

Structure Cristalline et Moléculaire de Méthyl (Diphényl-2,2) Vinyl Sulfone (MDVS)

PAR D. TRANQUI ET J. VICAT

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

ET H. FILLION

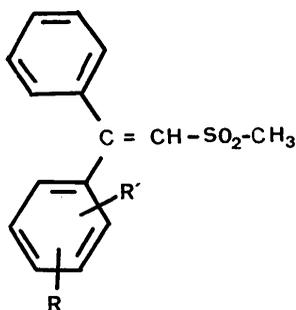
Groupe d'Etude et de Recherche des Médicaments, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Grenoble, Domaine de la Merci, 38700 La Tronche, France

(Reçu le 23 mai 1975, accepté le 11 septembre 1975)

Méthyl 2,2-diphénylvinyl sulfone cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$ avec quatre molécules par cellule. Les paramètres de la cellule unitaire sont $a=5.638$ (3), $b=18.449$ (8), $c=12.942$ (6) Å, $\beta=102.97^\circ$. La structure a été résolue par la méthode d'ajout symbolique, utilisant le programme *MULTAN*. Les affinements ont été effectués par les moindres carrés avec des paramètres thermiques anisotropes. La valeur finale R est de 6.5% pour toutes les réflexions observées. Les longueurs de liaisons et les angles calculés sont en bon accord avec les valeurs moyennes observées dans les précédents travaux. Le double lien C-C dans le groupe vinyl peut être expliqué par l'absence d'une paire libre dans le groupe $[\text{SO}_2\text{CH}_3]$. Les molécules sont empilées principalement par les liaisons intermoléculaires C-H, et aussi par le réseau tridimensionnel d'autres liaisons (C-O, C-C).

Introduction

Certaines méthyl (diaryl-2,2) vinyl sulfones de formule générale:



R: H; OCH₃, CH₃, F, Cl, Br en 4', CH₃ en 5'

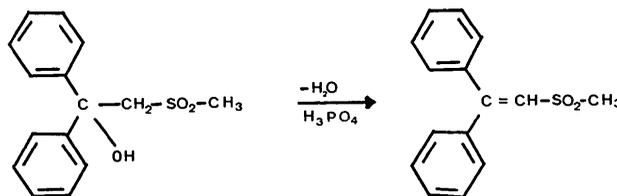
R': H; OCH₃, CH₃ en 2'; CH₃ en 3'

sont douées de propriétés pharmacologiques intéressantes dont l'étude approfondie est actuellement en cours. On constate par exemple que la molécule étudiée avec deux substituants R, R'=H manifeste une activité antianoxique, tandis que celle avec R, R'=CH₃ ne l'est pas.

Le but de l'analyse structurale de ce composé est double; elle vise d'une part la détermination complète de la conformation spatiale de la molécule, la nature des liaisons intramoléculaires, notamment la liaison carbone au groupement sulfone, et d'autre part l'établissement ultérieur, des relations entre la structure et l'activité biologique de ces méthyl (diaryl-2,2) vinyl sulfones.

Préparation

La méthyl (diphényl-2,2) vinyl sulfone (MDVS) a été préparée par déshydratation de la méthyl, hydroxy-2 (diphényl-2,2) éthyl sulfone au moyen de l'acide orthophosphorique à 85% selon la technique de Truce (Truce & Buser, 1954):



Le produit obtenu ayant la formule brute C₁₅H₁₄O₂S a un point de fusion vers 114 ± 1°C.

Etude aux rayons X

Partie expérimentale

Le cristal utilisé dans ce travail a pour dimensions 0,25 × 0,27 × 0,22 mm; ses caractéristiques cristallographiques (Tableau 1) ont été déterminées à partir des clichés de Weissenberg. Les intensités diffractées étaient enregistrées sur le diffractomètre à quatre cercles Philips équipé d'un monochromateur de graphite. Nous avons mesuré 2475 réflexions contenues dans la sphère $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$, parmi lesquelles 27 ont été rejetées *a priori* (ce sont des réflexions dont l'intensité I est inférieure à trois fois la déviation standard).

Les intensités brutes mesurées étaient ensuite corrigées du facteur Lorentz-polarisation; nous n'avons par contre effectué aucune correction d'absorption

Tableau 1. Données cristallographiques et chimiques

Formule chimique: $\text{SO}_2\text{C}_{15}\text{H}_{14}$
 Poids moléculaire: 258
 Point de fusion: 113–115°
 Dimensions du cristal utilisé: 0,25 × 0,27 × 0,22 mm
 Dimensions de la maille:

$a = 5,638$ (3) Å	$Z = 4$
$b = 18,449$ (8)	$D_m = 1,44$ g cm ⁻³
$c = 12,942$ (6)	$D_c = 1,46$ g cm ⁻³
$\beta = 102,97^\circ$	$F(000) = 576$

compte tenu des dimensions et de la valeur du coefficient d'absorption du cristal utilisé.

Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode directe. La détermination des signes a été effectuée à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) qui, à partir de 152 facteurs de structures normalisés ($E > 1,4$) génère 16 ensembles de signes

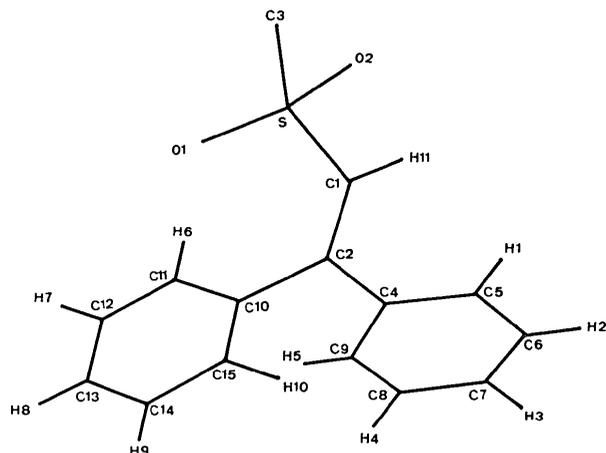


Fig. 1. Numérotation des atomes de MDVS.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Les déviations quadratiques σ sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	84224 (17)	39411 (5)	43135 (8)	2678 (34)	2419 (31)	328 (41)	558 (34)	12 (28)	-373 (39)
O(1)	79336 (70)	32274 (16)	38412 (33)	5714 (202)	2486 (128)	5900 (224)	743 (128)	-1234 (172)	-1143 (139)
O(2)	41788 (18)	46038 (28)	25311 (120)	4170 (120)	4170 (145)	4624 (177)	323 (108)	326 (118)	-408 (133)
C(1)	67662 (75)	46155 (20)	35384 (34)	3576 (180)	2335 (144)	3307 (188)	212 (133)	-737 (153)	-232 (141)
C(2)	51307 (62)	45518 (20)	26124 (30)	2211 (139)	2875 (152)	2818 (117)	272 (118)	299 (126)	-443 (136)
C(3)	72732 (97)	39760 (35)	54716 (42)	4982 (240)	6315 (298)	4392 (244)	653 (241)	1836 (198)	1059 (248)
C(4)	38410 (72)	52207 (20)	21018 (31)	3509 (177)	2689 (148)	2602 (179)	99 (129)	259 (144)	-542 (133)
C(5)	14739 (91)	51479 (28)	14785 (48)	3856 (212)	3836 (211)	6073 (317)	-22 (179)	-892 (209)	283 (215)
C(6)	1738 (96)	57655 (32)	10793 (50)	4167 (235)	5358 (270)	6050 (327)	1212 (208)	-1126 (230)	62 (246)
C(7)	12306 (108)	64354 (29)	12425 (44)	6080 (306)	4138 (227)	4219 (259)	1181 (212)	165 (224)	449 (199)
C(8)	35683 (122)	65043 (27)	18398 (46)	7606 (349)	3419 (198)	4325 (255)	-172 (223)	219 (241)	1000 (201)
C(9)	48617 (87)	58929 (23)	22614 (37)	4814 (229)	3307 (192)	3516 (212)	-825 (160)	-471 (179)	355 (155)
C(10)	43972 (65)	38325 (18)	20598 (3)	2799 (147)	2266 (152)	3051 (170)	4 (114)	146 (127)	-355 (124)
C(11)	54286 (94)	36323 (27)	12333 (39)	4378 (229)	4251 (220)	3746 (223)	-318 (179)	1199 (183)	-640 (180)
C(12)	47019 (114)	29836 (30)	6939 (44)	6385 (314)	4832 (254)	3827 (245)	734 (228)	925 (223)	-1709 (208)
C(13)	28946 (98)	25750 (26)	9709 (44)	5404 (263)	3231 (196)	4887 (276)	392 (184)	-1632 (227)	-1252 (191)
C(14)	18848 (105)	27934 (30)	17916 (56)	4474 (255)	4217 (240)	7400 (389)	-1695 (199)	462 (257)	-179 (254)
C(15)	26396 (84)	34217 (25)	23516 (49)	3363 (202)	3823 (209)	6437 (326)	-447 (162)	1673 (204)	-1186 (213)

parmi lesquels deux ensembles particuliers présentent une grande consistance interne (figure de mérite).

