

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2603**Dichloro-3,5 Phénol**

PAR C. BAVOUX ET A. THOZET

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Claude Bernard (Lyon I), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

(Reçu le 2 juillet 1973, accepté le 10 juillet 1973)

Abstract. 3,5-Dichlorophenol, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 10.930 \pm 0.005$, $b = 4.266 \pm 0.003$, $c = 14.458 \pm 0.008$ Å, $\beta = 92.40 \pm 0.05^\circ$, $D = 1.60$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$. The structure was determined from Patterson maps and refined by least-squares methods ($R = 0.083$ for all 1324 observed reflexions). Molecules are held together in chains by hydrogen bonds.

Introduction. La résolution de la structure du dichloro-3,5 phénol a été entreprise dans le cadre de l'étude menée sur l'ensemble des dichlorophénols (Bavoux & Perrin, 1973).

Les cristaux de ce composé ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de ce phénol dans l'éther de pétrole. Ils se présentent sous forme de prismes hexagonaux que nous avons placés dans des tubes de Lindemann.

L'étude préliminaire a été effectuée sur chambres de Weissenberg et de Buerger.

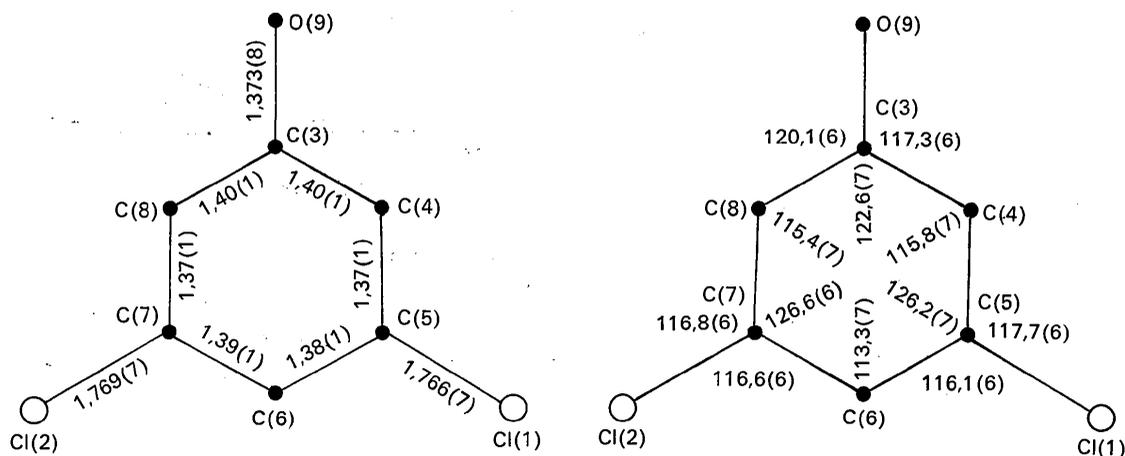
Les intensités ont été enregistrées sur le diffractomètre automatique Siemens du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux avec un cristal de section inférieure à 0,04 mm 2 et de longueur inférieure à 0,3 mm. La radiation $K\alpha$ du cuivre a été utilisée et 1324 réflexions indépendantes, dont 1090 réellement observables, ont été mesurées. Les corrections du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation ont été effectuées, mais celles d'absorption n'ont pas été réalisées.

La structure a été obtenue par projections de Patterson effectuées sur les plans ($h0l$) et ($hk0$). La méthode de l'atome lourd a permis dans les deux cas de localiser les 2 chlores indépendants de l'unité asymétrique; les séries de Fourier correspondantes réalisées avec les signes dus uniquement à la contribution des atomes de chlore, ont fait apparaître les carbones du cycle et l'oxygène. Les positions ont alors été précisées en utilisant un programme de calcul de facteur de structure et d'indice R de R. Shiono sur I.B.M. 1620. Ces études bidimensionnelles ont été arrêtées à $R = 0,25$ pour la projection ($h0l$) et $R = 0,30$ pour la projection ($hk0$), les résultats obtenus indiquant alors que le modèle proposé était valable.

L'affinement par moindres carrés a été réalisé sur I.B.M. 370 en utilisant les programmes de F. R. Ahmed. Après 9 cycles, le facteur R s'est stabilisé à 0,083 pour

Tableau 1. Coordonnées atomiques (avec écarts type)

Les valeurs sont $\times 10^4$.			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl(1)	54 (2)	8987 (7)	3608 (2)
Cl(2)	3220 (2)	2287 (7)	5747 (2)
C(3)	3436 (6)	5891 (20)	3225 (5)
C(4)	2298 (6)	7373 (21)	3066 (5)
C(5)	1503 (6)	7195 (21)	3776 (5)
C(6)	1720 (7)	5698 (21)	4616 (5)
C(7)	2862 (7)	4275 (20)	4697 (5)
C(8)	3741 (6)	4261 (21)	4044 (5)
O(9)	4257 (4)	6060 (15)	2533 (3)

Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) (avec écarts type).

toutes les taches observées. On a alors tenu compte de l'anisotropie de l'agitation thermique pour les atomes Cl, C et O.

