

- RAO, C. N. R. (1963). In *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, p. 300. New York: Academic Press.
- ROBERTSON, J. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 316.
- STREITWIESER, A. (1961). *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*, p. 26. New York: John Wiley.
- THORN, G. D. & LUDWIG, R. A. (1954). *Canad. J. Chem.* **32**, 872.
- TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 997.
- VALLE, G., BUSETTI, V., MAMMI, M. & CARAZZOLO, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1432.
- VALLE, G., COJAZZI, G. & BUSETTI, V. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A 53, paper 5.24.
- WALKER, L. A., FOLTING, K. & MERRITT, L. L., JR (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 88.
- WHEATLEY, P. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 369.
- WOOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*. Oxford: Clarendon Press.
- X-ray 63 Program System for X-ray Crystallography* (1965). Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park.
- ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 477

Structure Cristalline du 'Méthylparathion'

PAR RENÉE BALLY

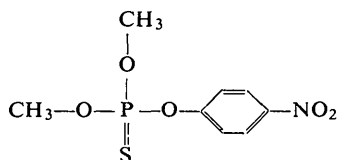
Laboratoire de Rayons X de l'IrChA, 12, quai Henri-IV, Paris 4e, France

(Reçu le 27 février 1969)

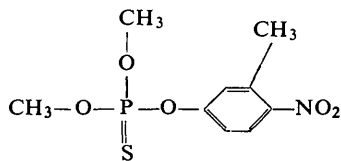
The crystal structure of methylparathion, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, has been determined by the symbolic addition method. There are four formula units in the monoclinic cell, $a = 6.82$, $b = 21.78$, $c = 8.39$ Å, $\beta = 103^\circ 54'$, space group $P2_1/c$. The material crystallizes along a direction perpendicular to the stacking of the phenyl rings.

Introduction

La détermination de la structure cristalline du 'méthylparathion'



a été entreprise pour essayer d'apporter des renseignements sur son mode d'action dans l'organisme animal. Les propriétés sont à comparer à celles du 'sumithion'



dont la cristallisation, très difficile, est en cours. Le 'méthylparathion' est biologiquement beaucoup plus actif. La dose létale à 50% pour la souris est de 20 à 30 mg. kg^{-1} pour le 'méthylparathion' et de 700 à 900 mg. kg^{-1} pour le 'sumithion'.

Partie expérimentale

Le 'méthylparathion' cristallise facilement dans le cyclohexane ou dans l'éther de pétrole, en plaquettes

incolores et transparentes. La direction d'allongement ne coïncide pas avec un axe cristallographique (cf. Fig. 6).

L'étude a été faite par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les clichés ont été enregistrés sur chambre de Weissenberg en utilisant la technique des films multiples. L'ensemble des intensités utilisées au nombre de 2570 ont été relevées sur 7 strates selon l'axe a ; elles ont été lues au moyen d'un densitomètre et d'une échelle étalonée.

La maille appartient au système monoclinique; le groupe spatial est $P2_1/c$ avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 6,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 21,78 \pm 0,02 \\ c &= 8,39 \pm 0,02 \\ \beta &= 103^\circ 54' \pm 20' \\ V &= 1210 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La densité mesurée par flottaison ($1,448 \pm 0,010 \text{ g.cm}^{-3}$) dans une solution d'iodure de potassium impose 4 molécules par maille et est en accord avec la densité calculée (1,444).

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées sur calculateur CDC 3600. Le facteur d'échelle absolue et le facteur d'agitation thermique général ($B = 6,0 \text{ \AA}^2$) ont été obtenus graphiquement par la méthode statistique de Wilson (1942). Un second programme de calculs préliminaires a permis le calcul des modules des facteurs de structure $|F_{\text{H}}|$ et des modules des facteurs de structure normalisés $|E_{\text{H}}|$. Pour le groupe

spatial $P2_1/c$:

$$|E_H|^2 = \frac{|F_H|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2(\mathbf{H})}$$

$\varepsilon = 1$ quand \mathbf{H} correspond à hkl , $\varepsilon = 2$ quand \mathbf{H} correspond à $h0l$ et à $0k0$; f_j est le facteur de diffusion atomique pour l'atome j et N le nombre d'atomes dans la maille.

