

Etude de Quatre Benzènesulfonamides. I. Structures Cristallines

PAR BERTHE RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Bellevue, 92, France

(Reçu le 3 juillet 1968)

Four substituted derivatives of *N*-phenylbenzenesulphonamide, $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$, have been studied by X-ray diffraction methods. The molecular structures are much alike and, in particular, in each case the aniline ring has not a plane conformation. This result confirms the hypothesis according to which the realization of a plane structure is impossible because of overlapping of the overcrowded spheres of the sulphur atom, on one side, and of the aniline *ortho* hydrogen atoms (or their substituents) on the other side.

Introduction

Cette étude a été entreprise en vue de vérifier l'existence de relations entre structure, encombrement stérique et propriétés physicochimiques dans certaines molécules organiques.

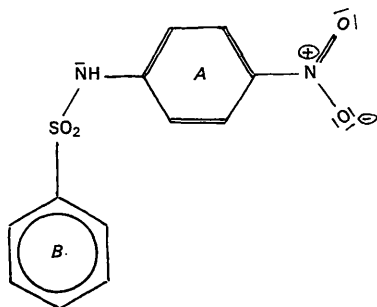
L'influence de l'encombrement stérique sur la structure et les propriétés physicochimiques a pu, en effet, être mise en cause (Dauphin & Kergomard, 1961) dans la série des benzènesulfonamides *N*-substitués de formule de base: $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$ où le substituant fixé sur l'azote est un noyau benzénique. Les deux noyaux benzéniques peuvent eux-mêmes porter d'autres substituants.

Dans cette série, préparée en vue d'obtenir des produits donnant une gamme étendue de pK , et certains très acides, Dauphin, Kergomard & Veschambre (1967) ont étudié les propriétés physicochimiques d'environ 200 composés. Ces composés se comportent en effet comme des acides et vérifient la loi de Hammett (Hammett, 1940; Ferguson, 1963); leur pK peut être prévu au moyen de la relation:

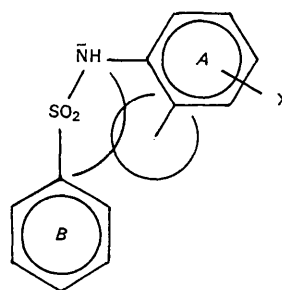
$$pK = pK_0 - \rho \cdot \sigma,$$

où les notations sont les suivantes:

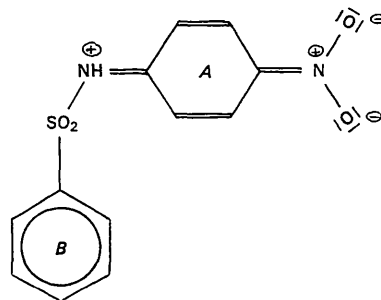
(a) pK_0 est le pK_a d'un composé non substitué, par exemple, dans le cas le plus simple, le composé de formule $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$ (I).



(I)



(II)



(III)

(b) pK est celui du composé que l'on en déduit par substitution sur l'un des noyaux (X), en *mé*ta ou *para*. Les substituants sont:

soit un atome: $X = Br, Cl, F$;

soit un groupement: $X = CH_3, OCH_3, SO_2, NO_2$.

(c) ρ est un coefficient (constante de réaction) déterminé expérimentalement, qui caractérise la réaction étudiée, à savoir ici, la dissociation acide au niveau de l'atome d'azote, la nature du composé non substitué subissant la dissociation, et le noyau sur lequel est effectuée la substitution.

(d) σ est un coefficient (constante de substituant) dont la valeur dépend uniquement de la nature du substituant X. Il traduit l'influence de celui-ci sur les propriétés de l'atome d'azote, soit directement par son champ électrique (effet inducteur: σ_I), soit par l'inter-

médiaire du noyau benzénique (effet mésomère: σ_R) lorsqu'il participe à un système de doubles liaisons conjuguées avec le noyau et l'atome d'azote:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R.$$

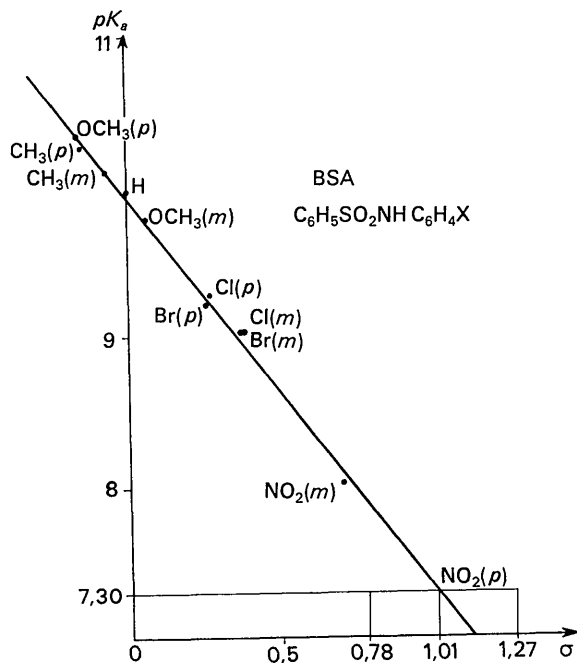


Fig. 1. Vérification de la loi de Hammett par un benzènesulfonamide.

Un grand nombre de valeurs de σ ont été déterminées expérimentalement (Hammett, 1940; Jaffé, 1953).

Pour un composé donné, la courbe représentant la variation du pK des dérivés substitués en fonction de σ est donc une droite de coefficient angulaire $-q$; les valeurs élevées de σ donnent les composés les plus acides.

Dans le cas du substituant NO_2 situé en *para*, le coefficient σ peut prendre deux valeurs suivant la nature du système de doubles liaisons conjuguées dans lequel ce groupement se trouve introduit (variation du coefficient σ_R): avec le noyau de l'aniline ou du phénol l'expérience donne, $\sigma = 1,27$; avec le noyau benzénique, $\sigma = 0,78$.

Mais les benzènesulfonamides étudiés ici ne vérifient pas cette dernière règle concernant les dérivés nitrés en *para* sur le noyau de l'aniline. Ainsi dans le cas le plus simple, la formule de ce dérivé s'écrit comme en II. Et pour la famille des composés analogues, dans lesquels NO_2 est remplacé successivement par Br, Cl, CH_3 , etc., les points représentant la valeur du pK en fonction de σ se trouvent bien sur une droite (Fig. 1). Mais pour ce composé le pK (7,3) a un point représentatif situé au-dessus de la droite pour $\sigma = 1,27$ (noyau de l'aniline, A), et au-dessous, pour $\sigma = 0,78$ (noyau benzénique, B). Placé sur la droite expérimentale, ce point correspond à une valeur de σ intermédiaire, égale à 1,01.

