

Structure Cristalline et Moléculaire Méthyl [Phényl-2(diméthyl-3',4'-phényl)-2]vinyl Sulfoxyde

PAR D. TRANQUI

Laboratoire des Rayons-X, B.P. n° 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

ET H. FILLION

Laboratoire de Chimie et de Toxicologie, UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

(Reçu le 15 mai 1972)

Methyl 2-phenyl-(3',4'-dimethyl-2-phenyl)vinyl sulfoxide crystallizes in the monoclinic system with eight molecules per unit cell and belongs to space group $C2/c$: unit-cell parameters are $a = 30.497$, $b = 5.975$, $c = 19.273 \text{ \AA}$, $\beta = 121.1^\circ$. The structure was solved by symbolic addition and Patterson methods using all reflexions accessible with Cu $K\alpha$ radiation. A refinement was carried out by least-squares calculation including anisotropic temperature factors (final R value is 0.06 for all observed reflexions). The bonds and angles calculated are in close agreement with the mean values generally observed by the authors. The molecules are packed together by three-dimensional van der Waals bonds. The orientation of phenyl rings can be explained in terms of the minimization of non-bonding interactions between the ring atoms.

Introduction

Ce présent travail rentre dans le cadre d'une série d'études sur la configuration des isomères géométriques dans des molécules éthyliques substituées de formule générale: $\text{CHR} \cdot \text{CR}' \text{R}''$ et $\text{CRR}''' \cdot \text{CR}'\text{R}''$, où R désigne le groupe sulfoxyde et R' , R'' et R''' sont des radicaux aromatiques. Nous avons d'abord abordé ce problème par la spectroscopie classique des ultraviolet, infrarouge, et r.m.n., mais ces méthodes s'avèrent insuffisantes, vu la complexité de la molécule de méthyl [phényl-2-(diméthyl-3',4'-phényl)-2]vinyl sulfoxide (MPVS). Pour compléter cette lacune, nous avons décidé de déterminer directement la structure cristalline de ce composé par la diffraction des rayons X; c'est l'objet de cette étude.

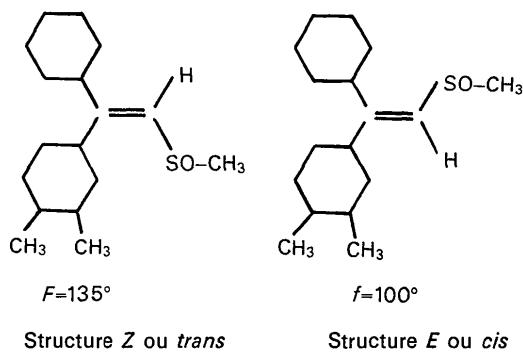
I. Preparation

Le méthyl [phényl-2-(diméthyl-3',4'-phényl)-2]vinyl sulfoxide a été obtenu sous la forme d'un mélange de deux stéréoisomères par déshydratation du méthyl (hydroxy-2, phényl-2, [diméthyl-3',4'-phényl]-2) éthyl sulfoxide (Fillion & Tranqui, 1972) au moyen de l'acide orthophosphorique à 85 %. Les stéréoisomères ont été purifiés et séparés par cristallisation fractionnée dans un mélange de benzène et d'hexane. L'isomère le moins soluble fond à 130–135°, tandis que le plus soluble fond à 100°. L'analyse centésimale des cristaux ainsi obtenus conduit à la formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$.

II. Etude de r. m. n.

La pureté de chaque isomère a été vérifiée par r.m.n.; les spectres des deux isomères sont peu différents quant aux déplacements chimiques des protons méthyliques

et vinyliques. Par contre, les protons aromatiques donnent pour chaque isomère un spectre différent. Ainsi, pour l'isomère qui fond à 130–135°, nous observons un grand pic dont la surface correspond à cinq protons, ce qui laisserait penser que les cinq protons du noyau benzénique non substitué, sont équivalents et 'vus' d'une manière symétrique par le proton vinylique. Le spectre de l'isomère qui fond à 100°, donne, par contre, un multiplet indiquant que les protons de ce même noyau ne sont plus équivalents. Les spectres de r.m.n. des vinyl sulfoxides isomères sont représentés dans la Fig. 1(a) et (b). Dans une autre publication (Fillion & Tranqui, 1972), nous avons comparé les spectres de r.m.n. des vinyl sulfoxides isomères avec les spectres de r.m.n. des isomères *cis* et *trans* du stilbène. Par analogie avec cette molécule, nous avons été amenés à proposer les structures suivantes pour les deux isomères:



Si l'interprétation des spectres de r.m.n. nous a fourni des renseignements très utiles sur l'isométrie géométrique de la molécule, leur configuration ne pouvait

être établie avec certitude que par l'investigation complète de la structure de la molécule.

III. Etudes aux rayons X

Partie expérimentale

Le cristal utilisé dans ce travail a pour dimensions $0,2 \times 0,25 \times 0,30$ mm. Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre automatique AED-Siemens de l'Institut von Laue-Paul Langevin, utilisant la méthode de mesure dite de 'cinq points'. Nous avons pu ainsi mesurer 2321 réflexions indépendantes contenues dans la sphère $\lambda\text{Cu } K\alpha$. Ces réflexions sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation; aucune correction d'absorption n'a été effectuée, compte tenu des dimensions et de la valeur du coefficient d'absorption du cristal utilisé (Tableau 1). Par contre, nous avons tenu compte de la diminution linéaire en fonction du temps de la raie de référence (224). Elle est de l'ordre de 7 % entre le début et la fin de l'enregistrement. Après nous être assurés qu'une éventuelle désorientation n'était pas en cause, nous avons décidé de corriger les intensités en fonction de la diminution de la raie standard. Des raisons probables de la dérive peuvent être une détérioration progressive du cristal par le rayonnement X, par l'atmosphère et aussi l'usure du tube.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule chimique brute $\text{SOC}_{17}\text{H}_{18}$ (isomère E)
Poids moléculaire 288
Point de fusion 100°C
Dimensions du cristal utilisé $0,2 \times 0,25 \times 0,3$ mm
Monoclinique, groupe spatial $C2/c$
Dimensions de la maille
$a = 30,497 \pm 0,003$ Å
$b = 5,951 \pm 0,001$
$c = 19,273 \pm 0,002$
$\beta = 121,74 \pm 0^\circ 11$
$Z = 8$
Densité mesurée $d_m = 1,25$ g.cm $^{-3}$
Densité calculée $d_x = 1,27$ g.cm $^{-3}$
Coefficient d'absorption ($\lambda\text{Cu } K\alpha$) = $13,8$ cm $^{-1}$
$F(000) = 1152$
Qualité cristalline: moyenne

Détermination de la structure

(a) *Etude cristallographique—choix du groupe spatial:* Les données cristallographiques du cristal méthyl(phényle-2, diméthyl-3',4'-phényle-2)vinyl sulfoxyde (MPVS) sont résumées dans le Tableau 1. Les extinctions systématiques des réflexions de Bragg conduisent à deux groupes spatiaux possibles, Cc et $C2/c$, mais le résultat négatif du test de piézoélectricité du cristal, d'une part, et la distribution des facteurs de structure normalisés, d'autre part (Tableau 2), indiquerait la présence

