

2. The bis-chloromethyl compounds were transformed into the corresponding bis-methoxymethyl and dihydroxymethyl derivatives.

3. The oxidation of dichlorodurene (III) or of compound IV with dil. nitric acid in an autoclave yielded dichloropyromellitic acid (VII), and oxidation of compounds IV and XII with conc. nitric acid gave the unknown dichloro- $\beta$ -cumidic and dichloro- $\alpha$ -cumidic acids.

4. The influence of nucleus chlorination on the apparent pK\*-values of several aromatic acids has been examined.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

### 123. Etudes de composés d'addition des acides de LEWIS.

#### XII. Structure, spectre infrarouge et polarisation moléculaire du composé d'addition dioxanne-1,4-diiodacétylène<sup>1)</sup>

par Pierre Gagnaux et Bernard P. Susz

(22 III 60)

La structure des composés d'addition formés entre un donneur carbonylé ou nitré et un acide de LEWIS a été étudiée par les méthodes de l'absorption infrarouge et du moment de dipôle: l'existence dans de nombreux cas d'une liaison de coordination oxygène-métal semble maintenant bien établie<sup>2)</sup>. LINDQVIST & BRÄNDÉN ont prouvé récemment<sup>3)</sup> par diffraction des rayons X la présence d'une liaison O-Sb de longueur égale à 2,18 Å dans  $\text{POCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$  cristallisé, ce qui ne paraît pas supérieur de beaucoup à la somme des rayons covalents, même corrigée pour tenir compte des différences d'électronégativité. HASSEL<sup>4)</sup> a relevé d'autre part l'intérêt que présente d'une manière générale l'étude de la structure cristalline des composés donneurs-accepteurs et a montré, également par l'emploi des rayons X, que dans le composé dioxanne-1,4-Br<sub>2</sub> la molécule de brome, peu déformée, est voisine des atomes d'oxygène de deux molécules de dioxanne, mais avec une distance O-Br supérieure d'environ 50% à la somme des rayons covalents.

Il nous a donc paru intéressant de combiner, pour étudier de telles liaisons, les techniques de l'absorption infrarouge et de la polarisation diélectrique avec la diffraction des rayons X, pour tenter une généralisation des résultats déjà obtenus. Nous nous sommes tout d'abord adressés au composé cristallisé bien défini dioxanne-1,4-diiodacétylène; une synthèse de PATTERSON nous a permis d'entreprendre, avec la connaissance de la position des atomes de l'iode, une détermination de la densité électronique par photosommation, suffisante pour établir que la distance oxygène-iode est de 2,65 Å, soit d'environ 40% supérieure à la valeur calculée pour la liaison covalente normale, qui est de 1,90 Å.

<sup>1)</sup> XI<sup>e</sup> communication: Helv. 43, 852 (1960).

<sup>2)</sup> P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. SUSZ, Helv. 41, 1322 (1958); B. SUSZ & P. CHALANDON, Helv. 41, 1332 (1958); B. SUSZ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 2569 (1959).

<sup>3)</sup> I. LINDQVIST & C.-I. BRÄNDÉN, Acta crystallogr. 12, 642 (1959).

<sup>4)</sup> O. HASSEL, Proc. chem. Soc. London 1957, 250.

## A. Partie expérimentale

*Préparation du dioxanne-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.* Le composé d'addition a été obtenu selon RHEINBOLDT & LUYKEN<sup>5)</sup>, à partir de dioxanne-1,4 puriss. SIEGFRIED et de C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, préparé selon<sup>6)</sup> et recristallisé à plusieurs reprises dans l'hexane technique séché et redistillé. Le composé d'addition a été recristallisé plusieurs fois dans le dioxanne par refroidissement lent (72 h) d'une solution saturée placée dans un vase DEWAR de 5 l, bien isolé thermiquement. Il se dépose des cristaux blancs sans forme définie (déchiquetés), F. 115° (corr.). Il est aussi cristallisables dans d'autres dissolvants tels que l'hexane technique, le benzène et l'acétone, mais reste pratiquement insoluble dans l'eau, sans aucune décomposition.

C <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Calc. I	91,35%	Tr. I	91,31%
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	„	C 19,69 H 2,20 I 69,36%	„	C 19,79 H 2,37 I 69,50%

*Spectres infrarouges.* L'absorption IR. a été déterminée dans le domaine 700–3500 cm<sup>-1</sup> à l'aide des spectromètres PERKIN-ELMER 21 (optique NaCl) et 12C (optique CaF<sub>2</sub>). Pour l'étude du solide, le composé a été broyé en poudre fine et dispersé dans le nujol ou, pour les régions 1300–1500 et 2500–3500 cm<sup>-1</sup>, dans l'hexachlorobutadiène. Les solutions benzéniques du dioxanne et du composé d'addition ont été placées en cellule scellée, avec compensation éventuelle du dissolvant.