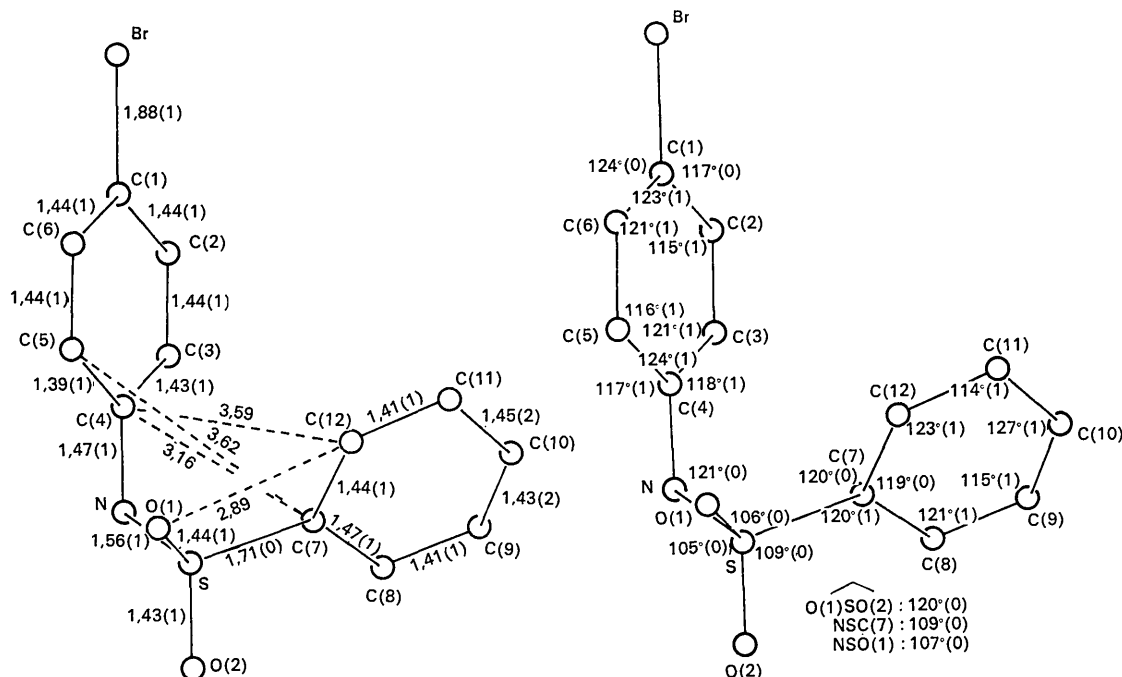


Fig. 2. BSA: liaisons covalentes, liaisons de van der Waals intramoléculaires, angles de valence, et (entre parenthèses) erreurs quadratiques moyennes.

On a émis l'hypothèse (Dauphin & Kergomard) que la cause de cet écart est un empêchement stérique de conjugaison.

Si l'on suppose, en effet, la structure du noyau *A* plane, condition d'existence d'un système de doubles liaisons conjuguées jusqu'à l'atome d'azote (formule III), il y a chevauchement des sphères d'encombrement de l'atome de soufre et de l'atome d'hydrogène du noyau de l'aniline situé en *ortho* par rapport à la fonction NH. Par suite de la répulsion de contact entre ces sphères, la liaison NS subit une rotation autour de la liaison CN et n'est plus coplanaire avec le noyau de l'aniline. C'est ce qui empêche la conjugaison entre les électrons libres de l'azote et les électrons π du noyau, d'où il en résulte un abaissement de la valeur de $\sigma(\text{NO}_2)_p$.

C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que l'on a entrepris la mesure de l'angle α du plan du noyau de l'aniline (*A*) et du plan CNS dans plusieurs benzènesulfonamides. Pour effectuer cette mesure on a déterminé la structure de ces composés, à l'état cristallisé, à partir de leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

Détermination des structures

Quatre composés donnant des cristaux bien formés ont fait l'objet d'une étude structurale complète:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{B}$ rou *N-p*-bromophénylbenzènesulfonamide (BSA),

$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ ou *N-p*-bromophényl-*p*-chlorobenzènesulfonamide (BSACl),

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ ou *N*-(bromo-1-méthyl-3-phényl)benzènesulfonamide (BSAM1),

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$ ou *N*-(bromo-1-diméthyl-3,5-phényl)benzènesulfonamide (BSAM2).

Les deux derniers composés se déduisent du premier par remplacement d'un ou des deux atomes d'hydrogène fixés en *ortho* par rapport à l'azote, par des groupements méthyliques. Ils ont été choisis afin de rendre encore plus marqué l'effet d'encombrement au voisinage de la liaison NS et d'augmenter ainsi l'angle α .

Pour chacune de ces 4 structures les méthodes employées étaient analogues.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de leur solution dans l'acétone ou l'alcool à température ordinaire.

Ils se présentent habituellement sous forme de prismes (BSA, BSACl) ou de plaquettes (BSAM1, BSAM2) incolores.

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg, en équi-inclinaison, en utilisant le rayonnement filtré d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$).

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de réflexions d'ordre élevé des diagrammes de Weissenberg équatoriaux. A ces diagrammes était su-

perposé un diagramme de fil de cuivre afin d'étalonner la chambre à l'aide de tables (Rose, Rérat, & Tsoucaris, 1957).

La densité a été mesurée par la méthode de flottation, la densité du liquide (mélange de chloroforme et d'alcool, ou de chloroforme et d'acétone) étant elle-même mesurée au moyen d'un densimètre.

On a mesuré les intensités des réflexions par estimation visuelle sur diagrammes de Weissenberg intégrés (méthode des films multiples) en utilisant une échelle d'intensités étalonnée. Ces taches étalons obtenues au moyen de clichés de cristal oscillant étaient sensiblement de même forme que les taches des diagrammes de diffraction. L'intensité des taches non observables a été considérée comme égale à la moitié de la tache la plus faible de l'échelle.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction de longueur de tache n'a été appliquée. Seules les taches raccourcies étaient mesurées. Il n'a pas été tenu compte de l'absorption.

Les intensités des strates perpendiculaires à l'axe *c* ont été: ou bien ajustées à l'échelle absolue par calcul de la droite de Wilson pour chaque strate (BSA, BSAM1); ou bien ajustées à une échelle commune au moyen d'un diagramme équatorial obtenu en faisant tourner le cristal autour d'un axe différent de l'axe *c* (BSAC1, BSAM2).

Pour chaque composé, on a utilisé une seule série de diagrammes d'équi-inclinaison, jusqu'à un angle égal à 45° ; la sphère de réflexion n'a donc pas été explorée dans la direction *c* aussi loin que le permettait la longueur d'onde utilisée.

Calculs cristallographiques

Les calculs des sections de Patterson et de densité électronique ont été effectués au moyen d'un photosommateur harmonique de von Eller (1955) pour le BSAC1 et le BSAM2. On a effectué les calculs d'affinement du BSAC1 sur machine CAB 500, puis sur ordinateur IBM 704 au moyen du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Tous les autres calculs ont été réalisés sur un ensemble électronique PALLAS N16 puis N32 après rédaction en langage symbolique MAGE II des programmes de calculs de sections de Patterson et de densité électronique, et d'affinement des paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés (par matrices 3×3 pour les coordonnées et 6×6 pour les facteurs de température anisotropes). Les facteurs de diffusion atomiques utilisés étaient ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952).

La liste des 8042 facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur demande.