On a essayé de placer les hydrogènes en position théorique et de poursuivre l'affinement d'abord en bloquant tous les autres atomes, ensuite en libérant toutes les positions. L'indice R s'est stabilisé alors à 0,062. Mais la présence de liaisons C-H trop longues (1,10 Å) nous les a fait exclure du modèle final.

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 a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30181, 7 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à : The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

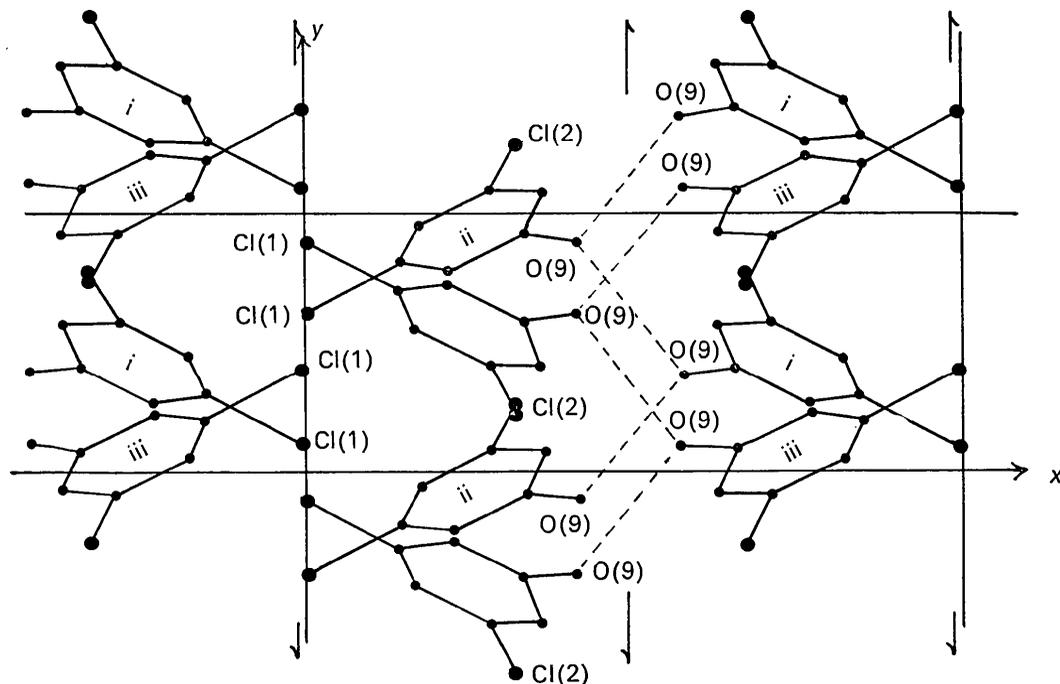


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à [001].

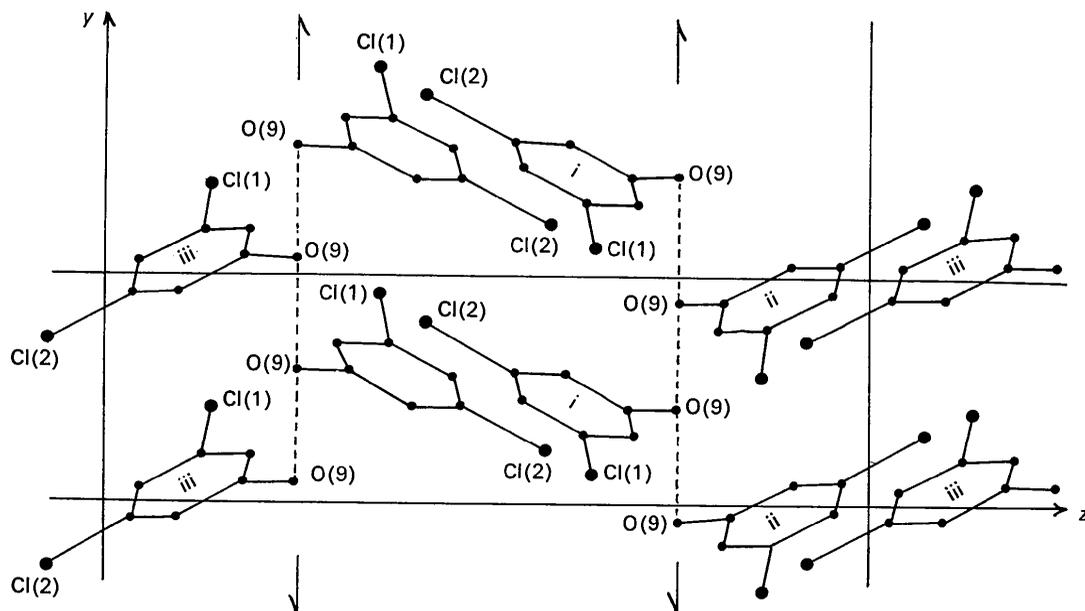


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [100].