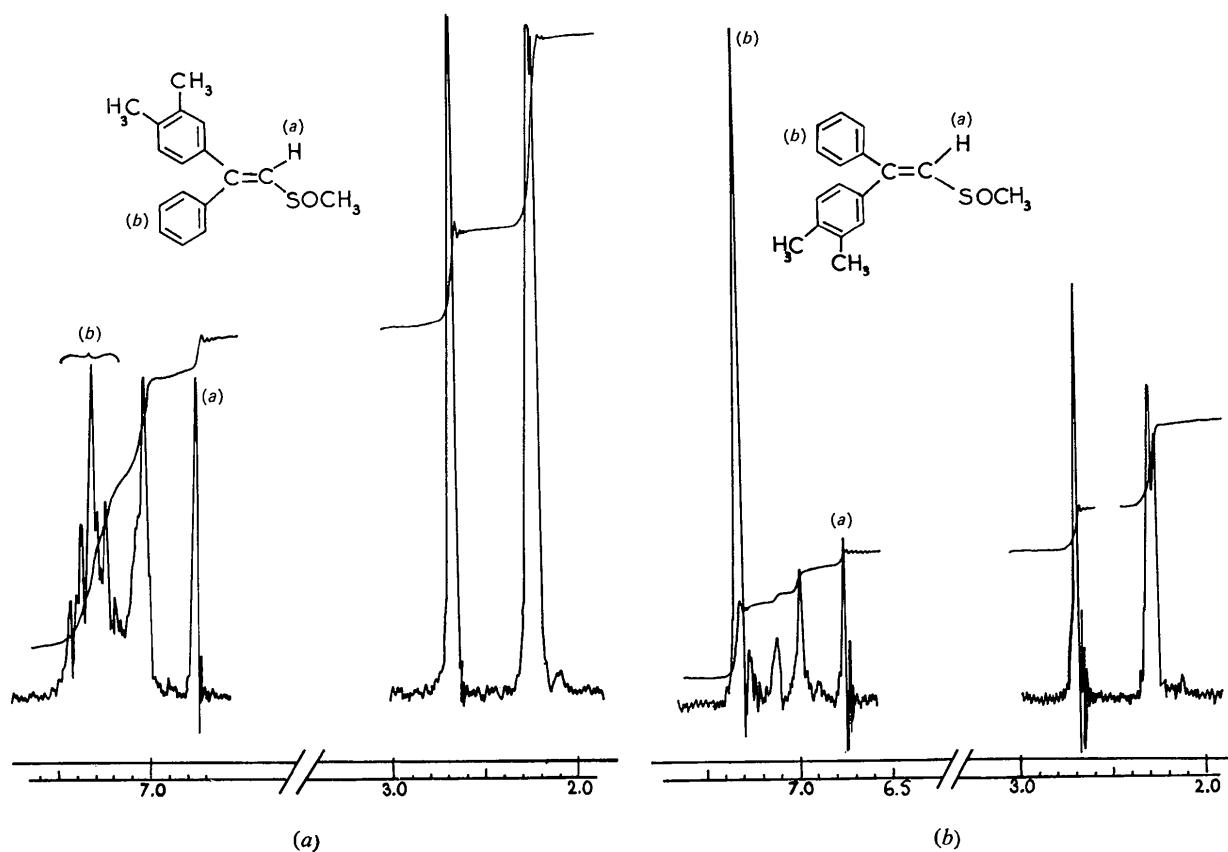


Fig. 1 Spectre de r.m.n. des isomères (a) *cis* et (b) *trans*.

d'un centre de symétrie dans le cristal, le groupe $C2/c$ fut donc choisi comme le groupe spatial du cristal le plus probable.

Tableau 2. Répartition statistique des facteurs de structures normalisés

	Observée	Théorie
$ E $	0,801	0,798
$ E^2 $	1,032	1,0
$ E^2 - 1 $	0,986	0,968
$ E > 3$	1,9 %	3 %
$ E > 2$	3,2 %	5 %
$ E > 1$	31 %	32 %

(b) *Essai de détermination de la structure par la méthode d'addition symbolique:* La détermination des signes a été effectuée selon la méthode de Germain & Woolfson (1968). Cette méthode a permis de déterminer les signes de 46 réflexions sur les 104 facteurs de structures normalisés $|E| > 1,40$. L'examen de la carte de densité électronique calculée à partir de ces 46 réflexions révèle l'existence d'un pic en $x=0,0$; $y=0,21$; $z=0,09$ et un grand nombre de pics faibles dont les positions ne permettent pas de déterminer l'orientation des plans de 2 cycles phényles.

(c) *Patterson ponctualisé:* La détermination de la structure s'achève par l'interprétation des pics de la carte de Patterson tridimensionnelle. En effet, les pics S-S, identifiés sans ambiguïté confirment la position de l'atome de soufre déjà connue par l'étude directe des signes; d'autre part, en combinant des renseignements tirés de la série de Fourier calculée plus haut et ceux de la carte de Patterson tridimensionnelle, nous sommes arrivés à trouver deux modèles de structure raisonnables, respectivement à un facteur de véracité R de 0,42 et de 0,39. L'affinement de ces deux modèles a permis de rejeter le premier ($R=0,42$).

(d) *Affinement de la structure:* L'affinement du deuxième modèle par la méthode des moindres carrés (approximation diagonale) converge rapidement; en trois cycles d'itération la valeur du résidu

$$[R = \sum w(|F_o| - K|F_c|)/\sum |F_o|]$$

est passée de 0,42 à 0,10. Une autre série d'affinement, en libérant les coefficients d'agitation thermique anisotropes, a ramené la valeur de R à 8 %. A ce stade, une synthèse de 'Fourier différence' nous a permis de localiser les atomes d'hydrogène des noyaux aromatiques, par contre les hydrogènes des groupements méthyliques restent indéterminés. Il est probable que

Tableau 3. Paramètres atomiques et d'agitations thermiques

(avec $T = \exp[-\{B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk\}] \times 10^{-4}$)

Les déviations quadratiques sont données en parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
S	-0,00816 (4)	0,18377 (22)	0,11075 (7)	16 (2)	319 (23)	45 (4)	-4 (27)	34 (5)	-17 (17)
O	-0,02746 (11)	-0,04871 (55)	0,07627 (18)	22 (6)	332 (98)	60 (14)	14 (67)	40 (16)	-32 (43)
C(1)	0,13742 (14)	0,33242 (77)	0,15758 (22)	14 (6)	301 (33)	38 (15)	5 (92)	22 (17)	-4 (57)
C(2)	0,14638 (16)	0,17100 (84)	0,11396 (24)	16 (7)	360 (48)	50 (18)	1 (6)	33 (20)	3 (64)
C(3)	0,18708 (16)	0,19011 (82)	0,10076 (24)	19 (8)	359 (43)	49 (19)	15 (6)	34 (21)	3 (66)
C(4)	0,22062 (17)	0,37016 (77)	0,13355 (26)	20 (82)	388 (50)	52 (1)	48 (20)	36 (21)	-13 (20)
C(5)	0,21229 (18)	0,52533 (86)	0,17779 (26)	20 (8)	466 (1)	49 (20)	-21 (4)	34 (23)	-61 (70)
C(6)	0,17148 (17)	0,50742 (78)	0,18990 (25)	20 (9)	377 (78)	47 (19)	-25 (4)	34 (23)	-29 (66)
C(7)	0,19461 (20)	0,00803 (99)	0,05074 (33)	31 (12)	503 (38)	87 (29)	-33 (41)	76 (33)	37 (89)
C(8)	0,26535 (19)	0,39899 (102)	0,11974 (32)	25 (11)	646 (28)	90 (3)	44 (15)	67 (3)	-36 (8)
C(9)	0,09488 (15)	0,43433 (73)	0,23572 (24)	15 (7)	314 (33)	45 (17)	-5 (91)	28 (19)	3 (57)
C(10)	0,06584 (20)	0,62561 (84)	0,22438 (26)	25 (10)	390 (4)	54 (22)	-35 (5)	32 (26)	32 (69)
C(11)	0,06974 (20)	0,73339 (91)	0,29193 (30)	24 (10)	462 (35)	73 (27)	-73 (23)	42 (28)	32 (74)
C(12)	0,10152 (19)	0,65639 (96)	0,36860 (28)	25 (10)	587 (33)	65 (24)	-84 (45)	53 (27)	-28 (87)
C(13)	0,13071 (20)	0,47049 (108)	0,38135 (26)	27 (11)	636 (51)	49 (22)	50 (36)	34 (28)	51 (94)
C(14)	0,12785 (19)	0,36062 (88)	0,31438 (27)	25 (10)	508 (19)	43 (19)	57 (12)	35 (24)	68 (77)
C(15)	0,09199 (15)	0,32045 (76)	0,16605 (22)	17 (7)	279 (29)	36 (16)	14 (89)	25 (18)	13 (59)
C(16)	0,04777 (16)	0,21785 (74)	0,10549 (24)	17 (7)	297 (50)	56 (20)	45 (95)	39 (21)	5 (56)
C(17)	-0,04896 (16)	0,37046 (72)	0,02659 (26)	16 (8)	317 (77)	58 (21)	73 (0)	26 (22)	31 (58)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,12300 (135)	0,04000 (680)	0,09404 (203)	5,32 (0,96)
H(2)	0,16700 (158)	0,61000 (810)	0,22404 (223)	3,50 (0,85)
H(3)	0,23510 (138)	0,64500 (686)	0,19804 (199)	6,12 (1,10)
H(4)	0,04300 (212)	0,70600 (886)	0,16604 (277)	8,30 (0,95)
H(5)	0,05100 (194)	0,86500 (1012)	0,28304 (272)	5,56 (1,10)
H(6)	0,10000 (191)	0,72400 (794)	0,41404 (274)	4,32 (1,00)
H(7)	0,15350 (207)	0,38400 (1130)	0,43864 (290)	4,30 (1,20)
H(8)	0,14840 (236)	0,21900 (1063)	0,32404 (348)	7,43 (1,11)
H(9)	0,04300 (184)	0,21500 (961)	0,05304 (252)	4,24 (1,11)

ces atomes sont soumis à un mouvement de rotation constant autour de l'axe *c*-*c*. Une dernière série d'affinements, en incluant tous les atomes de la structure,

abaisse le facteur de véracité jusqu'à la valeur de 6%.

