

## References

- ABRAHAMS, S. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 417–422.  
 ALEBY, S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1509–1518.  
 BRYDEN, J. H. & McCULLOUGH, J. D. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 833–838.  
 BRYDEN, J. H. & McCULLOUGH, J. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 528–533.  
 DE LA CAMP, U. & HOPE, H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 846–853.  
 GILARDI, R. D. & KARLE, I. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1073–1078.  
 HINE, R. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 635–641.  
*International Tables for X-ray Crystallography*. (1962). Vol. III, pp. 201–209. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, P. L., REID, K. I. G. & PAUL, I. C. (1971). *J. Chem. Soc. (B)* pp. 946–952.  
 LYNCH, T. R., MELLOR, I. P. & NYBURG, S. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1948–1954.  
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, pp. 107–124. London: Pergamon Press.  
 NARDELLI, M., FAVA, G. & GIRALDI, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 737–746.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SAKORE, T. D., TAVALE, S. S. & PANT, L. M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 720–725.  
 SHEFTER, E. & WOLF, W. (1965). *J. Pharm. Sci.* **54**, 104–107.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053–1058.  
 THOMAS, R., SHOEMAKER, C. B. & ERIKS, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 12–20.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 602

**Structure Cristalline de Trois Phénols Encombrés:  
 le Diméthyl-2,3 Phénol, le Méthyl-2 Bromo-3 Phénol  
 et le Ditertiobutyl-2,6 Méthyl-4 Phénol**

PAR M. MAZE-BAUDET

*Laboratoire CNET-CNRS, Route de Trégastel, 22301 Lannion, France*

(Reçu le 13 juillet 1972, accepté le 22 novembre 1972)

The crystal structures of 3 hindered phenols have been solved. These phenols are: (1) 2,3-dimethylphenol [ $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ ] with cell parameters:  $a = 24.62$ ,  $b = 5.905$ ,  $c = 4.808$  Å, space group  $P2_12_12_1$ , solved by means of 726 reflexions ( $R = 0.09$ ); (2) 2-methyl-3-bromophenol [ $C_6H_3(CH_3)Br(OH)$ ] with cell parameters:  $a = 12.13$ ,  $b = 12.44$ ,  $c = 4.67$  Å, space group  $Pna2_1$ , solved by means of 659 reflexions ( $R = 0.09$ ); (3) 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol [ $C_6H_2(CH_3)[C-(CH_2)_3]_2$ ] with cell parameters:  $a = 10.38$ ,  $b = 15.58$ ,  $c = 8.822$  Å, space group  $P2_12_12_1$ , solved by means of 1140 reflexions ( $R = 0.10$ ). These structures seem to show that the effect of alkylated *ortho* substituents on the conjugation between the aromatic ring and the (OH) group, depends on the nature of the substituents rather than on their bulk.

### Introduction

Les phénols encombrés sont des phénols substitués en *ortho* par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés volumineux. Les propriétés phénoliques de ces phénols sont perturbées et ces perturbations vont parfois jusqu'à masquer complètement la fonction phénol. Pour expliquer ce phénomène, différentes hypothèses structurales ont été émises:

(1) Les groupements encombrants repoussent l'hydrogène phénolique hors du plan du noyau ce qui rend difficile la conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau (Rumpf & Lumbroso, 1950).

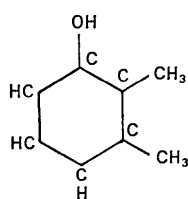
(2) Les substituants encombrants agissent en déformant le noyau benzénique, ce qui se répercute sur la conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau (Demerseman *et al.*, 1966).

(3) Les substituants encombrants agissent stériquement en masquant la fonction phénol, c'est-à-dire en empêchant l'approche d'éventuels réactifs et le départ du proton (Bellamy & Williams 1960*a,b*; Ingold & Taylor, 1961).

L'étude structurale suivante a pour but de vérifier la présence ou l'absence de déformation dans quelques phénols encombrés: le diméthyl-2,3 phénol, le méthyl-2 bromo-3 phénol et le ditertiobutyl-2,6 paracrésol.

### Structure du diméthyl-2,3 phénol

Les cristaux de diméthyl-2,3 phénol (ou xylénol vicinal) se présentent sous forme d'aiguilles parallélépipédiques de dimensions variables. Ils se subliment facilement ( $f = 75^\circ C$ ). Leurs caractéristiques cristallines sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Caractéristiques cristallines du diméthyl-2,3 phénol (ou xylénol vicinal)*

Système:	orthorhombique
Groupe spatial:	$P2_12_12_1$
Paramètres de maille*	$a = 24,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 5,905 \pm 0,005$ $c = 4,808 \pm 0,005$
	$D_m = 1,16 \text{ g cm}^{-3}$ $Z = 4$
Coefficient linéaire d'absorption:	$2,22 \text{ cm}^{-1}$

\* Déterminées par extrapolation [méthode de Bradley & Jay (1932) au moyen de mesures d'angles de diffraction obtenus par la méthode de Christ (1956) (utilisant un étalon interne)].

Tableau 2. *Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) pour le diméthyl-2,3 phénol*

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
O	7304	4058	2772	12	466	589	-9	-1	-23
C(1)	6739	4194	2434	12	301	461	-6	2	10
C(2)	6500	2657	662	18	249	404	-3	5	14
C(3)	5937	2828	215	18	326	459	-12	-10	30
C(4)	5642	4475	1595	15	420	646	3	-5	15
C(5)	5893	5948	3403	19	381	733	14	5	-87
C(6)	6444	5830	3848	19	300	588	-2	6	-89
C(7)	6834	881	-824	23	317	681	7	14	-97
C(8)	5641	1219	-1704	26	470	650	-37	-26	-32
H(0)	7423	4608	4312	25	430	649	0	0	0
H(7,1)	6625	-614	-336	25	430	649	0	0	0
H(7,2)	7194	920	9	25	430	649	0	0	0
H(7,3)	6750	500	-2140	25	430	649	0	0	0
H(8,1)	5784	-496	-1052	25	430	649	0	0	0
H(8,2)	5748	1291	-3730	25	430	649	0	0	0
H(8,3)	5184	1871	-1775	25	430	649	0	0	0
H(4)	5247	4418	634	25	430	649	0	0	0
H(5)	5695	7204	4678	25	430	649	0	0	0
H(6)	6618	6697	5177	25	430	649	0	0	0

Les intensités des rayonnements diffractés par un cristal de xylénol ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En raison du faible coefficient d'absorption et des dimensions du cristal diffractant ( $\mu R \approx 0,03$ ), les corrections d'absorption ont été jugées inutiles.

La structure a été résolue par la méthode de Patterson et par une méthode d'essai et erreur.

L'affinement des paramètres atomiques (coordonnées et facteurs d'agitation thermique), des atomes de carbone et d'oxygène a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée à 726 observations. Ceci conduit à une valeur résiduelle  $R = 0,13$ . Durant cet af-

finement, les observations ont été pondérées par la fonction de Cruickshank (1961):

$$w = \frac{1}{2A + F_o + 2F_o^2/B}$$

où  $A$  et  $B$  sont respectivement les valeurs des maxima et des minima des modules des facteurs de structure.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés au moyen d'une série différence à trois dimensions. Un affinement final des paramètres de la structure (hormis les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène fixés à  $6,0 \text{ \AA}^2$ ) conduit à une valeur résiduelle de  $0,095$ .\* La liste des paramètres de la structure est donnée dans le Tableau 2.

Trois séries 'différence' [Fig. 1(a) et (b)] calculées dans des plans perpendiculaires aux liaisons C(1)-O, C(2)-C(7) et C(3)-C(8) montrent clairement les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle et méthyle.

