

Détermination de la Structure Atomique de la *p*-Bromo-*m*-nitro-*N*-méthylaniline et de la *p*-Méthyl-*m*-nitro-*N*-méthylaniline

PAR ANGÈLE CHIARONI*

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S, 1, place Aristide Briand, 92 Bellevue, France

(Reçu le 4 mai 1970)

The crystal structures of the two compounds have been determined from single-crystal X-ray diffraction data. Both crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$, $Z=4$. The structure of *p*-bromo-*m*-nitro-*N*-methylaniline, with $a=13.18$, $b=4.04$, $c=15.81$ Å, $\beta=99^\circ$, was solved by the classical heavy-atom method and refined to an R index of 0.145 for 1540 reflexions. For *p*-méthyl-*m*-nitro-*N*-méthylaniline with $a=8.431$, $b=14.560$, $c=7.433$ Å, $\beta=113.80^\circ$, the symbolic addition method was used. The final R value was 0.08 for 1249 reflexions. The results are compared for the two derivatives: the molecules are planar except for the nitro groups twisted out of the aromatic ring. It is difficult to locate this group in the bromo derivative because of the abnormally large thermal parameters of the oxygen atoms. In both compounds the nitrogen atom of the NHCH_3 group is in a planar configuration.

Introduction

Cette étude a été entreprise dans le but de préciser la structure de l'atome d'azote trivalent, plus particulièrement au sein de composés aromatiques.

L'atome d'azote trivalent peut en effet prendre: soit une configuration nettement pyramidale sp^3 , comme dans l'ammoniac, la triméthylamine, *etc.*, soit une configuration plane sp^2 , apparaissant dans des systèmes insaturés, lorsque le doublet libre de l'atome d'azote entre en conjugaison avec le reste de la molécule. Ces deux possibilités ont été fort discutées à propos de l'aniline.

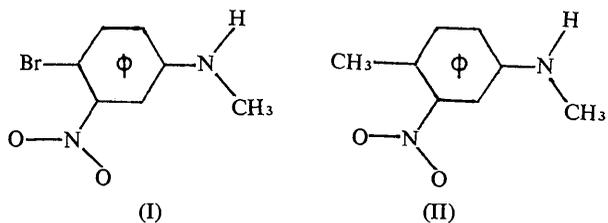
La réactivité chimique de ce produit étant conforme à l'orientation en *ortho* et *para* par le groupe NH_2 dans la substitution aromatique, on est amené *a priori*, à considérer que la molécule est plane, par suite de la résonance entre le groupe NH_2 et le cycle.

Cependant les spectres Raman et infrarouge (Evans, 1960), d'absorption d'ondes ultra-courtes (Lister & Tyler, 1966), et ultraviolet (Brand, Williams & Cook, 1966) de ce composé, établirent que la molécule n'était pas plane, les plans du cycle aromatique et du groupe NH_2 faisant un angle de 46° , l'angle H-N-H mesurant $113^\circ 54'$ et la liaison C-N, 1,431 Å.

Les auteurs concluent ainsi à une structure 'quasi-pyramidale' de l'atome d'azote dans l'aniline, en accord avec Julg & Carles (1965), qui ont abordé ce problème par la méthode L.C.A.O. améliorée.

Il paraissait intéressant de voir si l'atome d'azote adoptait une configuration semblable dans le cas de dérivés substitués de l'aniline.

Aussi avons-nous étudié aux rayons X deux produits: la *p*-bromo-*m*-nitro-*N*-méthylaniline (I), et la *p*-méthyl-*m*-nitro-*N*-méthylaniline (II).



La structure du dérivé méthylié (II) a été entreprise dans le but de préciser les résultats donnés par le dérivé bromé (I), mais surtout dans l'espoir de localiser les atomes d'hydrogène de la molécule.

Etude préliminaire

Données expérimentales

Les cristaux des deux produits ont été obtenus par évaporation lente de leur solution dans l'alcool éthylique.

L'étude complète du réseau réciproque a été réalisée à l'aide de clichés de Weissenberg, enregistrés avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda K\alpha_1=1,5405$ Å), la chambre étant réglée en équi-inclinaison.

1540 réflexions indépendantes dans le cas du dérivé bromé, 1249 dans celui du dérivé méthylié, ont été collectées selon la méthode des films multiples.

Les mesures d'intensité ont été déterminées visuellement pour le dérivé bromé, à l'aide d'un densitomètre pour le dérivé méthylié, et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination des constantes

Les paramètres et les principales constantes cristallographiques sont les suivants, en ce qui concerne:

le dérivé bromé

$a=13,18 \pm 0,03$, $b=4,04 \pm 0,02$, $c=15,81 \pm 0,04$ Å;

* Adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 - Gif s/Yvette, France.

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

Les réflexions précédées du signe ** ont été éliminées en fin d'affinement. Les coefficients permettant de passer de l'échelle des mesures à l'échelle absolue sont pour les strates (de h0l à h3l comprise): 4,53, 3,81, 3,38, 5,05.

Table with multiple columns of numerical data representing structure factors. The columns are organized in groups of four, each with a header row (e.g., h k l | F0 | Fc). The data rows contain numerical values for each reflection, with some entries marked with asterisks (**).

$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99 \pm 1^\circ$;

$V = 831 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $M = 231,06$.

$D_m = 1,82 \pm 0,02$, $D_x = 1,84 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$;

$\mu = 71,08 \text{ cm}^{-1}$.

Système monoclinique – groupe (No. 14): $P2_1/c$.

(Paramètres déterminés à l'aide de clichés de Weissenberg.)

le dérivé méthylé

$a = 8,431 \pm 0,006$, $b = 14,560 \pm 0,009$,

$c = 7,433 \pm 0,005 \text{ \AA}$;

$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 113,80 \pm 0,05^\circ$;

$V = 834 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $M = 166,18$.

$D_m = 1,31 \pm 0,02$, $D_x = 1,32 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$;

$\mu = 8,04 \text{ cm}^{-1}$.

Système monoclinique – groupe (No. 14): $P2_1/c$.

(Paramètres précisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens.)

La comparaison des paramètres des deux produits montre qu'évidemment ils ne sont pas isotypes.