*Polarisation moléculaire. — Dissolvants et corps d'étalonnage:* Benzène exempt de thiophène, purifié et séché selon<sup>7)</sup>; chlorobenzène MERCK, purifié selon<sup>8)</sup>.

*Mesure de la constante diélectrique ε.* Effectuée en solution benzénique à l'aide d'un dipôlemètre<sup>9)</sup> comprenant une cellule de mesure, thermostatisée (20,0°), dorée intérieurement, d'un volume de 4 ml, étalonnée entre ε = 2,28 et 2,80 par des solutions benzéniques fraîchement préparées de chlorobenzène, en admettant: ε<sup>20</sup> = 2,2825 + 3,58 x (x = fraction molaire de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl).

*Mesure de la densité des solutions.* Nous avons utilisé un pycnomètre SPRENGER-OSTWALD modifié<sup>10)</sup>. Tant pour les mesures de densité que pour celles de constante diélectrique, la constance de la température était assurée à ± 0,02° par un ultrathermostat de HAAKE.

## B. Discussion des résultats

*Spectres infrarouges du dioxanne-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.* L'intérêt de cette étude était surtout pour nous de rechercher si elle pouvait donner quelque indication concernant la présence, à l'état cristallin, d'un centre de symétrie dans le composé, ce qui était très important pour la détermination ultérieure de la structure par diffraction des rayons X. Des travaux préliminaires nous avaient en effet montré que ce composé cristallise dans le système triclinique, avec une seule molécule par maille élémentaire. Si la structure était centrée, elle pouvait devenir comparable à celle de dioxanne-1,4-HgCl<sub>2</sub>, déterminée par HASSEL & HVOSLEF<sup>11)</sup>: une chaîne, avec une molécule par maille, dont le motif centré est formé, par exemple, par une molécule HgCl<sub>2</sub> et deux demi-molécules de dioxanne. Ultérieurement, TARTE & LAURENT<sup>12)</sup>, en comparant leurs spectres infrarouges et RAMAN, sont parvenus à la même conclusion, car ces auteurs ont pu vérifier l'application de la règle d'exclusion des vibrations symétriques par rapport au centre en absorption IR. et antisymétriques en diffusion RAMAN. Et

<sup>5)</sup> H. RHEINBOLDT & H. LUYKEN, J. prakt. Chem. [2] 133, 284 (1932).

<sup>6)</sup> W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. 33, 1958 (1911).

<sup>7)</sup> R. MECKE & K. ROSSWOG, Angew. Chem. 66, 75 (1954).

<sup>8)</sup> R. MECKE & K. ROSSWOG, Z. Elektrochem. 60, 47 (1956).

<sup>9)</sup> Dipôlemètre DM 01, WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTE, Weilheim, don de la SOCIÉTÉ ACADEMIQUE DE GENÈVE.

<sup>10)</sup> A. WEISSENBERGER, Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience Publ., 2d Ed., 1949, p. 266.

<sup>11)</sup> O. HASSEL & J. HVOSLEF, Acta chem. scand. 8, 1953 (1954).

<sup>12)</sup> P. TARTE & P. A. LAURENT, Bull. Soc. chim. France 1957, 403.

si le spectre IR. du dioxanne-HgCl<sub>2</sub> est peu différent de celui du dioxanne, il montre cependant certaines particularités, caractéristiques, que ces auteurs ont mises en évidence et qui devraient se retrouver dans le spectre du dioxanne-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, si les deux structures sont comparables. Or, à l'exception des bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence CH, chaque fois que des différences suffisamment marquées existent pour le composé de HgCl<sub>2</sub>, les variations observées vis-à-vis du dioxanne sont de même sens et de même ordre de grandeur pour celui de C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (tableau I).