La Fig. 1(a) est une section dans le plan perpendiculaire à la liaison C(1)-O et à une distance de  $0,34 \text{ \AA}$  de

Tableau 3. *Relations de symétrie pour le diméthyl-2,3 phénol*

Molécule	Coordonnées			Elément de symétrie
	$X$	$Y$	$Z$	
A	$X$	$Y$	$Z$	
B	$\frac{1}{2} - X$	$-Y$	$Z + \frac{1}{2}$	Axe hélicoïdal parallèle à c
C	$X$	$Y + 1$	$Z + 1$	Translations $b + c$
D	$\frac{1}{2} - X$	$-Y$	$Z - \frac{1}{2}$	Axe hélicoïdal parallèle à c
E	$X$	$Y + 1$	$Z$	Translation $b$
F	$X$	$Y$	$Z - 1$	Translation $-c$
G	$\frac{1}{2} - X$	$-Y + 1$	$Z + \frac{1}{2}$	Axe hélicoïdal parallèle à c

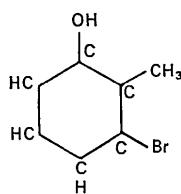
\* La liste de facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30043). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1 NZ, England.

Tableau 4. Diméthyl-2,3 phénol: meilleur plan passant par le noyau benzénique

Equation du plan	Atome	Distance de l'atome au plan (Å)	Ecart type estimé (Å)
$0,1532x + 0,6330y - 0,7589z = 3,2127$	O	0,038	(0,003)
	C(1)*	0,003	(0,004)
	C(2)*	-0,004	(0,004)
	C(3)*	0,002	(0,004)
	C(4)*	0,003	(0,005)
	C(5)*	-0,004	(0,006)
	C(6)	0,001	(0,005)
	C(7)	0,009	(0,006)
	C(8)	-0,016	(0,006)

\* Les atomes marqués d'un astérisque sont ceux du noyau benzénique.

Tableau 5. Caractéristiques cristallines du méthyl-2 bromo-3 phénol



Système: orthorhombique  
Groupe spatial:  $Pna2_1$  (No 33)

Paramètres de la maille:  $a = 12,14 \pm 0,01$  Å  
 $b = 12,45 \pm 0,01$  Å  
 $c = 4,68 \pm 0,05$  Å

$Z = 4$

Coefficient linéaire d'absorption:  $76,5 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 6. Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) pour le méthyl-2 bromo-3 phénol

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Br	2241	857	0	86	62	523	18	42	2
O	396	4529	2626	100	33	332	17	37	31
C(1)	399	3409	2902	68	35	348	-5	-37	18
C(2)	1211	2846	1420	61	38	212	11	-1	20
C(3)	1175	1742	1805	70	46	107	3	-27	5
C(4)	387	1214	3403	87	40	443	6	-21	-38
C(5)	-387	1805	4902	54	73	425	-13	30	28
C(6)	-396	2942	4732	69	61	442	-4	56	-65
C(7)	2058	3425	-256	75	48	480	-16	56	-1
H(0)	270	4878	3851	58	61	409	0	0	0
H(4)	401	401	3714	58	61	409	0	0	0
H(5)	-992	3353	5800	58	61	409	0	0	0
H(6)	-973	1427	6170	58	61	409	0	0	0
H(7,1)	1924	4314	-233	58	61	409	0	0	0
H(7,2)	2020	3132	-248	58	61	409	0	0	0
H(7,3)	2862	3248	584	58	61	409	0	0	0

Tableau 7. Méthyl-2 bromo-3 phénol: distances intramoléculeaires et angles des liaisons

Les écarts types estimés, indiqués entre parenthèses, sont exprimés en Å  $\times 10^{-3}$  pour les distances et en ° pour les angles.

Distances			Angles		
O—C(1)	1,399 (16) Å		O—C(1)—C(2)	117,1 (1,3)°	
C(1)—C(2)	1,392 (22)		O—C(1)—C(6)	117,5 (1,3)	
C(2)—C(3)	1,385 (20)		C(6)—C(1)—C(2)	125,2 (1,2)	
C(3)—C(4)	1,378 (24)		C(1)—C(2)—C(3)	114,2 (1,3)	
C(4)—C(5)	1,382 (24)		C(2)—C(3)—C(4)	124,4 (1,4)	
C(5)—C(6)	1,416 (20)		C(3)—C(4)—C(5)	119,3 (1,3)	
C(6)—C(1)	1,413 (22)		C(4)—C(5)—C(6)	120,0 (1,3)	
C(3)—Br	1,896 (15)		C(5)—C(6)—C(1)	116,0 (1,3)	
C(9)···O	2,784 (21)		C(1)—C(2)—C(7)	120,6 (1,2)	
C(9)···Br	3,204 (14)		C(7)—C(2)—C(3)	120,5 (1,3)	
Liaison C—C aromatique			C(2)—C(3)—Br	119,7 (1,1)	
moyenne: 1,394 (15) Å			Br—C(3)—C(4)	115,8 (1,1)	

Tableau 8. Relations de symétrie pour le méthyl-2 bromo-3 phénol

Molécule	A	B	C	D	E	F	G
X	X	-X	$\frac{1}{2}-X$	$\frac{1}{2}+X$	$\frac{1}{2}-X$	-X	$X-\frac{1}{2}$
Y	Z	1-Y	$\frac{1}{2}+Y$	$\frac{1}{2}-Y$	$Y-\frac{1}{2}$	-Y	$\frac{1}{2}-Y$
Z	Z	$\frac{1}{2}+Z$	$\frac{1}{2}+Z$	Z	$\frac{1}{2}+Z$	$\frac{1}{2}+Z$	Z

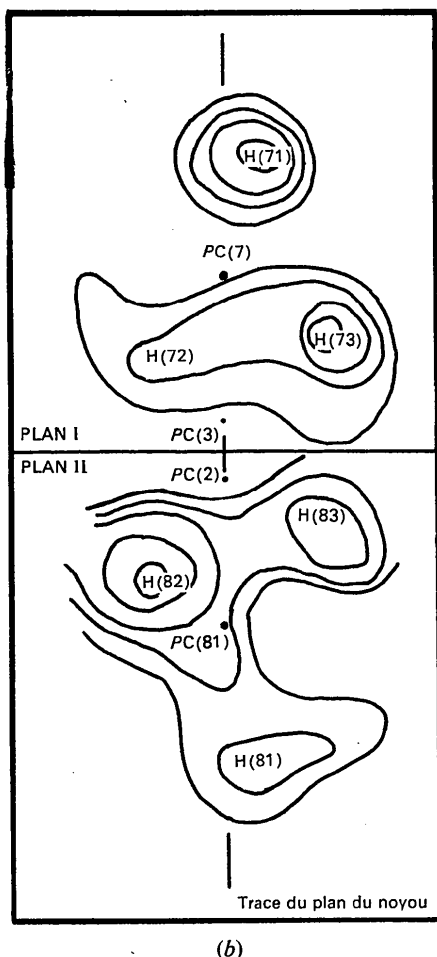
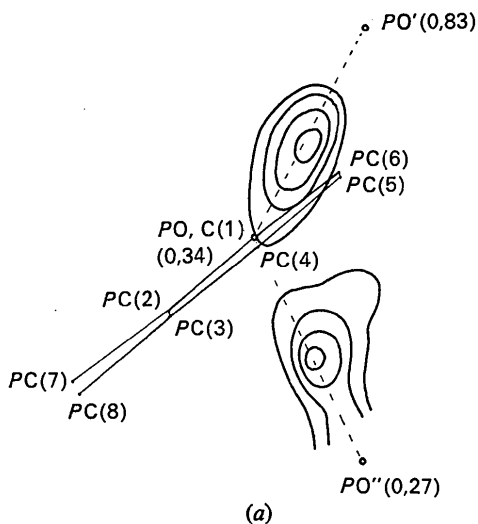


Fig. 1. Diméthyl-2,3 phénol. Sections de densité électronique (série 'différence') dans les plans présumés des atomes d'hydrogène des groupements OH et CH<sub>3</sub>. Les courbes de niveau sont tracées à des intervalles de 0,05 eÅ<sup>-3</sup> en commençant par le niveau 0,10.

l'atome d'oxygène [dans le sens C(1)-O]. L'équation du plan est:  $0,993x - 0,060y - 0,117z = 18,33$ . \* O' et O'' sont les atomes liés à O par une liaison hydrogène. Les distances, en Å, de O, O' et O'' au plan sont indiquées entre parenthèses.

