

It is a pleasure to express my indebtedness to Professor David Harker for the many discussions I had with him, and for his keen interest in this study. I am very grateful to Drs H. Kagan and G. Tsoucaris for bringing this problem to my attention. I am thankful to Dr R. E. Marsh and the referee for suggesting improvements in the presentation of this paper.

The following programs were used in this study: *ERFR3* by Dr D. R. Harris, for Fourier summations, *BDL 6* – a modified version of the Gantzel-Sparks-Trueblood block-diagonal least-squares program, and *ORTEP* by Dr C. K. Johnson for drawing the thermal ellipsoids. Thanks are due to the authorities of the computing centers of Roswell Park Memorial Institute and the State University of New York at Buffalo, for the use of IBM 7040, IBM 1130 and other facilities. I am thankful to Mr A. Greaver and Miss Natalie Varco for their help with the drawings.

Financial assistance by NIH(A-3942) and NSF(GB-4056) is gratefully acknowledged.

References

- ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O. & SKANCKE, P. N. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 711.
- AUDIER, H. E., FETIZON, M., KAGAN, H. B. & LUCHE, J. L. (1967). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 2297.
- BARASSIN, M., TSOUCARIS, G. & LUMBROSO, H. (1961). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **253**, 2546.
- CROWFOOT, D., BUNN, C. W., ROGERS-LOW, B. W. & TURNER-JONES, A. (1949). *The X-ray Crystallographic Investigation of the Structure of Penicillin*. Oxford Univ. Press.
- DOWS, D. A. & RICH, N. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 333.
- DUNITZ, J. D. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 1.
- DUNITZ, J. D. & SCHOMAKER, V. (1952). *J. Chem. Phys.* **20**, 1703.
- EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.
- FURNAS, T. F. & HARKER, D. M. (1955). *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 449.
- HODGKIN, D. C. & MASLEN, E. N. (1961). *Biochem. J.* **79**, 393. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KAGAN, H. B., BASSELIER, J. J. & LUCHE, J. L. (1964). *Tetrahedron Letters*, **16**, 941.
- LAMBERT, J. B. & ROBERTS, J. D. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3884.
- LUCHE, J. L., KAGAN, H. B., PARTHASARATHY, R., TSOUCARIS, G., RANGO, C. & ZELWER, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 1275.
- MARGULIS, T. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 857.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235.
- OKAYA, T. & BEDNOWITZ, A. L. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 111.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROMERS, C., RUTTEN, E. W. M., VAN DRIEL, C. A. A. & SANDERS, W. W. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 893.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- TESTA, E., FONTANELLA, L. & CRISTIANI, G. F. (1960). *Liebigs Ann.* **626**, 121.

Acta Cryst. (1969). B26, 1292

Les Dérivés Chlorés de la Benzoquinone-1,4.

I. Structure Cristalline de la Chlorobenzoquinone-1,4

PAR B. REES

*Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France**

(Reçu le 17 décembre 1969)

The crystal structure of chloro-*p*-benzoquinone has been determined from diffractometer measurements using Mo K α radiation. The final *R* value was 0.031. A detailed analysis of the thermal motion was carried out. Some evidence was found for a slight deformation of the molecular plane. Short distances between oxygen and hydrogen atoms of neighbouring molecules were observed.

Introduction

La structure cristalline de la benzoquinone-1,4 a été publiée par Trotter (1960), celle de la tétrachlorobenzoquinone-1,4 par Chu, Jeffrey & Sakurai (1962). Nous avons entrepris une étude systématique des benzoquinones partiellement chlorées.

Dans la suite, nous désignerons la chlorobenzoquinone-1,4 par *A*.

* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

Partie expérimentale

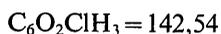
Préparation – données cristallographiques

A a été préparé suivant la méthode de Levy & Schultz (1881) et purifié par recristallisations répétées dans l'alcool dilué. Le composé a été caractérisé par son point de fusion et son spectre d'absorption dans l'infrarouge (Yates, Ardao & Fieser, 1956). Les cristaux, obtenus par recristallisation dans l'éther de pétrole, ont la forme décrite par Groth (1917).

