Acta Cryst. (1972). B28, 3306

# 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 sulphoxide 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 Å,  $\beta=121\cdot1^{\circ}$ . 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 géometriques dans des molécules éthyliques substituées de formule générale: CHR.CR<sup>1</sup> R<sup>11</sup> et CRR<sup>111</sup>.CR<sup>1</sup>R<sup>11</sup>, où R désigne le groupe sulfoxyde et R<sup>1</sup>, R<sup>11</sup> et R<sup>111</sup> 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 sulfoxyde (MPVS)]. Pour completer 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 sulfoxyde a été obtenu sous la forme d'un mélange de deux stéréoisomères par déshydratation du méthyl (hydroxy-2, phényl-2, [dimethyl-3',-4'-phényl)-2] éthyl sulfoxyde (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  $C_{17}H_{18}OS$ .

## 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 sulfoxydes 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 sulfoxydes 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'isomérie 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  $\lambda Cu K\alpha$ . 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  $SOC_{17}H_{18}$  (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/cDimensions de la maille  $a = 30,497 \pm 0,003$  Å  $b = 5,951 \pm 0,001$  $c = 19,273 \pm 0,002$  $\beta = 121,74 \pm 0^{\circ} 11$  $\dot{Z} = 8$ Densité mesurée  $d_m = 1,25$  g.cm<sup>-3</sup> Densité calculée  $d_x = 1,27$  g.cm<sup>-3</sup> Coefficient d'absorption ( $\lambda Cu K\alpha$ ) = 13,8 cm<sup>-1</sup> F(000) = 1152Qualité cristalline: moyenne

#### Détermination de la structure

(a) Etude cristallographique-choix du groupe spatial: Les données cristallographiques du cristal méthyl (phényl-2, diméthyl-3',4'-phényl-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), indiqueraient 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 <sup>2</sup>	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 phényls. (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

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

Les déviations quadratiques sont donnés en parenthèses.

	x	У	Z	$B_{11}$	$B_{22}$	B <sub>33</sub>	B23	B13	B12
S	-0,00816 (4)	0,18377 (22)	0.11075 (7)	16 (2)	319(23)	45 (4)	-4(27)	34 (5)	-12
0	-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)	-4(57)
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	b) 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	b) 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)