L'étude des synthèses de Fourier correspondantes a permis de construire la molécule du composé étudié.

L'affinement du modèle de structure ainsi trouvé a ramené, au bout de trois cycles, le facteur $R = \frac{\sum w(|F_o| - k|F_c|)}{\sum w|F_o|}$ de 30 à 9% sur les 2448 réflexions observées.

Une nouvelle série d'affinement incluant les facteurs d'agitation thermique anisotropes a réduit le facteur R à 7%. A ce stade, une synthèse de Fourier différence a permis de positionner les dix atomes d'hydrogène des deux noyaux aromatiques. Les coordonnées de l'hydrogène H(11) lié au carbone C(1) et des hydrogènes méthyliques liés à C(3) sont déterminées par des considérations stériques. Après trois cycles d'affinement les paramètres atomiques des onze hydrogènes ont convergé vers des positions raisonnables (Tableau 2) par contre les hydrogènes méthyliques ont des facteurs d'agitation thermique importants, leurs positions ne sont donc pas connues dans ce travail. Le facteur R final est égal à 6,5%. Les divers calculs cristallographiques ont été effectués à l'aide des programmes contenus dans la système X-RAY (Stewart, 1972), implanté sur la PDP10 de l'Institut von Laue-Paul Langevin (Tranqui, 1973).

Description de la structure

Les paramètres de positions atomiques, les coefficients d'agitation thermique anisotropes et leurs déviations standards sont consignés dans le Tableau 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. 31378: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	U_{11}
H(1)	95452 (1400)	03067 (444)	36317 (702)	4,58 (31)
H(2)	11701 (1500)	05910 (351)	43002 (643)	7,21 (29)
H(3)	98535 (1380)	18080 (440)	38966 (700)	4,21 (36)
H(4)	54644 (1390)	18903 (444)	31185 (707)	5,44 (41)
H(5)	64701 (1200)	59611 (370)	27008 (640)	6,09 (32)
H(6)	64897 (1440)	39206 (440)	9122 (687)	7,01 (28)
H(7)	50595 (1424)	28516 (430)	218 (761)	6,02 (46)
H(8)	25313 (1390)	22443 (440)	7607 (721)	3,92 (37)
H(9)	11959 (1450)	25589 (474)	19851 (745)	5,52 (33)
H(10)	16982 (1400)	36220 (430)	30036 (740)	6,66 (27)
H(11)	69644 (1340)	50151 (440)	36310 (689)	4,86 (32)

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison intramoléculaires

(a) Longueurs de liaison (Å)

Distance C-C dans le groupe phényl I		Distance C-C dans le groupe phényl II	
C(4)-C(5)	1,402 (6)	C(10)-C(11)	1,378 (7)
C(5)-C(6)	1,390 (8)	C(11)-C(12)	1,400 (8)
C(6)-C(7)	1,368 (8)	C(12)-C(13)	1,374 (10)
C(7)-C(8)	1,376 (7)	C(13)-C(14)	1,374 (10)
C(8)-C(9)	1,387 (7)	C(14)-C(15)	1,383 (8)
C(9)-C(4)	1,364 (6)	C(15)-C(10)	1,367 (7)
Dans le groupe vinyl		Dans le groupe sulfone	
C(2)-C(1)	1,343 (6)	S-O(1)	1,452 (4)
C(2)-C(10)	1,520 (5)	S-O(2)	1,448 (3)
C(2)-C(4)	1,508 (6)	S-C(1)	1,734 (4)
		S-C(3)	1,762 (6)
Distance C-H			
C(5)-H(1)	1,00 (8)	C(11)-H(6)	0,96 (9)
C(6)-H(2)	0,85 (8)	C(12)-H(7)	0,97 (10)
C(7)-H(3)	0,91 (8)	C(13)-H(8)	0,68 (8)
C(8)-H(4)	0,89 (8)	C(14)-H(9)	0,66 (9)
C(9)-H(5)	0,82 (7)	C(15)-H(10)	1,15 (9)
C(1)-H(11)	0,75 (8)		

(b) Angles de liaison (°)

