

computer at the Computer Centre of the University of Tokyo with the program system UNICS (1967).

The authors are grateful to Professor Toshio Mitsui who kindly allowed them to use the X-ray diffractometer at Hokkaido University. This research was aided in part by a Scientific Research Grant from the Ministry of Education.

References

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 754–756.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 757–758.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896–897.
 BOER, J. L. DE & VOS, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 720–725.
 BOER, J. L. DE, VOS, A. & HUML, K. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 542–549.
 HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610–613.
 HANSON, A. W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 768–778.
 HARTMAN, A. & HIRSCHFELD, F. L. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 80–82.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 251–260.
 IWATA, S., TANAKA, J. & NAGAKURA, S. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 894–902.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969–975.
 KUMAKURA, S. & IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1826–1833.
 MONKHORST, H. J. & KOMMANDEUR, J. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 391–395.
 NIIMURA, N., OHASHI, Y. & SAITO, Y. (1968). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1815–1820.
 OHASHI, Y., IWASAKI, H. & SAITO, Y. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1789–1796.
 TSUCHIYA, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1935–1941.
 UNICS (1967). Edited by T. SAKURAI. Japanese Crystallographic Association.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 666

Structure Cristalline du Dichloro-2,5 Phénol

PAR C. BAVOUX ET M. PERRIN

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Claude Bernard (Lyon I),
 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 621-Villeurbanne, France*

(Reçu le 11 octobre 1972, accepté le 23 novembre 1972)

2,5-Dichlorophenol is monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 5.702$ (4), $b = 4.887$ (3), $c = 12.439$ (9) Å, $\beta = 107.91$ (5); formula $C_6H_4OCl_2$, $Z = 2$, $D_x = 1.64$ g cm $^{-3}$. 763 independent reflexions were measured. The structure was solved by Patterson methods and refined by least-squares to give a final R of 0.088. 2,5-Dichlorophenol is isotopic with 2,5-dimethylphenol. There are hydrogen bonds between molecules.

Introduction

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichloro-2,5 phénol dans le benzène à partir de produit préalablement purifié par sublimation; étant hygroscopiques, ils ont été placés dans des tubes de Lindemann.

Les paramètres de la maille ont été déterminés après dépouillement de clichés de Weissenberg. Ils ont été par la suite affinés d'après les données fournies par le diffractomètre. Les extinctions systématiques pour les réflexions $0k0$ ont été observées lorsque $k = 2n + 1$. Le groupe $P2_1/m$, possible avec ces lois d'extinction, a été rejeté dans la suite de l'étude.

Les intensités ont été obtenues avec un cristal de dimensions approximatives $0,2 \times 0,1 \times 0,4$ mm. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux sur un diffractomètre automatique Siemens. La radiation $K\alpha$ du cuivre a été utilisée; 763 réflexions indépendantes, dont 747 réellement observables, ont été mesurées.

Les intensités obtenues ont été corrigées du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation; on n'a pas tenu compte de l'absorption.

La structure a été résolue par les méthodes de Patterson qui ont permis de localiser facilement, d'abord les 2 chlores indépendants de l'unité assymétrique, puis ensuite les carbones et l'oxygène.

L'affinement par moindres carrés a été effectué en minimisant la quantité:

$$\sum w(|F_o| - |F_c|)^2,$$

le modèle final inclut le facteur de température anisotrope pour les atomes Cl, C et O, mais il n'a pas été possible d'obtenir les hydrogènes par séries différences, le point de fusion ($55,3^\circ\text{C}$) étant trop proche de la température d'expérimentation et l'agitation thermique trop grande. L'indice

$$R = \frac{\sum |w(F_o) - (F_c)|}{\sum |w(F_o)|}$$

est de 0,088 pour le dernier cycle.* Cet affinement a été réalisé à l'aide des programmes de F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy & C. L. Saunders, sur I.B.M. 370.

Les coordonnées des atomes et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30045). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

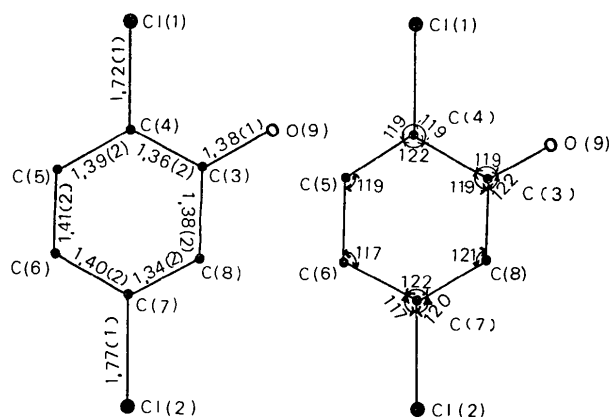


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec écarts types (pour les angles, écarts types constants de 1°).