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique.

bique. Le groupe spatial a été déterminé à partir des extinctions observées sur des clichés de Weissenberg et de précession. Les dimensions de la maille cristalline ont été affinées par une méthode de moindres carrés utilisant la position et les indices de 15 pics de diffraction bien résolus obtenus sur diffractomètre à poudre Philips. Les incertitudes sur les paramètres ont été calculées au seuil de probabilité de 0,05. La masse volumique (D_m) a été déterminée par flottaison dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Les valeurs numériques sont les suivantes:



$$F = 56 \pm 1^\circ\text{C} \text{ (Levy \& Schultz: } 56^\circ\text{C)}$$

Groupe spatial: $P2_12_12_1$

$$a = 5,256 \pm 0,003, b = 20,081 \pm 0,013, c = 5,701 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$(22 \pm 2^\circ\text{C}; \text{Cu } K\alpha_1; \lambda = 1,54051 \text{ \AA})$$

$$D_m = 1,52 \pm 0,10 \text{ g.cm}^{-3}; Z = 4; D_c = 1,573 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Enregistrement des intensités diffractées

Les mesures ont été faites sur un diffractomètre à monocristal Philips PAILRED, muni d'un monochromateur. Le rayonnement utilisé était $\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Le cristal avait été taillé en un cylindre d'axe a et de diamètre $0,39 \pm 0,04 \text{ mm}$. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu_{\text{Mo } K\alpha} = 5,24 \text{ cm}^{-1}$). Pour la mesure des intensités diffractées la vitesse de balayage était de $2,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Avant et après chaque mesure, l'intensité du fond continu était mesurée pendant 20 secondes.

Les mesures ont été effectuées dans un quart de la sphère d'Ewald, et les moyennes effectuées sur les intensités symétriques hkl et $h\bar{k}l$. L'écart-type de comptage de chacune des 835 intensités moyennes ainsi obtenues a été calculé en supposant les erreurs de comptage distribuées suivant la loi de Poisson. Les 550 réflexions pour lesquelles l'écart-type était inférieur à 0,28 fois l'intensité ont été retenues pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des atomes neutres, tabulés par Moore (1963). Celui du chlore a été corrigé de la dispersion anormale.

Nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd.

La fonction de Patterson a été calculée suivant des sections parallèles à (100) espacées de $a/120$. L'identification des pseudo-atomes Cl-Cl a permis de déterminer la position du chlore. Le calcul des facteurs de structure avec ce seul atome donne un facteur résiduel, R , égal à 0,47. Deux calculs successifs de sections de la densité électronique permettent de placer, le premier les deux atomes d'oxygène ($R=0,43$), le deuxième les atomes de carbone ($R=0,20$).

L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope a été fait d'abord au moyen de deux cycles d'affinement par moindres car-

rés *RAFICRIS* ($R=0,14$), ensuite par le calcul de quatre séries de fonctions-différence de Fourier ($R=0,10$).

Enfin, nous avons placé les trois atomes d'hydrogène en supposant au départ que les liaisons C-H étaient parallèles aux liaisons C-C et avaient une longueur de $1,08 \text{ \AA}$. Nous avons attribué à ces atomes un facteur d'agitation thermique de 5 \AA^2 .

Nous avons effectué quatre cycles d'affinement par moindres carrés (matrice complète), au moyen du programme *SFLS 5* de Prewitt (1962). Les paramètres affinés sont les coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds (Cl, O et C) et, au cours des trois derniers cycles uniquement, les coordonnées et facteurs d'agitation isotrope des atomes d'hydrogène. L'expression minimisée est $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$. La pondération ω est $0,25$ si $|F_o| < 3$ et $|F_o| > 60$; 1 si $6 < |F_o| < 30$, avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles. L'estimation des écarts-type σ est faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des moindres carrés. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations calculées des coordonnées sont toujours inférieures à $0,12\sigma$ pour les atomes lourds, et à $0,28\sigma$ pour les atomes d'hydrogène.

Le facteur résiduel final est: $R=0,031$. Le facteur résiduel pondéré selon Hamilton (1964) est:

$$R' = \{ \sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2 \}^{1/2} = 0,030.$$

Les coordonnées relatives et facteurs de température sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B (\AA^2)
Cl(2)	6147 (2)	4205,6 (5)	9136 (2)	
O(1)	4170 (6)	4786,8 (11)	4803 (4)	
O(4)	-652 (7)	2553,9 (12)	7036 (5)	
C(1)	3038 (7)	4278,6 (17)	5340 (6)	
C(2)	3747 (8)	3883,6 (17)	7462 (6)	
C(3)	2554 (9)	3315,1 (18)	8001 (7)	
C(4)	474 (8)	3066,4 (17)	6529 (6)	
C(5)	-275 (8)	3453,9 (16)	4442 (7)	
C(6)	917 (8)	4021,2 (16)	3921 (6)	
H(3)	3220 (80)	3046 (18)	9410 (70)	2,6 (9)
H(5)	-1610 (70)	3249 (15)	3470 (60)	0,6 (8)
H(6)	400 (100)	4294 (19)	2540 (80)	3,4 (11)