Tableau I. Principales fréquences des spectres infrarouges du dioxanne-1,4 et du dioxanne-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )

dioxanne liquide 25 $\mu$	dioxanne-C <sub>2</sub> I <sub>2</sub> solide	Différences, par rapport au dioxanne liquide, de dioxanne-C <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	dioxanne-HgCl <sub>2</sub>	dioxanne solut. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 10%	dioxanne-C <sub>2</sub> I <sub>2</sub> solut. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> sat.
2957 F	2954 F	-3	+8		
2915 F	2908 F	-7	+11		
2891 f	2885 f	-6	-2		
2854 F	2854 F	0	+8		
1455 F	1440 F	-15	-12	1458 m	1455 m
1370 F	1375 F	+5	+10	1370 m	1368 f
1327 f	1341 f	+14	+16	1323 ff	1323 ff
1293 F	1290 mF	-3	+1	1290 m	1290 f
1257 F	1256 F	-1	+2	1257 FF	1257 F
1117 F	1010 F	-7	-8	1120 FF	1122 FF
1083 m	1082 m	-1	-1	1084 m	1083 f
1056 m	1045 m	-11	-10	1050 f	1050 sh
885 F	889 f	+4	+3	887 sh	885 sh
868 F	857 FF	-11	-17	874 FF	872 F

Un autre argument peut encore être avancé en faveur d'une structure centrée : l'absence dans le spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition solide d'une fréquence due à la liaison triple de C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Si cette dernière molécule ne demeurait pas centrée dans le cristal, la variation du moment de dipôle au cours de la vibration ne serait plus nulle et une bande d'absorption devrait se manifester au voisinage de 2113 cm<sup>-1</sup>, valeur donnée par l'effet RAMAN<sup>18)</sup>, or tel n'est pas le cas.

Le diiodacétylène cristallisé ne présente d'ailleurs pas, lui non plus, de fréquence infrarouge  $\nu$  (C≡C), ainsi que nous l'avons vérifié. Il peut être intéressant d'indiquer ici que le cristal C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> possède une structure centrée. Nous avons en effet déterminé sur un monocristal les dimensions de la maille élémentaire ( $a = 15,57 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,32 \text{ \AA}$ ), le groupe spatial (P4<sub>2</sub> nnm, quadratique) et le nombre de molécules par maille élémentaire ( $Z = 8$ ). La maille élémentaire possède donc des centres de symétrie, mais ces données sont telles qu'on n'en peut tirer aucune preuve de l'existence d'un centre de symétrie de la molécule elle-même.

*Spectres infrarouges et polarisation moléculaire des solutions benzéniques.* La détermination du spectre IR. de la solution saturée de dioxanne-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans le benzène (environ 0,024 M) a été entreprise pour juger de l'existence de ce composé dans ce

<sup>18)</sup> F. F. CLEVELAND & A. G. MEISTER, J. Chim. phys. 46, 108 (1949).

dissolvant, étant donné la forte distance oxygène-iode mesurée par diffraction des rayons X (voir plus bas) dans le cristal. Dans l'affirmative, la molécule ne pouvant guère demeurer centrée, il était aussi intéressant de constater si l'absorption due à la présence de la triple liaison apparaîtrait. Or, il se trouve que les spectres IR. du dioxanne dissous et du composé d'addition dissous dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sont pratiquement identiques, les différences observées restant comprises dans le domaine des erreurs de mesure (inférieures à quelques cm<sup>-1</sup>); aucune bande n'apparaît d'autre part dans la région des triples liaisons. Nous estimons donc que le composé d'addition n'existe pas en solution benzénique, car il nous semble que dans le cas contraire la liaison O-I, qui ne pourrait être qu'une liaison dative, perturberait l'édifice électronique du dioxanne et de C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et ne pourrait être sans influence sur les constantes de force des liaisons, donc sur les bandes d'absorption du composé d'addition vis-à-vis de celles des molécules composantes, comme il a été trouvé pour les composés d'addition des cétones et des dérivés nitrés unis aux accepteurs électroniques<sup>2)</sup>.

Nos mesures de la polarisation moléculaire du composé d'addition dissous dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> corroborent pleinement cette hypothèse. Le tableau II donne, en fonction des fractions molaires x<sub>2</sub> du dissous, les valeurs de ε<sub>12</sub> et de d<sub>12</sub> mesurées à 20,0°.