(e) *Technique d'affinement:* L'affinement de la structure a été réalisé à l'aide du programme écrit par

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés

K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC	K	FD	PC					
$-\text{H}$	0	0	$-\text{H}$	0	0	$-\text{H}$	1	$-\text{L}_\alpha$	14	2	405	-99	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	10	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	8	1	159	-204	$-\text{H}$	5	-80		
2	326	-427	0	76	0	1	72	88	0	4	151	122	0	84	0	207	278	0	9	143	78	-102	0	89	22			
0	313	365	0	192	140	0	1	77	-71	4	149	-160	0	159	167	2	228	206	0	51	41	0	103	-159	0			
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	1	2	165	-164	0	9	151	-130	0	164	116	0	204	166	0	5	118	-97	0	103	2				
2	27	26	$-\text{H}$	$20x$	L_α	-15	$-\text{H}$	1	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	12	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	1	103	91	0	103	-202
4	460	464	0	259	240	1	270	276	0	74	73	$-\text{H}$	5	$-\text{L}_\alpha$	10	$-\text{H}$	6	$-\text{L}_\alpha$	5	$-\text{H}$	7	$-\text{L}_\alpha$	4	103	91	0	103	-18
0	61	36	0	259	240	1	270	276	0	74	73	$-\text{H}$	5	$-\text{L}_\alpha$	10	$-\text{H}$	6	$-\text{L}_\alpha$	5	$-\text{H}$	7	$-\text{L}_\alpha$	4	103	91	0	103	-18
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	1	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	12	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	5	106	-20	4	94	-162		
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	1	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	12	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	5	106	-20	4	94	-162		
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	1	$-\text{L}_\alpha$	15	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	12	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	5	106	-20	4	94	-162		
0	641	-1029	0	131	123	3	08	-17	0	160	165	0	49	69	2	199	126	0	51	41	0	103	-159	0	103	-20		
2	126	19	0	131	123	3	08	-17	0	160	165	0	49	69	2	199	126	0	51	41	0	103	-159	0	103	-20		
4	28	33	0	131	123	3	08	-17	0	160	165	0	49	69	2	199	126	0	51	41	0	103	-159	0	103	-20		
0	445	-1029	0	131	123	3	08	-17	0	160	165	0	49	69	2	199	126	0	51	41	0	103	-159	0	103	-20		
2	124	47	0	75	61	1	244	-56	0	111	65	0	65	103	3	171	117	0	151	-357	0	103	-159	0	103	-20		
4	36	33	0	131	123	3	67	-52	0	103	103	0	90	90	1	103	-178	0	5	103	8	5	103	-159	0	103	-22	
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	17	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	14	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	$-\text{H}$	5	$-\text{L}_\alpha$	7	$-\text{H}$	6	$-\text{L}_\alpha$	5	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	2
0	208	-312	0	0	0	0	1	170	-150	0	373	-338	0	64	-45	0	564	499	0	196	916	0	24	519	0	167	-149	0
2	152	-177	0	130	-124	3	69	86	0	248	249	0	116	12	0	216	116	0	64	59	0	184	-360	0	9	103	-22	
4	28	32	0	130	-124	3	69	86	0	248	249	0	116	12	0	216	116	0	64	59	0	184	-360	0	9	103	-22	
0	284	-2783	0	204	186	3	140	-136	0	2	$-\text{L}_\alpha$	19	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	16	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	14	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	5	$-\text{L}_\alpha$	0
2	254	848	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
4	110	17	0	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0	103	-22				
0	25	24	0	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0	103	-22				
0	234	-2783	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
2	264	848	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
4	244	-241	0	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0	103	-22				
0	103	0	0	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0	103	-22				
$-\text{H}$	0	0	$-\text{L}_\alpha$	17	$-\text{H}$	2	$-\text{L}_\alpha$	14	$-\text{H}$	3	$-\text{L}_\alpha$	11	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	9	$-\text{H}$	5	$-\text{L}_\alpha$	7	$-\text{H}$	6	$-\text{L}_\alpha$	5	$-\text{H}$	4	$-\text{L}_\alpha$	2
4	103	127	0	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0	103	-22				
0	403	-2053	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
2	204	444	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
0	454	-444	0	0	0	0	1	170	-150	0	202	112	0	93	93	0	128	128	0	5	127	128	0	103	-159	0		
2	48	65	0	202	-25	0	1	170	-150	0	202	-107	0	93	93	0	128	-206	0	5	127	-206	0	103	-159	0		
0	516	-444	0	0	0	$0</$																						

Tableau 4 (*suite*)