La Fig. 1(b) représente des sections dans les plans perpendiculaires aux liaisons C(2)-C(7) (plan 1) et C(3)-C(8) (plan 2) à des distances de 0,34 Å de C(7) et C(8) respectivement. Ces plans ont pour équations:

$$\text{Plan 1 } 0,554x - 0,695y - 0,490z = 9,50,$$

$$\text{Plan 2 } 0,457x + 0,640y + 0,620z = 5,95.$$

PO, PC(1) etc... sont les projections sur les plans des atomes O, C(1) etc...

Les Figs. 2 et 3 montrent les distances et les angles intra- et intermoléculaires. Dans la Fig. 3(b), la distance du plan des molécules A, C au plan des molécules E, F est de 3,65 Å. Les molécules B, C, D, E, F et G se déduisent de la molécule A au moyen des relations du Tableau 3.

L'équation du 'meilleur' plan (calculé par moindres carrés) passant par le noyau benzénique et les distances des atomes à ce plan sont données dans le Tableau 4.

Ces résultats montrent que:

(1) La longueur moyenne de la liaison C-C dans le noyau (1,384 Å) est inférieure à celle du benzène (1,394 Å). Ceci est probablement dû à l'agitation thermique importante dont on n'a pas tenu compte dans les calculs de longueurs et d'angles de liaison.

(2) La liaison C(2)-C(3) est plus longue de 0,024 Å que la moyenne des autres liaisons du cycle et les angles des liaisons en C(1) et (2) diffèrent de 120° de façon significative.

(3) La liaison C(1)-O (1,402 Å) est plus proche d'une

\* Dans les équations de plans, x, y et z sont exprimés en Å.

Tableau 9. Méthyl-2 bromo-3 phénol: équations des meilleurs plans

I. Plan passant par les six atomes du noyau:

$$0,6152x + 0,0649y + 0,7857z = 1,657$$

II. Plan passant par les atomes Br O C(1) C(2) C(3) C(4) C(7):

$$0,5870x + 0,0703y + 0,8065z = 1,6655$$

III. Plan passant par les atomes O C(1) C(4) C(5) C(6):

$$0,6365x + 0,0638y + 0,7686z = 1,6147$$

Distances des atomes aux meilleurs plans Å

	Plan I	Plan II	Plan III
Br	0,084 (0,002)	0,005 (0,002)	0,183 (0,002)
O	-0,032 (0,014)	0,001 (0,014)	-0,007 (0,014)
C(1)	-0,019 (0,015)	0,010 (0,015)	0,005 (0,015)
C(2)	-0,002 (0,017)	-0,019 (0,017)	0,056 (0,016)
C(3)	0,022 (0,015)	0,003 (0,015)	0,078 (0,015)
C(4)	-0,021 (0,019)	-0,002 (0,019)	0,002 (0,019)
C(5)	-0,001 (0,022)	0,063 (0,022)	-0,011 (0,021)
C(6)	0,021 (0,021)	0,091 (0,022)	0,011 (0,021)
C(7)	0,062 (0,023)	0,003 (0,026)	0,154 (0,023)

liaison simple (1,43 Å) que d'une liaison conjuguée (1,36 Å) et l'atome d'oxygène s'écarte considérablement du plan du noyau.

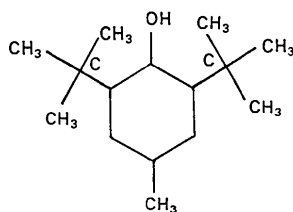
(4) La liaison hydrogène O-H...O entre deux molécules liées par un axe hélicoïdal parallèle à *c* est longue (2,82 Å), presque linéaire (O-H...O' = 178°) et l'hydrogène phénolique se trouve hors du plan du noyau [Fig. 1 (a)].

#### Discussion

Les déformations observées (longueur de la liaison C(2) C(3), angles des liaisons en C(1) et C(2), non planéité de la molécule) ont toutes pour effet d'éloigner le car-

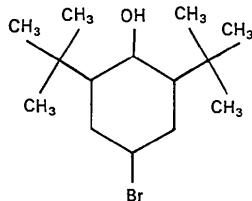
bone C(7) des atomes O et C(8) (Fig. 4). L'hypothèse faite par Demerseman *et al.* (1966) est vérifiée, mais pas de la façon prévue par ces auteurs: l'éloignement des carbones C(7), C(8) et de l'oxygène n'est pas simplement dû à une ouverture angulaire des liaisons en C(2) et C(3) mais à une déformation du noyau. Il est remarquable cependant, que le noyau reste plan. D'autre part, la longueur de la liaison O-C(1) semble indiquer une forte diminution de la conjugaison entre le noyau aromatique et le groupement hydroxyle; cette diminution de conjugaison est en accord avec la position hors du plan du noyau des atomes d'oxygène et d'hydrogène phénoliques et avec la longueur de la liaison hydrogène.

Tableau 10. *Caractéristiques cristallines du ditertiobutyl-2,6 p-crésol*



Système:	orthorhombique
Groupe spatial:	$P2_12_12_1$ (N° 19)
Paramètres de maille:	$a = 10,38 \pm 0,010$ Å $b = 15,58 \pm 0,010$ $c = 8,82 \pm 0,005$
	$Z = 4$ $D = 1,025$ g cm <sup>-3</sup> $D_m = 1,05 \pm 0,01$ g cm <sup>-3</sup>
Coefficient linéaire d'absorption:	4,8 cm <sup>-1</sup>

Tableau 11. *Caractéristiques cristallines du ditertiobutyl-2,6 bromo-4 phénol*



Système:	orthorhombique
Groupe spatial:	$P2_12_12_1$ (N° 19)
Paramètres de la maille:	$a = 10,30 \pm 0,02$ Å $b = 15,55 \pm 0,02$ $c = 8,97 \pm 0,01$
	$Z = 4$

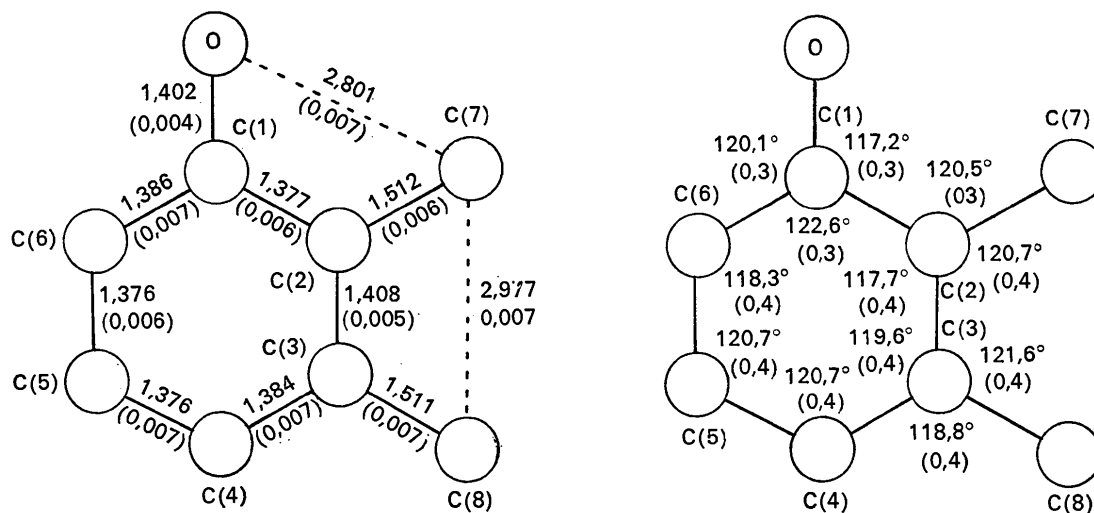


Fig. 2. Distances interatomiques et angles des liaisons du diméthyl-2,3 phénol. Entre parenthèses se trouvent les écarts types estimés.

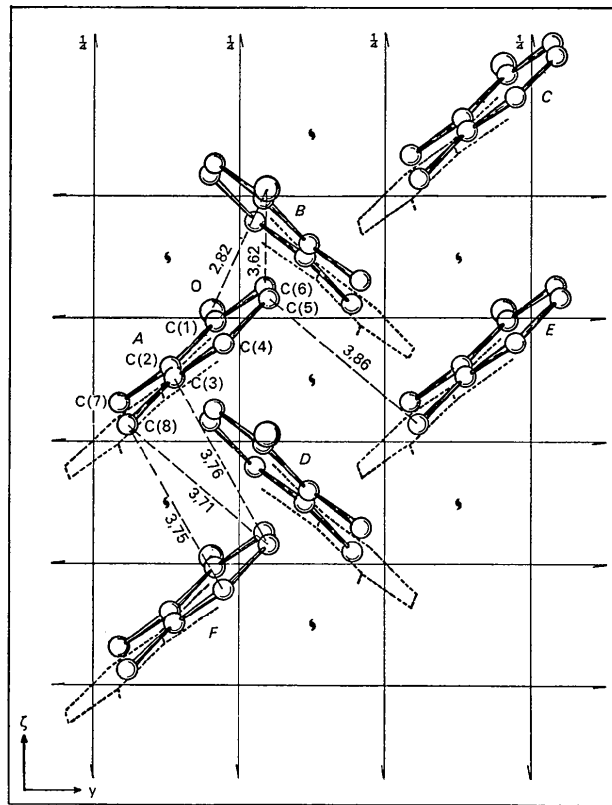
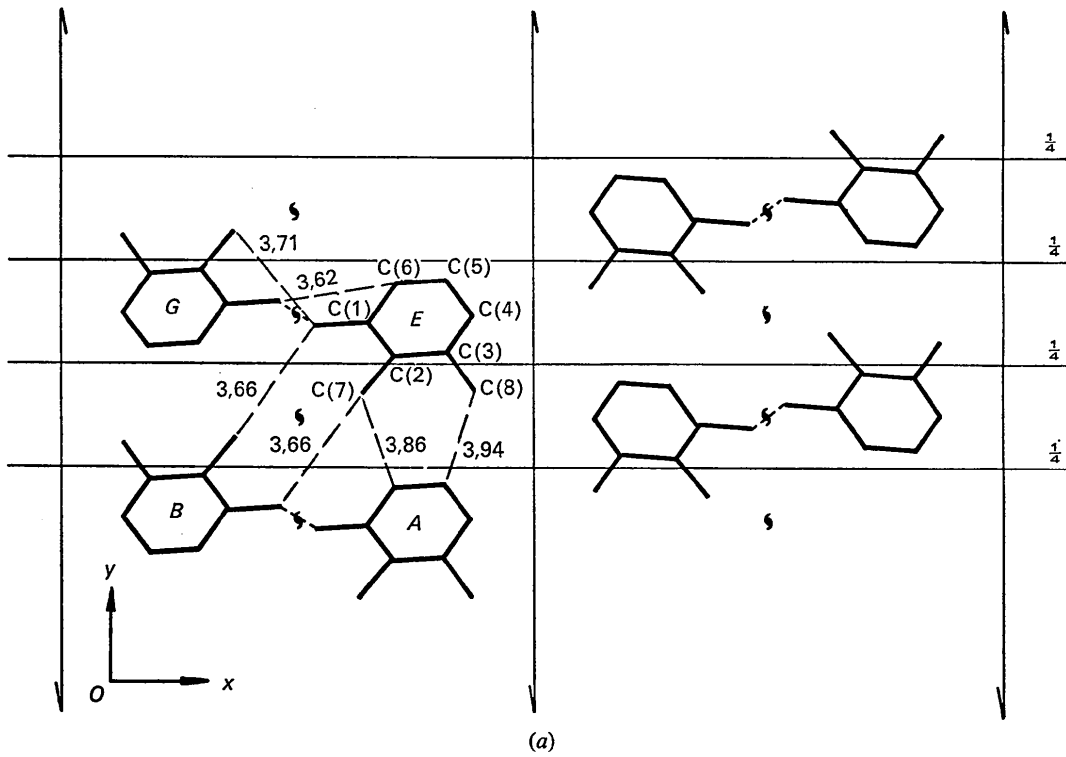


Fig. 3. Diméthyl-2,3 phénol. (a) Assemblage des molécules dans le cristal, vu parallèlement à l'axe  $c$ . Les valeurs entre parenthèses sont les distances de la molécule  $E$  à la molécule qui se déduit de la molécule indiquée par une translation  $-c$ . (b) Empilement des molécules le long des axes hélicoïdaux parallèles à  $c$  vu parallèlement à l'axe  $a$ .

## Structure du méthyl-2 bromo-3 phénol

Ce composé ne diffère du précédent que par le remplacement d'un groupement méthyle par un atome de brome. Ses caractéristiques cristallines sont résumées dans le Tableau 5.

Les intensités diffractées par un petit cristal (diamètre moyen: 0,08 mm) ont été enregistrées photographiquement par la méthode de Weissenberg, mesurées à l'aide d'un densitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Du fait des petites dimensions du cristal, le facteur de correction d'absorption varie peu en fonction de  $\theta$  et il n'a pas été fait de correction d'absorption.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd: les paramètres des atomes de brome, d'oxygène

et de carbone (coordonnées et facteurs d'agitation thermique) ont été affinés par la méthode des moindres carrés jusqu'à une valeur résiduelle de 0,11 (nombre d'observations: 659). Les atomes d'hydrogène ont alors été introduits dans les calculs en respectant les angles de valence et les longueurs de liaison généralement observées. Les paramètres des autres atomes ont été affinés à nouveau en pondérant les observations au moyen de la fonction de pondération décrite précédemment pour le xylénol. La valeur résiduelle obtenue est de 0,09.\* On trouvera dans le Tableau 6 la liste des paramètres atomiques.

\* La liste des facteurs de structure est disponible à la National Lending Library. Voir la note au bas de la page 603.