Pour chacun des cycles hexagonaux *A* et *B* l'équation du plan de moindre inertie a été déterminée à partir des 6 atomes du cycle. Les équations des plans C_4NS et NSC_7 ont été également déterminées en vue du calcul des angles $\alpha_1 = A \wedge \text{C}_4\text{NS}$, $\alpha_2 = \text{C}_4\text{NS} \wedge \text{NSC}_7$ et $\alpha_3 = \text{NSC}_7 \wedge B$.

Les programmes concernant le plan de moindre inertie d'un ensemble de points ont été réalisés par E. Guez. On cherche un plan (P) tel que la somme $\mathcal{M} = \sum_i d_i^2$

des carrés des distances d_i (Å) de N points donnés, $P_i(X_i, Y_i, Z_i)$, à ce plan soit minimale (axes orthogonaux, Rollett, 1965).

Plaçant l'origine des axes au centre de gravité des N points, on détermine l'orientation du plan (P) pour laquelle le moment d'inertie \mathcal{M} est au minimum. Son équation peut s'écrire:

$$UX + VY + WZ = 0,$$

avec

$$U^2 + V^2 + W^2 - 1 = 0.$$

Le moment d'inertie est alors:

$$\mathcal{M} = \sum_i (UX_i + VY_i + WZ_i)^2,$$

et les coefficients U, V, W , cherchés sont calculés par application du théorème des extremums liés.

L'erreur quadratique moyenne $\sigma(\alpha)$ sur l'angle α entre deux plans (P) et (P') est obtenue par l'intermédiaire du calcul de l'erreur sur leurs coefficients U, V, W et U', V', W' .

On part des coordonnées x_i, y_i, z_i (fractionnaires, axes cristallographiques) des points P_i qui résultent de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, ainsi que de leurs erreurs quadratiques moyennes $\sigma(x_i), \sigma(y_i), \sigma(z_i)$. Ces coordonnées sont donc considérées comme variables aléatoires indépendantes et il est nécessaire de tenir compte du changement d'axes en fin de calcul d'erreur sur U, V, \dots (Rollett, 1965).

Le calcul de l'erreur sur l'angle α entre deux plans de moindre inertie est effectué ensuite à partir de l'expression:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{UU' + VV' + WW'}{(U^2 + V^2 + W^2)^{1/2} (U'^2 + V'^2 + W'^2)^{1/2}} \right),$$

en utilisant les résultats du calcul d'erreur sur les coefficients U, V, \dots et en considérant les coordonnées x_i, y_i, z_i comme variables aléatoires.

Structure du *N-p*-bromophényl benzènesulfonamide (BSA)

Résultats expérimentaux et calculs

Système orthorhombique.

Groupe spatial n° 61: *Pcab*.

Volume de la maille $V = 2568 \text{ \AA}^3$.

Paramètres:

$$a = 10,98 \pm 0,03,$$

$$b = 23,87 \pm 0,05,$$

$$c = 9,80 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Nombre de molécules par maille $Z = 8$.

Densité mesurée $D_m = 1,62 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

Densité calculée $D_x = 1,62 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nombre de réflexions indépendantes observées $NF = 1804$.

Exploration du réseau réciproque sur strates d'indice: $1 < 9$ (angle d'équi-inclinaison: $\varphi_{1=9} = 45^\circ$).

Le diagramme de Patterson des projections $hk0$ et $0kl$ a donné les positions des atomes de brome et de soufre. Les sections de densité électronique parallèles au plan (001) calculées en utilisant les phases des 2 atomes lourds ont ensuite donné les positions des autres atomes.

Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés en considérant les facteurs de température comme anisotropes (Tableau 1). Le calcul a été arrêté pour une valeur du facteur résiduel $R = 0,16$ ($R = 0,13$, extinctions fortuites non comprises).

Tableau 1. Paramètres atomiques

Paramètres de position et erreurs quadratiques moyennes ($\times 10^4$)

	x	(σ)	y	(σ)	z	(σ)
Br	1151	(8)	609	(4)	5411	(10)
S	7289	(15)	1115	(6)	7046	(19)
C(1)	2855	(57)	644	(25)	5566	(72)
C(2)	3458	(75)	403	(33)	6726	(94)
C(3)	4735	(71)	411	(38)	6845	(83)
C(4)	5367	(50)	694	(22)	5821	(70)
C(5)	4800	(67)	949	(32)	4659	(82)
C(6)	3503	(68)	925	(35)	4481	(86)
N	6698	(57)	730	(27)	5950	(77)
O(1)	6888	(49)	912	(22)	8351	(56)
O(2)	8553	(49)	1125	(23)	6716	(61)
C(7)	6707	(69)	1778	(29)	6897	(86)
C(8)	7261	(90)	2174	(36)	5930	(125)
C(9)	6747	(130)	2708	(47)	5698	(150)
C(10)	5809	(111)	2865	(49)	6636	(134)
C(11)	5201	(148)	2506	(61)	7613	(173)
C(12)	5716	(101)	1966	(34)	7739	(101)

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

Le facteur de température est de la forme:

$$\exp [-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + hk B_{12} + kl B_{23} + lh B_{31})].$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{23}	B_{31}
Br	68	21	101	1	3	3
S	50	10	59	-1	6	26
C(1)	35	16	92	-1	-28	17
C(2)	63	16	59	-11	23	97
C(3)	54	24	44	9	6	44
C(4)	23	8	70	12	-19	10
C(5)	87	19	96	-26	11	-19
C(6)	49	23	125	5	-11	-8
N	64	19	54	-12	28	25
O(1)	88	19	78	-1	-2	4
O(2)	70	22	96	-13	8	24
C(7)	90	15	94	-7	6	-45
C(8)	108	16	176	14	0	6
C(9)	174	25	199	-26	20	48
C(10)	89	30	161	15	-18	118
C(11)	278	37	272	1	-5	-162
C(12)	122	15	98	19	4	10

Structure et empilement des molécules

Les liaisons covalentes des cycles hexagonaux *A* et *B* varient entre les limites (Fig. 2): 1,39–1,44 Å pour *A* et 1,41–1,47 Å pour *B*. Les paramètres des plans de moindre inertie sont les suivants (Å⁻¹):

	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>W</i>
A	-0,0210	0,2266	0,1315
C ₄ NS	-0,0051	-0,3140	0,2717
NSC ₇	0,3592	0,1159	-0,3161
B	0,0595	0,0309	0,0636

et les distances des atomes aux plans *A* et *B* ont pour valeurs:

<i>A</i>		<i>B</i>	
C(1)	= -0,00 Å	C(7)	= -0,01 Å
C(2)	= 0,02	C(8)	= 0,04
C(3)	= -0,02	C(9)	= -0,05
C(4)	= 0,00	C(10)	= 0,04
C(5)	= 0,01	C(11)	= -0,02
C(6)	= -0,01	C(12)	= 0,00
Br	= 0,00	S	= -0,03
N	= 0,02		