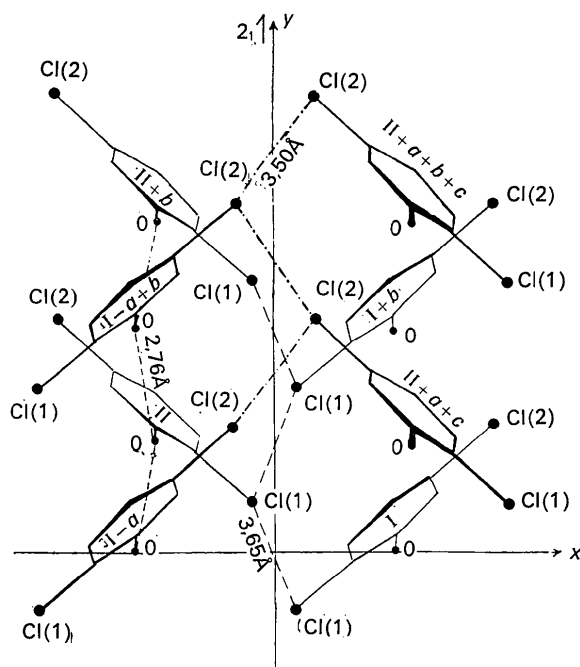


Fig. 2. Projection selon [001] sur le plan ab .

Tableau 1. Coordonnées atomiques (avec écarts types)

Les valeurs sont $\times 10^4$.

	x	y	z
Cl(1)	907 (6)	-2708 (10)	1143 (3)
Cl(2)	8394 (6)	5698 (10)	4047 (2)
C(3)	4654 (21)	812 (34)	1520 (8)
C(4)	3034 (23)	-451 (30)	1963 (9)
C(5)	2902 (27)	209 (38)	3029 (11)
C(6)	4563 (25)	2143 (39)	3690 (10)
C(7)	6250 (24)	3315 (29)	3209 (10)
C(8)	6303 (24)	2657 (32)	2175 (9)
O(9)	4641 (17)	104 (21)	444 (6)

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotrope (avec écarts types)

Les valeurs sont $\times 10^4$.

Le facteur de température est de la forme:

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

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Cl(1)	23 (1)	38 (2)	5 (0)	-1 (1)	3 (1)	-30 (3)
Cl(2)	23 (1)	37 (1)	3 (0)	-4 (1)	2 (1)	-15 (3)
C(3)	12 (4)	31 (6)	2 (1)	1 (4)	3 (3)	2 (10)
C(4)	17 (4)	28 (6)	2 (1)	3 (3)	0 (3)	-5 (9)
C(5)	27 (5)	33 (8)	5 (1)	-1 (5)	10 (4)	-10 (12)
C(6)	22 (5)	40 (7)	3 (1)	1 (5)	3 (3)	0 (13)
C(7)	17 (4)	27 (6)	3 (1)	-1 (4)	6 (3)	-13 (9)
C(8)	20 (4)	28 (6)	2 (1)	4 (4)	2 (3)	-14 (10)
O(9)	28 (3)	29 (5)	2 (0)	0 (3)	6 (2)	-8 (7)

Tableau 3. Distances intermoléculaires et principaux angles de liaison (avec écarts types)

I $\equiv x, y, z$	II $\equiv \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	
Cl(1, I)-Cl(1, II)		3,65 (0) Å
Cl(1, I)-O(9, I-a)		3,67 (1)
Cl(1, I)-O(9, II-b)		3,35 (1)
Cl(1, I)-O(9, II-b+a)		3,82 (1)
Cl(1, I)-C(3, I-b)		3,77 (2)
Cl(1, I)-C(3, II-b)		3,88 (1)
Cl(1, I)-C(7, I-b)		3,85 (1)
Cl(1, I)-C(8, I-b)		3,72 (2)
Cl(1, I)-C(8, I-b-a)		3,97 (2)
Cl(2, I)-Cl(2, II+2a+c)		3,50 (0)
Cl(2, I)-C(4, I+b)		3,84 (1)
Cl(2, I)-C(5, I+b)		3,72 (2)
Cl(2, I)-C(5, I+a)		3,88 (2)
Cl(2, I)-C(5, II+a+c)		3,93 (1)
Cl(2, I)-C(6, I+b)		3,78 (2)
Cl(2, I)-C(6, II+a+c)		3,77 (1)
Cl(2, I)-C(7, I+b)		3,95 (2)
O(9, I)-C(3, II+a)		3,81 (2)
O(9, I)-C(3, II+a-b)		3,34 (2)
O(9, I)-C(8, II+a-b)		3,35 (1)
O(9, I)-O(9, II+a)		2,76 (1)
C(4, I)-C(7, I-b)		3,64 (2)
C(4, I)-C(8, I-b)		3,82 (2)
C(5, I)-C(8, I-a)		3,77 (2)
C(5, I)-C(7, I-b)		3,84 (2)
C(6, I)-C(6, II+a+c)		3,98 (2)

Cl(1, II)-Cl(1, I)-Cl(1, II-b)	84,1 (0,1)°
Cl(2, II+c+2a)-Cl(2, I)-Cl(2, II+c+2a-b)	88,4 (0,1)
O(9, II+a)-O(9, I)-O(9, II+a-b)	124,3 (0,4)

Discussion

La résolution de la structure de ce composé a été entreprise dans le cadre d'une étude sur l'ensemble des dichlorophénols.