Tableau 12. Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) pour le ditertiobutyl-2,6 p-crésol

	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
O	3352	4502	6637	48	152	68	-8	-10	43
C(1)	3723	4295	5186	32	102	47	-9	7	18
C(2)	4685	4795	4496	36	78	52	-1	7	11
C(3)	5004	4591	3014	33	74	50	2	5	-7
C(4)	4468	3900	2225	31	85	55	6	0	7
C(5)	3560	3401	3002	27	75	78	-2	9	-2
C(6)	3175	3573	4480	31	81	55	-2	6	12
C(7)	5338	5553	5312	28	80	93	2	-6	5
C(8)	6054	5219	6734	52	131	122	-9	-7	-38
C(9)	6367	5982	4345	43	110	141	-25	-8	23
C(10)	4350	6238	5738	33	141	157	15	-13	4
C(11)	2180	2989	5292	35	78	101	-6	4	14
C(12)	2754	2619	6768	55	157	122	-15	28	6
C(13)	1809	2215	4295	36	114	165	-15	-5	24
C(14)	930	3499	5597	53	73	187	2	4	29
C(15)	4809	3744	580	70	133	73	-15	-31	19
H(0)	3150	4350	7175	94	41	138	0	0	0
H(3)	5448	4853	2551	94	41	138	0	0	0
H(5)	3359	2980	2575	94	41	138	0	0	0
H(15,1)	4508	3578	340	94	41	138	0	0	0
H(15,2)	5989	3632	613	94	41	138	0	0	0
H(15,3)	4972	3280	514	94	41	138	0	0	0
H(8,1)	5601	5107	7295	94	41	138	0	0	0
H(8,2)	6676	5725	7183	94	41	138	0	0	0
H(8,3)	6454	4715	6303	94	41	138	0	0	0
H(9,1)	6596	6611	5273	94	41	138	0	0	0
H(9,2)	7088	5634	4122	94	41	138	0	0	0
H(9,3)	6280	6209	3362	94	41	138	0	0	0
H(10,1)	4170	6504	4679	94	41	138	0	0	0
H(10,2)	5224	6773	6406	94	41	138	0	0	0
H(10,3)	4270	6176	6814	94	41	138	0	0	0
H(12,1)	3825	2929	5952	94	41	138	0	0	0
H(12,2)	2547	2755	7471	94	41	138	0	0	0
H(12,3)	2245	2293	6799	94	41	138	0	0	0
H(13,1)	1380	1829	5063	94	41	138	0	0	0
H(13,2)	2748	1886	4085	94	41	138	0	0	0
H(13,3)	1453	2227	3392	94	41	138	0	0	0
H(14,1)	537	3713	4669	94	41	138	0	0	0
H(14,2)	369	3153	6009	94	41	138	0	0	0
H(14,3)	980	3785	6549	94	41	138	0	0	0

Tableau 13. Relations de symétrie pour le ditertiobutyl-2,6 p-crésol

Molécule	A	B	C	D	E	F	G
X	X	$\frac{1}{2}-X$	$-\frac{1}{2}+X$	$1-Y$	$\frac{1}{2}+X$	$\frac{3}{2}-X$	$1-X$
Y	Y	$1-Y$	$\frac{1}{2}-Y$	$\frac{1}{2}+Y$	$\frac{1}{2}-Y$	$1-Y$	$-\frac{1}{2}+Y$
Z	Z	$\frac{1}{2}+Z$	$1-Z$	$-\frac{1}{2}-Z$	$1-Z$	$\frac{1}{2}+Z$	$-\frac{1}{2}-Z$

Les Figs. 5 et 6 et le Tableau 7 montrent les distances et les angles intra- et intermoléculaires. Dans la Fig. 6, les molécules *B*, *C*, *D*, *E*, *F* et *G* se déduisent de la molécule *A* au moyen des relations du Tableau 8.

De façon générale, la molécule *M'* se déduit de la molécule *M* par une translation  $-c$ . Les valeurs entre parenthèses dans le Tableau 7 sont les distances de la molécule *A* à la molécule qui se déduit de la molécule indiquée par une translation  $-c$ . L'équation du 'meilleur' plan passant par le noyau benzénique et les distances des atomes à ce plan sont données dans le Tableau 5.

On constate que:

(1) La liaison C–O est plus longue que la normale, ce qui semble indiquer une diminution de conjugaison entre le noyau aromatique et le groupement OH.

(2) La liaison C(2)–C(7) (1,47 Å) est plus courte que la normale (1,54 Å) ce qui est dû probablement à un effet d'hyperconjugaison (Becker, 1953).

(3) Les angles des liaisons aromatiques en C(1), C(2), C(3) et C(6) diffèrent considérablement de la valeur théorique de 120°. La déformation en C(2), la plus im-

portante, a pour effet de repousser l'atome de carbone du groupement méthyle vers l'extérieur du noyau.

(4) La molécule n'est pas plane (Tableau 9). Les atomes Br, O, C(1), C(2), C(3), C(4), C(7) et O, C(1), C(4), C(5), C(6) forment deux plans qui font entre eux un angle de 3,6°.

(5) Les molécules sont liées en chaînes par des liaisons hydrogène OH...O (2,78 Å). Si cette liaison est linéaire, l'atome d'hydrogène ne peut se trouver dans le plan du noyau. Si, par contre, on fixe l'atome d'hydrogène dans le plan du noyau, l'angle OH...O' est de 143,5°. Un tel écart à la linéarité est peu probable. Il semble donc que l'atome d'hydrogène n'est pas dans le plan du noyau; ceci implique une diminution de conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau, en accord avec l'allongement de la liaison C–O.

#### Structure du ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol\*

Les cristaux de ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol se présentent sous forme d'octaèdres transparents. Ils sont facilement sublimables ( $f=70^\circ$ ). Leurs caractéristiques cristallines sont résumées dans le Tableau 10.

Les intensités des rayonnements diffractés par un cristal utilisé en forme de sphère de 0,04 cm de diamètre ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le facteur de transmission ne variant pratiquement pas avec l'angle de diffraction, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

Cette structure est isotype de la structure du ditertiobutyl-2,6 bromo-4 phénol (Tableau 11). Cette dernière a été résolue par la méthode de l'atome lourd et la

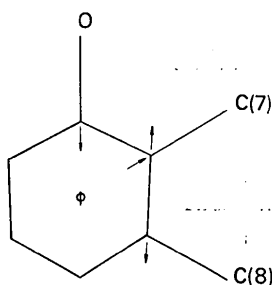


Fig. 4. Diméthyl-2,3 phénol. Déformation du noyau benzénique. Pour plus de clarté les déformations ont été amplifiées.

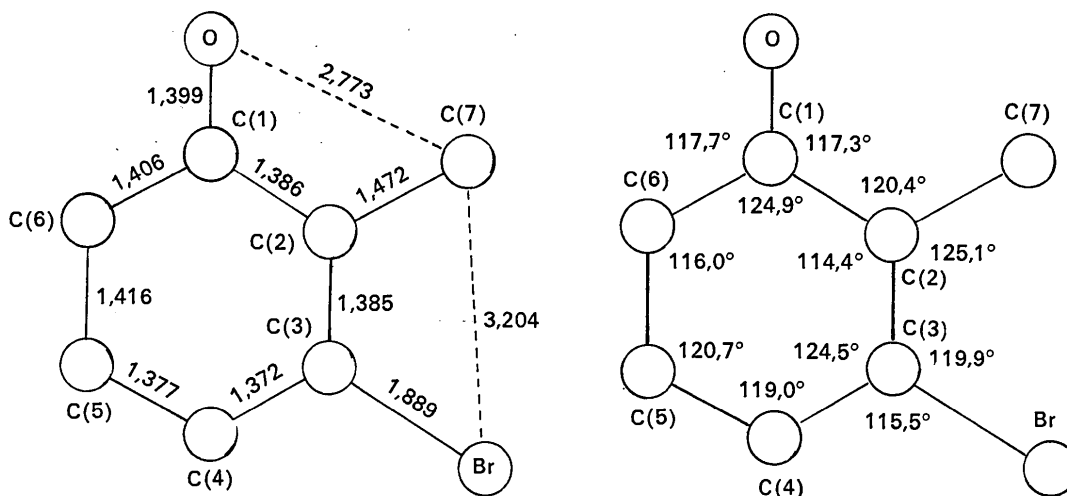


Fig. 5. Méthyl-2 bromo-3 phénol. Distances intramoléculaires (Å) et angles des liaisons.

\* Le ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol est fabriqué industriellement. Il sert d'anti-oxydant dans les caoutchoucs et les produits alimentaires.