<b>C</b> (17)	-0,04896 (16)	0,37046 (72)	0,02659 (26	) 16 (8)	317 (77)	58 (21)	73 (0)	26 (22)	31 (58)
		x		v	7		R		
	H(1)	0 12300 (	135) 0	04000 (680)	0.00404	202)	5 22 (0.00)		
	H(2)	0,12300 (	158) 0,	61000 (810)	0,03404 (	203)	3,32(0,90)		
	H(3)	0 23510 (	138) 0,	54500 (686)	0,22404 (	(100)	5,50(0,85)		
	H(4)	0.04300 (	(130) $(, 130)$ $(, 130)$	70600 (886)	0,15604 (	177)	0,12(1,10) 8 20 (0.05)		
	H(5)	0.05100 (	194) 0;	86500 (1012)	0,10004 (	277)	5,50(0,95)		
	H(6)	0 10000 (	191) 0	72400 (794)	0,20304 (	272)	3,30(1,10)		
	H(7)	0,15350 (	207) 0	38400 (1130)	0.43864 (	200)	4,32 (1,00)		
	(')	-,	, 0,		0,7004 (	<u></u>	7,30 (1,20)		
	H(8)	0.14840 ()	236) 0.1	21900 (1063)	0 32404 (	348)	7 13 (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 obsérvés et calculés

K PO PC	K FO PC	K FO PC	K FO FC	K FO PC	K PD - PC	K FO FC	K FO PC	K PO PC	K FO PC	E PO PC E P	40 PC
** 0, L* 0	H= 0, L= 15 F	1, L= 14	2 405 -391 1 4 131 122	** 3,L* LO H 1 80 84	· • • L· •	1 159 -204 3 143 189 5 51 41	4 57 -80 6 78 -102 0 1832 -1959	1 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	2 114 -127	• 29• 22	40
6 313 305	2 165 144 0 90 0	5 97 -95 1 77 -71	2 170 106 4 169 -160	3 153 167 5 71 71	2 219 -206	⊨ 5,L= 4	4 138 154 6 118 -97 H	7. 6. 2	110 <b>1</b> 1	;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;	, LO -17
2 27 26	2 105 -144	5 191 -130	H= 2. L= 12	3 102 -109	0 224 231 2 900 -878	1 902 -888 5 110 -106	H- 6,L- 5	1 14 51 3 105 95	2 929 -931 1	+ 8, L= -19 3 4	15 43
4 460 464 6 72 -96	4 259 240	** 1, L* 15	0 74 73	H- 3, L- 11	4 175 -7 4 123 128	1 349 -412 3 332 -327	0 00 0 2 46 87	5 30 12 1 586 -649	4 49 34 30 8.10 2	2 163 161 1 14	145
H= 0, L= 2	H= 0, L= -15	3 78 -60 1 215 -200	4 115 -117 0 147 -140	1 336 -350 H 3 38 -44	• •, • •	9 100 -14 ⊨ 5,L# 7	6 46 64 0 80 0	5 280 -10	0 472 924	⊨ 8, L= -20 H= 9, 0 100 -16	. Le -19
0 641 -1026	4 131 123	3 0° -17	2 160 165	5 40 65 1 384 382 3 101 -94	2 109 126 4 121 -112 4 15 -17	1 941 953	2 541 -517 H 4 216 197 6 09 27	7,L= 3	4 108 74 6 09 -3	2 04 21 1	97 95 -62
4 28 33 6 64 19	2 143 124	1 04 2	0 27 0	5 45 -44	0 150 0 2 82 -117	5 147 -172 1 841 -637	H= 6,L= 6	3 34 19 5 102 97	2 528 -518	• • • · · · · · • • • • • • • • • • • •	. L= -20
0 645 -1026 2 124 47 4 38 33	4 210 27 0 75 61 2 141 124	3 63 -65 1 244 -9 3 67 -72	2 246 256 1 6 00 -11 0 40 0	H- 3, L- 12 1 193 -178	4 96 113 6 95 105	3 171 185	0 289 -291	1 86 -127 3 176 -135 5 130 -114	• 54 -55	+ 8, L= -22 3 A	20 -9 29 44