Groupe phényl			
C(2)-C(4)-C(9)	122,4 (4)	C(2)-C(10)-C(11)	118,8 (4)
C(2)-C(4)-C(5)	118,5 (4)	C(2)-C(10)-C(15)	119,4 (4)
C(5)-C(4)-C(9)	119,3 (4)	C(11)-C(10)-C(15)	121,6 (4)
C(4)-C(5)-C(6)	119,3 (5)	C(10)-C(11)-C(12)	119,3 (5)
C(5)-C(6)-C(7)	120,5 (5)	C(11)-C(12)-C(13)	119,3 (6)
C(6)-C(7)-C(8)	120,0 (5)	C(12)-C(13)-C(14)	120,0 (5)
C(7)-C(8)-C(9)	119,9 (5)	C(13)-C(14)-C(15)	121,3 (6)
C(8)-C(9)-C(4)	120,9 (5)	C(14)-C(15)-C(10)	118,5 (6)
Groupe sulfone			
C(1)-S-O(1)	112,4 (2)	C(1)-C(2)-C(4)	119,2 (4)
C(1)-S-O(2)	107,6 (2)	C(1)-C(2)-C(10)	123,7 (3)
C(1)-S-C(3)	102,3 (3)	C(4)-C(2)-C(10)	117,1 (3)
O(1)-S-O(2)	117,8 (3)	C(2)-C(1)-S	128,8 (4)
O(2)-S-C(3)	108,7 (3)		
O(2)-S-C(3)	107,1 (3)		

(a) Structure de la molécule

La Fig. 1 montre la numérotation des atomes, et le Tableau 3 rend compte des distances et des angles intramoléculaires de MDVS; la Fig. 2, réalisée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965), représente la molécule avec ses ellipsoïdes de vibration thermique.

Les atomes de carbones C(4) à C(9) et C(10) à C(15) définissant les deux noyaux aromatiques sont quasiment coplanaires; les équations décrivent leurs plans moyens et les écarts de ces atomes du plan sont consignés dans le Tableau 4. L'angle dièdre formé par les deux plans aromatiques est égal à 100°, valeur déjà observée dans le méthyl [phényl-2 (diméthyl-3',4' phényl)-2] vinyl sulfoxyde (Tranqui & Fillion, 1972).

Tableau 4. Equations des deux plans, les écarts moyens (exprimées dans le repère cristallographique)

Groupe aromatique défini par: C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)		Ecart moyen (en Å)	
$-3,116x + 1,623y + 12,057z - 12,168 = 0$		C(4)	0,0073
		C(5)	-0,0113
		C(6)	0,0095
		C(7)	-0,0037
		C(8)	-0,0004
		C(9)	-0,0015
Groupe aromatique défini par: C(10), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15)			
$-3,224x + 9,408y - 6,442z - 0,861 = 0$		C(10)	-0,0017
		C(11)	0,0109
		C(12)	-0,0121
		C(13)	0,0042
		C(14)	0,0050
		C(15)	-0,0062

Angle dièdre entre ces 2 plans: 100°

Les distances C-C dans les cycles aromatiques sont comprises entre 1,367 (7) et 1,402 (6) Å. Les deux noyaux benzéniques sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un carbone planaire C(2); les distances C(2)-C(4) et C(2)-C(10) sont respectivement 1,508 (6) et 1,520 (5) Å. La distance C(1)-C(2) est égale à 1,346 (6) Å; la formation de cette double liaison [C(1)-C(2)] est possible à cause de l'absence du doublet libre du soufre déjà occupé par un second oxygène dans le groupement (SO₂CH₃) auquel le carbone C(1) est lié. Pour corroborer cette interprétation, nous signalons que dans le méthyl [phényl-2 (diméthyl-3',4' phényl)-2] vinyl sulfoxyde ou MPVS l'existence du doublet libre sur l'atome du soufre dans le groupe-

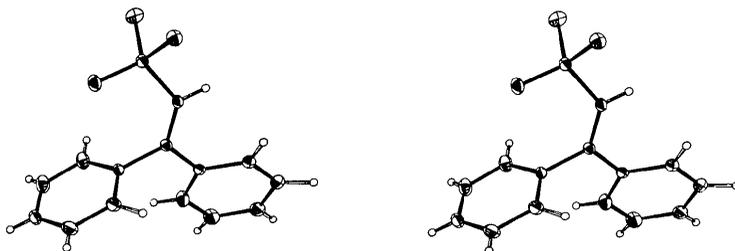


Fig. 2. Vue stéréographique de la molécule.