K	FO	PC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	PC	K	FO	FC	K	FO	PC													
N	10,	L	13	He	11,	Lm	9	He	12,	Lm	9	He	13,	Lm	9	He	14,	Lm	2	He	15,	Lm	2	He	16,	Lm	2												
0	160	-	1	193	213	He	12,	Lm	9	5	239	-7	4	301	-293	He	14,	Lm	-22	0	137	129	7	49	39	He	16,	Lm	3										
2	34	-26	3	76	-61	0	0	0	0	1	146	-1	1	146	-1	2	179	-146	2	318	-361	He	16,	Lm	-23	1	80	-3	He	17,	Lm	-23							
4	25	-97	5	36	-44	2	49	63	1	60	-42	0	108	117	2	219	-117	4	40	-4	0	0	0	0	66	-77	He	20,	L	4									
6	36	-19	3	227	-157	6	32	-35	2	166	-202	2	148	-80	1	166	-166	1	166	-166	He	16,	L	-23	1	173	-193	0	129	-32	He	17,	L	-23					
8	93	-92	5	144	139	0	0	0	0	1	220	192	0	1088	-1050	0	48	0	2	90	-69	4	127	-112	0	77	87	4	69	-70	He	16,	L	4					
N	10,	L	14	He	11,	L	10	4	330	-258	4	68	-67	He	15,	L	0	0	4	127	-112	1	47	-70	4	69	-70	He	16,	L	4								
0	95	-114	1	88	-110	4	68	-67	He	15,	L	2	4	86	-87	He	15,	L	0	2	561	559	5	82	80	He	16,	L	1										
2	20	-17	1	305	-213	He	20,	L	6	1	383	364	0	189	0	5	141	-141	He	16,	L	2	He	17,	L	1	0	154	-22	4	47	-62	He	21,	L	4			
4	2	145	152	5	56	-41	3	124	-111	2	238	-244	0	189	0	5	141	-141	He	16,	L	2	He	17,	L	1	4	71	-82	4	204	-197	He	20,	L	4			
N	10,	L	15	He	11,	L	11	4	330	-258	4	68	-67	He	15,	L	1	0	243	244	2	141	259	1	46	50	3	459	-459	He	20,	L	4						
0	59	-0	1	220	17	He	12,	L	6	0	402	-608	1	146	-1	1	146	-1	5	128	-138	2	234	-266	4	123	-135	He	16,	L	3								
2	107	-197	3	206	-19	0	603	649	1	110	-110	2	149	-149	2	99	-160	1	156	-156	1	166	-166	4	158	-158	He	16,	L	3									
4	105	94	5	196	-174	2	270	-274	5	125	138	0	142	125	5	65	-65	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2									
N	10,	L	16	He	10,	L	12	0	0	92	0	229	232	5	55	-54	2	109	-164	He	15,	L	2	0	59	0	2	458	471	3	225	-240	4	207	-193	He	21,	L	4
0	356	361	6	49	-1	He	19,	L	4	3	222	114	4	199	12	1	390	366	He	16,	L	3	304	-301	3	166	-170	4	206	-196	He	20,	L	4					
2	150	-168	4	219	32	4	34	348	3	300	300	0	183	-77	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2						
N	10,	L	17	He	11,	L	12	0	0	92	0	229	232	5	55	-54	2	109	-164	He	15,	L	2	0	59	0	2	458	471	3	225	-240	4	207	-193	He	21,	L	4
0	0	10	0	3	36	-46	He	12,	L	7	0	300	L	0	0	237	-230	He	15,	L	4	301	-300	0	183	-77	He	16,	L	3									
2	69	-93	2	293	-231	2	82	85	0	120	101	He	15,	L	3	4	120	101	He	16,	L	4	0	258	-29	5	44	-45	0	112	-103	He	17,	L	1				
4	0	14	2	293	245	0	120	0	3	34	8	2	373	373	5	38	-28	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-135	He	16,	L	3						
N	10,	L	18	He	10,	L	13	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	6	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	84	28	4	81	-84	4	36	-19	He	12,	L	8	0	300	L	0	0	237	-230	He	15,	L	4	301	-300	0	183	-77	He	16,	L	3							
2	69	-93	3	293	-231	2	82	85	0	120	101	He	15,	L	3	4	120	101	He	16,	L	4	0	258	-29	5	44	-45	0	112	-103	He	17,	L	1				
4	0	14	2	293	245	0	120	0	3	34	8	2	373	373	5	38	-28	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-135	He	16,	L	3						
N	10,	L	19	He	10,	L	14	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	7	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	84	-13	4	42	37	He	11,	L	9	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	0	84	0	5	161	-159	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
2	45	-43	1	171	-172	He	12,	L	4	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3					
4	0	0	0	1	171	-172	He	12,	L	4	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
N	10,	L	20	He	10,	L	15	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	8	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	34	-19	4	106	94	0	181	171	5	154	-151	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3			
2	27	0	3	249	-240	2	601	630	He	13,	L	8	0	181	161	3	56	-50	He	16,	L	8	0	211	-201	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
N	10,	L	22	He	10,	L	15	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	9	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	33	-19	4	106	94	0	181	171	5	154	-151	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3			
2	52	55	5	76	-77	0	208	-2	5	122	126	0	22	-51	2	27	-95	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3						
N	10,	L	23	He	10,	L	16	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	10	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	300	-297	1	178	198	He	11,	L	10	0	208	-26	0	109	-109	He	12,	L	10	0	208	-209	He	15,	L	10	0	171	-172	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3
2	230	-227	3	78	-55	4	33	38	He	13,	L	9	0	181	127	3	93	-127	3	107	-117	He	16,	L	3	201	-213	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3		
4	194	204	5	82	-87	2	282	218	He	14,	L	8	0	181	127	3	93	-127	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3					
N	10,	L	24	He	11,	L	17	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	11	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	1	45	-43	1	171	-172	He	12,	L	4	0	208	-16	0	112	127	5	66	-72	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
2	120	-117	3	208	-201	0	208	-201	He	13,	L	9	0	181	127	3	93	-127	0	108	0	5	151	-153	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3					
4	11	-41	4	40	41	0	64	-63	He	14,	L	8	0	198	-40	2	179	-226	He	16,	L	12	0	104	-204	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
N	10,	L	25	He	10,	L	18	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	13	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	3	209	-202	3	208	-207	0	181	-180	He	13,	L	9	0	181	-180	2	206	-204	He	16,	L	10	0	104	-204	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3			
2	111	-118	0	166	165	He	12,	L	7	1	64	-63	1	166	-165	1	166	-165	He	16,	L	10	0	104	-204	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
4	111	-118	0	166	165	He	12,	L	7	1	64	-63	1	166	-165	1	166	-165	He	16,	L	10	0	104	-204	1	166	-168	4	123	-134	He	16,	L	3				
N	10,	L	26	He	10,	L	19	0	0	92	0	227	277	He	16,	L	11	0	214	0	5	166	-186	He	16,	L	3	131	-144	4	123	-134	He	17,	L	2			
0	1	45	-43	1	171</td																																		

Tableau 4 (suite)