Le Tableau 1 donne la distribution expérimentale des réflexions comparée à la distribution théorique des réflexions pour un cristal centrosymétrique. Le Tableau 2 indique de la même façon des moyennes statistiques.

Tableau 1. Distribution des modules des facteurs de structure normalisés

	$ E > 3$	$ E > 2$	$ E > 1$
Théorique	0,3%	5,0%	32,0%
Expérimentale	0,59	5,45	34,1

Tableau 2. Moyennes statistiques

	Théorique	Expérimentale
$\langle E \rangle$	0,798	0,753
$\langle E^2 \rangle$	0,968	1,030
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,000	1,035

Détermination des phases des facteurs de structure

La structure a été résolue par application de la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) qui

utilise principalement la formule Σ_2 :

$$s E_H \simeq s \sum_K E_H E_{H-K}$$

dans laquelle s signifie 'signe de'.

Les facteurs de structure normalisés composant la séquence de départ ont été choisis parmi les facteurs ayant des modules élevés et possédant un grand nombre d'interactions. Cette séquence, composée de trois facteurs dont le choix des signes détermine l'origine et de deux facteurs de signes symboliques a et b , est donnée par le Tableau 3.

Tableau 3. Séquence de départ

\mathbf{H}	s	$ E_H $
1 9 $\bar{3}$	+1	3,24
5 7 $\bar{4}$	+1	2,34
3 12 $\bar{1}$	+1	3,09
1 2 $\bar{1}$	a	3,10
4 5 $\bar{3}$	b	2,56

Le travail a été fait à la main et n'a concerné dans une première étape que les facteurs E_H dont les modules étaient supérieurs à 1,9; ils sont au nombre de 232 et interviennent dans 5845 relations indépendantes. La relation $a = -b = +1$ a pu être considérée comme très probable en raison de sa fréquence.

Dans une seconde étape, 436 facteurs de module supérieur à 1,5 furent utilisés avec 10030 relations indépendantes. Il y eut seulement 24 indéterminations de