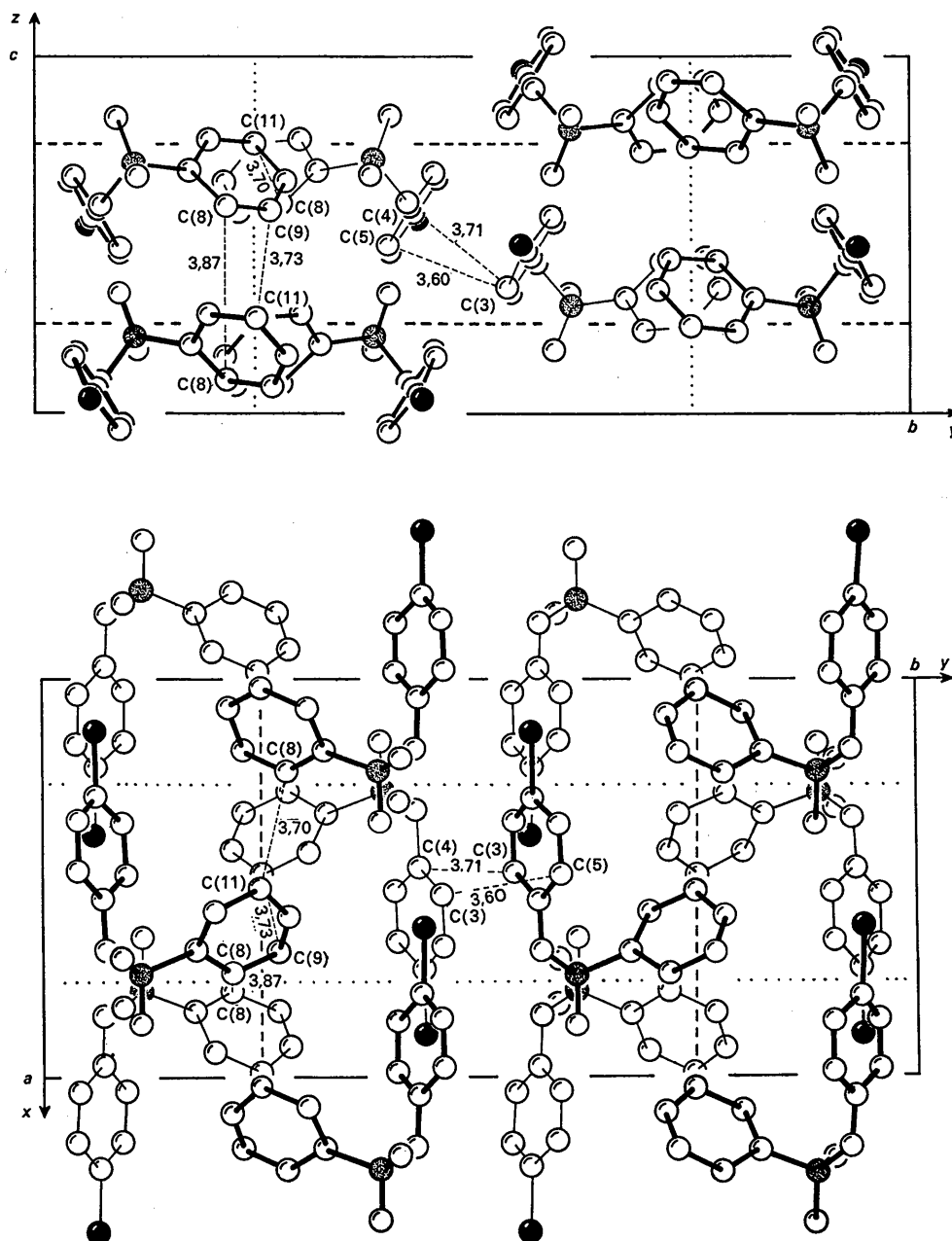


Fig. 3. BSA: projections *0kl* et *hk0*.

Enfin, les angles α que font entre eux ces 4 plans sont donnés ci-dessous avec leurs erreurs quadratiques moyennes.

	α	$\sigma(\alpha)$
$A \wedge C_4NS$	71°	5°
$C_4NS \wedge NSC_7$	53	7
$NSC_7 \wedge B$	84	5

La Fig. 3 donne l'aspect général de la structure vue suivant les directions c et a .

Les molécules s'empilent en doubles couches perpendiculaires à l'axe b . Ces doubles couches entrent en contact au niveau $y = \frac{1}{2}$ par l'intermédiaire des cycles A , qui se trouvent eux-mêmes presque perpendiculaires à l'axe b et se tournent vers l'extérieur des doubles couches.

Les cycles B au contraire se tournent vers l'intérieur des doubles couches dont ils assurent la cohésion. Ils sont orientés presque parallèlement à l'axe b et se disposent à l'intérieur de la double couche comme dans un assemblage hexagonal compact, chaque cycle étant en contact de six voisins dans le plan $y = \frac{1}{2}$.

Structure du *N-p*-bromophényl-*p*-chlorobenzènesulphonamide (BSACI)

Résultats expérimentaux et calculs

Système rhomboédrique.

Groupe spatial n°148: $R\bar{3}$.

Volume de la maille hexagonale $V = 6641 \text{ \AA}^3$.

Paramètres:

$$a = 27,09 \pm 0,05, \\ c = 9,40 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Nombre de molécules par maille hexagonale $Z = 18$.

Densité mesurée $D_m = 1,74 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

Densité calculée $D_x = 1,74 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nombre de réflexions indépendantes observées $NF = 2436$.

Exploration du réseau réciproque sur strates d'indice: $1 < 9$ (angle d'équi-inclinaison: $\varphi_{1=9} = 48^\circ$).

Par projection suivant l'axe c ($9,4 \text{ \AA}$), le diagramme de Patterson a donné immédiatement la position de la projection de l'atome de brome dans l'unité asymétrique. Mais il n'a pas été possible de déterminer les positions des atomes de chlore et de soufre, ni directement à partir de ce diagramme, ni à partir du diagramme de densité électronique correspondant calculé avec les signes imposés par l'atome de brome. Il a donc fallu pour les mettre en évidence calculer le diagramme de Patterson dans l'espace à trois dimensions.

Les coordonnées x et y des autres atomes ont ensuite été obtenues par calcul de la projection de la densité électronique suivant l'axe c en utilisant les phases imposées par les trois atomes de positions connues (chlore et soufre n'étant pas encore discernables on leur a attribué le même facteur de diffusion). Un calcul de la projection de la densité électronique suivant l'axe a ($27,1 \text{ \AA}$) a donné de la même manière les coordonnées z des autres atomes.

Après 4 cycles d'affinement tridimensionnel portant successivement ou simultanément sur les coordonnées, le facteur d'échelle de chaque strate et les facteurs de température atomiques isotropes, le facteur résiduel a atteint la valeur de 0,19 (paramètres atomiques du Tableau 2).