K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC	K	FO	FC																																																																								
H= 22, L= 9	1	237 -23	3	104 -93	2	98 -116	3	229 -22	0	164 -0	1	141 -144	H= 28, L= -13	H= 29, L= -15	2	27 -26	H= 31, L= -19	1	19 -19	H= 32, L= -8	H= 33, L= -9	H= 34, L= -10	H= 35, L= -11	H= 36, L= -12	H= 37, L= -13	H= 38, L= -14	H= 39, L= -15																																																																							
0 179 -46	1	270 -24	H= 23, L= -21	1	54 -40	H= 24, L= -18	H= 25, L= -14	0	166 -20	1	141 -144	H= 28, L= -11	0 88 -0	3	23 -25	H= 30, L= -16	1	85 -74	H= 31, L= -20	3	95 -48	H= 32, L= -21	H= 33, L= -22	H= 34, L= -23	H= 35, L= -24	H= 36, L= -25	H= 37, L= -26	H= 38, L= -27	H= 39, L= -28																																																																					
2 239 -0	0	87 -56	1	54 -40	0	286 -261	1	98 -1	H= 26, L= -12	1	119 -122	4	104 -164	H= 28, L= -16	2	09 -17	H= 31, L= -17	H= 32, L= -18	H= 33, L= -19	H= 34, L= -20	H= 35, L= -21	H= 36, L= -22	H= 37, L= -23	H= 38, L= -24	H= 39, L= -25																																																																									
4 40 -55	5	23 -73	3	61 -36	0	286 -261	3	59 -36	H= 26, L= -13	4	92 -51	H= 27, L= -12	0 208 -28	1	50 -55	H= 30, L= -18	0	09 -0	H= 31, L= -19	1	69 -57	H= 32, L= -20	H= 33, L= -21	H= 34, L= -22	H= 35, L= -23	H= 36, L= -24	H= 37, L= -25	H= 38, L= -26	H= 39, L= -27																																																																					
H= 22, L= 6	H= 23, L= 2	H= 23, L= -22	4	41 -42	H= 25, L= -15	H= 26, L= -13	H= 27, L= -12	H= 28, L= -12	H= 29, L= -11	H= 30, L= -10	H= 31, L= -9	H= 32, L= -8	H= 33, L= -7	H= 34, L= -6	H= 35, L= -5	H= 36, L= -4	H= 37, L= -3	H= 38, L= -2	H= 39, L= -1	H= 40, L= -0	H= 41, L= -1	H= 42, L= -2	H= 43, L= -3	H= 44, L= -4	H= 45, L= -5	H= 46, L= -6	H= 47, L= -7	H= 48, L= -8	H= 49, L= -9																																																																					
0 31 -51	3	125 -135	H= 23, L= -23	1	54 -40	1	78 -73	H= 24, L= -17	H= 25, L= -14	1	72 -66	H= 26, L= -13	1	79 -63	H= 28, L= -16	2	27 -26	H= 31, L= -19	1	85 -74	H= 32, L= -20	H= 33, L= -21	H= 34, L= -22	H= 35, L= -23	H= 36, L= -24	H= 37, L= -25	H= 38, L= -26	H= 39, L= -27	H= 40, L= -28	H= 41, L= -29	H= 42, L= -30	H= 43, L= -31	H= 44, L= -32	H= 45, L= -33	H= 46, L= -34	H= 47, L= -35	H= 48, L= -36	H= 49, L= -37																																																												
2 40 -49	1	159 -159	H= 23, L= -23	0	104 -0	1	72 -66	0	229 -0	0	38 -117	H= 26, L= -13	1	72 -66	H= 28, L= -15	H= 29, L= -17	H= 30, L= -17	H= 31, L= -18	H= 32, L= -19	H= 33, L= -20	H= 34, L= -21	H= 35, L= -22	H= 36, L= -23	H= 37, L= -24	H= 38, L= -25	H= 39, L= -26	H= 40, L= -27	H= 41, L= -28	H= 42, L= -29	H= 43, L= -30	H= 44, L= -31	H= 45, L= -32	H= 46, L= -33	H= 47, L= -34	H= 48, L= -35	H= 49, L= -36																																																														
4 481 -442	3	221 -229	2	161 -165	H= 23, L= -16	H= 24, L= -16	H= 25, L= -16	H= 26, L= -16	H= 27, L= -15	H= 28, L= -15	H= 29, L= -15	H= 30, L= -15	H= 31, L= -15	H= 32, L= -15	H= 33, L= -15	H= 34, L= -15	H= 35, L= -15	H= 36, L= -15	H= 37, L= -15	H= 38, L= -15	H= 39, L= -15	H= 40, L= -15	H= 41, L= -15	H= 42, L= -15	H= 43, L= -15	H= 44, L= -15	H= 45, L= -15	H= 46, L= -15	H= 47, L= -15	H= 48, L= -15	H= 49, L= -15																																																																			
4 158 -77	1	93 -92	4	30 -30	H= 23, L= -16	H= 24, L= -16	H= 25, L= -16	H= 26, L= -16	H= 27, L= -15	H= 28, L= -15	H= 29, L= -15	H= 30, L= -15	H= 31, L= -15	H= 32, L= -15	H= 33, L= -15	H= 34, L= -15	H= 35, L= -15	H= 36, L= -15	H= 37, L= -15	H= 38, L= -15	H= 39, L= -15	H= 40, L= -15	H= 41, L= -15	H= 42, L= -15	H= 43, L= -15	H= 44, L= -15	H= 45, L= -15	H= 46, L= -15	H= 47, L= -15	H= 48, L= -15	H= 49, L= -15																																																																			
H= 22, L= 7	H= 23, L= 3	H= 23, L= -20	H= 24, L= 0	H= 25, L= -18	H= 26, L= -16	H= 27, L= -16	H= 28, L= -16	H= 29, L= -16	H= 30, L= -16	H= 31, L= -16	H= 32, L= -16	H= 33, L= -16	H= 34, L= -16	H= 35, L= -16	H= 36, L= -16	H= 37, L= -16	H= 38, L= -16	H= 39, L= -16	H= 40, L= -16	H= 41, L= -16	H= 42, L= -16	H= 43, L= -16	H= 44, L= -16	H= 45, L= -16	H= 46, L= -16	H= 47, L= -16	H= 48, L= -16	H= 49, L= -16																																																																						
0 218 -0	1	168 -33	0	09 -16	0	62 -62	0	105 -81	0	250 -253	1	27 -9	H= 30, L= -17	0 00 -0	0	H= 32, L= -6	1	85 -201	H= 33, L= -11	H= 34, L= -11	H= 35, L= -11	H= 36, L= -11	H= 37, L= -11	H= 38, L= -11	H= 39, L= -11	H= 40, L= -11	H= 41, L= -11	H= 42, L= -11	H= 43, L= -11	H= 44, L= -11	H= 45, L= -11	H= 46, L= -11	H= 47, L= -11	H= 48, L= -11	H= 49, L= -11																																																															
0 91 -103	3	34 -45	0	09 -16	0	24 -24	0	105 -81	0	250 -253	1	27 -9	H= 30, L= -17	0 00 -0	0	H= 32, L= -6	1	85 -201	H= 33, L= -11	H= 34, L= -11	H= 35, L= -11	H= 36, L= -11	H= 37, L= -11	H= 38, L= -11	H= 39, L= -11	H= 40, L= -11	H= 41, L= -11	H= 42, L= -11	H= 43, L= -11	H= 44, L= -11	H= 45, L= -11	H= 46, L= -11	H= 47, L= -11	H= 48, L= -11	H= 49, L= -11																																																															
4 448 -463	1	174 -112	2	150 -153	0	165 -135	H= 23, L= -19	0	265 -269	H= 27, L= -16	H= 28, L= -19	H= 29, L= -21	H= 30, L= -21	H= 31, L= -21	H= 32, L= -21	H= 33, L= -21	H= 34, L= -21	H= 35, L= -21	H= 36, L= -21	H= 37, L= -21	H= 38, L= -21	H= 39, L= -21	H= 40, L= -21	H= 41, L= -21	H= 42, L= -21	H= 43, L= -21	H= 44, L= -21	H= 45, L= -21	H= 46, L= -21	H= 47, L= -21	H= 48, L= -21	H= 49, L= -21																																																																		
4 150 -59	3	49 -66	4	51 -35	0	165 -135	H= 24, L= -2	H= 25, L= -2	H= 26, L= -2	H= 27, L= -2	H= 28, L= -2	H= 29, L= -2	H= 30, L= -2	H= 31, L= -2	H= 32, L= -2	H= 33, L= -2	H= 34, L= -2	H= 35, L= -2	H= 36, L= -2	H= 37, L= -2	H= 38, L= -2	H= 39, L= -2	H= 40, L= -2	H= 41, L= -2	H= 42, L= -2	H= 43, L= -2	H= 44, L= -2	H= 45, L= -2	H= 46, L= -2	H= 47, L= -2	H= 48, L= -2	H= 49, L= -2																																																																		
H= 22, L= -9	H= 23, L= 5	H= 24, L= -2	H= 25, L= -18	H= 26, L= -18	H= 27, L= -18	H= 28, L= -18	H= 29, L= -18	H= 30, L= -18	H= 31, L= -18	H= 32, L= -18	H= 33, L= -18	H= 34, L= -18	H= 35, L= -18	H= 36, L= -18	H= 37, L= -18	H= 38, L= -18	H= 39, L= -18	H= 40, L= -18	H= 41, L= -18	H= 42, L= -18	H= 43, L= -18	H= 44, L= -18	H= 45, L= -18	H= 46, L= -18	H= 47, L= -18	H= 48, L= -18	H= 49, L= -18																																																																							
0 190 -0	1	144 -74	2	103 -102	0	138 -0	H= 23, L= -20	H= 24, L= -19	H= 25, L= -19	H= 26, L= -19	H= 27, L= -19	H= 28, L= -19	H= 29, L= -19	H= 30, L= -19	H= 31, L= -19	H= 32, L= -19	H= 33, L= -19	H= 34, L= -19	H= 35, L= -19	H= 36, L= -19	H= 37, L= -19	H= 38, L= -19	H= 39, L= -19	H= 40, L= -19	H= 41, L= -19	H= 42, L= -19	H= 43, L= -19	H= 44, L= -19	H= 45, L= -19	H= 46, L= -19	H= 47, L= -19	H= 48, L= -19	H= 49, L= -19																																																																	
4 113 -124	3	205 -190	2	144 -67	0	148 -47	H= 24, L= -21	1	94 -50	2	246 -244	H= 25, L= -21	3	172 -194	H= 26, L= -21	H= 27, L= -21	H= 28, L= -21	H= 29, L= -21	H= 30, L= -21	H= 31, L= -21	H= 32, L= -21	H= 33, L= -21	H= 34, L= -21	H= 35, L= -21	H= 36, L= -21	H= 37, L= -21	H= 38, L= -21	H= 39, L= -21	H= 40, L= -21	H= 41, L= -21	H= 42, L= -21	H= 43, L= -21	H= 44, L= -21	H= 45, L= -21	H= 46, L= -21	H= 47, L= -21	H= 48, L= -21	H= 49, L= -21																																																												
H= 22, L= -10	H= 23, L= 4	H= 24, L= -20	H= 25, L= -18	H= 26, L= -18	H= 27, L= -18	H= 28, L= -18	H= 29, L= -18	H= 30, L= -18	H= 31, L= -18	H= 32, L= -18	H= 33, L= -18	H= 34, L= -18	H= 35, L= -18	H= 36, L= -18	H= 37, L= -18	H= 38, L= -18	H= 39, L= -18	H= 40, L= -18	H= 41, L= -18	H= 42, L= -18	H= 43, L= -18	H= 44, L= -18	H= 45, L= -18	H= 46, L= -18	H= 47, L= -18	H= 48, L= -18	H= 49, L= -18																																																																							
0 248 -20	H= 23, L= 4	H= 24, L= 3	H= 25, L= -19	H= 26, L= -19	H= 27, L= -19	H= 28, L= -19	H= 29, L= -19	H= 30, L= -19	H= 31, L= -19	H= 32, L= -19	H= 33, L= -19	H= 34, L= -19	H= 35, L= -19	H= 36, L= -19	H= 37, L= -19	H= 38, L= -19	H= 39, L= -19	H= 40, L= -19	H= 41, L= -19	H= 42, L= -19	H= 43, L= -19	H= 44, L= -19	H= 45, L= -19	H= 46, L= -19	H= 47, L= -19	H= 48, L= -19	H= 49, L= -19																																																																							
4 152 -145	1	80 -94	0	249 -0	1	156 -162	H= 25, L= -22	H= 26, L= -22	H= 27, L= -22	H= 28, L= -22	H= 29, L= -22	H= 30, L= -22	H= 31, L= -22	H= 32, L= -22	H= 33, L= -22	H= 34, L= -22	H= 35, L= -22	H= 36, L= -22	H= 37, L= -22	H= 38, L= -22	H= 39, L= -22	H= 40, L= -22	H= 41, L= -22	H= 42, L= -22	H= 43, L= -22	H= 44, L= -22	H= 45, L= -22	H= 46, L= -22	H= 47, L= -22	H= 48, L= -22	H= 49, L= -22																																																																			
H= 22, L= -11	3	34 -20	2	178 -182	H= 25, L= 1	H= 26, L= 1	H= 27, L= 1	H= 28, L= 1	H= 29, L= 1	H= 30, L= 1	H= 31, L= 1	H= 32, L= 1	H= 33, L= 1	H= 34, L= 1	H= 35, L= 1	H= 36, L= 1	H= 37, L= 1	H= 38, L= 1	H= 39, L= 1	H= 40, L= 1	H= 41, L= 1	H= 42, L= 1	H= 43, L= 1	H= 44, L= 1	H= 45, L= 1	H= 46, L= 1	H= 47, L= 1	H= 48, L= 1	H= 49, L= 1																																																																					
0 208 -0	H= 23, L= 7	H= 24, L= 7	H= 25, L= -19	H= 26, L= -19	H= 27, L= -19	H= 28, L= -19	H= 29, L= -19	H= 30, L= -19	H= 31, L= -19	H= 32, L= -19	H= 33, L= -19	H= 34, L= -19	H= 35, L= -19	H= 36, L= -19	H= 37, L= -19	H= 38, L= -19	H= 39, L= -19	H= 40, L= -19	H= 41, L= -19	H= 42, L= -19	H= 43, L= -19	H= 44, L= -19	H= 45, L= -19	H= 46, L= -19	H= 47, L= -19	H= 48, L= -19	H= 49, L= -19																																																																							
4 164 -170	1	102 -155	2	127 -172	3	127 -172	4	127 -172	5	127 -172	6	127 -172	7	127 -172	8	127 -172	9	127 -172	10	127 -172	11	127 -172	12	127 -172	13	127 -172	14	127 -172	15	127 -172	16	127 -172	17	127 -172	18	127 -172	19	127 -172	20	127 -172	21	127 -172	22	127 -172	23	127 -172	24	127 -172	25	127 -172	26	127 -172	27	127 -172	28	127 -172	29	127 -172	30	127 -172	31	127 -172	32	127 -172	33	127 -172	34	127 -172	35	127 -172	36	127 -172	37	127 -172	38	127 -172	39	127 -172	40	127 -172	41	127 -172	42	127 -172	43	127 -172	44	127 -172	45	127 -172	46	127 -172	47	127 -172	48	127 -172	49	127 -172
0 150 -22	H= 23, L= 11	H= 24, L= 7	H= 25, L= -19	H= 26, L= -19	H= 27, L= -19	H= 28, L= -19	H= 29, L= -19	H= 30, L= -19	H= 31, L= -19	H= 32, L= -19	H= 33, L= -19	H= 34, L= -19	H= 35, L= -19	H= 36, L= -19	H= 37, L= -19	H= 38, L= -19	H= 39, L= -19	H= 40, L= -19	H= 41, L= -19	H= 42, L= -19	H= 43, L= -19	H= 44, L= -19	H= 45, L= -19	H= 46, L= -19	H= 47, L= -19	H= 48, L= -19	H= 49, L= -19																																																																							
4 160 -165	1	160 -165	0	08 -08	1	177 -133	H= 26, L= -20	2	169 -165	H= 27, L= -20	H= 28, L= -20	H= 29, L= -20	H= 30, L= -20	H= 31, L= -20	H= 32, L= -20	H= 33, L= -20	H= 34, L= -20	H= 35, L= -20	H= 36, L= -20	H= 37, L= -20	H= 38, L= -20	H= 39, L= -20	H= 40, L= -20	H= 41, L= -20	H= 42, L= -20	H= 43, L= -20	H= 44, L= -20	H= 45, L= -20	H= 46, L= -20	H= 47, L= -20	H= 48, L= -20	H= 49, L= -20																																																																		
0 150 -4																																																																																																		