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

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)	82 (1)	1010 (21)	64 (1)	13 (9)	15 (2)	93 (10)
Cl(2)	88 (2)	1005 (19)	46 (1)	59 (8)	-2 (2)	-95 (11)
C(3)	69 (6)	605 (55)	47 (4)	-87 (25)	22 (8)	-106 (31)
C(4)	60 (6)	700 (54)	51 (4)	-75 (27)	22 (8)	-24 (34)
C(5)	62 (5)	635 (58)	54 (4)	-24 (28)	11 (7)	-10 (31)
C(6)	61 (6)	742 (60)	46 (4)	-17 (27)	7 (8)	-52 (34)
C(7)	68 (7)	676 (59)	39 (4)	4 (25)	5 (8)	-118 (34)
C(8)	74 (6)	617 (60)	41 (3)	-18 (25)	7 (8)	-104 (33)
O(9)	87 (5)	856 (46)	45 (3)	-20 (19)	23 (6)	-56 (25)

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

Codification des positions équivalentes

i $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ii $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
 iii $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$

Cl(1)···Cl(1, iii)	3,847 (4) Å
Cl(1)···Cl(2, i+2b+c)	3,775 (3)
Cl(1)···C(4, iii)	3,746 (8)
Cl(1)···C(5, +b)	3,846 (9)
Cl(1)···C(6, +b)	3,662 (9)
Cl(1)···C(6, i+2b+c)	3,842 (8)
Cl(1)···C(6, i+b+c)	3,988 (8)
Cl(2)···C(3, i+a+b+c)	3,964 (7)
Cl(2)···C(3, ii+b)	3,828 (8)
Cl(2)···C(5, -b)	3,990 (8)
Cl(2)···C(6, -b)	3,611 (9)
Cl(2)···C(7, -b)	3,754 (9)
Cl(2)···C(8, i+a+b+c)	3,634 (8)
Cl(2)···C(9, i+a+b+c)	3,702 (5)
Cl(2)···O(9, ii+b)	3,122 (6)
Cl(2)···O(9, ii)	3,970 (6)
C(3)···C(4, -b)	3,845 (12)
C(3)···C(8, +b)	3,773 (12)
C(3)···O(9, iii+a)	3,557 (9)
C(3)···O(9, iii+a-b)	3,469 (9)
C(4)···C(7, +b)	3,806 (12)
C(4)···C(8, +b)	3,597 (12)
C(5)···C(6, +b)	3,830 (13)
C(5)···C(7, +b)	3,597 (12)
C(5)···C(8, +b)	3,892 (11)
C(6)···C(7, +b)	3,866 (12)
C(8)···C(8, i+a+b+c)	3,869 (10)
C(8)···O(9, iii+a-b)	3,503 (9)
O(9)···O(9, iii+a)	2,685 (8)
Cl(1, i+b+c)···Cl(1)···Cl(1, i+2b+c)	67,34 (6)°
O(9, ii)···Cl(2)···O(9, ii+b)	45,35 (13)
O(9, iii+a-b)···O(9)···O(9, iii+a)	105,22 (24)

Discussion Les distances interatomiques et les angles de liaison dans la molécule sont donnés sur la Fig. 1; le test de Student indique que les différences obtenues entre ces valeurs et les valeurs généralement admises ne sont pas significatives en ce qui concerne les longueurs des liaisons; par contre, il permet de conclure à l'existence d'écarts angulaires significatifs correspondant à une déformation systématique du cycle. Le test de Pearson, confirmant la planéité du cycle ($\chi^2=2,7$), on peut dire que celui-ci est plan, que les angles de liaison C-C-C des carbones porteurs de chlore ou d'oxygène sont légèrement supérieurs à la normale, (valeur moyenne: 125°) et que ceux des carbones liés à un hydrogène sont inférieurs à cette valeur (115°).

L'équation du plan moyen du cycle rapportée à un système d'axes orthonormés est:

$$0,3694x + 0,8421y + 0,3928z - 5,2526 = 0.$$

Ces plans font avec l'axe binaire un angle de 33° et ils sont distants les uns des autres de 3,592 Å. Les atomes Cl(1), Cl(2) et O s'écartent respectivement de 0,03; 0,002 et 0,02 Å de ce plan.

Les Figs. 2 et 3 représentent la projection de la structure parallèlement à [001] et à [100].

Les distances intermoléculaires les plus courtes ainsi que les angles de liaison les plus caractéristiques sont inscrits dans le Tableau 3. On constate que les molécules sont liées par des liaisons hydrogène (distance O···O=2,68 Å) et forment des chaînes qui s'enroulent autour des axes binaires. Entre ces chaînes n'existent que des interactions de van der Waals.

Référence

BAVOUX, C. & PERRIN, M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 666-668.