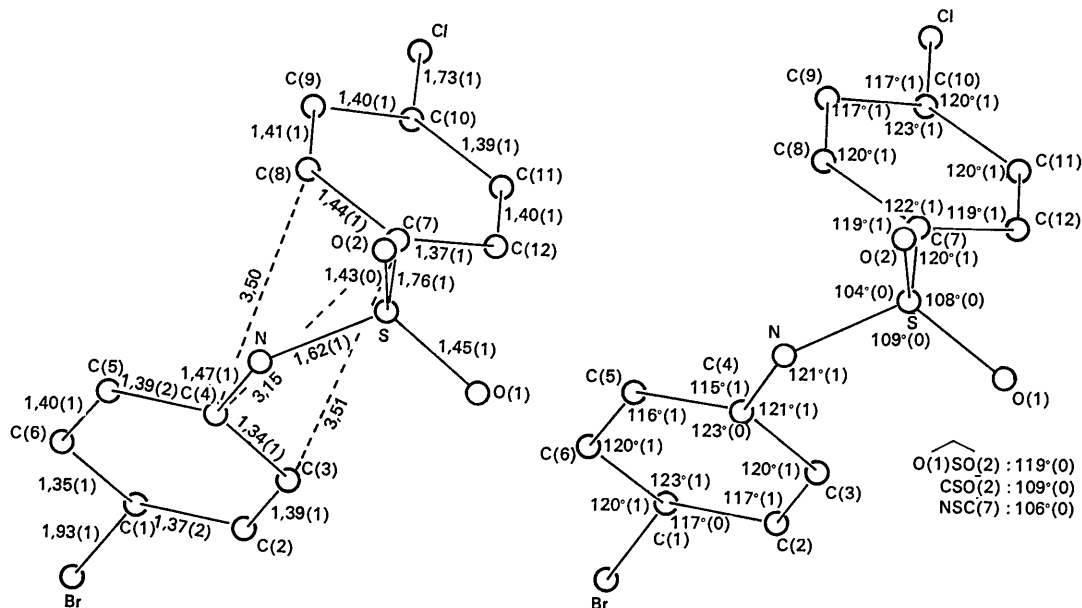


Fig. 4. BSACI: liaisons covalentes, liaisons de van der Waals intramoléculaires, angles de valence et (entre parenthèses) erreurs quadratiques moyennes.

Tableau 2. Paramètres atomiques.

	Paramètres						<i>B</i>
	de position et erreurs quadratiques moyennes ($\times 10^4$), Coefficients d'agitation thermique isotrope ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$)						
	<i>x</i>	(σ)	<i>y</i>	(σ)	<i>z</i>	(σ)	
Br	928	(1)	669	(1)	8263	(3)	447
S	2385	(2)	3223	(2)	4558	(5)	184
Cl	2469	(2)	1378	(2)	458	(7)	385
C(1)	1201	(7)	1366	(7)	7198	(21)	224
C(2)	1753	(7)	1785	(7)	7427	(22)	272
C(3)	1945	(7)	2300	(7)	6712	(21)	241
C(4)	1590	(6)	2366	(6)	5840	(19)	184
C(5)	1030	(7)	1942	(7)	5595	(22)	269
C(6)	837	(7)	1437	(7)	6362	(22)	250
N	1776	(5)	2900	(5)	5066	(16)	212
O(1)	2838	(5)	3423	(5)	5305	(15)	300
O(2)	2347	(5)	3627	(5)	3360	(15)	290
C(7)	2415	(6)	2702	(5)	3203	(20)	216
C(8)	1948	(8)	2364	(6)	2262	(24)	310
C(9)	1967	(8)	1949	(8)	1398	(24)	342
C(10)	2452	(7)	1896	(8)	1507	(22)	269
C(11)	2909	(8)	2239	(8)	2381	(25)	349
C(12)	2894	(7)	2656	(8)	3224	(22)	264

Structure et empilement des molécules

Les liaisons covalentes C-C des cycles hexagonaux *A* et *B* varient entre les limites (Fig. 4): 1,34–1,40 Å pour *A*, et 1,37–1,44 Å pour *B*. Les paramètres des plans de moindre inertie sont les suivants:

	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>W</i>
<i>A</i>	-0,0968	0,0637	0,1373
C ₄ NS	0,0257	0,0676	0,1086
NSC ₇	0,2318	-0,0838	0,2868
<i>B</i>	0,0411	0,2845	-0,3098

et les distances des atomes aux plans *A* et *B* ont pour valeurs:

<i>A</i>	<i>B</i>
C(1) = -0,01 Å	C(7) = 0,02 Å
C(2) = 0,00	C(8) = -0,01
C(3) = 0,01	C(9) = -0,01
C(4) = 0,00	C(10) = 0,00
C(5) = -0,02	C(11) = 0,00
C(6) = 0,02	C(12) = 0,02
Br = 0,06	S = 0,01
N = 0,01	Cl = 0,04

Enfin, les angles que font entre eux ces 4 plans sont donnés dans le Tableau suivant, avec leur écart quadratique moyen:

	α	$\sigma(\alpha)$
<i>A</i> \wedge C ₄ NS	44°	2°
C ₄ NS \wedge NSC ₇	50	2
NSC ₇ \wedge <i>B</i>	50	1

La Fig. 5 donne l'aspect général de la structure vue suivant la direction *c* d'une part et la direction *a* d'autre part.

Les atomes de brome sont disposés autour des axes ternaires inverses et les molécules forment des ensembles relativement compacts, aplatis suivant la direction *c* autour des centres de symétrie. Ces molécules sont orientées 'tête bêche' les unes par rapport aux

autres de sorte que l'on trouve six noyaux hexagonaux autour de l'axe ternaire inverse, à peu près au même niveau *z*, avec alternance des cycles *A* et *B*, et six autres au niveau $-z$. Ces cycles sont inclinés à la façon des pales d'une hélice, la face supérieure d'un cycle venant en contact du bord supérieur du cycle suivant.

Ces ensembles de six molécules occupent des positions analogues à celles d'un arrangement hexagonal compact d'ellipsoïdes (couches '*A*' et '*B*' alternées) mais le rapport *c/a* du cristal est très différent de celui que l'on peut déduire approximativement du rapport des axes *c/a* des ellipsoïdes de révolution aplatis enveloppant ces ensembles.

Structure du *N*-(bromo-1-méthyl-3-phényl)benzènesulfonamide (BSAM1)

Résultats expérimentaux et calculs

Système triclinique.

Groupe spatial n°2: $P\bar{1}$.

Volume de la maille $V = 684 \text{ \AA}^3$.

Paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 8,90 \pm 0,03, \\ b &= 10,40 \pm 0,02, \\ c &= 8,36 \pm 0,04 \text{ \AA}. \\ \alpha &= 97^\circ \pm 1^\circ, \\ \beta &= 95^\circ \pm 1^\circ, \\ \gamma &= 79^\circ \pm 1^\circ. \end{aligned}$$

Nombre de molécules par maille $Z = 2$.

Densité mesurée $D_m = 1,58 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

Densité calculée $D_x = 1,55 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nombre de réflexions indépendantes observées $NF = 2222$.

Exploration du réseau réciproque sur strates d'indice $1 < 8$ (angle d'équi-inclinaison: $\varphi_{1-8} = 47,5^\circ$).

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis de placer les atomes de brome et de soufre. Le calcul a été effectué par sections parallèles au plan (001), tous les 0,05 Å. Les autres atomes ont été ensuite placés à partir des projections de la densité électronique suivant les axes *a* et *c* (méthode de l'atome lourd).