Tableau II. *Fractions molaires x<sub>2</sub>, constantes diélectriques ε<sub>12</sub> et densités d<sub>12</sub> des solutions de dioxanne-1, 4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*

x <sub>2</sub>	ε <sub>12</sub>	d <sub>12</sub>
0,00	2,2824	0,8774
0,000363	2,2829	0,8783
0,000727	2,2831	0,8795
0,000960	2,2833	0,8799
0,001394	2,2838	0,8811
0,002052	2,2844	0,8827
0,002432	2,2852	0,8835
0,002811	2,2853	

La polarisation moléculaire à dilution infinie du dissous, P<sub>2∞</sub>, a été calculée d'après HEDESTRAND<sup>14)</sup> selon :

$$P_{2\infty} = \frac{(\varepsilon_1 - 1)(M_2 - \beta M_1)}{(\varepsilon_1 + 2)d_1} + \frac{3M_1\varepsilon_1\alpha}{(\varepsilon_1 + 2)^2d_1},$$

où les indices se rapportent au dissolvant (1) et au dissous (2). Les coefficients α et β sont obtenus des relations :

$$\begin{aligned} &\text{constante diélectrique de la solution } \varepsilon_{12} = \varepsilon_1(1 + \alpha x_2), \\ &\text{densité de la solution } d_{12} = d_1(1 + \beta x_2). \end{aligned}$$

Les valeurs de ε<sub>1</sub> et de d<sub>1</sub> pour la concentration x<sub>2</sub> = 0,00, ainsi que les coefficients α et β sont calculés à partir des équations des droites de régression établies par la méthode des moindres carrés à partir des données expérimentales du tableau II.

La polarisation moléculaire P<sub>2∞</sub> du dioxanne-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, que nous avons ainsi obtenue est égale à 62,8 cm<sup>3</sup>/mole, lorsqu'on prend pour M<sub>2</sub> la masse molaire du composé d'addition. Or, la somme des polarisations moléculaires de C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et du dioxanne,

<sup>14)</sup> G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. B 2, 428 (1928); J. F. HALVERSTADT & W. D. KUMLER, J. Amer. chem. Soc. 64, 2988 (1942).

déterminée en solution benzénique par d'autres auteurs ( $C_2I_2$ :  $39,2 \text{ cm}^3$ <sup>15</sup>); dioxanne-1,4:  $24,7 \text{ cm}^3$ <sup>16</sup>) est de  $63,9 \text{ cm}^3$ , soit sensiblement égale à celle que nous avons déterminée, ce qui prouve bien que le composé dioxanne-diiodacétylène n'existe pas en solution, car une liaison O-I amènerait une forte augmentation de la polarisation, comme c'est déjà dans une certaine mesure le cas pour dioxanne- $I_2$  dont la polarisation moléculaire mesurée par KORTÜM & WALZ est de  $233 \text{ cm}^3$ <sup>16</sup>.

### C. Etude de la structure cristalline

#### 1. Données cristallographiques.

Les dimensions de la maille élémentaire du dioxanne-1,4- $C_2I_2$  ont été mesurées pour un monocristal d'environ  $0,1 \times 0,1 \times 1 \text{ mm}$ , placé dans un tube de LINDEMANN, à l'aide d'un rétigraphe de RIMSKY (ENRAF-NONIUS, Delft), avec le rayonnement  $K\alpha$  de Cu, filtré par Ni (strates  $hk0$  et  $hk1$ ), ainsi que par un dispositif à cristal tournant et film fixe cylindrique, monté également sur le châssis du rétigraphe.

Triclinique:	$a = 8,35 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$\alpha = 90,5^\circ \pm 0,5^\circ$
	$b = 7,03 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$\beta = 96,0^\circ \pm 0,5^\circ$
	$c = 4,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\gamma = 109,0^\circ \pm 0,5^\circ$

La densité expérimentale, mesurée par la méthode pycnométrique, dans l'eau, à  $25,0^\circ$ , est de  $2,39 \text{ g/cm}^3$ . Le volume de la maille élémentaire étant, d'après les données ci-dessus, de  $242 \text{ \AA}^3$ , la densité calculée avec l'hypothèse d'une molécule  $C_6H_8O_2I_2$  par maille est égale à  $2,51 \text{ g/cm}^3$ , ce qui confirme, avec une précision de 5%, l'hypothèse indiquée, soit  $Z = 1$ .

Nous sommes conduits à admettre le groupe spatial  $P\bar{1}$ , centré, par les considérations développées ci-dessus (partie B). Soulignons cependant que le test de HOWELLS, PHILLIPS & ROGERS<sup>17</sup>), appliqué aux réflexions de la strate  $hk0$  du réseau réciproque, nous a donné une réponse intermédiaire entre les groupes  $P1$  et  $P\bar{1}$ , ce qui ne paraît pas surprenant, à cause de la forte prépondérance électronique des atomes de l'iode: 106 électrons sur un total de 154 par molécule (voir<sup>18</sup>)).