6 80 19	4 26 27	+ 1,1- 17	2 90 96	3 72 70 H 9 29 -28	- 4, L- 10	1 0* -11	4 30 22 6 167 -164 H	• 7, L- 4	H- 8,L- 3	0 84 -73 H- 9	L= -21
0 00 0	0 00 0	1 168 147	0 373 -338	3 90 89 5 44 -45	4 77 -120 0 544 499	5 1C3 114 1 956 916	2 530 519	1 167 -149	2 152 -226	•• •,L= 0 1 1	50 54
2 285 -312 4 432 448	2 129 124	3 69 58	2 248 249	H- 3, L- 13	2 116 116	3 394 -390 5 135 127	6 48 - 26	5 184 -183 1 436 253	2 653 628 4 369 -349 6 39 -20	1 64 17 m v 3 144 -169 5 63 51 1 5	, LO -22 91 -93
2 282 312	H= 0, L= 18	1 62 63	2 160 163 4 28 -1	1 157 -172 3 54 -72 H	• • • 1• 11	⊨ 5,L• 9	0 00 0	5 203 -194	H- 8, L+ 4 1	e= 9, L= 1 H= 10,	, L• O
4 434 -668 4 156 177	0 204 186	1 120 0 3 140 -136	H- 2, L- 15	1 76 -67 3 80 -80 5 218 6	0 110 0 2 93 94	1 33 37 3 31 -50	2 427 443 H	· 7, L• 5	0 1069 -1061	1 319 -331 2 1 3 263 -259 4	10 2 47 45
H- 0,L- 4	0 195 186 1 2 134 -129	t= 1, L= 19	2 112 93	₩ 3,L+ 14	4 00 15 0 120 0	3 242 230 5 127 -129	0 11* 0 2 459 -414	3 129 154 1 261 -245	4 211 219 6 98 -120	5 00 4 6 1 1 920 966	** 105
2 254 848	H- 0, L- 19	1 00 18	2 145 -150 4 86 93	1 117 47	2 220 186 4 164 -145 4 6 51 46	- 5, L- 10	4 508 457 6 73 -42	5 134 133	2 307 -216	5 183 -184 0	09 0
6 251 -241 0 2636 -2783	2 44 -15 1	+ 1, L= -20	H= 2, L= 16	1 376 -343 3 226 215 H	- 4, L= 12	3 313 -312	H= 6,1. 8 H	• 7,L• 6	6 148 -150 1	+- 9, L= 2 2 0 4 1 1 147 134 6 2	61 -116 13 -143 26 -21
4 39 32 6 246 -241	H- 1, L- 0	1 /4 07 K= 2,1= 0	0 58 75 2 79 -84 1	·· 3, L. 15	0 73 77 2 207 192	1 206 -167 3 256 -261	2 568 -513	3 227 247	0 22 0	3 263 -265 0 5 84 61 2 1	140 0
H= 0. L= 5	1 684 -687 3 33 -54	2 1145 -1162	0 320 -307 2 40 15	1 173 145	4 130 50 0 514 -507 7 206 210	5 62 47	6 95 1C8 0 212 -113	1 61 -126	2 140 -19 4 30 -2 4 160 29	1 60 69 9 9 3 199 -1 6 3 5 114 -160	220 -8
0 00 0 2 90 0	+ 1, 1 1	6 39 37	H= 2, L= 17	1 144 -122	4 152 146 6 88 -91	1 466 -467	4 49 124 6 85 82 H		0 150 0 2 152 109	H= 10	, L= 2
4 108 127 6 93 97 0 00 0	1 2025 -2057	• 2,1• 1 0 C• 0	0 00 0	5 23 5 H= 3.L= 16	• 4, L= 13	5 49 62 1 656 635 3 114 -121	H= 6, L- 9	1 108 580	4 155 156 6 170 -23	1 36 -14 2 3 220 207 4	56 59 77 98
2 04 0 6 93 -97	5 234 234 1 61 -66	2 935 -477 4 285 272	0 04 0 2 91 -78	1 51 49	2 244 -240	5 16 -59	0 12* 0 2 22* 10	1 95 69 3 124 135	H= 8. L= 4	5 66 58 0 14 3 32 4 2 3 5 106 -117 4	21 -1309 62 -350 49 -3
H= 0,1- 6	5 89 -85	2 144 188	+ 5V +8	1 187 187	2 146 135 4 87 -70	* 5, [* 12 1 37 **1	4 137 -113 0 190 0 2 214 277 H	· 7,L- ·	2 49 -35	+ i	32 -14