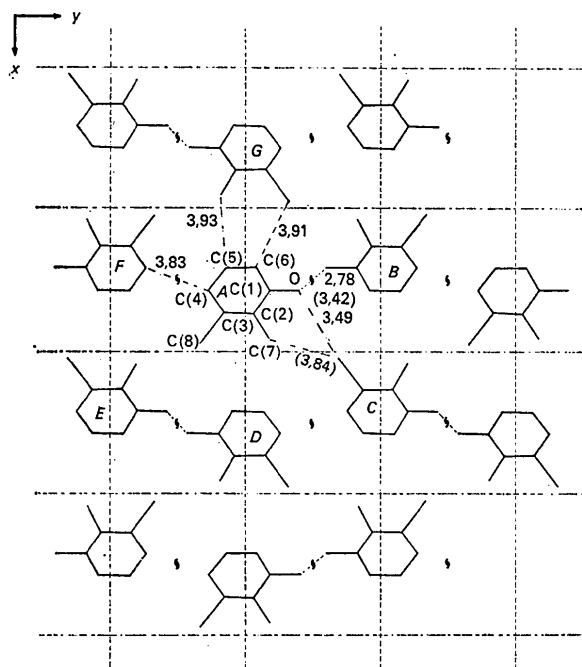


structure du ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol en a été déduite.

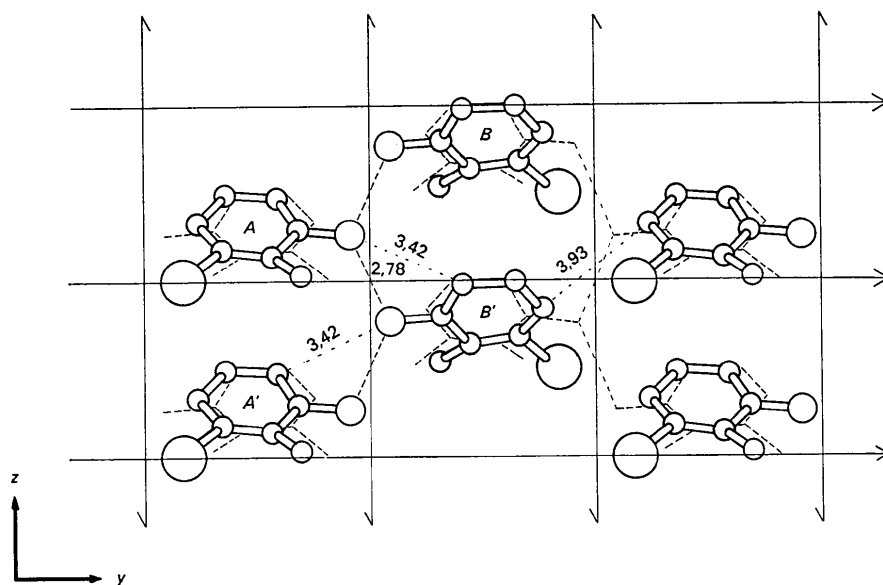
Les paramètres des atomes de carbone et d'oxygène ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les atomes d'hydrogène sont presque tous visibles sur des séries différence calculées dans le plan du noyau et dans des plans perpendiculaires aux liaisons C-CH<sub>3</sub> (Fig. 7.)

Dans ces figures, les équations des plans sont :

$$\begin{aligned} \text{plan du noyau} &: 0,737x - 0,597y + 0,317z = 0,370 \\ \text{plan O} &: -0,291x + 0,236y + 0,932z = 6,416 \\ \text{plan C(8)} &: 0,475x - 0,331y + 0,815z = 5,490 \\ \text{plan C(10)} &: -0,670x + 0,707y + 0,226z = 5,343 \\ \text{plan C(12)} &: 0,387x - 0,377y + 0,841z = 4,923 \\ \text{plan C(14)} &: -0,836x + 0,522y + 0,169z = 3,222 \end{aligned}$$



(a)



(b)

Fig. 6. Méthyl-2 bromo-3 phénol. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. (a) Structure vue parallèlement à l'axe *c*. (b) Structure vue parallèlement à l'axe *a*.

L'affinement des paramètres atomiques (coordonnées et facteurs de température anisotropes) conduit alors à une indice résiduelle de 0,10.\* On trouvera dans le Tableau 12 la liste des paramètres atomiques. Pour ce

dernier affinement, les facteurs de température des atomes d'hydrogène ont été fixés arbitrairement à la valeur isotrope de  $4,0 \text{ \AA}^2$  et les observations ont été pondérées par la fonction de pondération de Cruickshank citée plus haut.

Les Figs. 8, 9 et 10 montrent les distances et les angles intra- et inter-moléculaires.

\* La liste des facteurs de structure est disponible à la National Lending Library. Voir la note au bas de la page 603.

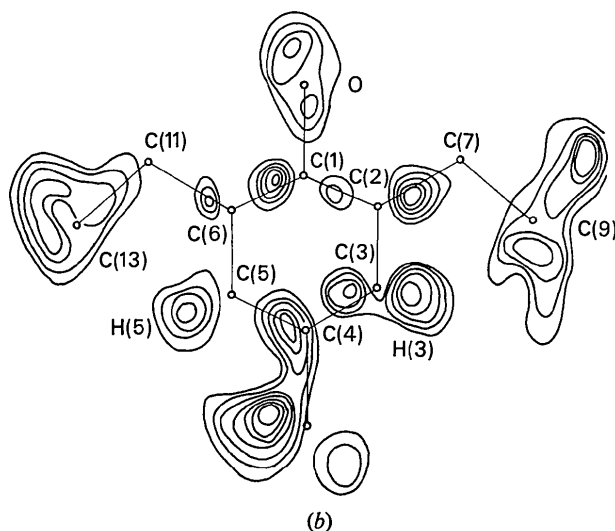
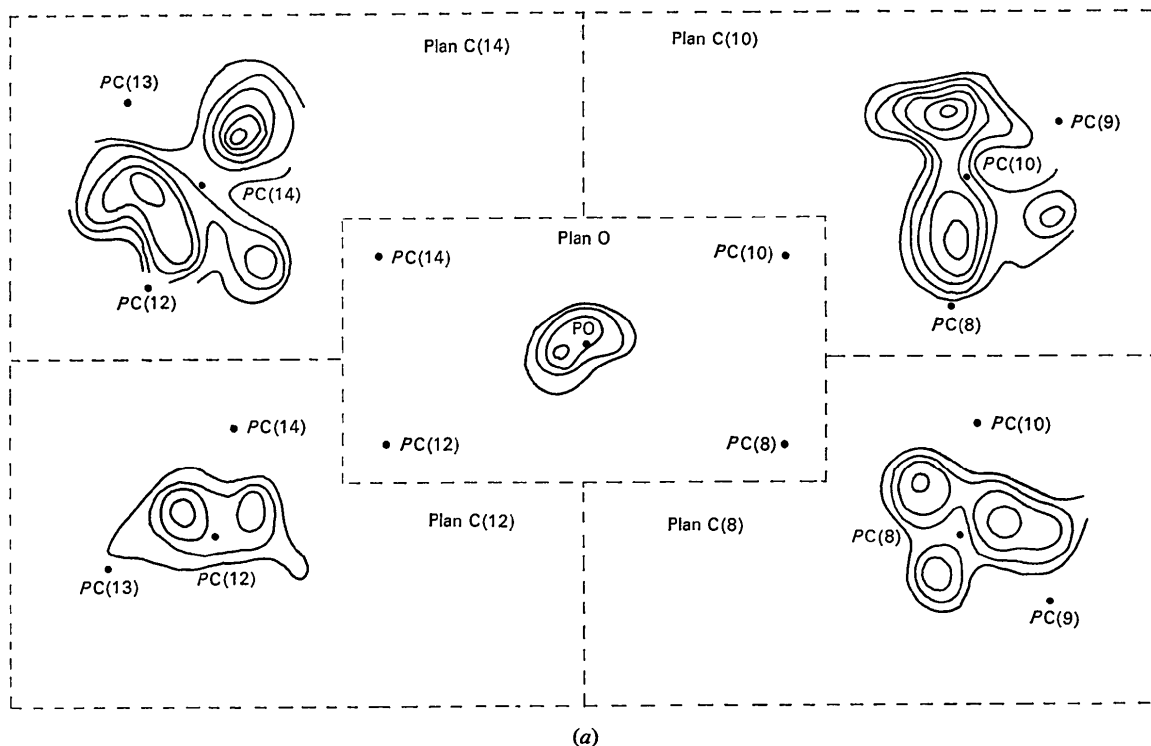


Fig. 7. Ditertibutyl-2,6 *p*-crésol. Série 'différence' calculées dans 6 des plans présumés des atomes d'hydrogène de la molécule. *PX* est la projection orthogonale de l'atome *X* sur le plan considéré.