Détermination de la structure du dérivé bromé

Localisation des atomes

Les coordonnées de l'atome de brome ont été déterminées à partir des projections $h0l$ et $0kl$ de la fonction de Patterson, puis précisées sur des sections de la fonction tridimensionnelle.

Des sections de densité électronique furent alors réalisées avec les 1540 réflexions observées, affectées des phases données par l'atome de brome. Elles mirent en évidence les atomes légers de la molécule, à l'exception des atomes d'hydrogène (voir Fig. 1).

Ces calculs ont été effectués à l'aide de programmes mis au point au laboratoire pour ordinateur Pallas N 32.

Affinement

L'affinement de la structure, par la méthode des moindres carrés a été entrepris à l'aide du programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962), sur ordinateur CDC 3600, la matrice complète des coefficients intervenant.

Les facteurs de diffusion atomique étaient ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Nous avons d'abord supposé les atomes agités de façon isotrope. Le facteur résiduel $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ s'abaisse à 0,215. Les facteurs de température individuels sont particulièrement élevés pour les deux atomes d'oxygène: 10,7 et 10,4 \AA^2 .

Le calcul de la série différence montre pourtant que les atomes sont bien localisés.

Aussi, nous avons poursuivi l'affinement en considérant les atomes soumis à une agitation thermique anisotrope. Dans ce cas, le facteur R se stabilise à 0,169.

Nous avons alors pondéré les facteurs de structure selon le schéma de Hughes (1941) où $\sigma = F_o/F^*$ pour

$F_o > F^*$ et $\sigma = 1$ pour $F_o < F^*$ avec $F^* = 5,5$ à l'échelle d'observation des mesures.

Parmi les réflexions inobservées auxquelles nous avons attribué une intensité égale à la moitié du minimum observable, 146 réflexions ont été affectées d'un poids nul par suite du désaccord entre les valeurs imposées et calculées de leur facteur de structure. Dans ces conditions, le facteur final R est 0,145. La liste des facteurs de structure ramenés à l'échelle absolue figure dans le Tableau 1.

Discussion des résultats

Les Tableaux 2 et 3 donnent les positions atomiques définitives et les paramètres d'agitation thermique correspondants. La densité électronique finale des atomes a ainsi été calculée. Ces résultats sont reportés dans la dernière colonne du Tableau 2.

Tableau 2. Positions atomiques finales et leur écart-type (entre parenthèses)

Les valeurs sont multipliées par 10^4 .				
	x	y	z	σ^*
Br	4520 (1)	3229 (5)	1530 (1)	69,8
C(1)	3518 (11)	1331 (35)	686 (9)	9,1
C(2)	3683 (11)	1532 (44)	-150 (9)	7,9
C(3)	2973 (10)	284 (42)	-824 (8)	8,4
C(4)	2073 (10)	-1126 (35)	-675 (8)	9,3

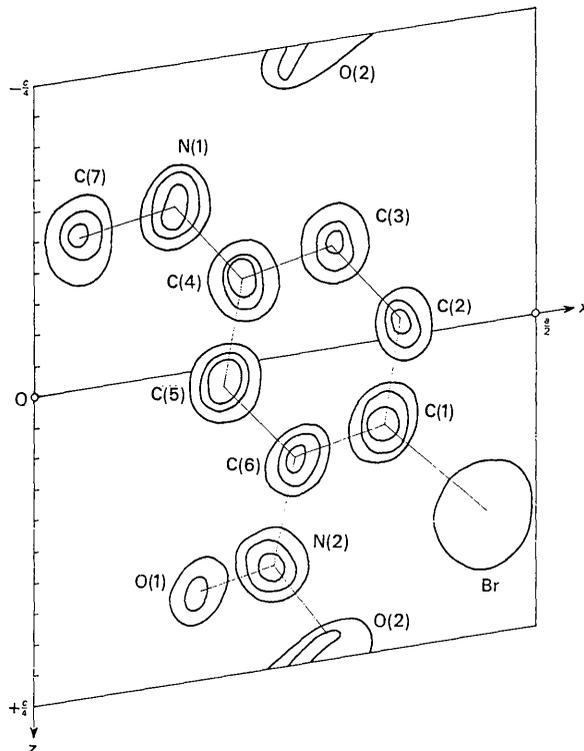


Fig. 1. Diagramme composite des sections de densité électronique projetées selon l'axe b . Les phases sont calculées avec l'atome de brome seul; les positions finales des atomes sont indiquées. Les courbes de niveau sont tracées à intervalles équidistants, selon une échelle arbitraire, la première seulement, figure pour l'atome de brome.

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	ρ^*
C(5)	1904 (10)	-1365 (37)	156 (8)	8,8
C(6)	2600 (8)	-117 (34)	816 (7)	9,6
N(1)	1409 (10)	-2368 (36)	-1347 (8)	8,9
C(7)H ₃	467 (12)	-4086 (49)	-1229 (13)	6,9
N(2)	2392 (9)	-554 (36)	1675 (7)	10,4
O(1)	1662 (17)	-1855 (71)	1775 (10)	5,4
O(2)	2918 (23)	247 (89)	2286 (11)	6,3

* Valeur de la densité électronique des atomes en e.Å⁻³ au terme de l'affinement.

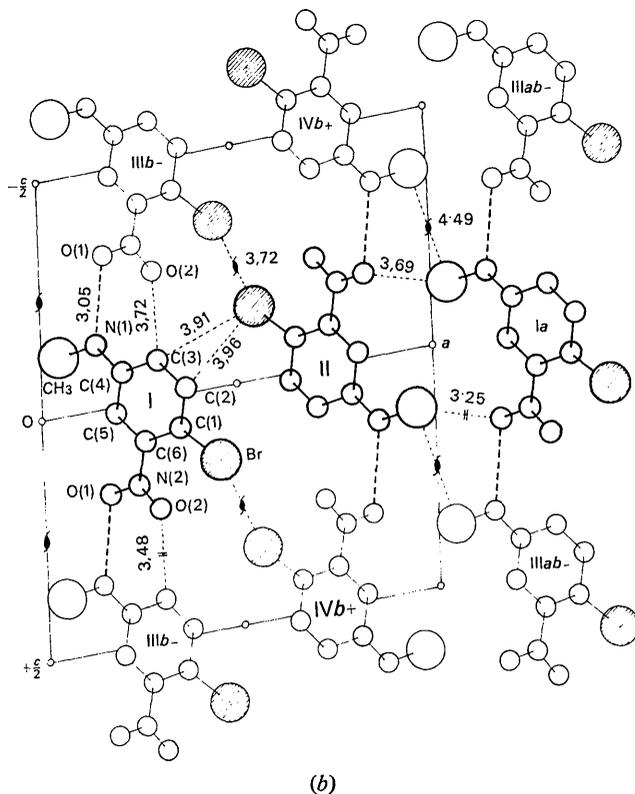
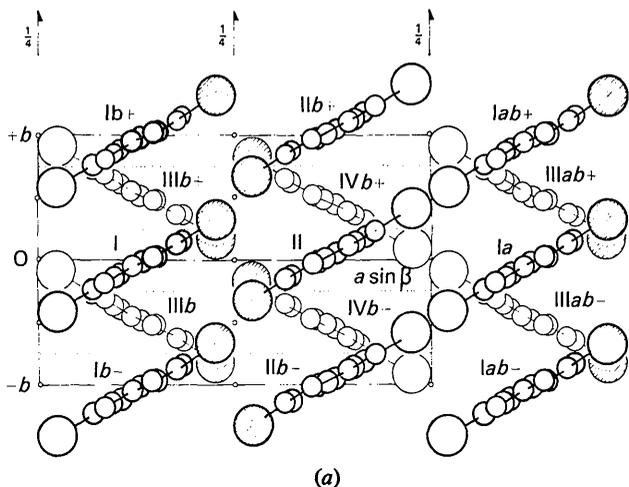


Fig. 2. Projection de la structure du dérivé bromé (a) sur un plan perpendiculaire à l'axe c, (b) selon l'axe b.

Il subsiste encore sur ces nouvelles sections, un léger pic parasite, symétrique de l'atome de brome par rapport à l'axe binaire, que la série différence à trois dimensions fait presque disparaître. La présence de ce résidu montre l'existence de fluctuations dues probablement à l'absorption de l'atome de brome. Des corrections de cet ordre auraient certainement amélioré nos résultats. Elles n'ont pas été entreprises à cause de la forme irrégulière du cristal dont les dimensions moyennes se ramenaient à 1,41 × 0,35 × 0,24 mm.

Nous avons essayé d'affiner la structure dans le groupe non centré *Pc*, en considérant deux molécules dans l'unité asymétrique. Nous n'avons pu retenir cette hypothèse, les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence n'étant pas acceptables.

En fin d'affinement dans le groupe *P2₁/c*, nous pouvons noter que le coefficient β_{22} de l'atome de carbone C(1), auquel est fixé l'atome de brome, devient légèrement négatif ($\beta_{22} = -0,005$) mais d'une quantité inférieure à celle de l'erreur correspondante.

Remarquons également les valeurs élevées des coefficients β_{22} des atomes d'oxygène, dont le nuage diffus s'allonge sur 2 Å, selon l'axe b, sur les sections de densité électronique finales. Le tableau ci-dessous rend compte des composantes du déplacement quadratique moyen de ces deux atomes. En particulier les valeurs des projections des composantes U_3 selon l'axe 2 d'un repère orthonormé lié à la molécule traduisent bien les déplacements de ces atomes, normalement au plan de la molécule.

	Projection de U_1, U_2, U_3 selon			
	U_1, U_2, U_3	Axe 1	Axe 2	Axe 3
O(1)	0,13 (0,02)	-0,11 (0,02)	-0,01 (0,01)	-0,06 (0,01)
	0,27 (0,02)	0,12 (0,03)	-0,01 (0,02)	-0,24 (0,02)
	0,60 (0,03)	0,02 (0,02)	-0,60 (0,03)	0,04 (0,04)
O(2)	0,18 (0,02)	-0,17 (0,03)	0,03 (0,02)	0,06 (0,06)
	0,23 (0,02)	-0,08 (0,08)	-0,05 (0,02)	-0,21 (0,03)
	0,71 (0,04)	-0,05 (0,03)	-0,68 (0,04)	0,19 (0,03)

Si C(i) désigne l'atome i du cycle, le repère est défini par ses 3 axes tels que:

$$\begin{aligned} \text{axe 1} &= \overrightarrow{C(1) C(2)}; \text{axe 2} = \overrightarrow{C(1) C(2)} \wedge \overrightarrow{C(2) C(3)}; \text{axe 3} \\ &= \text{axe 1} \wedge \text{axe 2} \end{aligned}$$

A la précision de nos résultats, il nous est difficile de dire si la délocalisation des atomes d'oxygène est due à une anisotropie particulièrement forte ou à un désordre des groupes NO₂ d'une maille à l'autre.

Description de l'arrangement des molécules dans le cristal

L'empilement des molécules dans la maille apparaît sur la Fig. 2(a) et (b) où sont reportées les distances intermoléculaires les plus courtes.

Les molécules s'enchaînent parallèlement à l'axe c par l'intermédiaire de liaisons hydrogène faibles NH...O de 3,05 Å. Dans les autres directions, des

contacts de van der Waals, dûs principalement aux atomes de brome dans le plan $x=\frac{1}{2}$ et aux groupes méthyle dans le plan $x=0$, assurent la cohésion du cristal.

Détermination de la structure du dérivé méthylé

Principe de la méthode

La molécule ne comprenant pas d'atome lourd, nous avons utilisé la méthode d'addition symbolique, selon le procédé de Karle & Karle (1963, 1966), basée sur la relation \sum_2 de Hauptman & Karle (1953) selon laquelle:

$$s E_h \approx s \sum_k E_k E_{h-k}$$

où s signifie 'signe de', h désigne le triplet hkl , k le triplet $h'k'l'$, etc.

Cette méthode implique une distribution statistique convenable des mesures d'intensité. Nous l'avons vérifiée à l'aide du test $N(z)$ de Howells, Phillips & Rogers (1950) et des moyennes statistiques réalisées sur les facteurs normalisés, reportées dans le Tableau ci-dessous:

	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques Centrosymétrique	Valeurs théoriques Non centrosymétrique
$\langle E \rangle$	0,795	0,798	0,886
$\langle E ^2 \rangle$	1,022	1,000	1,000
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	1,025	0,968	0,736

L'origine de la maille a été fixée par trois réflexions linéairement indépendantes auxquelles nous avons attribué le signe +. Leur facteur normalisé était élevé et elles intervenaient dans un grand nombre de relations \sum_2 de probabilité $P+(E_h)$ élevée. Nous avons également introduit 4 signes symboliques affectés à quatre autres réflexions intenses. Ces différentes réflexions sont rassemblées dans le Tableau suivant:

h	k	l	Signe	E
7	2	1	+	4,35
0	1	4	+	4,30
7	1	2	+	3,77
7	2	3	a	3,51
5	10	0	b	3,33
4	10	0	c	3,00
3	4	0	d	2,78

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique et leur écart-type (entre parenthèses)

Le facteur de température est de la forme: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \dots + 2\beta_{23}kl)]$.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B^*
Br	0,0052 (1)	0,0395 (16)	0,0041 (1)	-0,0021 (2)	-0,0007 (1)	0,0003 (2)	3,34 (7)
C(1)	0,0057 (8)	0,0000 (111)	0,0035 (6)	0,0024 (21)	0,0010 (5)	0,0006 (17)	2,4 (3)
C(2)	0,0051 (8)	0,0429 (149)	0,0037 (6)	-0,0005 (25)	0,0018 (6)	0,0061 (21)	3,1 (4)
C(3)	0,0052 (8)	0,0361 (131)	0,0028 (5)	-0,0010 (24)	0,0016 (5)	0,0006 (19)	2,5 (4)
C(4)	0,0045 (7)	0,0111 (114)	0,0024 (5)	0,0017 (19)	0,0004 (4)	-0,0016 (15)	2,2 (3)
C(5)	0,0052 (8)	0,0170 (121)	0,0027 (5)	0,0010 (21)	0,0014 (5)	-0,0020 (17)	2,5 (4)
C(6)	0,0035 (6)	0,0051 (102)	0,0027 (5)	-0,0015 (18)	0,0010 (4)	-0,0003 (16)	1,8 (3)
N(1)	0,0056 (7)	0,0365 (111)	0,0031 (5)	-0,0027 (21)	0,0006 (4)	-0,0057 (16)	3,4 (4)
C(7)	0,0057 (9)	0,0393 (156)	0,0056 (8)	-0,0031 (26)	-0,0002 (7)	-0,0037 (25)	4,2 (5)
N(2)	0,0053 (7)	0,0538 (118)	0,0022 (4)	0,0037 (22)	0,0009 (4)	-0,0010 (16)	2,9 (4)
O(1)	0,0167 (20)	0,3448 (387)	0,0038 (7)	-0,0540 (74)	0,0046 (9)	-0,0032 (38)	10,7 (1,0)
O(2)	0,0290 (33)	0,3540 (432)	0,0047 (8)	-0,0819 (110)	0,0074 (14)	0,0248 (49)	10,4 (9)

* La valeur de B est calculée avant le passage en anisotropie.

Ainsi, ont été établies de proche en proche, en fonction des signes absolus et des signes symboliques, les phases des 210 réflexions ayant un facteur normalisé $|E|$ supérieur à la valeur 1,3. Cette assignation a été faite à la main à l'aide d'un programme, écrit au laboratoire par A. Laurent, pour ordinateur Pallas N 32, qui avait établi la liste des relations \sum_2 et calculé pour chacune d'elle sa probabilité.

L'étude des relations \sum_2 a montré qu'il existait probablement entre les signes les relations

$$a = -1 \text{ et } bc = -1.$$

Localisation des atomes

Nous avons alors réalisé un calcul de sections de densité électronique $E(hkl)$ en affectant successive-

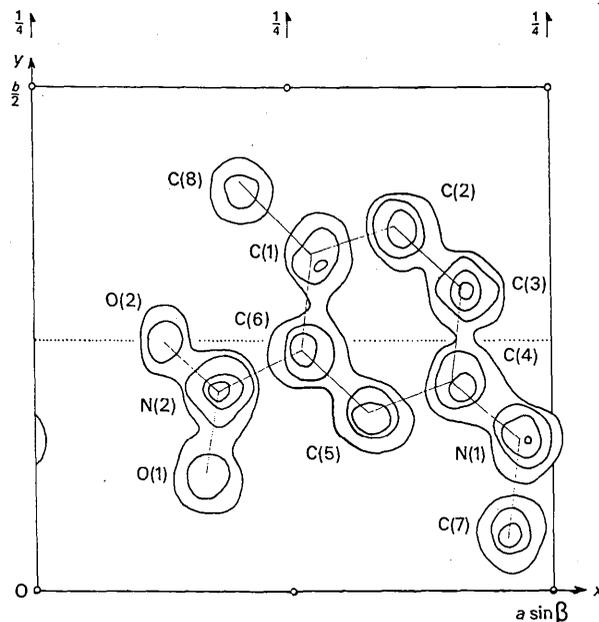


Fig. 3. Diagramme composite des sections de densité électronique projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe c . Les phases sont données par les 10 atomes localisés sur les sections $E(hkl)$; les positions finales des atomes sont indiquées. Les courbes de niveau sont tracées à intervalles équidistants, selon une échelle arbitraire.

ment les 210 facteurs normalisés, précédemment sélectionnés, des signes des quatre hypothèses les plus probables.

Les diagrammes composites de ces sections nous firent retenir uniquement l'hypothèse:

$$a = - \quad b = + \quad c = - \quad d = - .$$

Nous pouvions reconnaître les dix atomes de carbone et d'azote de la molécule, les atomes d'oxygène n'apparaissant pas. Nous notions cependant la présence de huit atomes parasites.

Aussi avons-nous calculé des synthèses de Fourier avec les 1249 facteurs de structure observés, leurs phases étant données par les dix atomes identifiés. Ces nouvelles sections montrèrent les douze atomes de la molécule, situés pratiquement dans un plan parallèle au plan (001), et la disparition des atomes parasites (voir Fig. 3).

Affinement

L'affinement de la structure, par la méthode des moindres carrés, a été effectué avec le programme de Busing & Levy, sur ordinateur CDC 3600.

Les facteurs de température ont été considérés d'abord isotropes puis anisotropes. Dans ces dernières conditions le facteur résiduel s'est fixé à 0,11.

Des sections de densité électronique différence révélèrent alors les atomes d'hydrogène de la molécule.

Nous avons poursuivi l'affinement en tenant compte uniquement des atomes d'hydrogène reliés au cycle et à l'atome d'azote N(1), en leur attribuant un facteur de température isotrope de 4 Å².

Les facteurs de structure n'ont pas été pondérés. Seules 107 réflexions inobservées ont été éliminées en fin d'affinement.

Le facteur R s'est alors stabilisé à 0,080.

Les coordonnées définitives des atomes sont données dans le Tableau 4, les facteurs de température dans le Tableau 5. La liste des facteurs de structure

observés et calculés, ramenés à l'échelle absolue, figure dans le Tableau 6.

Tableau 4. Positions atomiques finales et leur écart-type (entre parenthèses)

Les valeurs sont multipliées par 10⁴.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(8)H ₃	4041 (6)	4068 (3)	1703 (7)
C(1)	5390 (5)	3345 (3)	1857 (5)
C(2)	7011 (6)	3628 (3)	1956 (5)
C(3)	8295 (5)	3025 (3)	2089 (5)
C(4)	8065 (4)	2093 (3)	2107 (4)
C(5)	6459 (5)	1780 (3)	1986 (5)
C(6)	5190 (4)	2408 (2)	1876 (4)
N(1)	9388 (5)	1497 (3)	2286 (5)
C(7)H ₃	9167 (6)	514 (3)	2090 (7)
N(2)	3559 (4)	2001 (3)	1786 (4)
O(1)	3317 (4)	1180 (2)	1510 (5)
O(2)	2526 (5)	2496 (2)	2079 (6)
H(1)	7176 (57)	4285 (32)	1969 (60)
H(2)	9448 (58)	3253 (31)	2309 (59)
H(3)	6245 (48)	1184 (27)	1992 (50)
H(4)	10466 (67)	1769 (35)	2424 (69)

Ainsi que nous le recherchions, nous obtenons avec ce composé des résultats plus précis qu'avec le dérivé bromé.

Description de l'arrangement des molécules dans le cristal

La Fig. 4(a) et (b) montre la projection de la structure selon les axes *b* et *c*.

Comme dans le dérivé bromé, des liaisons hydrogène NH...O de 3,08 Å relie les molécules les unes aux autres dans la direction de l'axe *a*. Cette liaison est confirmée si nous prenons le cas des molécules I et Ia, par la faible valeurs des angles H(4)-N(1,I)...O(2,Ia) de 9° et H(4)-O(2,Ia)...N(1,I) de 4°.

Les couches résultant de l'assemblage de ces chaînes selon l'axe *b*, sont pratiquement parallèles au plan (001).

Tableau 5. Paramètres d'agitation thermique et leur écart-type (entre parenthèses)

Le facteur de température est de la forme: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \dots + 2\beta_{23}kl)]$.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B^*
C(8)H ₃	0,02684 (113)	0,00600 (26)	0,03049 (126)	0,00292 (44)	0,01558 (96)	0,00038 (43)	5,2 (3) Å ²
C(1)	0,01927 (80)	0,00560 (22)	0,01227 (77)	-0,00001 (33)	0,00969 (60)	-0,00033 (29)	3,4 (2)
C(2)	0,02184 (89)	0,00531 (26)	0,01845 (90)	-0,00255 (38)	0,01109 (68)	-0,00090 (34)	3,9 (2)
C(3)	0,01580 (77)	0,00633 (26)	0,01791 (90)	-0,00221 (38)	0,00931 (65)	-0,00050 (35)	3,6 (2)
C(4)	0,01383 (64)	0,00579 (24)	0,01192 (74)	-0,00072 (31)	0,00726 (51)	-0,00007 (29)	3,1 (2)
C(5)	0,01487 (69)	0,00516 (23)	0,01297 (75)	-0,00109 (31)	0,00795 (53)	-0,00004 (29)	3,1 (2)
C(6)	0,01311 (68)	0,00556 (22)	0,01134 (67)	-0,00105 (29)	0,00794 (52)	-0,00018 (28)	2,7 (2)
N(1)	0,01480 (101)	0,00783 (31)	0,02744 (142)	0,00013 (45)	0,01068 (96)	0,00073 (50)	5,4 (3)
C(7)H ₃	0,02202 (68)	0,00671 (26)	0,03751 (93)	0,00252 (35)	0,01407 (64)	0,00204 (37)	4,5 (2)
N(2)	0,01532 (64)	0,00690 (23)	0,01882 (74)	-0,00047 (32)	0,01076 (54)	0,00062 (31)	3,9 (2)
O(1)	0,02289 (72)	0,00654 (22)	0,05227 (121)	-0,00407 (32)	0,02161 (78)	-0,00339 (39)	6,0 (2)
O(2)	0,02021 (72)	0,00874 (26)	0,06032 (144)	0,00015 (32)	0,02507 (89)	-0,00057 (44)	6,5 (2)
H(1)	2,3 (1,0)			H(3)	1,0 (0,8)		
H(2)	2,6 (1,0)			H(4)	4,4 (1,2)		

* La valeur de B est calculée avant le passage en anisotropie.

Comparaison des configurations moléculaires des dérivés bromé et méthylé

Nous comparerons les résultats donnés par les deux composés en ce qui concerne les distances interatomiques et les angles de valence, leurs formules chimiques étant identiques à la substitution près d'un atome (voir Fig.5).

Les écarts-type sur les distances et les angles calculés avec le programme *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964), sont de l'ordre de 0,02 Å et 1,2° dans le dérivé bromé, de 0,007 Å et 0,4° dans le dérivé méthylé (Tableaux 7 et 8).

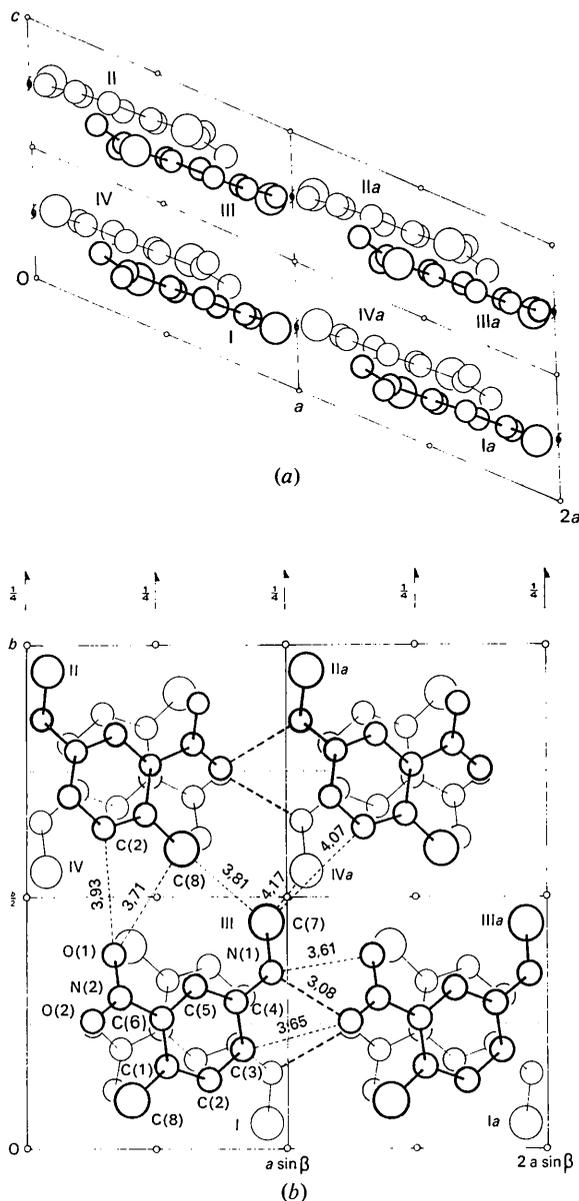


Fig.4. Projection de la structure du dérivé méthylé (a) selon l'axe b, (b) sur un plan perpendiculaire à l'axe c.

Tableau 7. Comparaison des distances interatomiques

L'écart-type figure entre parenthèses.

Liaison	Dérivé bromé	Dérivé méthylé
C(1)-C(2)	1,377 (19) Å	1,400 (7) Å
C(2)-C(3)	1,398 (22)	1,366 (7)
C(3)-C(4)	1,369 (19)	1,371 (7)
C(4)-C(5)	1,369 (17)	1,397 (6)
C(5)-C(6)	1,374 (18)	1,385 (6)
C(6)-C(1)	1,387 (18)	1,375 (6)
C(4)-N(1)	1,362 (17)	1,377 (6)
N(1)-C(7)H ₃	1,460 (21)	1,443 (7)
C(6)-N(2)	1,437 (15)	1,474 (6)
N(2)-O(1)	1,129 (20)	1,216 (5)
N(2)-O(2)	1,144 (23)	1,216 (5)
C(1)-Br	1,886 (15)	
C(1)-C(8)H ₃		1,519 (2)
N(1)-H(4)		0,96
C(2)-H(1)		0,97
C(3)-H(2)		0,98
C(5)-H(3)		0,89

Tableau 8. Comparaison des angles de valence

L'écart-type figure entre parenthèses.

Angle	Dérivé bromé	Dérivé méthylé
C(6)-C(1)-C(2)	116,1 (1,3)°	114,3 (0,4)°
C(1)-C(2)-C(3)	121,5 (1,3)	122,9 (0,5)
C(2)-C(3)-C(4)	120,9 (1,1)	121,7 (0,4)
C(3)-C(4)-C(5)	118,0 (1,1)	117,3 (0,4)
C(4)-C(5)-C(6)	120,9 (1,2)	119,6 (0,4)
C(5)-C(6)-C(1)	122,4 (1,1)	124,1 (0,4)
C(3)-C(4)-N(1)	119,1 (1,2)	120,9 (0,4)
C(5)-C(4)-N(1)	122,8 (1,3)	121,8 (0,4)
C(4)-N(1)-C(7)	122,0 (1,3)	123,3 (0,4)
C(4)-N(1)-H(4)		116,5
C(7)-N(1)-H(4)		120,0
C(1)-C(6)-N(2)	119,4 (1,1)	121,0 (0,4)
C(5)-C(6)-N(2)	118,0 (1,1)	114,9 (0,4)
C(6)-N(2)-O(1)	118,8 (1,3)	119,5 (0,4)
C(6)-N(2)-O(2)	125,7 (1,4)	118,4 (0,4)
O(1)-N(2)-O(2)	115,5 (1,5)	122,0 (0,4)
C(2)-C(1)-Br	117,1 (1,1)	
C(6)-C(1)-Br	126,6 (1,0)	
C(2)-C(1)-C(8)		119,0 (0,5)
C(6)-C(1)-C(8)		126,6 (0,4)
C(1)-C(2)-H(1)		115,2
C(3)-C(2)-H(1)		122,0
C(2)-C(3)-H(2)		120,0
C(4)-C(3)-H(2)		118,0
C(4)-C(5)-H(3)		121,0
C(6)-C(5)-H(3)		119,5

Les longueurs des liaisons sont comparées à celles données par Sutton (1965) dans *Interatomic Distances* (Supplement) et à des valeurs relevées dans des publications récentes.

Etude des liaisons

Liaisons du cycle aromatique

Toutes les liaisons C-C du cycle, dans les deux composés, apparaissent sensiblement égales ce qui leur

accorde une moyenne de 1,38 (0,02) Å dans le dérivé bromé, de 1,382 (0,007) Å dans le dérivé méthylé. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle trouvée dans le benzène cristallisé: 1,392 Å par Cox, Cruickshank & Smith (1958) et à celle donnée par Sutton (1965): 1,394 Å.

Les écarts des atomes au plan moyen passant par leur centre de gravité (Tableaux 9 et 10) étant inférieurs à 0,01 Å nous pouvons considérer les cycles aromatiques comme plans.

Liaisons: C(1)–Br (dérivé bromé)

La valeur de 1,886 (0,015) Å que nous obtenons est conforme à celle relevée pour ce type de liaison dans la 2,4,6-tribromoaniline (Christensen & Strømme, 1969): 1,891 Å; et dans l'acide 3,5-dibromo-*p*-aminobenzoïque (Pant, 1965): 1,90 Å. Cette liaison faisant un angle de -2° avec le cycle, l'atome de brome peut être considéré dans le plan aromatique.

C(1)–C(8)H₃ (dérivé méthylé)

Nous trouvons une longueur de 1,519 (0,007) Å, identique à celle caractérisant cette même liaison dans le toluène: 1,52 Å (Keidel & Bauer, 1956), dans l'acide 3,5-dinitro-4-méthylbenzoïque: 1,518 Å (Grant, 1969).

La liaison n'étant déviée que de $-0,60^\circ$ du plan moyen du cycle, le groupe méthyle, comme l'atome de brome, se situe dans le plan aromatique.

Liaisons C–H (dérivé méthylé)

Les erreurs affectant ces liaisons égales à 0,97, 0,98 et 0,89 Å sont plus grandes (0,1 Å environ) que sur les autres liaisons de ce composé, car les atomes d'hydrogène sont localisés avec moins de précision que les atomes lourds de la molécule.

Nos résultats restent proches de ceux donnés par Sutton: 1,08 Å, et de ceux que nous relevons dans la *p*-chloroaniline: 1,14 Å (Trotter, Whitlow & Zobel, 1966) et dans la *N*-méthyl-*N*-2,4,6-tétranitroaniline: 1,05 Å (Cady, 1967).

Liaisons du groupe φ -NHCH₃

(a) Liaisons C(4)–N(1)

Les Tableaux 9 et 10 montrent que les groupes C(4)–N(1)–C(7)H₃ sont plans et situés dans le plan aromatique puisque l'écart de leur plan moyen à celui du cycle est de 2,8 et de 5,6° respectivement pour les dérivés bromé et méthylé, les liaisons C(4)–N(1) n'étant déviées que de 1,4 et 1,5° de ce même plan. Ces résultats attribuent une structure plane trigonale à l'atome d'azote N(1).

Les liaisons C(4)–N(1) mesurant 1,36 (0,02) Å dans le dérivé bromé et 1,377 (0,006) Å dans le dérivé méthylé sont nettement inférieures à 1,47 Å, longueur théorique d'une liaison simple carbone-azote, et à 1,43 Å, valeur moyenne expérimentale donnée pour ce type de liaisons (Sutton, 1965).

Cela s'observe aussi dans des produits de substitution de l'aniline par un groupe attracteur d'électrons situé en

para: 1,371 Å dans la *p*-nitroaniline (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961); 1,386 Å dans la 2-chloro-4-nitroaniline (McPhail & Sim, 1965) ou placé en *ortho*: 1,32 Å en moyenne dans les 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (Cady & Larson, 1965), 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzène (Holden, 1967) et 2,3,4,6-tétranitroaniline (Dickinson, Stewart & Holden, 1966).

Le raccourcissement des liaisons dans ces composés étant lié à des phénomènes de résonance importants, nous sommes amenés à penser qu'il y a résonance entre le groupe NHCH₃ et le cycle aromatique dans les dérivés bromé et méthylé, ce qui est également en faveur d'une configuration trigonale *sp*², de l'atome d'azote N(1).

(b) Liaisons N(1)–C(7)H₃

Les valeurs que nous trouvons de 1,46 (0,02) Å dans le dérivé bromé et 1,443 (0,007) Å dans le dérivé méthylé, sont inférieures aux valeurs de 1,47 Å donnée

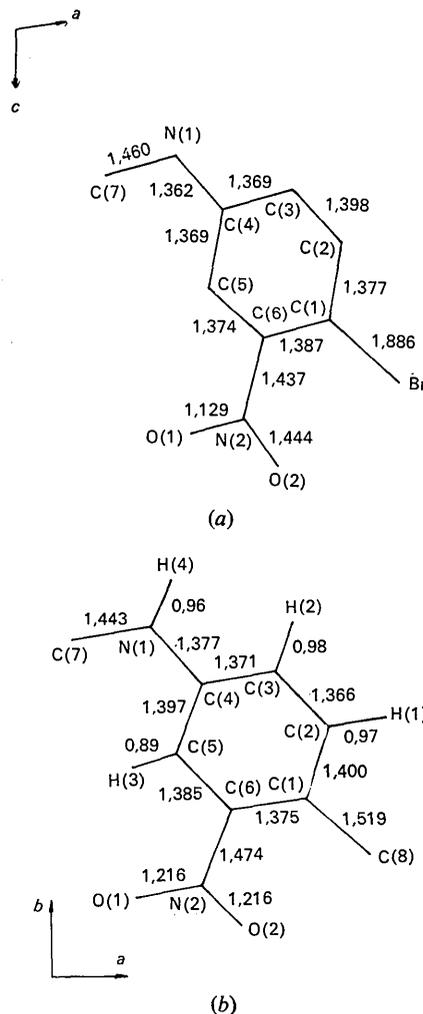


Fig. 5. Comparaison des distances interatomiques. (a) Dérivé bromé, (b) dérivé méthylé.

par Sutton, et de 1,49 Å relevée dans la *N,N*-diméthyl-*p*-nitroaniline (Mak & Trotter, 1965).

Si on attribue à l'atome d'azote un rayon sp^2 de 0,67 Å, et à l'atome de carbone C(7) un rayon sp^3 de 0,77 Å, on déduit pour ces liaisons une longueur théorique de 1,44 Å, de l'ordre de nos résultats.

(c) Liaison N-H (dérivé méthylé)

La longueur de cette liaison de 0,96 Å, bien qu'empreinte d'incertitude est en accord avec les valeurs trouvées de 0,94 Å dans la *p*-chloroaniline (Trotter *et al.*, 1966), 0,96 Å dans la 2,3,4,6-tétranitroaniline (Dickinson *et al.*, 1966).

Tableau 9. *Dérivé bromé*

Equations des plans moyens*		
(1)	Cycle aromatique	$0,2830X - 0,5560Y + 0,0147Z = 1$
(2)	C(6), N(2), O(1), O(2)	$0,2921X - 0,5510Y - 0,0175Z = 1$
(3)	C(4), N(1), C(7)	$0,2882X - 0,5063Y + 0,0053Z = 1$

Distance des atomes aux plans moyens (Å)

	Plans		
	(1)	(2)	(3)
C(1)	0,004		
C(2)	-0,003		
C(3)	0,005		
C(4)	-0,008		
C(5)	0,009		
C(6)	-0,007	-0,002	
Br	-0,061		
N(1)	0,025		
C(7)	0,096		
N(2)	0,060	0,008	
O(1)	0,105	-0,003	
O(2)	0,103	-0,003	

Angles entre les normales aux plans

(1) et (2) = 3,1°
 (1) et (3) = 2,8°

* Les plans sont rapportés à un système d'axes orthonormés (a^*, b, c) fixé à l'origine de la maille.

Tableau 10. *Dérivé méthylé*

Equations des plans moyens*		
(1)	Cycle aromatique	$0,3149X + 0,0167Y + 0,8559Z = 1$
(2)	C(6), N(2), O(1), O(2)	$0,5430X - 0,2186Y + 1,0840Z = 1$
(3)	C(4), N(1), C(7), H(4)	$0,5922X - 0,1174Y + 1,9911Z = 1$

Distance des atomes aux plans moyens (Å)

	Plans		
	(1)	(2)	(3)
C(1)	0,003		
C(2)	-0,005		
C(3)	0,002		
C(4)	0,003		-0,008
C(5)	-0,005		
C(6)	0,002	0,004	
C(8)	-0,014		
N(1)	0,041		0,027
C(7)	-0,110		-0,008
N(2)	0,014	-0,016	
O(1)	-0,187	0,006	
O(2)	0,287	0,006	
H(1)	0,012		
H(2)	0,102		
H(3)	-0,006		
H(4)	0,088		-0,011

Angle entre les normales aux plans

(1) et (2) = 12,95°
 (1) et (3) = 5,62°

* Les plans sont rapportés à un système d'axes orthonormés (a^*, b, c) fixé à l'origine de la maille.

Liaisons du groupe φ -NO₂

(a) Liaisons C(6)-N(2)

Ces liaisons mesurent respectivement 1,437 (0,015) et 1,474 (0,006) Å. Par rapport à la valeur de référence: 1,47 Å (Sutton, 1965), relevée dans de nombreux composés aromatiques nitrosubstitués (Trotter, 1960), le raccourcissement de cette liaison dans le dérivé bromé n'est pas significatif compte tenu de l'écart-type correspondant (Cruickshank, 1949).

Les deux groupes NO₂ étant plans (Tableaux 9 et 10), les atomes d'azote N(2) présentent une configuration trigonale *sp*². Ces atomes se situent dans le plan aromatique, la liaison C(6)-N(2) n'étant déviée que de 2,7° de ce plan dans le dérivé bromé, de 0,44° dans le dérivé méthylé. Mais, tandis que le groupe NO₂ tourne de 13° autour de la liaison C(6)-N(2) dans le dérivé méthylé, ce groupe ne dévie que de 3,1° du plan aromatique dans le dérivé bromé. Or la rotation du groupe NO₂ en dehors du cycle aromatique se produit chaque fois qu'un atome ou qu'un groupement substituant assez volumineux, est situé en *ortho* d'un tel groupe.

Si nous considérons que l'atome de brome et le groupe CH₃ ont le même rayon d'encombrement, et que des effets stériques pratiquement similaires existent dans les deux composés comme l'indiquent les courtes distances Br...O(2) de 2,85 Å, CH₃...O(2) de 2,69 Å, et les angles C(6)-C(1)-Br et C(6)-C(1)-CH₃ de 126,6°, il semble curieux que le groupe NO₂ dans le dérivé bromé reste dans le plan du cycle. Or nous avons vu précédemment que les densités électroniques des deux atomes d'oxygène, dans ce composé, s'allongeaient normalement au plan de la molécule. En conséquence, le calcul ne traduit qu'une position moyenne du groupe NO₂.

(b) Liaisons N-O

Cela explique également les valeurs trouvées pour les liaisons N-O, dans le dérivé bromé, respectivement de 1,13(0,02) et 1,14(0,02) Å. Les longueurs calculées pour une position moyenne des atomes d'oxygène sont de ce fait inférieures aux longueurs réelles et diffèrent notablement de celles relevées dans le dérivé méthylé 1,216(0,005) Å pour les deux liaisons.

Ces derniers résultats sont conformes à la valeur expérimentale adoptée pour ces liaisons: 1,22 Å (Sutton, 1965).

Etude des angles de valence

Les valeurs sont données dans le Tableau 8. Elles confirment en tous points les déductions précédentes: planéité des cycles et des groupes substituants.

Conclusion

Cette étude comparative montre que les résultats donnés par les deux dérivés se recouvrent parfaitement.

En particulier, la localisation de l'atome d'hydrogène H(4) dans le dérivé méthylé, permet s'établir la configuration plane de l'atome d'azote du groupe NHCH₃ dans les deux composés.

L'auteur exprime sa reconnaissance à Monsieur C. Rérat, Directeur du laboratoire pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il remercie également Messieurs G. Dauphin et A. Kergomard, du laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, qui ont préparé les produits.

Références

- BRAND, J. C. D., WILLIAMS, D. R. & COOK, T. J. (1966). *J. Mol. Spectr.* **20**, 359.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE, A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601.
- CADY, H. H. & LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 485.
- CHRISTENSEN, A. T. & STRØMME, K. O. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 657.
- COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A247*, 1.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65, 154.
- DICKINSON, C., STEWART, J. M. & HOLDEN, J. R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 663.
- EVANS, J. C. (1960). *Spectrochim. Acta*, **16**, 428.
- GRANT, D. F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 564.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph No. 3.
- HOLDEN, J. R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 545.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- JULG, A. & CARLES, P. (1965). *J. Chim. Phys.* **62**, 1134.
- KARLE, J. & KARLE, I. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
- KARLE, J. & KARLE, I. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- KEIDEL, F. A. & BAUER, S. H. (1956). *J. Chem. Phys.* **25**, 1218.
- LISTER, D. G. & TYLER, J. K. (1966). *Chem. Comm.* **6**, 152.
- MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 68.
- MCPhAIL, A. T. & SIM, G. A. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 227.
- PANT, A. K. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 442.
- SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
- TROTTER, J. (1960). *Tetrahedron*, **8**, 13.
- TROTTER, J., WHITLOW, S. H. & ZOBEL, T. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 353.
- TRUEBLOOD, K. N., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.