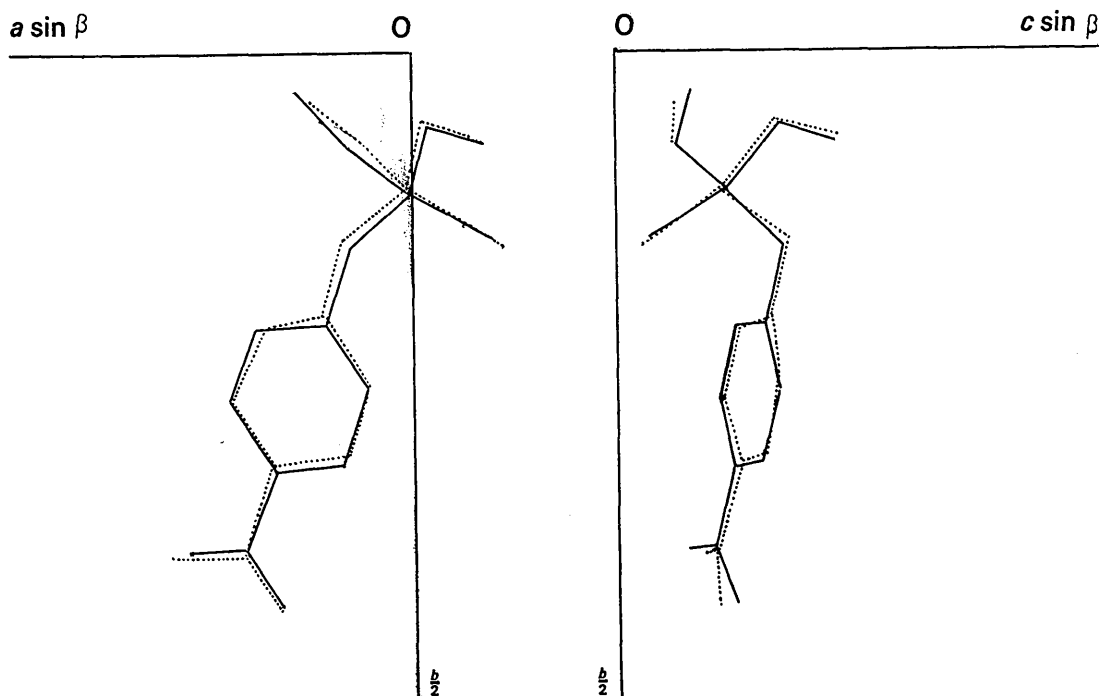


Fig. 1. Projections illustrant le déplacement des pics atomiques pendant la résolution de la structure: en pointillés position de la molécule après obtention des premiers signes par addition symbolique et repérage sur sections photosommées, en traits pleins, position après dernier affinement.

signes et 2 erreurs révélées après affinement. Les signes des facteurs ainsi déterminés furent utilisés pour l'obtention au photosommateur de 20 sections de Fourier normales à a . Tous les atomes y étaient visibles.

Affinement

Les coordonnées atomiques déduites des sections de Fourier ont été affinées sur CDC 3600.

Une première étape a été effectuée à l'aide d'un programme de Vallino. Ce programme permet un affinement par moindres carrés de blocs moléculaires considérés comme entités rigides. Il a été utilisé avec les facteurs de structure de module supérieur à 5 (1360); après trois cycles dans lesquels le noyau phényle était fixé dans un plan mobile, le coefficient d'accord R est

passé de 0,47 à 0,27. Cette partie du travail a été réalisée avec un facteur d'agitation thermique isotrope, identique et fixe pour tous les atomes.

L'affinement a été achevé par le programme *ORFLS* (Busing & Levy, 1962) en 13 cycles portant sur l'ensemble des facteurs de structure (2080), exception faite des valeurs nulles de $\sin \theta$ supérieur à 0,900. L'agitation thermique a été considérée comme anisotrope à partir du 4ème cycle. En raison du grand nombre de paramètres et de l'agitation thermique élevée (supérieure à 9,0 Å² pour certains atomes), il a fallu procéder avec précaution, cycle par cycle. R est passé de 0,35 à 0,19 pour l'ensemble des observations ou à 0,16 en excluant les observations nulles.

La Fig. 1 indique le déplacement de la molécule au cours du travail.

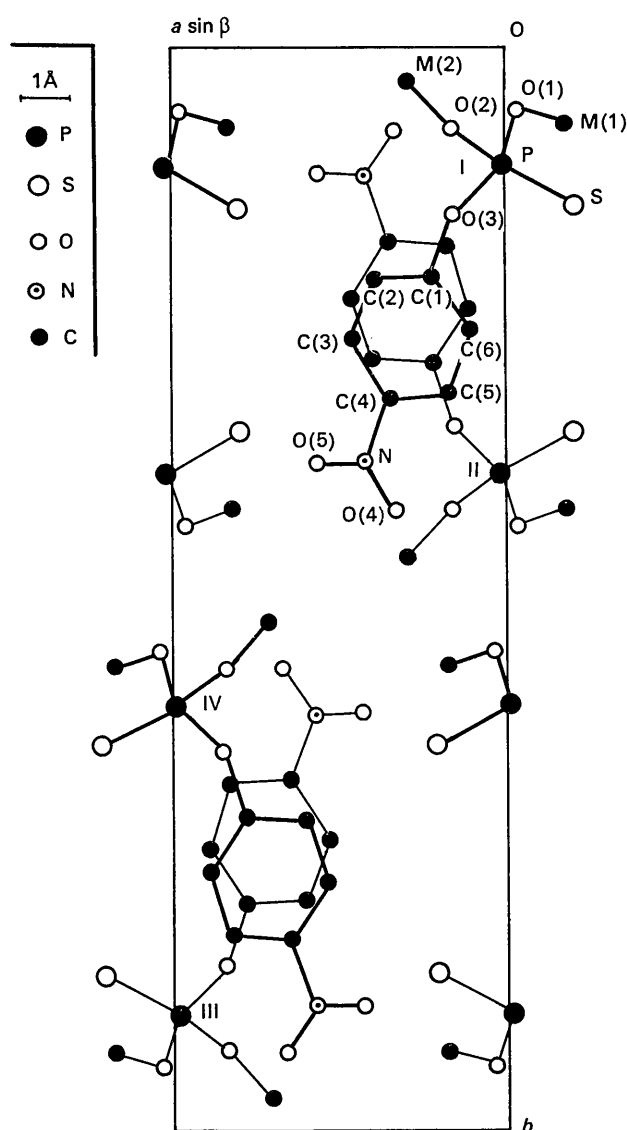


Fig. 2. Projection de la structure suivant c .

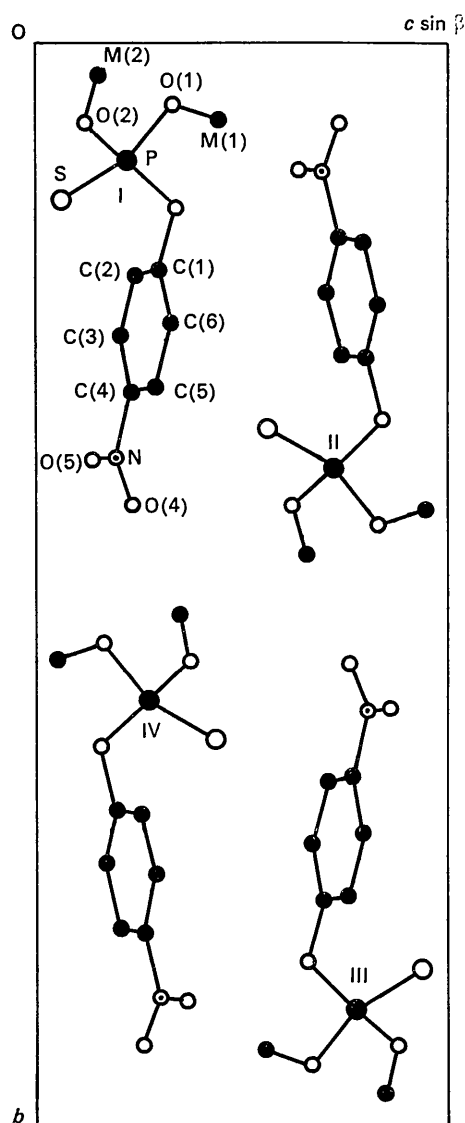


Fig. 3. Projection de la figure suivant a .

STRUCTURE CRISTALLINE DU 'METHYLPARATHION'

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés du 'methylparathion'

Table with multiple columns containing numerical data for structure factors. Columns are labeled with 'h', 'k', 'l', 'Fobs', 'Fcalc', and 'Phase'. The table contains numerous rows of data points.

Tableau 7 (suite)

C(5)C(4)N	119,5
C(3)C(4)N	117,3
C(4)NO(4)	114,8
C(4)NO(5)	117,6
O(4)NO(5)	127,5

Les molécules sont symbolisées respectivement par (I), (II), (III), (IV) et les cycles benzéniques par Φ (I), Φ (II), Φ (III), Φ (IV).

Les distances P-S et P-O sont comparables à celles de la liste rassemblée par Mavel (1964) dans une étude de composés organophosphorés.

Les deux liaisons O-CH₃ sont très différentes; l'une est normale. L'autre, très courte, relie les deux atomes dont les paramètres thermiques sont les plus élevés; en conséquence, l'erreur sur les positions de ces atomes est plus élevée.

Les distances intramoléculaires ou intermoléculaires les plus courtes entre les atomes de carbone méthylés et les atomes d'oxygène voisins sont rassemblées dans le Tableau 8. Certaines d'entre elles sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals et indiquent par là la possibilité d'interactions du type CH-O.

Tableau 8. Liaisons carbone-oxygène

M(1,I)-O(2,I)	3,86
M(1,I)-O(3,I)	3,12
M(1,I)-O(4,II)	3,76
M(2,I)-O(1,I)	3,03
M(2,I)-O(3,I)	3,34
M(2,I)-O(4,II)	3,70
M(2,I)-O(4,IV)	3,34
M(2,I)-O(5,IV)	3,60

Tableau 9. Equations normales de plans moyens

Plans	Atomes définissant les plans	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>h</i>
Φ (I)	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	-0.55245	-0.06250	-0.83120	2.8767
Φ (II)	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	-0.55241	0.06220	-0.83125	5.6847
Φ (III)	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	-0.55244	-0.06251	-0.83121	7.7540
Φ (IV)	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	-0.55257	0.06153	-0.83120	2.2420
P(1)	N, O(4), O(5)	-0.61304	0.00239	-0.79005	2.4468
P(2)	N, O(4), O(5), C(4)	-0.62234	-0.02314	-0.78240	2.6902
P(3)	O(3), Φ (I), N	-0.55573	-0.07233	-0.82821	2.9403
P(4)	O(3), Φ (I), N, O(4), O(5)	-0.57391	-0.05879	-0.81681	2.8804

Tableau 10. Ecart aux plans moyens (10⁻³ Å)

	$\Phi(a)$	P(1)	P(2)	P(3)	P(4)
O(3)	-63			-27	-32
C(1)	17			37	36
C(2)	-14			-1	-30
C(3)	5			4	-21
C(4)	2	-56	-3	-6	2
C(5)	-2			-4	34
C(6)	-8			5	38
N	19		11	-6	7
O(4)	-101		-4	-132	-89
O(5)	103		-4	72	61

Les équations des divers plans moyens possibles de la forme $uX + vY + wZ + h = 0$ par rapport à un système orthogonal (*Z* parallèle à *c* et *X* perpendiculaire à *Z*) sont indiquées dans le Tableau 9 et les écarts des atomes à ces plans, dans le Tableau 10.

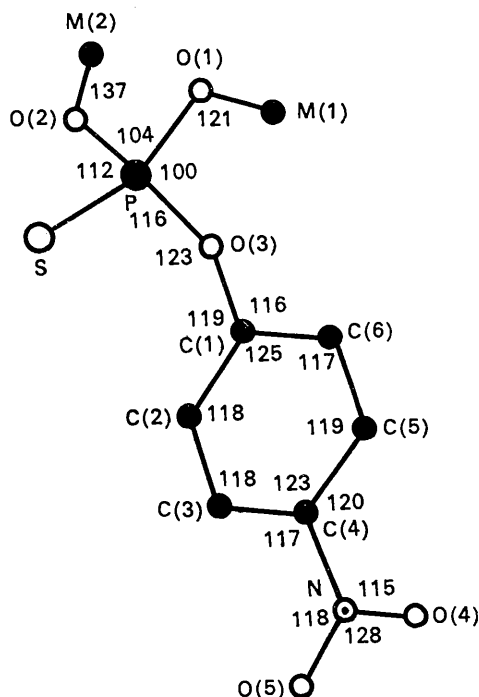


Fig. 5. Angles.