0 455 -464 2 59 5	H= 1, L= 2	6 32 -42	0 180 158	H- 3, L- 17 H	⊨ 4, L= 14	3 15 -75 5 17* 11	÷ 17 24	1 34 -28	6 41 -44 0 708 -625 2 344 -333	H- 10 1 661 680 3 83 72 0	100 0
6 58 59 0 456 -464	5 160 -10 1 843 900	0 388 -419	0 98 89 2 65 -60	1 65 38 3 29 -24	0 249 -200 2 123 117	3 192 116	++- 6, L- 10	9 120 95 1 664 642	4 0 <del>7</del> 55 6 44 2	9 97 -91 2 9 1 762 -693 4 1	50 - 590 50 156
2 68 5	3 202 -205 5 160 196	2 512 525 4 32 -24 1 6 61 -75	H= 2, L- 19	1 71 -66 3 35 -37	4 220 -24 1 0 82 91 2 284 266	4 5, L 13	0 415 403 2 125 -119 0 716 666	3 493 -514 5 104 79	H= 8:1= 7	5 178 -187 2 4	41 472 31 -7
H 0, L 7	H= 1,L= 3	2 124 -82 4 35 33	0 100 0	H= 3,L= 18	4 00 -10	3 74 60 1 210 -48	2 37 -49 H 6 103 85	• 7,L= 9	0 160 0 2 173 184	H= 9,L= 5 & 1	64 65
0 04 0 2 822 858	3 396 423	0 194 194 H= 2,1= 3	H= 2, L= -20	1 56 52 3 160 -144	0 18* 0	s 114 -115	H- 6, L- 11	1 262 -215	6 82 94 0 11+ 0	3 92 89 5 209 -43 0 1	07 -71
4 757 -749 0 00 0	1 2441 2544 3 631 -665	¢ 18* 0	0 35 29	H= 3, L= -19	2 47 57	1 84 -96	0 18° 0 Z 161 -167	3 101 184 5 220 21	2 303 -308	1 52 -11 2 2 3 237 237 4 2 5 44 236 6	95 307 04 225 95 -112
4 746 749	H= 1, L= 4	4 566 577 6 78 -67	H= 3, L= 0	1 00 -2 3 00 -7	2 202 -211	3 172 190	0 00 0 H	• 7, L• 10	H- B, L- B	H= 9,L= 6 2 5	02 -1117 24 506
H= 30, L= -7	1 1817 -1780 3 448 449 5 313 -117	0 80 0 4 125 -206 6 54 66	3 200 -218 5 273 271	H- 3, L20 P	l. 4, L. 16	+ 5,L-15	6 25 -3	1 82 -90 3 252 -265 5 135 139	2 36 -40 4 62 47	1 214 -191 6 1	14 -119
H= 0, L= -7	1 512 493 3 651 659	H= 2,L= 4	H- 3, L- 1	1 37 -47	0 66 76 2 30 -40	3 75 -08 3 09 -1	0 156 -161	1 443 446	2 367 313 4 118 149	5 53 -30 H- 10 1 120 -96	. L- 5
6 36 -37	H= 1, L= 5	0 575 543 2 816 828	3 492 506 1 383 -556	4 87 54	2 70 -52	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	4 87 -15 0 104 68 H	- 7.1- 11	H= 8, L= 9	5 48 -35 2	00 3 11 238
H- 0, L- 8	1 1430 1468	4 225 -261 6 54 -50 0 234 -443	3 170 24 5 94 -91	6 16+ 12 ,	► 4, L= 17	2 42 -58	2 81 135 4 80 89 6 89 -84	1 369 -359	0 00 0 4 260 -11	N= 0, 1= 7 6 1 100 125 2 4	04 0 68 -418
0 541 483 2 560 -543	5 150 -153 1 198 187	2 20 6	H= 3,L= 2	•	2 144 149	H- 5, L- 16	H- 6, L- 13	1 166 235 3 179 -181	2 204 233	3 131 154 4 3 5 35 -33 6	47 354 66 -78
H- 10, L- 8	5 43 -24	+ 2, L- 5	3 0° 12 5 55 61	4 154 125	2 80 -54 4 127 104	1 14 -64 3 44 47 1 76 69	0 0° 0 2 264 -268 H	- 7, L- 12	6 220 21	5 96 111 H= 10	H. L. 6
4 16* -8 4 208 -206	H= 1, L= 6	0 130 0	1 74 -17 3 125 -166 5 121 -112	0 50 0 2 419 482 1	🖛 ˈ 4, L- 18	3 48 -59		1 82 61	H+ 8, L+ 10	H= 9,1,4 8 0 1 2 2 1 104 -17 6	66 -180 22 218 189 -19