Tableau 5. Distances de contact van der Waals (distances intermoléculaires)

	Distances (Å)	Symétrie		
O(1)—H(10)	2,89	1+x	y	z
O(1)—H(8)	3,15	-1+x	y	z
O(2)—H(11)	2,51	-x	1-y	1-z
O(2)—H(8)	2,94	1+x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
C(2)—H(1)	2,63	1-x	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
C(13)—H(3)	3,00	1-x	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
C(3)—O(2)	3,51	-1+x	y	z
C(3)—O(2)	3,55	-x	1-y	1-z
C(3)—C(4)	3,65	1-x	1-y	1-z
C(3)—C(9)	3,41	1-x	1-y	1-z
C(7)—O(1)	3,34	1-x	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
C(8)—O(1)	3,36	1-x	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$

ment (SOCH₃) provoque un effet de recouvrement anti-liant sur la liaison π de la double liaison vinylique, il en résulte de ce fait un rallongement de la distance C(1)—C(2) [égale à 1,390 (9) Å et noté C(15)—C(16) dans le papier précédent (Tranqui & Fillion, 1972)].

Le groupe sulfone est relié à la molécule par l'intermédiaire du carbone C(1); la liaison S—C(1) est de 1,734 (4) Å, par ailleurs l'atome du soufre est d'une part lié aux deux oxygènes O(1) et O(2), les distances S—O(1) et S—O(2) sont respectivement 1,452 (4) et 1,448 (3) Å et d'autre part, au carbone méthylique C(3) avec S—C(3) égale à 1,762 (6) Å. Les valeurs des angles O—S—O, C—S—O et C—S—C (Tableau 3) montrent que le tétraèdre formé par S, O(1), O(2) et CH₃ est très déformé, l'angle O(1)—S—O(2) très ouvert (117°) indique qu'il y a une répulsion notable entre les oxygènes du groupe sulfone.

Acta Cryst. (1976). B32, 1231

The Conformations of Tetracyclic Diterpenes. IV.* The Crystal and Molecular Structure of a Minor Product of Oxidative Cleavage of Methyl *ent*-Trachyloban-19-oate with Thallic Acetate

BY GEORGE FERGUSON, WAYNE C. MARSH AND ROBERT MCCRINDLE

Chemistry Department, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, N1G 2W1

(Received 23 August 1975; accepted 10 September 1975)

Crystals of the oxidative cleavage product are orthorhombic, $a = 8.430$ (1), $b = 9.871$ (2), $c = 23.060$ (4) Å, $Z = 4$, space group $P2_12_12_1$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedures to $R = 0.040$ for 1202 observed reflexions. The conformations of rings *A* and *B* as well as the bicyclo[2,2,2]octyl system may be attributed, at least in part, to intramolecular steric interactions. The molecules are linked in chains parallel to [010] by hydrogen bonds between the hydroxyl groups of neighbouring molecules.

Introduction

Structures have been assigned to all but one of the products isolated from the complex mixture obtained

(b) Cohésion cristalline

Nous avons consigné dans le Tableau 5 les liaisons intermoléculaires assurant la cohésion cristalline, certaines de ces liaisons sont particulièrement courtes [O(2)—H(11) = 2,51, C(1)—O(2) = 3,20, C(3)—C(9) = 3,41, C(13)—H(3) = 3,00 Å] en admettant que les rayons de van der Waals des atomes O, C, H sont respectivement 1,4; 2,0; 1,2 Å (Pauling, 1965). Par ailleurs, l'existence des distances intermoléculaires de type C—H montre, comme nous l'avons déjà signalé dans les précédentes notes, que la cohésion moléculaire dans ces types de composés est assurée surtout par les contacts carbone—hydrogène.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur E. F. Bertaut, Directeur du Laboratoire des Rayons X, pour l'intérêt et l'encouragement qu'il porte à leurs travaux.

Références

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 PAULING, L. (1965). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, J. M. (1972). Technical Report TR-192, Univ. of Maryland.
 TRANQUI, D. (1973). Utilisation de la bibliothèque X-rays sous le système DEC 10—Communication privée, Institut von Laue—Paul Langevin.
 TRANQUI, D. & FILLION, H. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3306–3315.
 TRUCE, W. E. & BUSER, K. R. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3577–3579.

* Part III: *Acta Cryst.* (1976). B32, 24–30.

by reaction of methyl *ent*-trachyloban-19-oate (I) with thallic acetate (Campbell, Gunn, McAlees & McCrindle, 1973, 1975). A tentative structure (IIa) was advanced for this product on the basis of spectroscopic evidence and mechanistic considerations (Campbell *et al.*, 1975); however, this structure was incon-