Des sections de la fonction-différence ont été calculées avec ces valeurs finales, la contribution des trois atomes d'hydrogène étant enlevée des facteurs de structure calculés. Il apparaît trois pics correspondant à ces trois atomes, de hauteur $0,38$ [H(3)], $0,39$ [H(5)] et $0,33$ [H(6)] $\text{e.}\text{\AA}^{-3}$. En-dehors de ces pics, $|\rho_o - \rho_c|$ est toujours inférieur à $0,2 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. L'écart-type $\sigma(\rho_o)$ estimé à partir des résidus de la fonction-différence (en dehors du plan de la molécule) est de $0,05 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. La section de la fonction-différence par le plan moyen de la molécule est représentée sur la Fig. 1. On observe de faibles

résidus positifs sur le milieu des liaisons, attribuables aux électrons de liaison.

Les facteurs de structure observés et calculés des réflexions utilisées dans la détermination de la structure sont rapportés dans le Tableau 3.

Analyse de l'agitation thermique

A partir des éléments β_{ij} du Tableau 2 sont calculés les déplacements quadratiques moyens U_{oij} et leur écart-type moyen, σ , pour chacun des atomes Cl, O et C de

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

$$f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

Les écarts-type (entre parenthèses) portent sur les chiffres les plus à droite.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl(2)	389 (4)	34,8 (3)	345 (3)	3,8 (12)	-136 (4)	-27,7 (10)
O(1)	446 (14)	22,3 (7)	310 (10)	-34 (3)	13 (11)	-3 (2)
O(4)	605 (18)	21,8 (7)	382 (11)	-36 (3)	6 (12)	22 (2)
C(1)	308 (16)	18,1 (9)	225 (12)	1 (3)	33 (10)	-6 (3)
C(2)	287 (16)	21,6 (9)	213 (11)	11 (3)	-53 (13)	-12 (3)
C(3)	425 (19)	20,2 (10)	229 (12)	16 (4)	-23 (14)	7 (3)
C(4)	346 (18)	17,0 (9)	272 (13)	4 (3)	25 (12)	4 (3)
C(5)	381 (18)	17,5 (9)	255 (13)	-11 (3)	-57 (13)	2 (3)
C(6)	379 (17)	18,4 (9)	246 (12)	-2 (3)	-41 (15)	7 (3)

Tableau 3. Facteurs de structure calculés et observés ($\times 10$)