Dans la Fig. 9, les molécules *B*, *C*, *D*, *E*, *F* et *G* se déduisent de la molécule *A* au moyen des relations du Tableau 13.

On trouvera dans le Tableau 14 les distances des atomes à divers plans de la molécule.

Tableau 14. *Meilleurs plans*

Meilleur plan des atomes de carbone du noyau benzénique:			
1.	$0,7273x - 0,5902y + 0,3503z = 0,4883$		
Meilleur plan des atomes de carbone C(2)-C(3)-C(5)-C(6)			
2.	$0,7282x - 0,5962y + 0,3381z = 0,4218$		
Plan des atomes O-C(2)-C(6)			
3.	$0,7123x - 0,5904y + 0,3797z = 0,5605$		
Distances des atomes de la molécule à ces plans*			
	Plan 1	Plan 2	Plan 3
O	-0,046	-0,091	0*
C(1)	-0,025*	-0,052	-0,022
C(2)	0,029*	0,006*	0*
C(3)	0,000*	-0,005*	-0,074
C(4)	0,014*	-0,005	-0,100
C(5)	-0,001*	0,004*	-0,052
C(6)	0,007*	-0,005*	0*
C(7)	0,077	0,039	0,059
C(8)	1,364	1,314	1,371
C(9)	0,160	0,128	0,098
C(10)	-1,166	-1,217	-1,160
C(11)	0,044	0,028	0,075
C(12)	1,273	1,245	1,333
C(13)	0,167	0,168	0,177
C(14)	-1,273	-1,299	-1,216
C(15)	-0,122	-0,093	-0,255

\* Les distances marquées d'un astérisque correspondent aux atomes qui ont servi à déterminer le plan.

Ces résultats montrent que:

(1) La longueur de la liaison C-O ne diffère pas de façon significative de celle du phénol. De même, les liaisons C-C aromatiques sont normales.

(2) La liaison C(4)-C(15) est anormalement courte: 1,51 au lieu de 1,54 Å. Cela semble indiquer une interaction d'hyperconjugaison entre le groupement méthyle et le noyau.

(3) Les angles des liaisons diffèrent des valeurs théoriques (120° pour le noyau aromatique et 109,4° pour les carbones tétraédriques) de façon significative. Les déformations ont toutes pour effet de diminuer l'encombrement.

(4) La molécule n'est pas plane: les atomes O et C(15) se trouvent du même côté du plan passant par le noyau et les atomes de carbone liés au noyau sont de l'autre

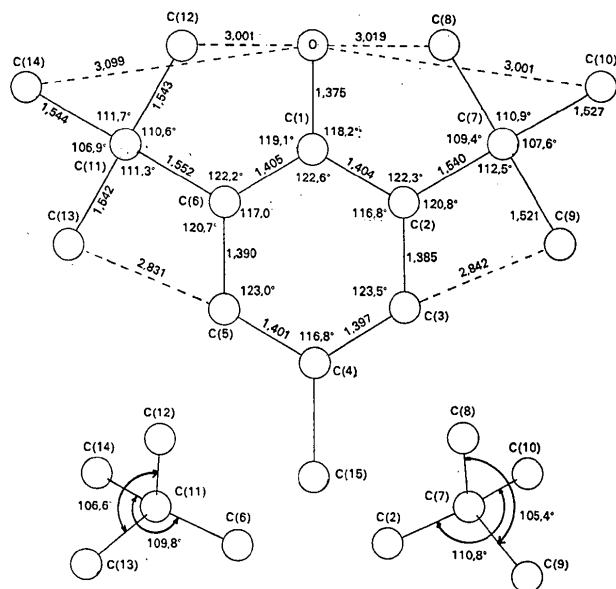


Fig. 8. Ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol. Distances et angles intramoléculaires. L'écart type estimé moyen est de 0,009 Å sur les distances et de 0,6° sur les angles.

Tableau 15. *Caractères structuraux des phénols encombrés étudiés: déformations observées*

Substance	Phénol*	Diméthyl-2,3 phénol	Méthyl-2 bromo-3 phénol	Ditertiobutyl-2,6 <i>p</i> -crésol
Longueurs des liaisons C-C aromatiques	1,394†	Liaison C(2)-C(3) anormalement longue	Liaisons normales	Liaisons normales
Longueur de la liaison C-O	1,36‡	1,404	1,399	1,375
Conjugaison entre OH et φ	Normale	Diminuée	Diminuée	Normale
Emplacement de l'hydrogène phénolique par rapport au plan du noyau	Dans le plan	Hors du plan		Approximativement dans le plan
Angle de liaison C-C dans le noyau	120°	De 117 à 123° (écart type estimé: 0,5°)	De 114 à 125° (écart type estimé: 1°)	De 117 à 123° (écart type estimé: 0,6°)
Noyau benzénique	Plan	Plan	Non-plan	Non-plan
Coplanéité du noyau et des liaisons issues du noyau	Liaisons dans le plan	Liaisons hors du plan	Liaisons hors du meilleur plan	Liaisons hors du meilleur plan
Autres déformations				Déformation des angles des liaisons C-C issues des carbones tertiobutylés liés au noyau.

\* Valeurs théoriques.

† Valeur trouvée dans le benzène.

‡ Valeur trouvée dans l'acide salicylique.

côté. On constate que les atomes C(2), C(3), C(5), C(6) sont pratiquement coplanaires, et que les atomes O et C(15) sont à la même distance de leur plan.

(5) Les distances inter-moléculaires sont normales; les molécules s'empilent le long des axes hélicoïdaux parallèles à *c* (Fig. 10).

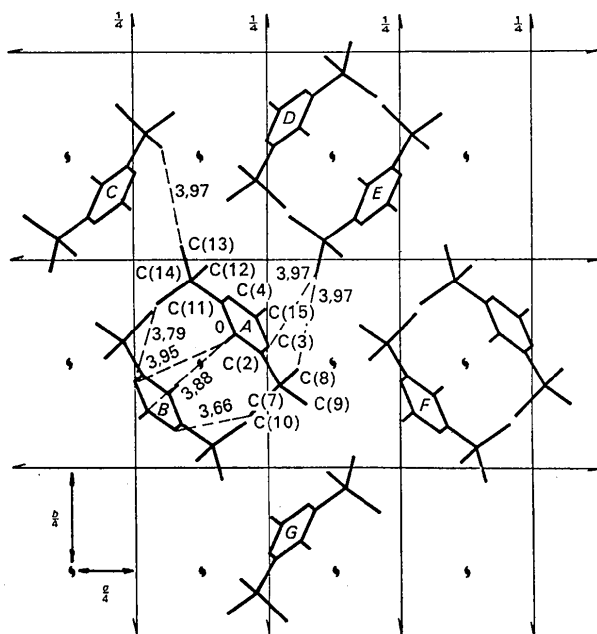


Fig. 9. Diterbutyl-2,6 *p*-crésol. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å.