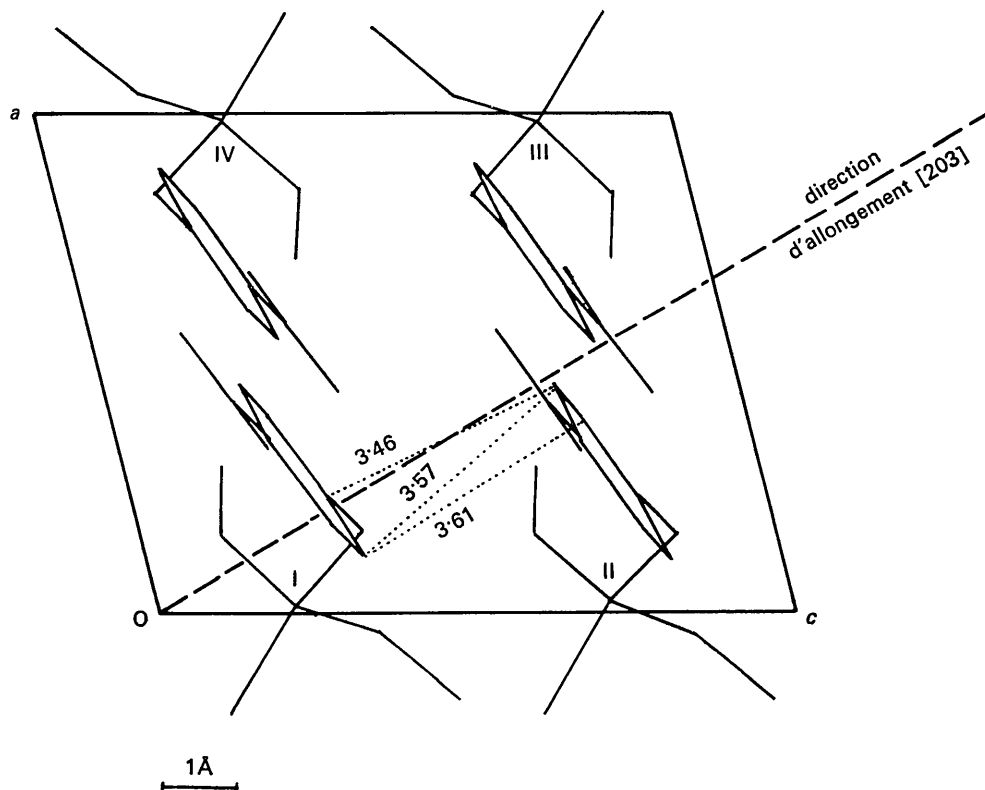


Fig. 6. Projection de la structure suivant b montrant l'empilement et la direction d'allongement.

L'examen des différentes projections montre la présence d'un empilement des cycles benzéniques.

L'angle entre $\Phi(I)$ et $\Phi(II)$ ou $\Phi(I)$ et $\Phi(IV)$ est de $7^{\circ}8'$; ce quasi-parallélisme est la conséquence des opérations de symétrie de la maille (plan de glissement ou axe hélicoïdal). $\Phi(I)$ et $\Phi(III)$ sont rigoureusement parallèles puisque l'homologie est due à une inversion par centre de symétrie.

Cette disposition permet une compacité accrue de l'arrangement moléculaire. Une étude des clichés de Weissenberg selon l'allongement des cristaux a montré que celui-ci se fait suivant la direction cristallographique [203]. Cette direction a pour équation dans le système orthogonal $21,893X - 13,241Z = 0$. Son angle avec les plans 'phényle' est de $85^{\circ}43'$; elle est donc bien approximativement perpendiculaire à l'empilement (Fig. 6). Des constatations analogues ont été faites sur des dérivés de la naphthoquinone et de la coumarine (Gaultier, 1966; Hauw, 1967).

Les distances intermoléculaires les plus courtes entre les cycles benzéniques (I) et (II) sont répertoriées dans le Tableau 11. L'une d'entre elles (3,46 Å) est légèrement plus longue que les distances observées entre atomes de carbone dans le graphite (3,35 Å). Ces courtes liaisons doivent renforcer la solidité de l'empilement.

Tableau 11. Courtes liaisons intermoléculaires entre les cycles benzéniques (I) et (II)

C(1,I)-C(3,II)	3,46 Å
----------------	--------

Tableau 11 (suite)

C(1,I)-C(4,II)	3,63
C(5,I)-C(2,II)	3,77
C(6,I)-C(2,II)	3,61
C(6,I)-C(3,II)	3,57
C(6,I)-C(4,II)	3,86

Le coefficient d'assemblage compact (Kitaigorodskii, 1961), défini par $K = Z/V_M/V$, quotient du volume moléculaire au volume unitaire de la maille est égal à 0,60 (composés aromatiques: 0,60 à 0,80; graphite: 0,889). Cette faible valeur souligne la faible cohésion du cristal en dépit des interactions énoncées ci-dessus. Il est à noter que le point de fusion de ce cristal est très faible: 35°C . Ces particularités peuvent être attribuées pour une large part à l'«encombrement» du groupe $\text{PS}(\text{OCH}_3)_2$.

Nous remercions Monsieur J.-P. Mornon pour sa contribution à cette étude.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, L. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GAULTIER, J. (1966). Thèse, Bordeaux.
 HAUW, C. (1967). Thèse, Bordeaux.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
 MAVEL, G. (1964). *Ann. Chim.* **9**, 349.
 WILSON, A. J. C. (1962). *Nature, Lond.* **150**, 152.