H	K	L	FO	OC	IFO	H	K	L	FO	OC	IFO	H	K	L	FO	OC	IFO	
C	4	0	335	180,53	329	0	8	3	188	1,09	191	1	4	0	752	90,38	712	
C	0	0	506	180,79	492	0	9	3	68	269,91	71	1	5	0	188	-88,74	171	
C	8	0	193	181,25	195	0	10	3	250	0,92	256	1	6	0	81	90,51	85	
O	10	0	88	1,01	96	0	11	3	57	90,66	99	1	7	0	199	-88,86	201	
U	12	0	469	0,57	482	0	12	3	103	0,52	107	1	8	0	109	-87,76	105	
U	14	0	28	173,78	33	0	13	3	31	-3,60	34	1	9	0	29	-88,32	31	
U	18	0	141	180,95	140	0	15	3	120	269,95	122	1	11	0	58	247,72	66	
U	20	0	33	182,93	37	0	16	3	185	180,95	181	1	12	0	181	88,89	184	
U	22	0	112	80,01	110	0	18	3	67	180,69	63	1	13	0	148	91,07	150	
U	1	1	256	269,29	251	0	19	3	116	-89,74	109	1	14	0	76	91,44	76	
U	2	1	94	180,35	93	0	20	3	57	0,86	56	1	15	0	50	90,87	54	
U	3	1	121	93,02	114	0	22	3	73	0,90	71	1	16	0	133	91,01	134	
U	4	1	36	-5,19	42	0	24	3	22	-0,71	21	1	17	0	54	-88,86	54	
U	5	1	32	66,39	31	0	26	3	4	189	91,02	185	1	18	0	105	90,42	103
U	6	1	130	180,31	126	0	28	3	73	0,56	74	1	19	0	58	-88,58	55	
U	7	1	211	-89,44	217	0	30	3	76	-87,79	78	1	20	0	39	88,67	39	
U	8	1	182	0,97	186	0	32	3	92	1,38	96	1	21	0	109	-89,44	105	
U	9	1	336	-89,16	334	0	34	3	85	-88,05	85	1	22	0	109	-89,44	105	
U	10	1	148	1,07	148	0	36	3	141	0,73	138	1	23	0	28	90,72	23	
U	11	1	180	-88,93	178	0	38	3	56	89,75	60	1	24	0	159	91,00	156	
U	13	1	95	269,46	99	0	40	3	54	174,93	59	1	25	0	122	19,79	271	
U	14	1	107	180,40	108	0	42	3	67	93,88	61	1	26	0	162	131,49	160	
U	21	1	107	-89,31	104	0	44	3	36	182,17	33	1	27	0	451	186,44	451	
U	24	1	62	0,37	62	0	46	3	58	92,03	51	1	28	0	742	224,13	717	
U	25	1	40	90,02	36	0	48	3	58	181,52	51	1	29	0	469	227,57	473	
U	0	2	191	0,97	191	0	50	3	86	-89,22	83	1	30	0	170	225,88	172	
U	1	2	914	90,60	916	0	52	3	41	C-83	40	1	31	0	318	194,40	318	
C	2	2	972	0,16	963	0	54	3	87	89,75	84	1	32	0	230	-50,91	237	
C	3	2	47	269,26	43	0	56	3	54	-88,50	52	1	33	0	87	168,86	86	
U	4	2	34	182,50	42	0	58	3	66	181,07	67	1	34	0	180	40,88	186	
U	5	2	145	-89,27	147	0	60	3	78	-81,64	75	1	35	0	144	242,81	171	
U	7	2	46	-86,87	49	0	62	3	128	180,48	129	1	36	0	119	98,58	119	
U	8	2	172	180,44	173	0	64	3	181	-89,41	177	1	37	0	136	2,65	138	
U	9	2	81	-89,12	87	0	66	3	58	0,26	59	1	38	0	124	136,23	130	
U	10	2	64	0,98	61	0	68	3	38	91,03	36	1	39	0	72	-80,61	77	
U	11	2	157	90,97	149	0	70	3	131	2,50	135	1	40	0	171	216,16	175	
U	12	2	77	1,51	77	0	72	3	55	91,73	54	1	41	0	86	228,32	88	
U	13	2	201	90,98	202	0	74	3	40	-88,14	36	1	42	0	86	129,86	89	
U	14	2	200	0,27	202	0	76	3	106	-89,38	109	1	43	0	95	271,92	94	
U	15	2	75	269,05	76	0	78	3	78	181,67	77	1	44	0	139	-70,62	137	
U	16	2	120	180,30	115	0	80	3	49	181,41	50	1	45	0	55	14,16	56	
U	17	2	73	0,80	71	0	82	3	46	-89,10	44	1	46	0	40	-84,69	39	
U	18	2	98	180,66	98	0	84	3	100	0,53	99	1	47	0	240	181,65	141	
C	20	2	56	180,53	58	0	86	3	82	89,98	74	1	48	0	189	173,78	185	
U	21	2	46	-89,49	43	0	88	3	111	1,05	108	1	49	0	175	161,25	176	
U	22	2	67	89,44	67	0	90	3	63	90,26	78	1	50	0	246	-87,35	248	
U	3	3	240	-89,91	240	0	92	3	63	181,93	62	1	51	0	218	67,45	224	
U	4	3	240	180,99	245	0	94	3	39	-88,33	42	1	52	0	292	203,53	294	
U	6	3	149	180,28	161	0	96	3	50	91,11	52	1	53	0	336	94,99	341	
U	7	3	212	-89,98	215	1	3	0	144	90,15	139	1	7	2	37	91,00	49	

chaque hélice; la translation TH effectuée au cours du mouvement hélicoïdal.

On constate que les axes principaux de L et de T sont très voisins des axes d'inertie. Les mouvements de translation sont les plus faibles dans la direction perpendiculaire au plan de la molécule, et les mouvements de rotation sont les plus faibles autour de la normale

au plan. Les deux axes des mouvements hélicoïdaux qui sont à peu près parallèles au plan de la molécule (L_1 et L_2) sont concourants (distance nulle) et le pas de l'hélice autour de la normale au plan (L_3) est très faible.