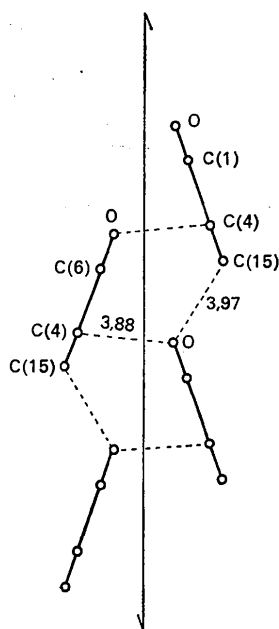


Fig. 10. Diterbutyl-2,6 *p*-crésol. Section de la structure dans le plan passant par un axe hélicoïdal parallèle à *c* et approximativement par les atomes O, C(1), C(4), C(15) d'une molécule. La figure montre l'empilement des molécules.

## Conclusion

Les phénols encombrés qui ont fait l'objet de cette étude présentent, par rapport à la structure théorique du phénol des déformations diverses résumées dans le Tableau 15. Ce sont:

- la déformation angulaire du cycle aromatique;
- la non-planéité du noyau et des liaisons qui en sont issues;
- la déformation, dans les groupements tertibutyle, des angles de valence des atomes de carbone liés au cycle;
- l'allongement de la liaison C-O;
- la non-égalité des liaisons C-C du cycle aromatique.

Seules les deux premières déformations sont communes aux trois phénols étudiés.

Les déformations angulaires observées ont toujours pour effet de diminuer l'encombrement mutuel des substituants: pour le cycle aromatique, tout se passe comme si l'atome ou le groupement substitué était repoussé loin du centre de la molécule, entraînant l'atome de carbone du noyau, ceci ayant pour effet de refermer en ce point l'angle des liaisons du cycle [Fig. 11]. On remarque que cette fermeture ne se produit que pour les substituants hydrocarbonés. On trouve souvent des déformations angulaires analogues dans les noyaux benzéniques substitués par des groupements volumineux; c'est le cas de l' $\alpha$ -cyano cinnamitrile [Fig. 12(a); Auvray, 1969] où l'angle du noyau au niveau du carbone substitué est de  $118,4^\circ$ ; de même dans l'acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque [Fig. 12(b); Grant & Richard, 1969], l'angle du noyau en position 4 est de  $114^\circ$ .

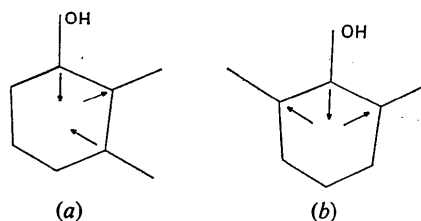


Fig. 11. Déformations angulaires du noyau aromatique: (a) dans le diméthyl-2,3 phénol et le méthyl-2 bromo-3 phénol; (b) dans le diterbutyl-2,6 *p*-crésol.

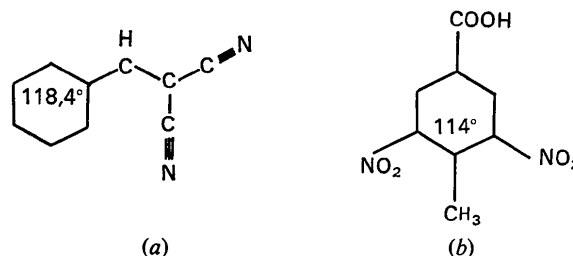


Fig. 12. L' $\alpha$ -cyanocinnamitrile (a) et l'acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque (b).

La non-planéité du noyau et des substituants atténue l'encombrement intramoléculaire (cas du diméthyl-2,3 phénol et du ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol).

De la même façon, les distorsions angulaires observées pour le ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol dans les groupements tertiobutyle, peuvent s'expliquer par l'encombrement stérique.

La différence essentielle entre ces structures porte sur la conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau. Cette conjugaison, fortement diminuée dans le cas du xylénol vicinal et du méthyl-2 bromo-3 phénol est normale dans le phénol complètement masqué. Ceci est contraire à ce qu'on pourrait attendre si ce phénomène était un effet de l'encombrement. Il pourrait par contre, être dû à la présence, dans les phénols étudiés, de groupements méthyle hyperconjugués avec le noyau qui donneraient plus d'importance à certains schémas de valence aux dépens de la conjugaison entre OH et le noyau (Fig. 13). Dans le xylénol vicinal, l'allongement de la liaison C(2)-C(3) par rapport aux autres liaisons du cycle corrobore cette interprétation.

On observe un phénomène semblable dans l'hydroquinone [Fig. 14(a) et (b); Maartman Moe, 1966] où les longueurs des liaisons C-O (1,392 et 1,394 Å pour deux molécules différentes) indiquent une nette diminution de conjugaison entre les groupements hydroxyle et le noyau: les deux groupements hydroxyle en *para* l'un de l'autre se 'gênent' mutuellement en quelque sorte [Fig. 14(a)]. Il faut noter, en effet que dans le réSORCINOL [Fig. 14(b)] dont la formule développée ne diffère de celle de l'hydroquinone que par la position relative des groupements hydroxyle, les longueurs des liaisons C-O sont normales (1,365 Å; Bacon & Curry, 1956); ici la substitution d'un groupement hydroxyle en *méta* de la fonction phénol n'interfère pas avec les schémas de valence (Fig. 15).

Il semblerait donc que le rôle joué par le substituant dans la conjugaison entre OH et  $\varphi$  dépende à la fois de sa nature et de son emplacement, mais ne soit pas un effet stérique.

\* Les tableaux des facteurs de structure sont déposés à la National Lending Library, England. Voir la note au bas de la page 603.

#### Références

AUVRAY, P. (1969). *Détermination Radiocristallographique de la Structure de l' $\alpha$ -Cyanocinnamitrile*. Thèse de 3ème cycle. Série B; no. d'ordre: 106; no. série: 74, Rennes.

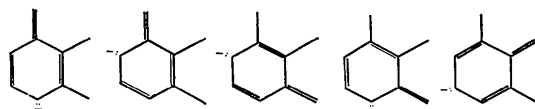


Fig. 13. Schémas de valence plausibles pour le diméthyl-2,3 phénol.

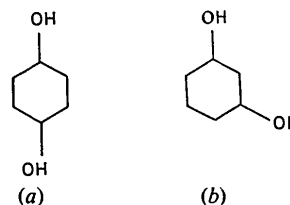


Fig. 14. L'hydroquinone (a) et le réSORCINOL (b).

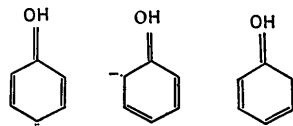


Fig. 15. Phénol: schémas de valence favorables à la conjugaison OH- $\varphi$ .

- BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1956). *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 552-556.  
 BECKER, F. (1953). *Angew. Chem.* **65**, 97-107.  
 BELLAMY, L. J. & WILLIAMS, R. L. (1960a). *Proc. Roy. Soc. A* **254**, 119-128.  
 BELLAMY, L. J. & WILLIAMS, R. L. (1960b). *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 22-32.  
 BRADLEY, A. J. & JAY, E. H. (1932). *Proc. Roy. Soc.* **44**, 563-579.  
 CHRIST, C. L. (1956). *Amer. Min.* **41**, 569-580.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edited by R. PEPINSKY. p. 114. Oxford: Pergamon Press.  
 DEMERSEMAN, P., REYNAUD, R., LECHARTIER, J. P., PENE, C., CHEUTIN, A., ROYER, R. & RUMPF, P. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3328-3331.  
 GRANT, D. F. & RICHARD, J. P. G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 564-572.  
 INGOLD, K. U. & TAYLOR, D. R. (1961). *Canad. J. Chem.* **39**, 471-480.  
 MAARTMAN MOE, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 979-982.  
 RUMPF, P. & LUMBROSO, H. (1950). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **17**, 283-285.