Le cycle bromé est apparu nettement sur les premiers diagrammes. Le deuxième cycle n'a pas été mis en évidence aussi facilement. Pour y parvenir on a déterminé les signes des facteurs de structure observés en utilisant au mieux les informations alors obtenues sur la structure: dans le calcul des facteurs de structure théoriques on a considéré la région supposée occupée par le deuxième cycle, non pas comme vide, mais comme constituée d'un quadrillage serré d'atomes de poids total équivalent à celui des 6 atomes du cycle.

Puis ont été affinés simultanément ou successivement: les positions atomiques, les facteurs d'échelle pour chaque strate et les facteurs de température anisotrope. Le calcul a été arrêté pour un facteur résiduel $R = 0,15$ ($R = 0,13$, extinctions fortuites exclues). Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 3.

Tableau 3 (suite)

	x	(σ)	y	(σ)	z	(σ)
N	7713	(46)	4393	(33)	8786	(51)
O(1)	9441	(45)	4165	(36)	11256	(45)
O(2)	7124	(51)	2938	(41)	10656	(52)
C(7)	9800	(61)	2046	(44)	9106	(66)
C(8)	9113	(84)	1009	(56)	8286	(94)
C(9)	10114	(133)	-43	(77)	7302	(144)
C(10)	11757	(134)	-28	(80)	7356	(162)
C(11)	12492	(111)	1010	(67)	8283	(117)
C(12)	11487	(82)	2091	(58)	9162	(85)

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$).

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{23}	B_{31}
Br	212	178	253	-149	62	-58
S	142	90	127	-39	28	27
C(1)	144	78	178	-44	12	-38
C(2)	141	92	151	-72	68	-62
C(3)	126	72	161	-60	25	36
C(4)	107	69	128	-33	44	-3
C(5)	159	117	196	-105	59	-5
C(6)	146	157	198	-117	18	-11
CH ₃	167	129	162	-73	30	57
N	132	70	164	-48	8	30
O(1)	169	127	137	-45	25	-39
O(2)	220	159	201	-109	81	107
C(7)	144	88	167	-2	67	7
C(8)	223	106	265	-83	7	53
C(9)	434	132	498	18	95	369
C(10)	372	128	543	-114	8	87
C(11)	357	108	406	64	155	251
C(12)	222	106	215	36	19	71

Structure et empilement des molécules

Les liaisons covalentes C-C des cycles hexagonaux *A* et *B* varient entre les limites (Fig. 6): 1,36–1,42 Å pour *A* et 1,36–1,45 Å pour *B*. Les paramètres des

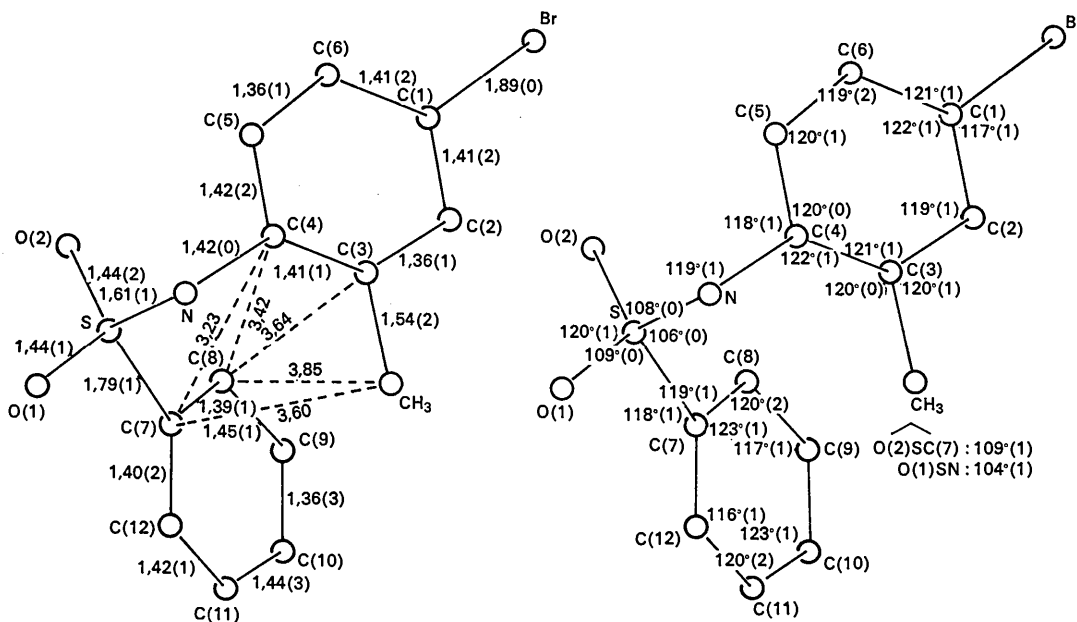


Fig. 6. BSAM1: liaisons covalentes, liaisons de van der Waals intramoléculaires, angles de valence, et (entre parenthèses) erreurs quadratiques moyennes.

plans de moindre inertie sont les suivants:

	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>W</i>
<i>A</i>	-0,1237	0,7004	-0,2036
C ₄ NS	2,4093	-1,1657	-1,8475
NSC ₇	0,0978	0,0534	0,0093
<i>B</i>	0,0164	-0,0970	0,1633

et les distances des atomes aux plans *A* et *B* ont pour valeurs:

	<i>A</i>	<i>B</i>
C(1)	0,01 Å	C(7) = -0,02 Å
C(2)	-0,02	C(8) = 0,04
C(3)	0,00	C(9) = -0,03
C(4)	0,02	C(10) = -0,00
C(5)	-0,03	C(11) = 0,02
C(6)	0,01	C(12) = -0,01
Br	0,05	S = -0,12
N	0,02	
CH ₃	0,04	

Enfin les angles que font entre eux ces 4 plans sont donnés dans le Tableau suivant, avec leurs erreurs quadratiques moyennes:

	α	$\sigma(\alpha)$
<i>A</i> \wedge C ₄ NS	72°	4°
C ₄ NS \wedge NSC ₇	65	3
NSC ₇ \wedge <i>B</i>	84	3

La Fig. 7 donne l'aspect général de la structure vue suivant les directions *b* et *c*. Les molécules forment des chaînes parallèles orientées suivant la direction [1 $\bar{1}$ 1]. Ces chaînes s'assemblent elles-mêmes en couches parallèles au plan (110).

Structure du *N*-(bromo-1-diméthyl-3,5-phényl)
benzènesulfonamide (BSAM2)

Resultats experimentaux et calculs

Système monoclinique.
Groupe spatial n° 14: $P2_1/n$.
Volume de la maille $V=1457 \text{ \AA}^3$.
Paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 14,50 \pm 0,05, \\ b &= 19,70 \pm 0,05, \\ c &= 5,10 \pm 0,02 \text{ \AA}. \\ \beta &= 92^\circ \pm 1^\circ. \end{aligned}$$

Nombre de molécules par maille $Z=4$.
Densité mesurée $D_m=1,57 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$.
Densité calculée $D_x=1,55 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

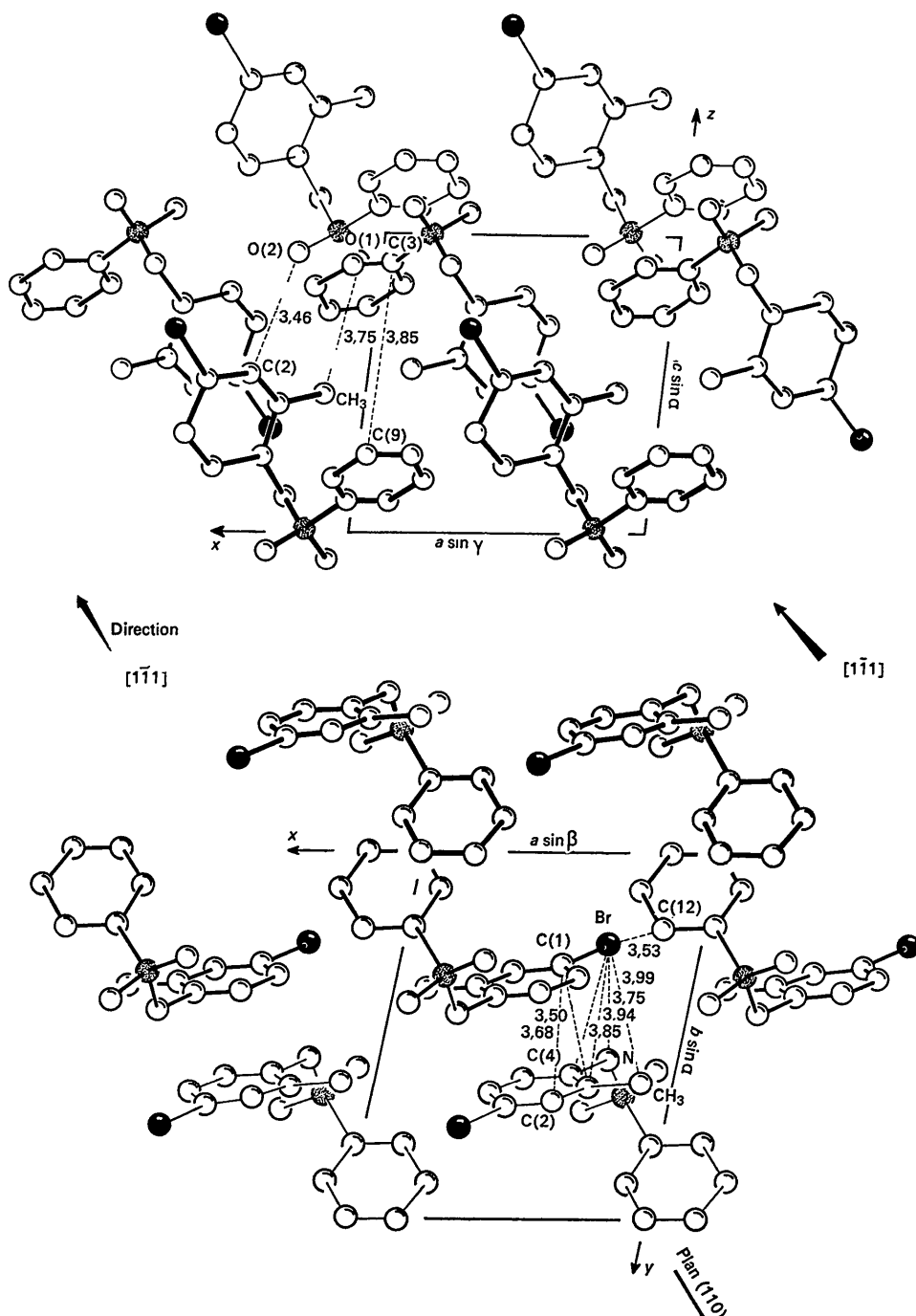


Fig. 7. BSAM1: projections $h0l$ et $hk0$.

Nombre de réflexions indépendantes observées $NF=1580$.

Exploration du réseau réciproque sur strates d'indice: $1 < 5$ (angle d'équi-inclinaison: $\varphi_{1=5}=49^\circ$).

Le diagramme de Patterson projeté suivant l'axe c (5,1 Å) a donné immédiatement la position des atomes lourds (brome et soufre). Suivant la même direction le diagramme de densité électronique obtenu en utilisant les signes de la contribution de ces deux atomes dans les facteurs de structure a fait apparaître nettement les maximums correspondant aux autres atomes. Les coordonnées x et y de tous les atomes ont été affinées par la méthode des moindres carrés.

Le diagramme de Patterson projeté suivant l'axe a (14,5 Å) a également donné immédiatement la position des atomes lourds. Le premier diagramme de densité électronique obtenu en utilisant les phases imposées par ces deux atomes a fait apparaître le cycle méthylé. Les coordonnées z du deuxième cycle ont été approximativement déduites des résultats précédents en considérant un modèle moléculaire classique.

Enfin, les coordonnées atomiques et les facteurs de température ont été affinés par la méthode des moindres carrés dans l'espace à 3 dimensions. Le rapport résiduel est $R=0,13$ (ce rapport s'abaisse à 0,075 lorsque l'on élimine les plans dont les intensités sont éteintes fortuitement). Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 4.

Structure et empilement des molécules

Les liaisons covalentes C-C des cycles hexagonaux A et B varient entre les limites (Fig. 8): 1,34–1,43 Å pour A , et 1,36–1,45 Å pour B . Les paramètres des plans de moindre inertie sont les suivants:

	U	V	W
A	0,1181	0,1979	0,2362
C_4NS	0,4496	0,2332	-0,2810
NSC_7	0,0939	-0,0739	0,1523
B	0,1623	-0,2684	-0,2378

et les distances des atomes aux plans A et B ont pour valeurs:

Tableau 4. Paramètres atomiques
Paramètres de position et erreurs quadratiques moyennes ($\times 10^4$).
Coefficients d'agitation thermique isotrope ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$).

	x	(σ)	y	(σ)	z	(σ)	B
Br	825	(8)	1635	(7)	1899	(22)	422
C(1)	1594	(83)	898	(62)	3307	(220)	436
C(2)	2480	(60)	852	(41)	2265	(167)	196
C(3)	3063	(60)	321	(46)	5140	(164)	212
C(4)	2675	(61)	-99	(45)	5140	(175)	217
C(5)	1798	(68)	-40	(49)	6016	(182)	266
C(6)	1213	(72)	493	(54)	5067	(201)	348
CH ₃ (1)	1439	(51)	-512	(38)	8230	(142)	112
CH ₃ (2)	4058	(63)	310	(48)	2320	(186)	257
N	3296	(47)	-691	(34)	6129	(125)	166
S	3447	(15)	-1406	(10)	4539	(41)	168
O(1)	3407	(45)	-1213	(32)	1869	(117)	266
O(2)	4270	(45)	-1712	(32)	5625	(128)	283
C(7)	2431	(54)	-1955	(38)	5189	(146)	122
C(8)	2515	(76)	-2376	(51)	7284	(201)	322
C(9)	1771	(85)	-2809	(62)	7624	(246)	464
C(10)	985	(66)	-2796	(51)	5897	(197)	276
C(11)	914	(80)	-2345	(60)	3894	(215)	401
C(12)	1629	(61)	-1911	(45)	3409	(166)	200