molécule vue selon l'axe binaire b . Les atomes formant les groupements vinyl, phényl sont, comme prévu, planaires. Les équations de leurs plans moyens, ainsi

que leurs écarts du plan sont consignés dans le Tableau 5. Ces équations montrent que les plans P_2 (phényl non substitué) et P_3 (phényl substitué) se trouvent de

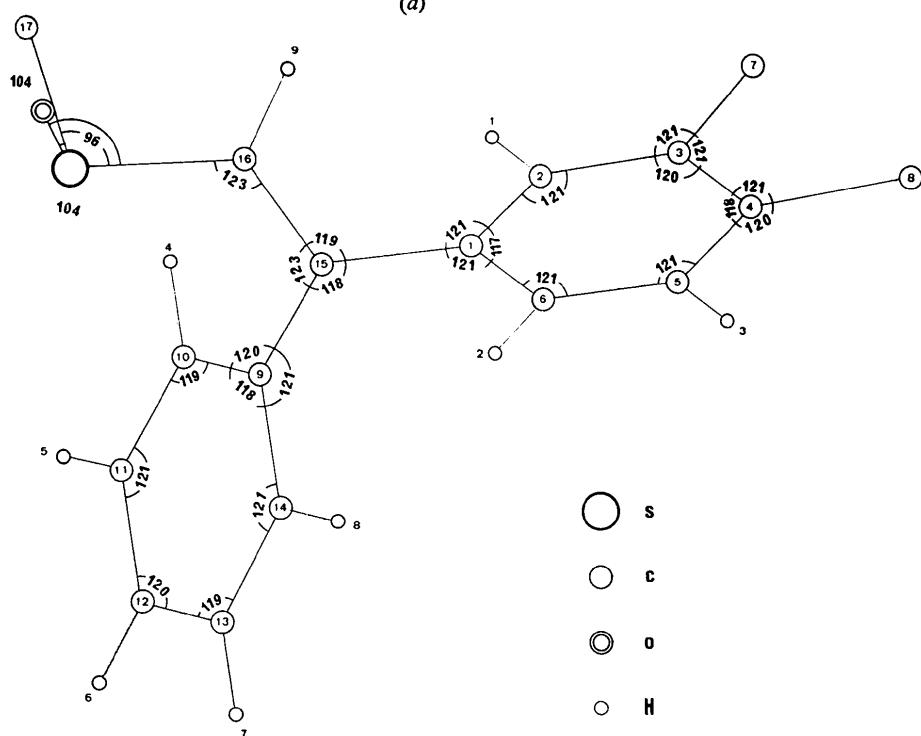
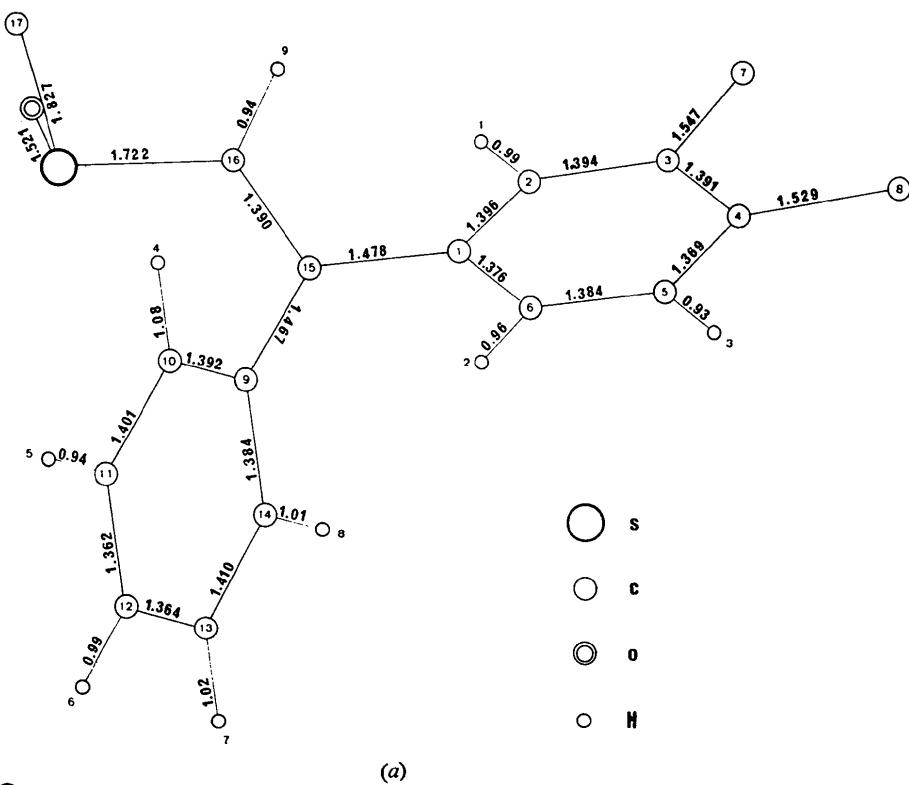