2. Détermination de la structure. Les mesures d'intensité des réflexions des rayons X ont été effectuées sur des rétigrammes de la strate  $hk0$  du réseau réciproque et sur la strate  $h\bar{h}l$  coupant  $hk0$  par l'une des diagonales de la maille, en utilisant la technique des films superposés placés dans la caméra plane du rétigraphe, tout en supprimant par un masque la moitié des passages à travers la sphère de réflexion. Le système d'intégration permettant de rendre plus homogène le noircissement des taches de réflexion, par déplacement de l'axe de la camera parallèlement à lui-même dans deux directions normales avec des périodes différentes, qui est prévu dans la construction du rétigraphe, a été utilisé. L'intensité de noircissement des films a été obtenue à l'aide d'un microphotomètre (Schnellphotometer Iena) et les intensités relatives ainsi mesurées ont reçu les corrections de polarisation et de LORENTZ. Notre intention n'étant pas de raffiner la structure à la limite possible de la précision, nous avons omis la correction d'absorption propre. Au cours de ce travail, il

<sup>15</sup>) J. WARREN WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. 52, 1831 (1931).

<sup>16</sup>) G. KORTÜM & H. WALZ, Z. Elektrochem. 57, 73 (1953).

<sup>17</sup>) E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS & D. ROGERS, Acta crystallogr. 3, 210 (1950).

<sup>18</sup>) International Tables for X Ray Crystallography, I, Kynoch Press, Birmingham 1952, p. 540.

a été fait un usage intensif du *photosommateur harmonique* de VON ELLER<sup>19)</sup>, appareil des plus précieux pour la détermination des signes des facteurs de structure et pour le calcul optique des séries de FOURIER bidimensionnelles.

Deux projections de PATTERSON, selon (001) et (110), furent tout d'abord obtenues à l'aide du photosommateur; elles ont permis de situer avec une bonne précision la position des atomes d'iode. Une première série de deux projections de la densité électronique fut ensuite calculée optiquement en utilisant uniquement les signes déterminés par le photosommateur pour les contributions harmoniques des atomes d'iode. Ces deux projections ont permis de situer la position des atomes d'oxygène, la position approximative des atomes de carbone, donnant la forme «en chaise» de la molécule de dioxanne. Les signes des facteurs de structure furent à nouveau déterminés à l'aide du photosommateur, en introduisant alors les contributions de tous les atomes: les signes de 98% des facteurs de structure concordaient avec ceux qui avaient été précédemment obtenus.

La mesure des positions atomiques sur les deux photosommes a donc fourni un premier ensemble de paramètres et de distances interatomiques. Il ne nous a pas paru entièrement satisfaisant; pour le dioxanne, en particulier, les distances C–C (environ 1,7 Å) étaient difficilement acceptables, puisque les spectres infrarouges du dioxanne et du composé d'addition ne présentent que de faibles différences, comme on l'a vu plus haut.

Les facteurs de structure ont alors été calculés arithmétiquement à partir des paramètres trouvés ci-dessus, afin d'améliorer la structure à l'aide d'une «série différence» selon COCHRAN, obtenue également par analogie optique avec le photosommateur; la mise à l'échelle absolue des  $F_{\text{obs.}}$  s'est faite d'après une méthode dérivant de celle de WILSON, en prenant, non pas  $\sum f_n^2$ , mais  $\sum (I_{hkl})_{\text{calc.}}$  pour chaque domaine de  $\sin \theta$ . Le facteur de température, déterminé par régression linéaire, est égal à 2,44, et tous les  $F_{\text{calc.}}$  ont donc été multipliés par  $\exp(2,44 \sin^2 \theta / \delta^2)$ . Les corrections suggérées par la «série différence» concernaient essentiellement le dioxanne. Après modification, les facteurs de structure ont été calculés à nouveau et le facteur de concordance («reliabilité»)

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{calc.}}|}{\sum |F_{\text{obs.}}|}$$

qui valait 0,27 avec le premier ensemble de paramètres, est devenu 0,26. L'amélioration est minime; elle n'est pas négligeable en regard des causes d'erreur toujours assez considérables apportées par l'absorption des substances contenant des atomes lourds tels que l'iode. Et l'on ne peut par ailleurs que s'attendre dans notre cas à de faibles variations de  $R$  par modification de la position des autres atomes, relativement pauvres en électrons.

Cependant, avec ces nouveaux paramètres, la distance carbone-carbone de  $C_2I_2$  était encore de 1,12 Å, estimée sur la photosomme, ce qui semblait peu vraisemblable, à cause de la grande constance des valeurs déterminées jusqu'à présent pour la liaison acétylénique. En portant à 1,21 Å la distance  $C \equiv C$  et en reprenant le calcul des  $F$ ,

<sup>19)</sup> G. VON ELLER, Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 78, 157 (1955); construction de ENRAF-NONIUS, Delft.

la valeur de  $R$  a passé à 0,25, ce qui nous paraît justifier cette correction. Par contre, si l'on cherche à porter 2,0 Å la distance carbone-iode dans le composé d'addition, pour se rapprocher de la valeur donnée par H. DE LASZLO<sup>20)</sup> pour  $C_2I_2$  libre,  $R$  prend la valeur inacceptable 0,34. La valeur que nous donnons, soit 1,88 Å, est donc beaucoup meilleure et indique une certaine perturbation de la liaison C-I dans le composé d'addition.

Tableau III. *Paramètres des atomes de dioxanne-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>*

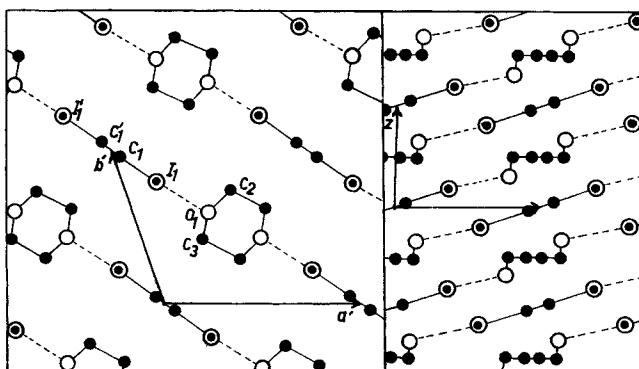
Atomes	x	y	z
$C_2I_2$ : I <sub>1</sub>	0,180	0,790	0,179
	0,044	0,949	0,045
$C_2H_8O_2$ : C <sub>2</sub>	0,519	0,701	0,500
	0,334	0,388	0,500
	0,381	0,570	0,329

Tableau IV. *Distances interatomiques dans le dioxanne-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> cristallisé*

Liaisons	d (Å)	Liaisons	d (Å)
C≡C	1,21	C—C	1,55
C—I	1,88	C—O	1,38
I—O	2,65	C—O	1,43

Le tableau V présente l'ensemble des facteurs de structure observés et calculés après les corrections indiquées ci-dessus.

3. *Remarques sur la structure.* Les paramètres du tableau III permettent de calculer les distances interatomiques données dans le tableau IV et de situer les positions réciproques des molécules de donneur et d'accepteur électroniques dans le cristal (figure).



Projection de la structure du dioxane-1,4-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub> selon (001) et (110)

Les molécules de dioxane et de diiodacétylène forment des chaînes parallèles, traversant en diagonale la maille élémentaire triclinique décrite ci-dessus. Les deux molécules primitives demeurent centrées; la droite iode-iode (I'-1—I-1), axe de la molé-

<sup>20)</sup> Cité dans «Tables of interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions», The Chemical Society, London 1958, p. M 141.

cule de l'accepteur, rencontre pratiquement l'un des atomes d'oxygène du dioxane ( $O_1$ ), mais forme un angle d'environ  $18^\circ$  avec la droite ( $O-1-O'-1$ ) passant par les deux atomes d'oxygène d'une même molécule de dioxane; cette dernière nous apparaît quelque peu déformée, mais avec la structure dite «en chaise», qui avait déjà été trouvée pour  $C_4H_8O_2$  et pour le composé dioxane- $Br_2$  solide<sup>21)</sup>.

La seule liaison qui existe entre dioxane et  $C_2I_2$  est bien, comme il était prévu, placée dans le prolongement de la liaison carbone-iode de  $C_2I_2$  pour aboutir à l'un des atomes d'oxygène. La distance  $I-1-O-1$  est de  $2,65 \text{ \AA}$ , valeur bien inférieure à la somme des rayons de VAN DER WAALS de l'oxygène et de l'iode tels que les indique PAULING<sup>22)</sup>, soit  $1,40 + 2,15 = 3,55 \text{ \AA}$ . En revanche, les autres distances entre atomes de carbone ou d'oxygène du dioxane et d'iode d'une molécule  $C_2I_2$  d'une chaîne voisine sont au moins égales à  $3,9 \text{ \AA}$ : une liaison chimique est alors exclue.

Mais la distance iode-oxygène dans la chaîne est beaucoup plus grande que la longueur de la liaison simple covalente estimée d'après SCHOMAKER & STEVENSON<sup>23)</sup>:

$$r_{I-O} = r_I + r_O - 0,09 |X_I - X_O| = 1,33 + 0,66 - 0,09 (3,5 - 2,5) = 1,90 \text{ \AA}$$

Elle est proche, par contre, de celle qui a été donnée par HASSEL<sup>4)</sup> pour  $Br-O$  dans le composé dioxane- $Br_2$ , soit  $2,71 \text{ \AA}$ . En mettant en parallèle ce résultat avec nos conclusions concernant la décomposition du dioxane- $C_2I_2$  en solution benzénique,

Tableau V: Valeurs observées et calculées des facteurs de structure.

$h\bar{k}\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	$\bar{h}k\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	$h\bar{k}\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	$\bar{h}k\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	$h\bar{k}\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$	$\bar{h}k\bar{l}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
900	29,7	- 27,6	620	34,2	- 28,4	130	23,7	+ 23,9	150	50,8	+ 38,8	570	12,7	- 24,7	351	110,0	+ 76,5
800	31,6	- 35,4	520	51,2	- 44,0	250	89,1	+ 85,0	050	62,2	+ 54,5	870	20,7	- 38,0	351	22,8	- 40,5
600	24,2	+ 51,0	420	13,7	- 19,0	330	28,3	+ 24,2	250	40,6	- 49,1	180	19,4	+ 22,1	352	36,6	- 64,0
500	32,3	+ 51,0	320	81,4	+ 56,6	430	40,6	- 32,6	350	52,8	- 45,2	280	24,2	+ 27,2	353	24,5	- 18,8
400	17,2	- 17,7	220	101,2	+ 73,2	530	85,8	- 68,3	350	46,0	+ 51,6	480	26,3	- 29,1	354	23,6	+ 26,9
300	53,2	- 68,1	120	20,6	+ 10,5	630	21,3	- 16,0	650	26,4	+ 25,9	580	22,5	- 32,4	473	31,2	+ 41,7
200	37,6	- 46,5	520	48,5	+ 69,5	730	30,6	+ 36,8	750	10,3	- 16,9	471	59,7	-	39,2		
100	21,9	+ 26,3	T20	68,0	- 68,3	B50	17,9	+ 33,2	B50	23,7	- 41,0	003	44,5	- 48,6	472	28,9	+ 47,3
710	36,2	+ 39,0	220	20,7	+ 11,0	540	39,1	+ 39,6	260	40,0	+ 36,5	002	34,5	- 28,2	473	30,6	+ 34,5
610	32,6	+ 36,4	320	116,5	+ 92,2	440	55,7	+ 41,2	160	42,6	+ 36,8	001	21,2	+ 25,4	553	15,6	- 32,3
510	20,0	- 21,5	420	43,5	+ 33,6	340	41,3	- 21,6	060	15,7	- 7,8	113	20,4	+ 35,2	572	39,5	- 39,4
410	25,3	- 57,2	520	28,3	- 23,8	240	66,1	- 45,0	160	43,5	- 40,1	112	70,0	+ 86,8	551	50,6	+ 25,6
310	14,6	- 38,4	520	56,8	- 55,5	140	39,6	- 32,5	260	33,5	- 35,5	111	64,3	- 79,5	552	15,6	- 17,8
210	30,1	+ 56,6	720	25,4	- 30,2	040	32,7	+ 32,0	760	35,4	+ 52,1	113	59,5	+ 58,0	553	32,3	- 39,6
110	98,5	+ 113,8	B20	17,3	+ 29,8	T40	57,3	+ 71,5	560	12,6	+ 13,6	114	35,8	+ 41,0	554	18,6	- 17,3
010	7,3	+ 10,3	920	21,9	+ 32,7	240	17,1	+ 15,6	560	15,5	- 21,7	272	40,7	- 48,0	662	27,0	+ 35,9
110	49,9	- 49,2	730	23,7	- 27,0	340	55,0	- 48,5	760	23,7	- 40,5	221	25,0	- 63,6	661	22,0	+ 12,9
210	98,2	- 80,4	630	34,2	- 31,4	T40	84,6	- 59,2	270	20,0	+ 25,9	221	41,6	+ 88,0	661	52,4	- 42,8
110	79,9	+ 76,5	430	56,1	+ 45,0	840	41,3	+ 42,3	170	16,3	- 11,5	222	43,7	+ 42,7	662	17,7	- 13,5
510	47,5	+ 47,9	350	87,0	+ 58,7	740	28,3	+ 33,2	070	34,7	- 34,6	223	27,1	- 28,2	663	23,6	+ 25,6
610	8,9	- 22,0	230	20,6	- 6,9	550	17,9	+ 22,6	370	33,9	- 31,6	224	38,6	- 41,1	771	30,6	- 33,0
710	26,9	- 40,1	130	89,1	- 64,8	450	21,3	- 21,4	270	24,8	+ 22,8	333	19,6	- 33,0	770	10,3	- 8,6
810	20,7	- 33,0	030	29,2	- 44,5	350	41,3	- 34,2	370	34,7	+ 38,3	352	27,6	+ 22,8	771	36,3	+ 32,0
720	23,1	+ 26,9				250	25,4	- 24,4				772	31,7	+ 24,4			

on voit que cette liaison longue, dépassant de 40% la distance covalente normale, indique bien une coordination beaucoup plus lâche que la liaison dative habituelle: sa nature doit être partiellement électrostatique. On comprend que dans le domaine de fréquences étudié, le spectre infrarouge n'indique que des variations faibles vis-à-vis des spectres des molécules libres, en accord avec la partie B de ce travail. On peut encore utilement comparer la grande distance  $I-1-O-1 = 2,65 \text{ \AA}$ , présente ici, avec les valeurs plus proches de la longueur de la liaison covalente que présentent

<sup>21)</sup> Réf. 20), p. M 171.

<sup>22)</sup> L. PAULING, The Nature of the chemical Bond, Cornell, Ithaca 1945, p. 189.

<sup>23)</sup> A. E. REMICK, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, 2d. ed., Wiley & Sons, New York 1949, p. 128.

d'autres types de composés d'addition entre atomes accepteurs et donneurs: pour  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Sb}-\text{O} = 2,18 \text{ \AA}^3$ ; pour  $\text{SeOCl}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{Se} = 2,19 \text{ \AA}^{24})$ ; et pour  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Sb}-\text{N} = 2,17 \text{ \AA}^{25})$ . Ces distances sont supérieures, mais de 9 à 20% seulement, à la séparation interatomique calculée comme il a été indiqué ci-dessus.

Il est aussi intéressant d'étudier la disposition des liaisons autour de l'atome d'oxygène du dioxane du composé d'addition, sans considérer d'ailleurs les valeurs suivantes des angles comme très exactes: angle  $\text{C}-2-\text{O}-1-\text{C}-3 = 106^\circ$ ; angles  $\text{I}-1-\text{O}-1-\text{C}-2$  et  $\text{I}-1-\text{O}-1-\text{C}-3 = 105^\circ$  et  $125^\circ$  resp. (fig.); enfin angle de la liaison  $\text{I}-1-\text{O}-1$  avec le plan  $[\text{C}-2-\text{O}-1-\text{C}-3] = 135^\circ$ . Ces données sont intermédiaires entre une structure plane (angles de  $120^\circ$  et  $180^\circ$ ) et une structure tétraédrique régulière ( $109,5^\circ$  et  $102^\circ$ ). Par contre dans le composé déjà cité  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ , dont NEUBAUER & WEISS<sup>25)</sup> ont prouvé la nature donneur-accepteur, ces auteurs indiquent des angles  $\text{SNS} = 114^\circ$  et  $\text{SbNS}$  de  $120^\circ$  et  $125^\circ$ , pour une liaison dative de longueur presque normale, donc une structure approximativement plane.

Nous exprimons notre vive reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, l'appareillage rétigraphique et un subside de recherche ayant été mis par lui à la disposition du laboratoire. L'acquisition d'un photosommateur harmonique a été rendue possible grâce à une subvention de la SOCIÉTÉ ACADEMIQUE DE GENÈVE, que les auteurs remercient ici de sa générosité.

#### SUMMARY

X-ray diffraction, infrared spectra and molecular polarisation (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) of the addition compound 1,4-dioxan-diiodoacetylene have been determined.

The crystalline structure of the compound consists of parallel chains of alternating molecules of dioxane and diiodoacetylene, each molecule being slightly deformed but having retained its centre of symmetry (spatial group  $\bar{P}1$ ). Parameters and interatomic distances, ascertained from a retigraphic study, are given ( $R = 0,25$ ); the donor-acceptor bond, oxygen-iodine, is a rather long one ( $2,65 \text{ \AA}$ ) and is compared with dative bonds in other addition compounds.

IR-spectra and molecular polarisation are also in favour of a weak bond between donor and acceptor molecule in the solid state, and of the absence of bond when dissolved in benzene.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

---

<sup>24)</sup> I. LINDQVIST & G. NAHRINGBAUER, Acta crystallogr. **12**, 638 (1959).

<sup>25)</sup> D. NEUBAUER & J. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 28 (1960).