H- 0, L- 8	3 573 563 5 176 -163	4 85 -63 6 131 122	H+ 3, L+ 3	6 162 173	0 35 28	1 45 41	4 17 -e3	1 132 -79 3 242 261	2 12* -10 4 84 -87	3 95 -103 0 5 209 20 2 2	95 -208
4 221 -230 6 30 34	3 401 383 He L, L. 7	2 556 -585	1 115 61 3 123 119	0 2700 2793 1	* 4, L= -19	3 220 -28 He 5, Lo -18	0 66 -11 -	• 7, L= 13	2 148 173	3 335 -341 6 5 131 140	53 -42
H= 0, L= 9	1 133 122	6 83 105	5 133 126 1 1251 1214 3 562 -576	2 289 240 4 09 -21 6 130 122	2 78 87	1 220 22	2 161 145 4 13° -19 0 741 -658	3 46 -42	6 66 54	H= 10 H= 9, L= 9	0, L= 7 0= 0
2 209 207	1 904 -864 3 217 193	0 873 -924	5 150 -148	0 212 -274 9 2 371 -363	4 4, L= -20	H= 5, L= -19	2 136 129	3 27 4	9 .10*	1 110 130 2 1 3 39 -27 4 1	69 141 76 -193
6 04 1 0 55 0 2 206 -207	5 102 52 H= 1,L+ 8	4 171 -186 6 0° -13	1 607 -574	6 77 -77	2 180 1	1 87 85	۲ <del>۰</del> ۵, L• 15	1 112 -131	0 00 0 2 476 453	1 113 76 2 1 3 49 23 4 3	23 141
4 70 55 6 0• -1	1 11*	0 942 -995 2 505 505	3 683 680 5 125 -127 1 1140 -1151	H= 4,L= 3 ·	- 4, L= -21	H= 5, L= -20	0 18* 0 0 0* 0 2 91 -79	3 128 140 1 13 85 3 71 44	4 195 -183 6 0° -23	5 137 119 6 H- 9, 1- 10 H- 10	09 -29 ). 1.9 S
H- 0, L- 10	5 306 3C9 1 145 -129	6 190 -5	3 170 2 5 244 -234	2 207 -190	4- 5, L- O	H= 5, 1= -21	4 89 89	5 73 -65	H= 8, L= 12	1 38 34 2 1	21 -110
0 564 572 2 335 -319 4 99 107	5 111 1C6	0 190 0	H= 3,L= 5	0 00 0 2 824 -778	1 1719 1607	1 44 28	0 63 63	1 21 54	2 59 -50	5 81 86 0 10 3 0° 4 4 2	60 1070 108 - 206
6 73 83 0 562 572	H= 1, L- 4	4 412 -403 6 55 33	1 75137 3 108 89 5 74 71	4 341 -366 6 199 22	5 304 308 1- 5-L- 1	H- 6, L- 0	2 53 54 0 274 12 2 72 -50	3 33 -32 1 2!2 -267 1 127 -124	0 31 15 2 184 218 4 67 59	5 34 32 6 1 He 9. ( = 11 He 10	108 100 h. l
4 IC6 107 6 70 83	3 141 -189 5 107 -169	2 251 -285	1 94 43 3 24 -7	H- 4, L- 4	1 340 -421	6 204 203	4 38 -44	5 43 39	6 83 -99	1 180 -13 0	0• 0
H- 0, L- 11	1 124 - 12 5 47 39	₩ 2,L 8	×= 3, L= 6	2 206 199 6 41 17	5 46 -50 1 595 603	0 170 0	0 11+ 0	1 31 32	0 00 0	1 301 304 4 3 209 -241 0	55 -34 11• 0
2 475 -472	+- 1, L- 10	0 374 323	1 517 547	2 49 92 4 191 205	3 614 -590 5 398 -401	2 936 -9C7 4 157 138 6 140 -140	0 0* 0 2 56 -41 4 63 79	1 157 -135 3 98 -105 5 09 20	2 48 -48 4 8* -11 2 17 -64	H= 9, L- 12 4 2	43 433 193 -289
0 0 0	5 46 16	4 4 4	\$ 67 -73 1 549 -554	··· ··· ·· · ·	+ 5, L- 2	0 D# 0 2 106 123	H= 6, L= -18 1	₩ 7, L+ 17	6 79 -91 6 79 -81	1 84 -116 3 04 8 H= 10	0, L= 10
2 408 472 4 341 -327 6 128 137	3 332 -327 5 260 258	2 158 -133 4 214 214	5 67 57	2 24 0	3 166 180 5 112 112	• 275 -281 • • • • •	0 TT 210 2 112 -106	1 83 81 3 200 10	H- 8, L- 14	5 71 -05 0 2	54 57 83 -95