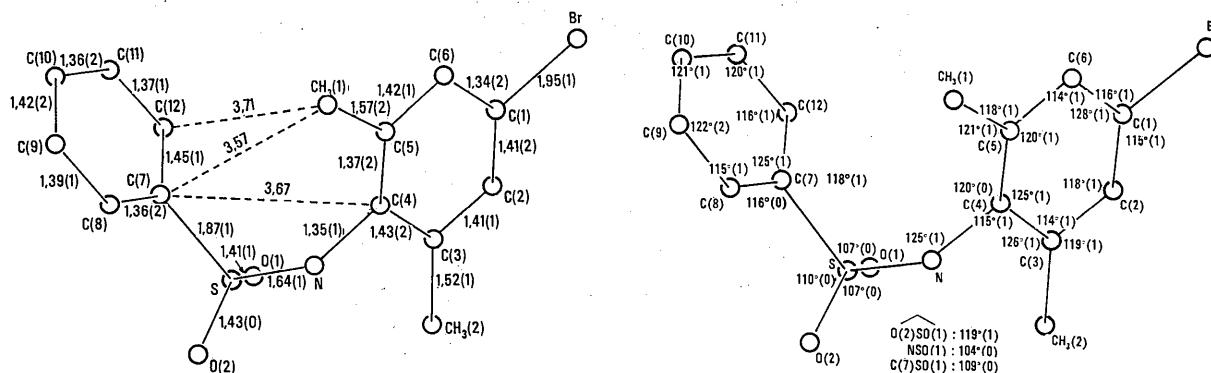
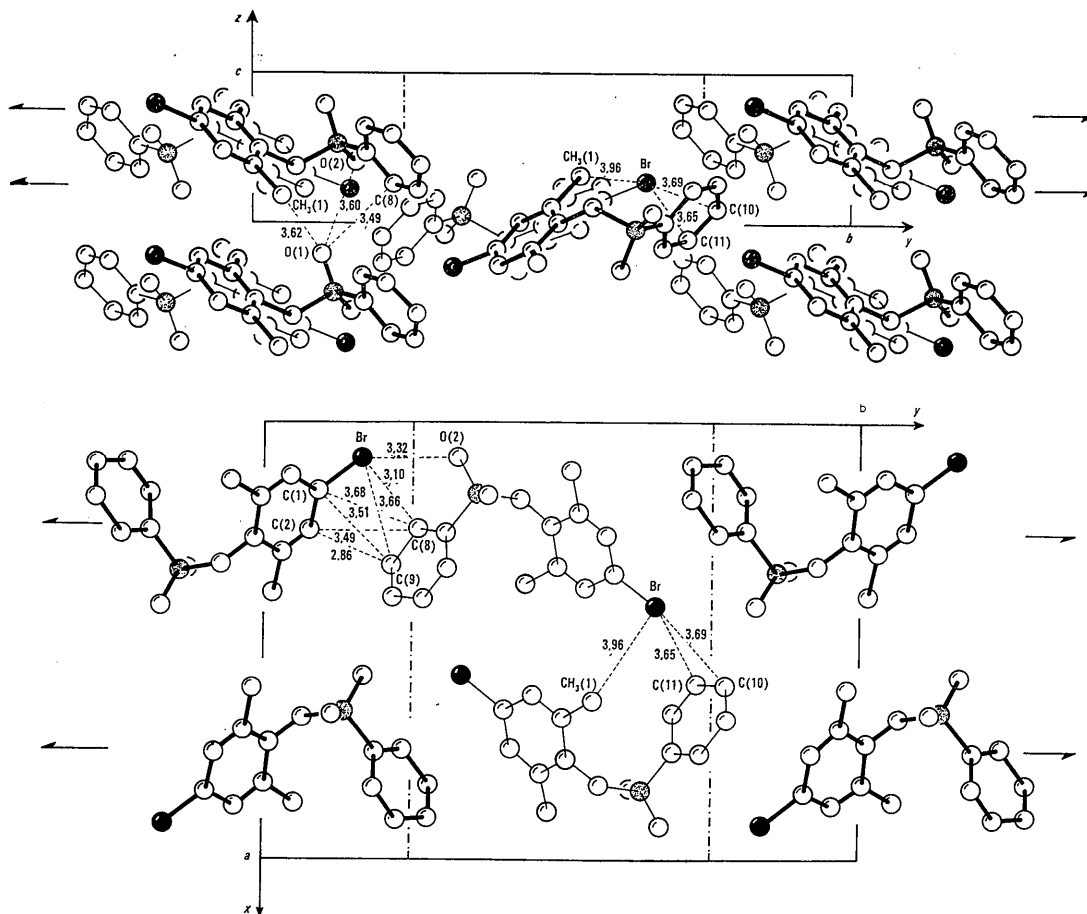


Fig. 8. BSAM2: liaisons covalentes, liaisons de van der Waals intramoléculaires, angles de valence, et (entre parenthèses) erreurs quadratiques moyennes.

Fig. 9. BSAM2: Projections $0kl$ et $hk0$.

A		B	
C(1)	= 0,01 Å	C(7)	= -0,01 Å
C(2)	= 0,00	C(8)	= 0,01
C(3)	= -0,01	C(9)	= 0,00
C(4)	= 0,02	C(10)	= -0,02
C(5)	= -0,01	C(11)	= 0,02
C(6)	= 0,00	C(12)	= 0,00
Br	= 0,01	S	= -0,12
N	= 0,02		
CH ₃ (1)	= 0,06		
CH ₃ (2)	= 0,14		

Les angles α que font entre eux ces 4 plans sont indiqués ci-dessous avec leurs erreurs quadratiques moyennes:

	α	$\sigma(\alpha)$
$A \wedge C_4NS$	80°	9°
$C_4NS \wedge NSC_7$	81	9
$NSC_7 \wedge B$	89	4

La Fig. 9 donne l'aspect général de la structure vue suivant les directions **a** et **c**. Les molécules forment des couches perpendiculaires à l'axe **a** aux niveaux $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$.

Conclusion

En conclusion, les mesures de l'angle $\alpha = A \wedge C_4NS$ dans ces 4 benzènesulfonamides apportent une confir-

mation à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison. En effet, les valeurs trouvées: 71°, 44°, 72° et 80°, montrent que le noyau **A** de l'aniline n'a pas la structure plane favorable à la formation d'un système de doubles liaisons conjuguées comprenant le doublet électronique libre de l'atome d'azote.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DAUPHIN, G. & KERGOMARD, A. (1961). *Bull. Soc. chim.* 486.
- DAUPHIN, G., KERGOMARD, A. & VESCHAMBRE, H. (1967). *Bull. Soc. chim.* 9, 3395, 3404.
- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 78, 157.
- FERGUSON, L. N. (1963). *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall.
- HAMMETT, L. P. (1940). *Physical Organic Chemistry*. New York: McGraw Hill.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Birmingham: Kynoch Press.
- JAFFÉ, H. H. (1953). *Chem. Revs.* 53, 191.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*. Oxford: Pergamon Press.
- ROSE, A. J., RÉRAT, C. & TSOUCARIS, G. (1957). *J. Rech. C.N.R.S.* 39, 136.