Fig. 2. Distances et angles intramoléculaires.

part et d'autre du plan vinyl P_1 . Les valeurs des angles P_1P_2 , P_1P_2 , P_2P_3 , sont respectivement 67, 27 et 95°; il est intéressant de noter que l'orientation de P_2 , P_3 , par rapport à P_1 tend à minimiser l'interaction entre les atomes non liés des deux noyaux aromatiques. Les distances C–C [C(1) à C(6)] du groupement phénol varient de: 1,369 à $1,396 \pm 0,010$ Å et de 1,362 à $1,410 \pm 0,010$ Å pour les carbones du groupe phénol non substitué [C(9) à C(14)]. Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par Sutton (1965) pour le type de liaison $C_{ar}-C_{ar}$. Les noyaux aromatiques sont reliés au groupe vinyl par l'intermédiaire du carbone

C(8), les distances C(15)–C(1) et C(4)–C(9) sont respectivement $1,478 \pm 0,010$ et $1,467 \pm 0,090$ Å, soit pratiquement la valeur donnée par Sutton pour le type de liaison $C_{sp^2}-C_{sp^2}=1,465$ Å [Tableaux 6(a), (b)]. La liaison entre les carbones vinyliques C(16)–C(15)= $1,390 \pm 0,009$ Å au lieu de 1,335 Å, valeur généralement observée pour une double liaison carbone–carbone. Cette anomalie serait due à la présence d'un doublet libre du groupement sulfoxyde. En effet, il est maintenant généralement admis que le soufre dans le sulfoxyde est à l'état hybride sp^3 et que la liaison S–O provient d'un recouvrement de type σ et λ d'un recouvrement partiel

Tableau 5. Equations des trois plans, les écarts moyens et les distances de certains atomes

	Ecarts moyens	Erreur	Distances	Erreur
Groupe vinyl C(16), C(15), S, H(9), C(1), C(9) $0,0857x - 0,8495y + 0,5026z + 0,1162 = 0$	C(16) -0,022 C(15) 0,039 S -0,021 H(9) 0,031 C(1) -0,010 C(9) 0,015	0,006 0,006 0,002 0,009 0,006 0,006		
Groupe phénol C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14) $+ 0,8185x + 0,5701y + 0,0710z - 2,216 = 0$	C(9) 0,016 C(10) -0,015 C(11) 0,005 C(12) 0,005 C(13) 0,003 C(14) 0,007	0,007 0,009 0,009 0,009 0,009 0,009	C(16) 0,029	0,007
Groupe phénol substitué $0,1649x - 0,5260y + 0,934z - 1,5727 = 0$	C(12) 0,012 C(13) 0,019 C(14) 0,017 C(15) 0,008 C(6) 0,0001 C(7) 0,0019	0,007 0,007 0,006 0,006 0,007 0,007	C(1) 0,056 C(17) 0,028 C(16) 0,09	0,008 0,008 0,006

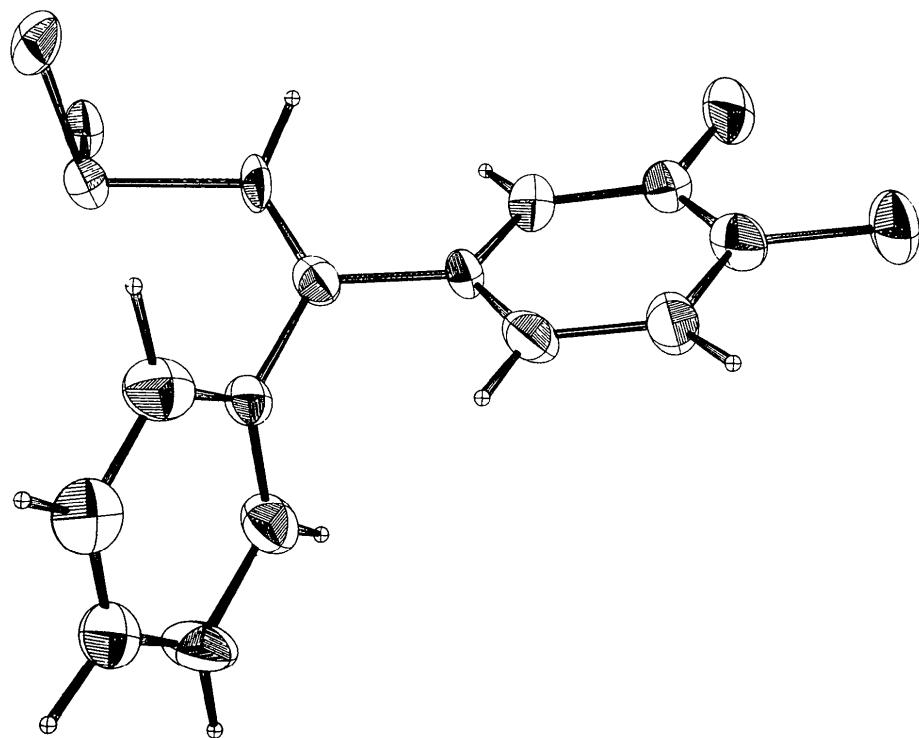


Fig. 3. Représentation de la molécule vue selon l'axe binaire b .

de type π , il en résulte que la liaison S–O présente un caractère intermédiaire entre la double et simple liaison et qu'un résidu d'électronégativité de l'atome d'oxygène (Johnson, 1968) allonge la distance C(16)–C(15) par un effet de recouvrement *anti*-liant sur la liaison π de la double liaison vinylique. Le groupement sulfoxyde est lié à la molécule par l'intermédiaire du carbone C(16), la distance S–C(16) = $1,772 \pm 0,008$ Å est sensiblement plus courte que la valeur observée par de la Camp & Hope (1970) dans le méthyl *p*-tolyl sulfoxyde, les distances S–O, S–C(17) sont respectivement 1,536 et $1,849 \pm 0,01$ Å; l'ensemble des quatre atomes S, O, C(15), C(16) forme une pyramide; il est intéressant de préciser les angles de liaison C–S–O, C–S–C et de les comparer avec les valeurs trouvées dans la littérature:

	Angles C–S–O	Angles C–S–C
Hine (1962)		
Méthyl L-cysteine sulfoxyde	$107^\circ 5'$	
De la Camp & Hope (1970)	$105^\circ 5'$	$97^\circ 50'$
Méthyl <i>p</i> -tolyl sulfoxyde		
Cas présent	$103^\circ 73'$	$96^\circ 50'$
MPVS	$104^\circ 28'$	

(b) Cohésion cristalline

Chaque molécule est reliée à quatre voisins par un ensemble tridimensionnel de liaisons de van der Waals intermoléculaires (Fig. 4), certaines d'entre elles sont particulièrement fortes C(17)–H(9) = 2,96, C(12)–C(16)

Tableau 6. Longueur de liaisons intramoléculaires (Å) et angles de liaison ($^\circ$)

(a) Longueur de liaisons

Distances C–C le groupe phényl substitué	<i>d</i>	$\sigma \times 10^3$	Distances C–C le groupe phényl non substitué	<i>d</i>	$\sigma \times 10^3$
C(2)–C(3)	1,394	7	C(9)–C(10)	1,392	7
C(3)–C(4)	1,391	7	C(9)–C(14)	1,389	6
C(2)–C(1)	1,396	7	C(10)–C(11)	1,401	7
C(1)–C(6)	1,376	7	C(11)–C(12)	1,362	7
C(5)–C(6)	1,384	8	C(12)–C(13)	1,364	9
C(4)–C(5)	1,369	8	C(13)–C(14)	1,410	7
C—CH ₃					
C(4)–C(8)	1,529	9			
C(3)–C(7)	1,547	8			
Le groupe vinyl					
C(1)–C(15)	1,478	7	Distances C–H		
C(15)–C(9)	1,467	7	C(2)–H(1)	0,993	42
C(16)–C(15)	1,390		C(6)–H(2)	0,959	47
Dans Le groupe sulfoxyde			C(5)–H(3)	0,931	42
S–C(16)	1,772	6	C(10)–H(4)	1,082	48
S–C(16)	1,722	4	C(11)–H(5)	0,935	62
S–C(17)	1,827	4	C(12)–H(6)	0,987	52
S–O	1,521	3	C(16)–H(9)	0,944	46
			C(13)–H(7)	1,025	53
			C(14)–H(8)	1,011	62

(b) Angles de liaison

O—S—C(16)	104,28	0,21	C(3)—C(4)—C(5)	118,50	0,46
O—S—C(17)	103,73	0,21	C(5)—C(4)—C(8)	120,09	0,46
C(16)–S—C(17)	96,50	0,22	C(3)—C(4)—C(8)	121,40	0,45
S—C(16)–H(9)	116,02	4,21	C(10)–C(9)–C(14)	118,35	0,45
S—C(16)–C(8)	123,22	0,36	C(15)–C(9)–C(14)	121,30	0,43
C(2)–C(3)–C(7)	119,25	0,44	C(15)–C(9)–C(10)	120,30	0,43
C(2)–C(3)–C(4)	119,69	0,45	C(9)–C(10)–C(11)	119,30	0,49
C(4)–C(3)–C(7)	121,06	0,45	C(9)–C(10)–H(4)	123,26	2,87
C(3)–C(2)–C(1)	121,52	0,44	C(11)–C(10)–H(4)	117,42	2,87
C(1)–C(2)–H(1)	117,62	2,33	C(10)–C(11)–C(12)	121,60	0,53
C(3)–C(3)–H(1)	120,73	2,33	C(10)–C(11)–H(5)	123,95	2,78
C(2)–C(1)–C(6)	117,45	0,42	C(12)–C(11)–H(5)	124,5	3,78
C(2)–C(1)–C(15)	121,28	0,40	C(11)–C(12)–C(13)	120,20	0,54
C(15)–C(1)–C(6)	121,23	0,41	C(11)–C(12)–H(6)	119,41	3,126
C(1)–C(6)–C(5)	121,13	0,45	C(13)–C(12)–H(6)	119,91	3,126
C(1)–C(6)–H(2)	117,04	2,82	C(1)–C(15)–C(16)	119,14	0,40
C(5)–C(6)–H(2)	121,70	2,82	C(1)–C(15)–H(9)	117,52	0,38
C(6)–C(5)–C(4)	121,66	0,48	C(16)–C(15)–H(9)	123,16	0,41
C(6)–C(5)–H(3)	122,07	2,54			
C(4)–C(5)–H(3)	116,75	3,54			

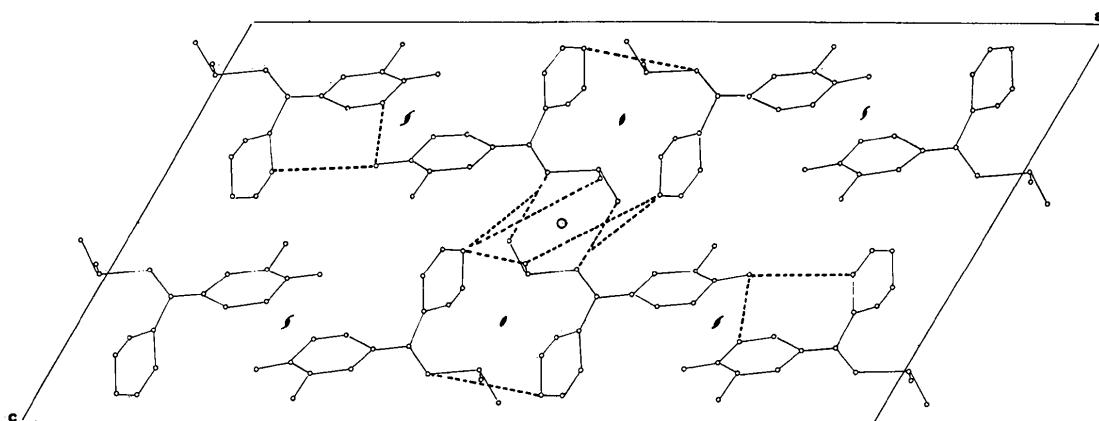


Fig. 4. Structure cristalline de méthyl [phényl-2(diméthyl-3',4'-phényl)-2]vinyl sulfoxyde

$=3,59$, les rayons de van der Waals du carbone et de l'hydrogène sont de l'ordre de 2,0 et 1,2 Å (Pauling, 1965). La cohésion entre molécules équivalentes autour d'un centre de symétrie ou un axe hélicoïdal est renforcée par de nombreuses liaisons entre les atomes de carbone intermoléculaires (Tableau 7). Notons que les liaisons C-H jouent un rôle important dans cet assemblage, notamment la liaison C(17) avec l'hydrogène vinylique H(9).

Tableau 7. *Liaisons intermoléculaires*

O-C(10)	3,412	1	0, -b, 0
O-C(17)	3,570	1	0, -b, 0
O-C(2)	3,660	1	0, 0, 0
O-C(16)	3,382	1	0, 0, 0
O-H(1)	3,064	1	0, 0, 0
O-H(9)	2,491	1	0, 0, 0
O-H(6)	2,683	2	0, -b, 0
O-H(4)	2,433	1	0, -b, 0
C(8)-H(2)	3,144	2 ₁	0, -b, 0
C(8)-H(8)	2,967	2 ₁	0, 0, 0
C(3)-H(6)	3,224	C	0, b, 0
C(5)-C(17)	3,639	1	0, b, 0
C(5)-H(3)	3,082	2 ₁	0, -b, 0
C(11)-C(11)	3,688	2	0, 0, 0
C(12)-C(16)	3,594	2	0, 0, 0
C(12)-C(17)	3,756	C	0, b, 0
C(16)-C(16)	3,554	1	0, b, 0
C(17)-H(9)	3,862	1	0, b, 0
C(7)-H(3)	3,266	1	0, b, 0
C(7)-H(6)	3,159	C	0, b, 0

Conclusion

Cette étude a permis de confirmer les interprétations du spectre de r.m.n. de la molécule MPVS et de préciser la nature des liaisons intermoléculaires et l'orientation des plans phényles par rapport au plan vinyl.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur E. F. Bertaut pour l'intérêt qu'il porte à leurs travaux ainsi que Monsieur B. Jacrot, Sous-Directeur de l'Institut Max von Laue-Paul Langevin, d'avoir mis le diffractomètre AED-Siemens à leur disposition.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. D. (1968). NRC Crystallographic programs for IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Appendix, p. 52.
- CAMP, U. DE LA & HOPE, H. (1970). *Acta Cryst.* **26**, 846.
- FILLION, H. & TRANQUI, D. (1972). *Bull. Soc. Chem. Fr.* A paraître.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91.
- HINE, R. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 635,
- JOHNSON, C. R. (1968). *Quart. Rep. Sulfur Chem.* **3**(2), 91.
- PAULING, L. (1965). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SUTTON L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.