Description de la structure

Longueurs de liaison et angles de valence

Les longueurs de liaison et angles de valence (sauf ceux qui font intervenir un atome d'hydrogène) ont été corrigés des mouvements de rotation moléculaire, suivant la méthode développée par Schomaker & Trueblood (1968). Les corrections de longueur sont comprises entre 0,006 et 0,011 Å. Celles des angles sont inférieures à 0,2°. Les valeurs correspondantes sont indiquées sur la Fig. 2. Les écarts-type ont été calculés à partir des écarts-type des coordonnées du Tableau 1. Les valeurs moyennes sont les suivantes:

– écarts-type estimés des longueurs: C–C et C=C: 0,005 Å; C=O: 0,004₅ Å; C–Cl: 0,004 Å; C–H: 0,04 Å (compte non tenu de l'erreur commise en affectant à l'hydrogène un facteur de diffusion à symétrie sphérique).

Plans moyens

L'équation du meilleur plan passant par les différents atomes a été déterminée suivant la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergmann (1959), en minimisant $\chi_0^2 = \sum_i d_i^2 / \sigma^2(d_i)$ où d_i est la distance du i ème atome au plan. La probabilité $P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$ pour

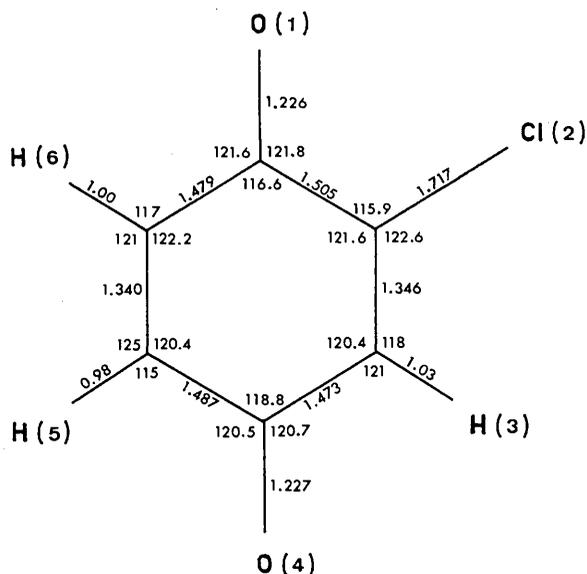


Fig. 2. Longueurs des liaisons (Å) et angles de valence (degrés) observés.

Tableau 4. Agitation thermique (molécule rigide)

$$\langle (U_o - U_c)^2 \rangle^{1/2} = 0,0021 \text{ \AA}^2 \quad \langle \sigma^2(U_o) \rangle^{1/2} = 0,0019 \text{ \AA}^2$$

Tests de Burns et coll.

	U^o (Å ² × 10 ⁴)	$ U^o - U^c $ (Å ² × 10 ⁴)	$\sigma(U^o)$ (Å ² × 10 ⁴)	S	θ	R_o	R_c	
Cl	1823	53	10	9	2°	1,76	1,61	NR
O(1)	1590	7	29	6	2	2,05	1,92	R
O(4)	1921	2	34	10	3	2,41	2,21	R
C(1)	1169	22	35	4	23	1,32	1,27	R
C(2)	1202	25	34	22	57	1,29	1,19	NR
C(3)	1380	25	39	10	8	1,26	1,21	R
C(4)	1279	45	38	8	36	1,15	1,17	NR
C(5)	1300	17	38	47	8	1,56	1,39	R
C(6)	1303	19	36	38	8	1,14	1,21	R

Agitation thermique moléculaire

Tenseur T réduit (axes non concourants)				Tenseur L					
	Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs (× 10 ³)				Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs (× 10 ³)		
T_1	0,20 Å	309	95	-946	L_1	6,0 Å	-265	-17	-964
T_2	0,18	41	-995	-87	L_2	3,9	-133	991	19
T_3	0,16	-950	-12	-312	L_3	3,5	955	133	-265

Mouvement hélicoïdal				
Direction	G	D	pas (Å.rad ⁻¹)	TH
L_1	0,32 Å	0,78 Å	0,12	0,012 Å
L_2	0,42	-0,76	-0,24	-0,016
L_3	0,25	0,00	-0,06	-0,003

