-9,50	+1,90	$\overline{9}$	(7,79)	-0,11	
$\overline{8}$	(2,00)	+0,43		1	5,64	+6,34	-0,70	$\overline{10}$	11,33	+13,43	-2,10
$\overline{9}$	3,90	+3,34	+0,56	2	9,68	+12,49	-2,81				
$\overline{10}$	4,61	+3,65	+0,95	3	(5,03)	+7,53		$\overline{104}$	(4,43)	+1,74	
$\overline{11}$	4,22	-4,41	+0,19	4	(5,32)	-0,11		$\overline{2}$	11,66	-16,58	+4,92
				5	(5,62)	-3,24		$\overline{3}$	(5,02)	0	
001	?	-6,55						$\overline{4}$	6,22	-4,40	-1,82
1	(2,05)	+5,27						$\overline{5}$	(5,78)	-5,89	
								$\overline{6}$	(6,23)	-0,72	

Tableau 2 (suite)

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
$\bar{7}04$	(6,63)	+0,11	$\bar{1}05$	(4,96)	+2,02	$\bar{6}05$	18,09	+19,44
$\bar{8}$	13,13	+16,79	$\bar{2}$	(5,16)	-1,03			
$\bar{9}$	(7,79)	-0,11	$\bar{3}$	(5,41)	-3,31	$\bar{1}06$	(5,53)	-3,95
$\bar{1}0$	10,39	-10,25	$\bar{4}$	6,25	+2,99	$\bar{2}$	6,27	+10,30
			$\bar{5}$	(6,07)	-1,61	$\bar{3}$	(5,47)	+1,06

$\pm 0,03$ Å. La discussion porte sur la molécule moyenne (Fig. 3).

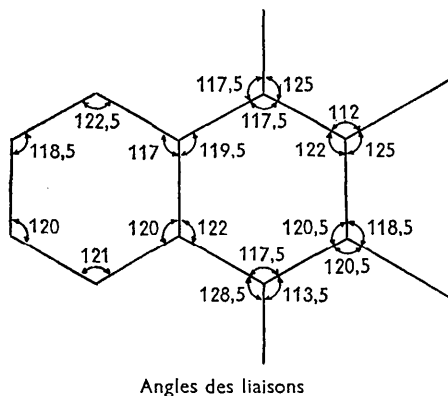
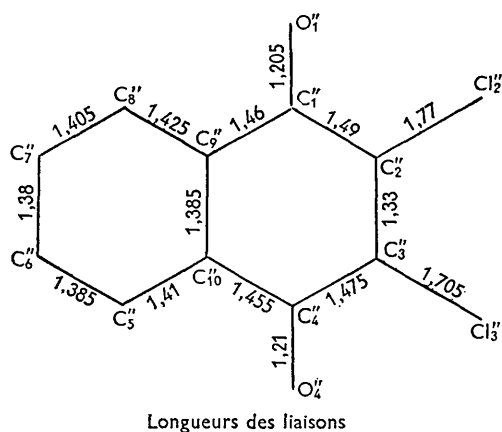


Fig. 3. Molécule moyenne.

(a) Les cycles sont coplanaires; dans le cycle quinonique les liaisons sont longues, sauf la liaison $C_2''-C_3''$ qui a un caractère éthylénique et la liaison $C_9''-C_{10}''$ qui entre dans la résonance du cycle benzénique.

(b) La molécule n'est pas tout à fait symétrique par

rapport à l'axe longitudinal, en particulier les liaisons $C_2''-Cl_2''$ et $C_3''-Cl_3''$ ne semblent pas équivalentes.

(c) Les atomes de chlore paraissent peu éloignés du plan de la molécule: ces deux atomes de chlore devraient se gêner du point de vue stérique. Dans l'orthodichlorobenzène (vapeur), Bastiansen & Hassel (1947) ont montré qu'ils se trouvaient en position *cis-trans* par rapport au plan de la molécule, l'angle de déviation étant d'environ $\pm 18^\circ$. Dans la molécule que nous venons d'étudier il semble que nous observions en partie cette déformation, car, si le chlore Cl_2'' se trouve dans le plan de la molécule, mais rejeté en dehors du plan bissecteur C_1', C_2', C_3' , le chlore Cl_3'' pourrait bien se trouver hors du plan de la molécule à environ $\pm 10^\circ$. En effet, la position des Cl_3 dans les deux molécules, donnée par le Tableau 1, semble être une position moyenne: dans la projection parallèle à $[001]$ ce chlore paraît au centre d'un défaut de la fonction-différence. Ce défaut ne peut s'expliquer par une agitation thermique anisotrope à axe parallèle à z' , car elle est trop considérable: on aplanirait ce défaut en supposant que le chlore se place en réalité statistiquement à $\pm 0,3$ Å de la position moyenne.

(d) Les distances intermoléculaires montrent que les liaisons de van der Waals les plus fortes s'exercent, entre les atomes de chlore et les oxygènes du cycle quinonique d'une part, les carbones du cycle benzénique d'autre part. Les molécules parallèles sont superposées suivant un mode graphitique différent pour les molécules I et pour les molécules II, la distance entre deux molécules étant plus élevée que dans le graphite (environ 3,70 Å au lieu de 3,40 Å).

Bibliographie

- BAILEY, M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 103.
 BASTIANSEN, O. & HASSEL, O. (1947). *Acta Chem. Scand.* **1**, 489.
 CLASTRE, J. (1958). Thèse, Bordeaux.
 DESCHAMPS, J. (1956). Thèse, Bordeaux.
 ELLER, G. v. (1955). Thèse, Paris.
 SEN, S. N. (1948). *Indian J. Phys.* **22**, 347.