Le dichloro-2,5 phénol est isotype du diméthyl-2,5 phénol (Gillier-Pandraud, 1965; Brusset, Gillier-Pandraud & Neuman, 1972).

Les distances interatomiques et les angles de liaison dans la molécule sont données par la Fig. 1; le test de Student indique que les différences obtenues entre ces valeurs et les valeurs généralement admises ne sont pas significatives sauf pour la longueur de la liaison C(7)-C(8). L'équation du plan moyen du cycle benzénique, rapportée à un système d'axes orthonormés est:

$$-0,5637x + 0,7312y - 0,3843z + 1,5884 = 0.$$

Le test de planéité de Pearson permet de conclure que le cycle est plan ($\chi^2 = 4,0$); les atomes Cl(1), Cl(2) et O(9) s'écartent respectivement de 0,05-0,04 et 0,03 Å du plan du cycle. Deux de ces plans sont distants entre eux de 3,573 Å et ils font avec l'axe binaire un angle de 47°.

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur le plan (a,b).

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 3; à leur propos, on constate que:

1-La distance O-O, de 2,76 Å, est caractéristique d'une liaison hydrogène entre atomes d'oxygène; comme dans le diméthyl-2,5 phénol les molécules s'associent par liaisons hydrogènes et forment des chaînes qui s'enroulent autour des axes hélicoïdaux 2_1 .

2-Les distances Cl-Cl sont $(3,650 \pm 0,005)$ Å pour Cl(1)-Cl(1) et $(3,504 \pm 0,005)$ Å pour Cl(2)-Cl(2); chaque chaîne est liée à 4 chaînes qui lui sont parallèles par les chlores assurant ainsi la cohésion de l'ensemble perpendiculairement à l'axe 2_1 . Les liaisons Cl(2)-Cl(2) sont particulièrement fortes, la distance entre les 2 atomes étant inférieure à la somme de rayons de van der Waals (3,56 Å).

Références

- GILLIER-PANDRAUD, H. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3267-70.
BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & NEUMAN, A. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **274**, 948-51.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 668

Structure du Picolate de Magnésium, Dihydraté

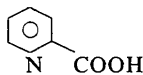
PAR JEAN-PIERRE DELOUME, HENRI LOISELEUR ET GERMAINE THOMAS

*Laboratoire de Chimie Analytique II,
Université Claude Bernard (Lyon I), 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69-Villeurbanne, France*

(Reçu le 11 octobre 1972, accepté le 24 novembre 1972)

Magnesium picolinate dihydrate, $Mg(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 2H_2O$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with $a = 11.68 \pm 0.05$, $b = 8.85 \pm 0.01$, $c = 16.00 \pm 0.05$ Å, $\beta = 115.46 \pm 0.27^\circ$, $Z = 4$. The intensities were collected on $Cu K\alpha$ equi-inclination Weissenberg photographs. The structure was determined by means of the symbolic addition procedure and refined by anisotropic full-matrix least-squares methods ($R = 0.11$ for 1420 observed hkl reflexions). The molecule is dihedral with an angle of about 95° between the two pyridine rings. The Mg atom is coordinated by an unsymmetrical octahedral arrangement of the two N atoms, two chelating carboxylic oxygens and the two molecules of water. The molecules lie around screw binary axes and are hydrogen-bonded by the water molecules.

La détermination de la structure cristalline du picolate de magnésium dihydraté: $Mg(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 2H_2O$ s'insère dans une étude des propriétés à l'état solide des chélates d'acides pyridine carboxyliques dont l'acide picolique est un des plus simples représentants:



D'autres structures ont déjà été publiées concernant le pyridyl-2 acétate de zinc dihydraté (Faure & Loiseleur, 1972a), le bis(hydrogénéo pyridine-2,6 dicarboxyl-

ato)nickel(II) trihydraté (Quaglieri, Loiseleur & Thomas, 1972) et le pyridyl-2 acétate de cuivre dihydraté (Faure & Loiseleur, 1972b).

Données expérimentales

Ce picolate peut s'obtenir par addition de carbonate de magnésium à une solution diluée chaude d'acide picolique. Deux cristallisations par évaporation lente à l'air suffisent pour obtenir de beaux cristaux prismatiques incolores dont les principales données cristallographiques sont: