

identical and similar to that found in most of the TCNQ complexes. But the overlap B' on B is a new type of overlap involving a diagonal shift of centres. Thus the different modes of overlap combined with different interplanar spacings suggest that the TCNQs are packed as tetramers with a gap between B' and B . This situation has been observed in crystal structures of N -(n -propyl)-quinolinium 2TCNQ (Sundaresan & Wallwork, 1972), triethylammonium 2TCNQ (Kobayashi, Ohashi, Marumo & Saito, 1970) and 1,3,3-trimethyl-2-(p - N -methyl- N - β -chloroethylstyryl)indoleninium 2TCNQ (Shibaeva, Atovmyan & Rozenberg, 1971). In the last complex quoted, however, the 4TCNQs tend to form two dimers. The short intermolecular contacts are listed in Table 5.

We wish to thank the Science Research Council for the provision of the linear diffractometer, Dr F. R. Ahmed for the computer programs used, the Director of the Cripps Computing Centre of the University of Nottingham for computing facilities and Mr G. J. Ashwell for preparing the crystals.

References

- CROMER, T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 CRICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
 FRITCHIE, C. J., JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
 HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610.
 HANSON, A. W. (1958). *Acta Cryst.* **B24**, 768.
 HOEKSTRA, A., SPOELDER, T. & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14.
 KOBAYASHI, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 373.
 KOBAYASHI, H., OHASHI, Y., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 459.
 LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932.
 RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2473.
 SHIBAeva, R. P., ATOVMYAN, L. O. & ROZENBERG, L. P. (1971). *Tetrahedron Letters*, **36**, 3303.
 SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1163.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2480

Structure Cristalline du Bis(bromo-4 phénylsulfonyl) Méthane

PAR J. BERTHOU

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI,
 Tour 16, 11 quai Saint Bernard, Paris 5e, France*

G. JÉMINET

Laboratoire de Chimie Organique 3, Faculté des Sciences, 63, Clermont Ferrand, France

ET A. LAURENT

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI,
 Tour 16, 11 quai Saint Bernard, Paris 5e, France*

(Reçu le 23 février 1972)

The crystal structure of bis-(4-bromophenylsulphonyl)methane has been determined from diffractometer intensity measurements (779 reflexions) by means of the heavy-atom technique and refined by the full-matrix least-squares method, with anisotropic thermal parameters, to an R of 0.06. Crystals are orthorhombic with $a = 30.05$, $b = 5.015$, $c = 11.455$ Å, $\beta = 118^\circ$, space group $C2/c$ (No. 15), $Z = 4$. The binary axis of the molecule coincides with the twofold axis of the space group. The molecules form layers approximately parallel to planes $\{001\}$. The slightly different surroundings of the two oxygen atoms of the SO_2 groups may explain some features of the infrared spectrum of the substance.

La détermination de la stéréochimie préférentielle du carbanion α -sulfonyle $\text{RSO}_2\text{C}^- \text{R}_1\text{R}_2$ a donné lieu à de nombreux travaux, depuis la mise en évidence de l'aptitude du groupement SO_2 à retenir la configuration, sur un carbone adjacent saturé, dans les réactions de substitution électrophile (Cram, 1965; Wolfe, Rank & Csizmadia, 1969). Le cas du carbanion bis(sulfonyl)-méthanique $(\text{RSO}_2)_2\text{C}^- \text{H}$, a été discuté dans le cadre de ces études (Cram, 1965; Corey, König & Lowry,

1962). Cependant, la structure moléculaire des β -disulfones n'a jamais été examinée avec précision.

Au cours d'une étude dans l'infrarouge moyen des composés $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ (Jéminet, 1969), nous avons observé une structure complexe des bandes de vibration de valence du groupement SO_2 , dans la région $1100-1350 \text{ cm}^{-1}$, en solution ou à l'état solide. La recherche d'une explication sur l'origine théorique de ce phénomène nous a conduits à préciser les con-

formations préférentielles de l'ensemble $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-$. La détermination par diffraction des rayons X de la structure cristalline du bis(bromo-4-phényl-sulfonyl)-méthane a été entreprise dans le but de comparer les résultats fournis par cette méthode avec ceux obtenus précédemment en solution par une méthode dipolométrique (Jéminet, Pigenet & Lumbroso, 1966).

Données expérimentales

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente, à la température ambiante, de la solution chloroformique. Le cristal utilisé pour les mesures avait la forme d'une lamelle rectangulaire très mince.

Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Les extinctions systématiques indiquent que le groupe de symétrie est $C2/c$ ou Cc . Le fait que l'on peut penser a priori que la molécule possède une symétrie binaire conduit à choisir le groupe $C2/c$, ($n^\circ 15$), et la suite des calculs a montré que celui-ci était bien le groupe correct. Les paramètres de la maille ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Siemens A.E.D. Ils ont pour valeurs:

$$\begin{aligned} a &= 30,05 \pm 0,01 \text{ \AA} & \beta &= 117,8 \pm 0,5^\circ \\ b &= 5,015 \pm 0,003 & V &= 1527 \text{ \AA}^3 \\ c &= 11,455 \pm 0,005 & Z &= 8. \end{aligned}$$

Si on admet que la molécule possède un axe de symétrie binaire, chaque unité asymétrique de la maille contient une demi-molécule et la maille entière, quatre molécules.

Détermination de la structure

La mesure des intensités des réflexions a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens, utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) suivant la méthode des 5 points (cristal et compteur mobiles). Les dimensions approximatives du cristal étaient $0,1 \times 0,2 \times 0,5 \text{ mm}$; l'axe binaire b était orienté parallèlement à l'axe de la tête goniométrique (axe φ).

La sphère réciproque a été explorée jusqu'à un angle de Bragg de 50° , ce qui a permis de mesurer 779 réflexions (strates $h0l$ à $h4l$), soit environ 37% du contenu total de la sphère réciproque. La préparation sur bande perforée des données nécessaires à cette exploration (angles θ , χ , φ), ainsi que le traitement des mesures brutes (soustraction du fond continu, correction de Lorentz-polarisation, calcul de l'erreur quadratique moyenne sur chaque mesure) ont été effectués au moyen d'un ordinateur PALLAS N32. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

L'intensité brute d'une réflexion étant calculée par:

$$I = N - N_F$$

où N = nombre intégré d'impulsions relatif à chaque réflexion, et N_F = nombre d'impulsions relatif au fond continu, l'erreur-type sur cette réflexion s'exprime par:

$$\sigma(I) = \sqrt{(N + N_F)}.$$

L'erreur-type sur le facteur de structure $F = \sqrt{(I/Lp)}$ a été prise égale à:

$$\sigma(F) = \frac{1}{2} F \cdot \sigma(I) / I = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{Lp} \cdot \frac{N + N_F}{N - N_F} \right)}.$$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^4 . La 2ème ligne relative à chaque atome donne les erreurs quadratiques moyennes affectant chaque paramètre. Les coefficients sont ceux qui interviennent dans l'expression du facteur de température $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br	2192	1820	3018	22	575	177	-26	36	-80
	1	4	2	0	22	3	2	1	4
S	471	3660	2385	15	276	86	6	16	-7
	1	7	3	1	27	5	3	1	8
O(1)	257	2596	1068	19	448	92	1	18	-25
	3	18	8	2	56	12	8	4	22
O(2)	660	1806	3477	21	313	106	19	23	15
	3	17	8	2	53	12	8	4	21
C(1)	946	5859	2604	10	392	73	-6	9	-18
	4	26	12	2	81	17	11	5	32
C(2)	1343	6224	3826	13	466	114	-27	21	-18
	5	28	14	3	89	21	13	7	34
C(3)	1707	8020	3973	18	778	41	52	8	-56
	5	34	12	3	113	16	16	6	36
C(4)	1681	9459	2870	9	568	134	-8	18	-118
	5	31	15	3	94	21	13	6	39
C(5)	1284	9066	1637	14	518	120	-7	20	-20
	5	30	14	3	96	22	14	7	37
C(6)	915	7262	1511	15	531	70	7	14	-38
	5	30	12	3	93	17	13	6	34
C(7)	0	5671	2500	16	257	82	0	21	0
	0	34	0	3	96	22	0	7	0

Le plan de moindre inertie défini par les 6 atomes du cycle hexagonal a pour équation, dans le système orthonormé constitué par les axes a^* , b , c :

$-0,309x + 0,447y + 0,282z = 1$
 et le Tableau 3 indique les distances à ce plan des différents atomes.

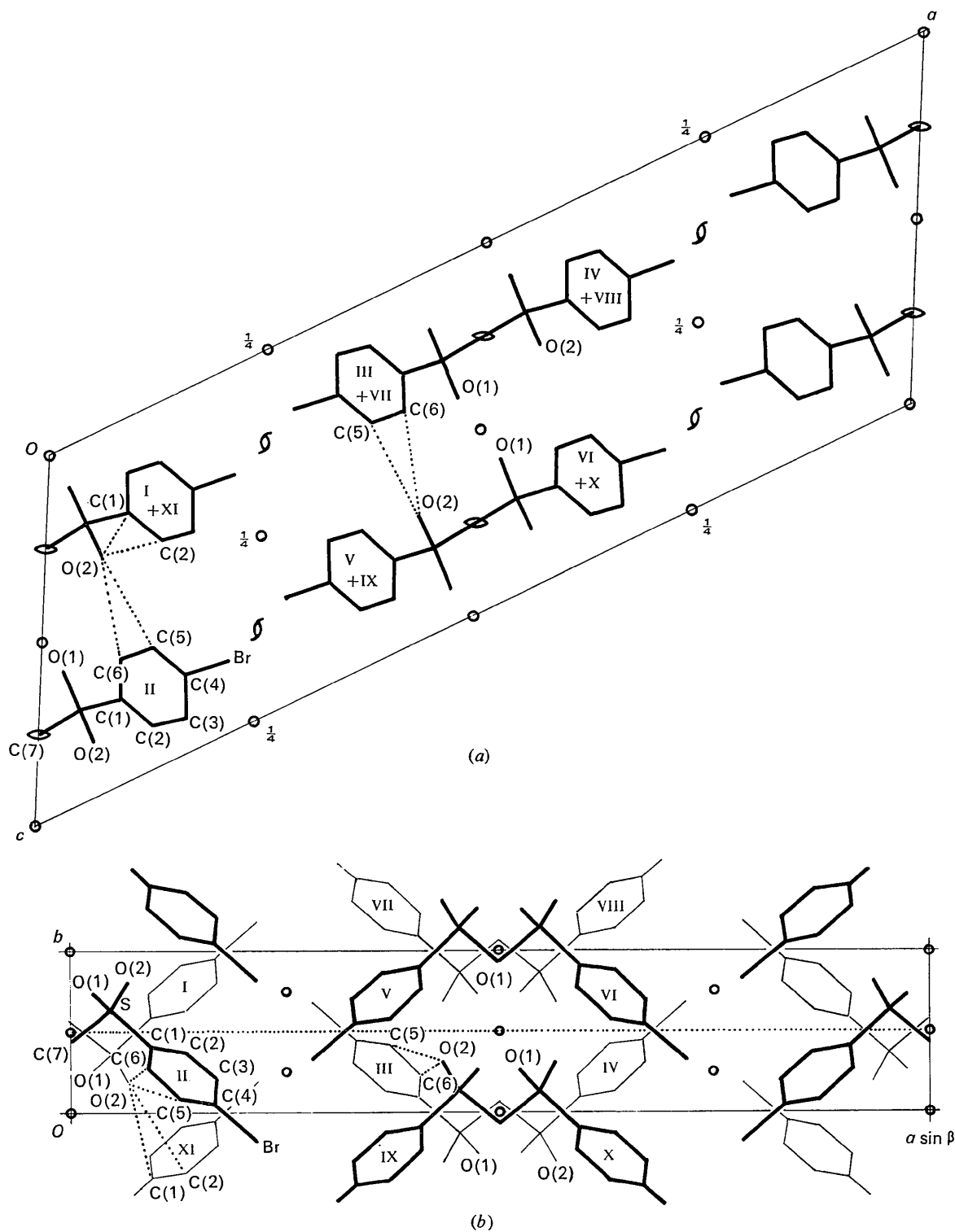


Fig. 2. Contenu de la maille cristalline (a) projeté parallèlement à l'axe b ; (b) projeté parallèlement à l'axe c .

Tableau 3. Distances des atomes au plan

$$-0,309x + 0,447y + 0,282z = 1$$

C(1)	0,0029 Å
C(2)	-0,0068
C(3)	0,0050
C(4)	0,0007
C(5)	-0,0045
C(6)	0,0027
Br	-0,0720
S	0,0276

Les six atomes du cycle hexagonal peuvent donc être considérés comme situés dans un même plan mais les atomes S et Br s'écartent légèrement et en sens contraires de ce plan. Les longueurs des côtés du cycle varient entre 1,36 et 1,42 Å (moyenne: 1,385), variation un peu élevée mais qui reste compatible avec l'erreur commise sur les mesures des distances interatomiques = 0,02 Å.

Les quatre liaisons partant de l'atome de soufre sont disposées, comme on pouvait s'y attendre, selon un schéma tétraédrique.

Les longueurs des liaisons S-O (1,44 Å) et l'angle qu'elles forment entre elles (118,2°) sont en bon accord avec les valeurs correspondantes trouvées par d'autres auteurs sur diverses sulfones.

On a également calculé le plan de moindre inertie défini par les atomes C(7), S, C(1), C(4), Br. Il a pour équation, dans le système orthonormé défini ci-dessus:

$$0,202x - 0,058y + 0,407z = 1.$$

Le Tableau 4 indique les distances à ce plan des cinq atomes cités et de l'atome de soufre contenu dans la demi-molécule symétrique par rapport à l'axe binaire.

Tableau 4. Distances des atomes au plan

$$0,202x - 0,058y + 0,407z = 1$$

C(7)	-0,0003 Å
S	-0,0236
C(1)	0,0263
C(4)	0,0161
Br	-0,0185
S'	0,2779

Le plan C(7), S, C(1), C(4), Br forme avec le plan de moindre inertie du cycle hexagonal un angle de 84,7°; il constitue donc un plan de symétrie approximatif pour la demi-molécule. Mais le Tableau 4 montre que ce plan de pseudo-symétrie ne coïncide pas avec le plan correspondant relatif à l'autre demi-molécule, symétrique de la précédente par rapport à l'axe binaire passant par C(7). Le calcul montre que ces deux plans forment entre eux un angle de 14,5°. Autrement dit, les plans de symétrie des deux groupements SO₂ appartenant à la même molécule font un angle non négligeable avec l'axe binaire. Les deux atomes d'oxygène d'un groupe SO₂ ont donc, dans la maille, des environnements un peu différents et ce fait expliquerait

peut-être la structure complexe signalée plus haut de la bande de vibration $\nu_s(\text{SO}_2)$ du spectre infrarouge.

Entre les atomes O(1) et O(2) appartenant aux deux parties symétriques de la même molécule, telles que III et IV, on a une distance de 3,06 Å.

Disposition des molécules dans la maille

Les molécules sont disposées en couches parallèles aux plans {001}, comme le montre la Fig. 2. Les molécules voisines appartenant, soit à la même couche, soit à deux couches contiguës, ne sont liées entre elles que par des interactions de van der Waals. Les distances intermoléculaires les plus courtes sont:

O(2/I)—C(1/XI)	3,38 Å
O(2/I)—C(2/XI)	3,38
O(2/I)—C(5/II)	3,24
O(2/I)—C(6/II)	3,22
O(1/VII)—O(1/X)	3,41 .

Discussion

Dans la conformation obtenue à l'état cristallin pour le bis(bromo-4-phényl-sulfonyl)méthane, au niveau du groupement -SO₂-CH₂-SO₂-, les interactions entre les liaisons S=O et les liaisons C-H (du groupement méthylénique) se trouvent minimisées; par contre, il existe un effet de voisinage important entre les quatre atomes d'oxygène chargés négativement.

Des conformations différentes ont cependant été décrites par ailleurs: ainsi pour le dibenzènesulfonamide (C₆H₅SO₂)₂NH, dont la structure a été récemment résolue par Cotton & Stokely (1970), chaque groupement phényle est disposé au-dessus et au-dessous du plan défini par les liaisons -S(1)NS(2)- (Fig. 3).

Les interactions entre les dipôles S=O sont minimales. La comparaison n'est cependant pas totalement significative pour plusieurs raisons: tout d'abord, la coordination autour de l'atome d'azote est plane, ensuite les liaisons S-N (H) (1,65 Å) sont plus courtes que les liaisons S-C (H₂) (1,79 Å); enfin, pour le disulfonamide, l'assemblage moléculaire est influencé par des liaisons intermoléculaires N-H...O caractérisées.

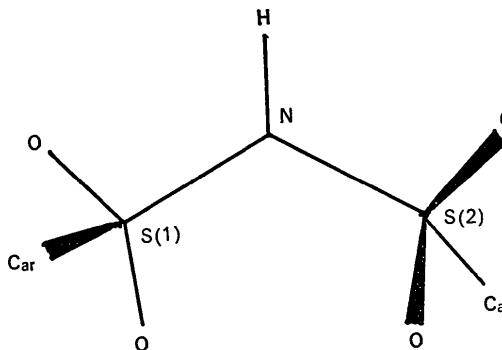
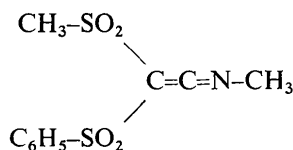


Fig. 3. Conformation générale de la molécule de dibenzènesulfonamide.

L'exemple de la *N*-méthyl-2-méthylsulfonyl-2-phénylsulfonyl-2-vinylidineamine



étudiée par Bullough & Wheatley (1957) montre également une disposition stéréochimique où les interactions entre les liaisons S=O sont peu importantes. Là encore, la comparaison avec le bis(bromo-4-phénylsulfonyl)méthane n'est pas absolument rigoureuse puisque l'atome de carbone central est hybridé en sp^2 et les liaisons S-C (=) sont sensiblement plus courtes (1,73 Å).

En conclusion, la conformation moléculaire trouvée par diffraction des rayons X ne correspond pas à la conformation la plus stable prévue par l'étude des

moments dipolaires. On est donc conduit à admettre que le passage de l'état dissous à l'état solide entraîne un changement de conformation de la molécule (Pignat, Jeminet & Lumbroso, 1971).

Références

- BULLOUGH, R. K. & WHEATLEY, P. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 233.
 COREY, E. J., KÖNIG, H. & LOWRY, T. (1962). *Tetrahedron Letters*, p. 515.
 COTTON, F. A. & STOKELY, P. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 294.
 CRAM, D. J. (1965). *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, p. 74. New York: Academic Press.
 JÉMINET, G. (1969). Thèse, Université de Clermont-Ferrand.
 JÉMINET, G., PIGENET, C. & LUMBROSO, H. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 3631.
 PIGENET, C., JÉMINET, G. & LUMBROSO, H. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 2023.
 WOLFE, S., RANK, A. & CSIZMADIA, I. G. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1567, et références citées.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2485

The Crystal and Molecular Structure of Xanthotoxin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ *

BY N. R. STEMPLE AND W. H. WATSON

Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, Texas 76129, U.S.A.

(Received 13 April 1972)

Xanthotoxin (8-methoxypsoralen or 8-methoxy-3',2':6,7-furocoumarin) is a naturally occurring drug used to treat the skin disease idiopathic vitiligo. The crystals are orthorhombic and belong to space group $Pna2_1$ with unit-cell dimensions $a = 12.911$ (6), $b = 15.804$ (8) and $c = 4.882$ (5) Å. The observed density, 1.440 g.cm^{-3} is consistent with 4 molecules per unit cell, $D_{\text{calc}} = 1.441 \text{ g.cm}^{-3}$. The structure was solved by direct methods using 731 independent reflections collected by counter techniques. The model was refined by conventional least-squares techniques to an R index of 0.046. The structure consists of a benzene ring to which is fused five and six-membered heterocyclic rings containing oxygen (a furan ring fused to a coumarin moiety). The ring system is almost planar, but the methoxy methyl is forced out of the plane due to steric interactions. The molecules are weakly held together and the packing arrangement facilitates cleavage along (100) and (010).

Introduction

Xanthotoxin (8-methoxypsoralen or 8-methoxy-3',2':6,7-furocoumarin) is a naturally occurring drug extracted from the fruits of *Fagara zanthoxylside* Lam., *Ammi majus* Lam., *Ruta chalepensis* Lam. and a few other species of subtropical shrubs and trees. It is used, in conjunction with ultraviolet light, to treat the skin disease idiopathic vitiligo. Krc (1951) reported the lattice parameters and other physical properties of the most stable crystalline form which he designated as xanthotoxin I. Lin (1963) began work on the crystal

structure using film data, but no structure solution was obtained. Recently, the data were recollected by counter techniques and the structure was solved by direct methods.

Experimental

A sample of xanthotoxin (marketed under the trade name 'Meloxine') was obtained from the Upjohn Company and was recrystallized from an ethanol-water solution. The crystals are prisms elongated along the crystallographic c axis. Precession and Weissenberg photographs confirmed the orthorhombic symmetry and the room temperature lattice parameters reported by Krc (1951).

* Contribution Number 7 from the FASTBIOS Laboratory.