Les notations sont expliquées dans le texte.

qu'une variable χ^2 soit au moins égale à χ_0^2 , pour ν degrés de liberté, permet de décider si les écarts à la planéité sont globalement significatifs. Le seuil de probabilité retenu pour ce test est 0,01. Dans le système d'axes dont les vecteurs de base sont $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, normés à 1 Å, l'équation du plan est:

$$uX + vY + wZ = d.$$

Le meilleur plan passant par les 9 atomes lourds (plan C, O, Cl) et le meilleur plan passant par les 6 atomes de carbone (plan C) ont ainsi été déterminés. Les valeurs numériques sont rapportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Plans moyens

Equation		Plan C, O, Cl	Plan C
	u	0,6627	0,6559
	v	-0,5225	-0,5143
	w	-0,5365	-0,5525
	d (Å)	-5,062	-5,063
Distances (Å $\times 10^3$)	C(1)	-2	10
	C(2)	11	-7
	C(3)	27	0
	C(4)	13	3
	C(5)	-16	2
	C(6)	-37	-9
	O(1)	23	44
	O(4)	4	-15
	Cl(2)	-3	-39
	H(3)	110	-30
	H(5)	30	60
	H(6)	-80	60
χ_0^2		263	17
ν		6	3
$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$		$\leq 0,01$	$< 0,01$

Dans les deux calculs, le test de planéité donne un résultat négatif: même le plan des atomes de carbone est donc significativement déformé. Du fait sans doute

de l'interaction stérique, les atomes Cl(2) et O(1) s'écartent de part et d'autre du plan C. Il est intéressant de remarquer que les atomes C(1) et C(2) semblent déplacés dans le même sens que celui de ces atomes auxquels ils sont liés.

Distances intermoléculaires

Les distances intermoléculaires inférieures à 3,7 Å ont été calculées systématiquement. Celles qui ont été trouvées inférieures à la somme des rayons de van der Waals sont indiquées dans le Tableau 6. Lorsque l'un des atomes est un atome d'hydrogène, deux valeurs ont été données pour la distance: celle calculée en supposant que la position de l'hydrogène est celle qui a été déterminée, et celle calculée en supposant que la liaison C-H a une longueur de 1,08 Å et que les liaisons C-H et C-C sont parallèles. Cette dernière valeur est sans doute plus conforme à la réalité. En effet, sans parler de l'imprécision de la détermination de l'hydrogène, on sait que la longueur de la liaison C-H déterminée par diffraction de rayons X est sous-estimée parce que la distribution électronique (donc le facteur de diffusion) de l'hydrogène n'a pas la symétrie sphérique autour du noyau, qu'on suppose dans le calcul. On observe des interactions entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de molécules voisines. L'angle O(4)···H(3)-C(3) a été trouvé égal à 173° et l'angle O(1)···H(6)-C(6) à 154°.

Tableau 6. Distances intermoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals (SRVW)

	SRVW	Distance
Cl(2)···C(4) (ii)	3,58 Å	3,55 Å
C(4)···O(4) (iii)	3,16	3,14
O(4)···H(3) (iv)	2,53	2,43 (2,37†)
O(1)···H(5) (v)		2,43 (2,16†)

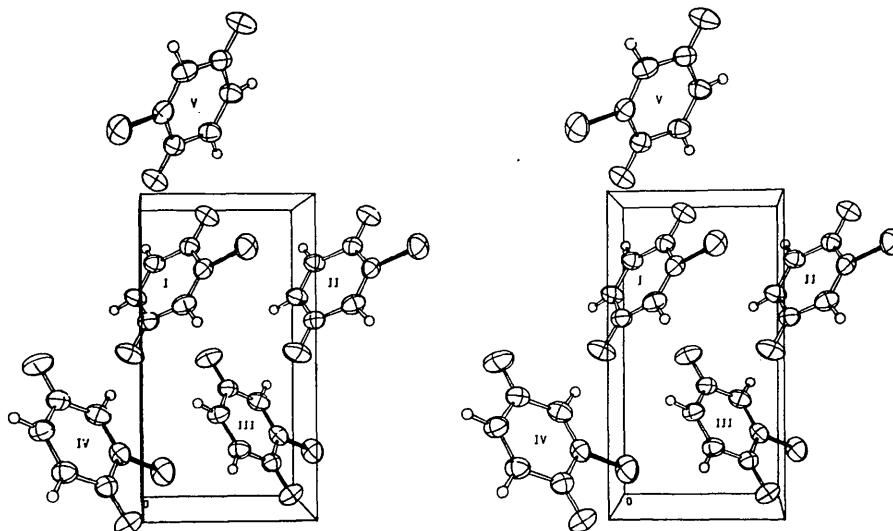


Fig. 3. Ellipsoïdes de vibration et arrangement des molécules dans le cristal. (Les explications sont données dans le texte.)

Tableau 6 (suite)

Le premier atome appartient à la molécule (i), en position x, y, z , le deuxième à l'une des molécules:

ii	$x+1,$	$y,$	z
iii	$\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$1-z$
iv	$x-\frac{1}{2},$	$\frac{1}{2}-y,$	$2-z$
v	$\frac{1}{2}-x,$	$1-y,$	$\frac{1}{2}+z$

† Distance obtenue en supposant que les liaisons C-H sont parallèles aux liaisons C-C et ont une longueur de 1,08 Å.

Les molécules (i) à (v) ont été représentées en vue stéréoscopique sur la Fig. 3, au moyen du programme ORTEP de Johnson (1965). La demie-maille représentée est définie par les vecteurs **a** (horizontal), **b**/2 (vertical) et **c** (vers l'avant de la Figure). Les atomes de chlore, oxygène et carbone sont représentés par leur ellipsoïde de vibration. La probabilité de présence du centre de l'atome à l'intérieur de l'ellipsoïde est 0,5. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de 0,1 Å de rayon. Les liaisons C-Cl sont noircies.

Acta Cryst. (1970). B26, 1298

Les Dérivés Chlorés de la Benzoquinone-1,4.

II. Structure Cristalline de la Dichloro-2,6-benzoquinone-1,4

PAR B. REES

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France**

(Reçu le 17 décembre 1969)

The structure of 2,6-dichloro-*p*-benzoquinone has been determined from diffractometer measurements (Cu $K\alpha$ radiation). The final R value was 0.043. An interesting feature of the crystal structure is the existence of strong C=O...C=O interactions between neighbouring molecules.

Nous désignerons le composé étudié par B26.

Partie expérimentale

Préparation - données cristallographiques

B26 a été préparé suivant la méthode de Kehrman & Tiesler (1889). Le composé obtenu a été caractérisé par son point de fusion et son spectre d'absorption dans l'infrarouge (Yates, Ardao & Fieser, 1956). Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux présentant les formes décrites par Groth (1917). Contrairement à l'affirmation de Groth, qui le présente comme orthorhombique, le composé cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques observées sur les clichés de Weissenberg et de précession conduisent au groupe d'espace $P2_1/c$. Les dimensions de la maille cristalline ont été affinées

par diffractométrie sur poudre. 15 pics de diffraction bien séparés ont été utilisés pour ce calcul, et l'incertitude a été estimée au seuil de probabilité de 0,05. La densité a été déterminée par pycnométrie dans l'eau.

Les valeurs numériques sont les suivantes:

$$C_6O_2Cl_2H_2 = 176,99$$

$$F = 121 \pm 1^\circ C \text{ (Kehrman \& Tiesler: } 121^\circ C)$$

Groupe spatial: $P2_1/c$

$$a = 9,061 \pm 0,008, \quad b = 5,500 \pm 0,004, \\ c = 17,740 \pm 0,016 \text{ \AA; } \beta = 126,53 \pm 0,05^\circ \\ (22 \pm 2^\circ C; \text{ Cu } K\alpha_1: \lambda = 1,54051 \text{ \AA})$$

$$D_m = 1,658 \pm 0,010 \text{ g.cm}^{-3}; \quad Z = 4; \quad D_c = 1,654 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Enregistrement des intensités diffractées

Les clichés de Weissenberg ont montré que l'intensité des réflexions diminue rapidement lorsque l'angle de Bragg augmente. Elle est pratiquement toujours

* Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.

References

- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 623.
 CHU, S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.
 GROTH, P. (1917). *Chemische Krystallographie*, 4. Teil, p. 142, Leipzig: Engelmann.
 HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York: Ronald Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEVY, S. & SCHULTZ, G. (1881). *Ann. Chem.* **210**, 133.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 PREWITT, C. T. (1962). FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
 TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.
 YATES, P., ARDAO, M. I. & FIESER, L. F. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 650.