H= 0, 1= 12	H= 1, L= 11	6 127 147 H= 2.1= 4	H= 3, [= 7 1 453 454	124 128 0 00 0 2 525 -527	1 874 -921 3 461 458 5 118 140	H= 6, L= 2	4 52 -11	₩ 7, L= -18	0 37 -24 2 87 88 0 473 -4**	++ 9, L- 13 i	43 -36 167 -159 283 -229
0 249 -224 2 127 121	1 242 -213 3 137 135	0 200 0	3 146 -132 5 34 12	4 434 403 6 250 27	(* 5, 1,* 3	2 264 -287 4 57 -121	0 10 0	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 74 88 4 71 56	3 10* 1 1 231 -253 6	65 -61 68 47
41 33 0 248 -224 2 130 121	7 70 43 1 477 491 3 66 94	4 162 154 0 0* 0	5 271 273	H= 4, L= 6	3 213 246 5 193 190	6 17* 21 0 1904 2032 2 97 14	Z 47 50	⊷ 7, L+ -19́	H= 8, L= -15	5 00 17 He 10	D. L. 11
4 32 33	5 04 -72 IIII 1, 1- 15	2 108 -84 4 329 337	H= 3, L= 8	2 547 581 4 282 278 0 1408 -1303	1 1484 1507 3 58 -25 5 114 -115	6 52 92 6 52 -56	0 27* -16	1 84 94 3 170 15	0 90 0 2 48 49	He 9, Le 16 0	205 -213
2 32 -5	1 46 -69	H= 2, L= 10	3 262 -250 5 178 182	2 51 51 4 273 -256	÷ 5, L• 4	H= 6, L= 3	2 37 79 H- 6, L21	₩ 7, L= -20	H= 8, L= 16	3 64 61 D 3 174 159 2 1	116 110
4 35 12 0 54 0 2 39 4	3 406 345 5 60 -59 1 105 100	0 307 404 2 215 -222	1 219 126 3 205 -201 5 160 -44	• 83 -61 H= +, L= 7	1 118 -94 3 758 750	0 00 0 2 652 -613	0 150 0	1 27 -43 3 44 12	0 0° 13 2 25 -27	5 66 -69 6	65 67 0. L. 12
· 33 -12	3 38 -39 5 106 -111	4 90 72 6 68 98	j⊷ 3, L+ 9	0 27 .0	5 161 -155 1 701 -740	6 41 40 0 00 0	H= 7, L= 0	4= 7, L= -21	0 341 349 2 91 -100	1 00 28 0	152 167
0 442 -446	He 14 Le 13	2 297 -247	1 63 69 3 29 20	4 89 -74 6 98 110	5 466 -447	4 601 -591 • 64 76	3 709 -474	/ 36 	H= 8, L4 -17	3 04 2 4 5 28. 39 0 2	40 1 284 - 332
2 151 127	3 200 -7 5 30 52 3 105 -11	6 09 -13	5 93 -92 1 324 331 3 147 144	0 00 0 1 2 240 228	** 5, 1** 5 1 26 22	H= 6, L= 4	H= 7,L= 1	2 216 -197	0 28 0	H= 9, L= 16 4	258 253
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3 208 -29	- 44 60 11	2 107 158	4 190 190	:		1 254 -870	o 125 128	Z 65 -45	6	117 -127

Tableau 4 (suite)

K FO FC K FO FC K FO FC K FO H= 10, L= 13 H= 11, L= 9 0 164 0 1 193 213 2 34 - 74 3 72 213 2 44 - 74 3 71 71 71 71 71 71 71 71 71 71 71 71 71	FC K FO FC K F0 FC -7 4 301 -293 H= 14, L= -22 1 H= 14, L= 2 0 173 -148	K FO FC K FN FC 2 40 39 0 137 129 2 318 −341 H= 16+ L= −23	K FO FC H= 17, L+ -23	K FO FC - 19, L- 3 1 384 -392	K FO FC 0 240 0 3 368 349 4 244 -3	x FD FC 3 84 -45 5 36 -41
0 00 0 10 5 3544 0 49 63 1 60 2 95 97 1 80 63 4 153 130 3 27324 4 3619 3 227157 6 3235 5 226 -2 6 9328 5 144 135 0 00 0 1 220 1 94 10, t = 14 He 11, t = 10 4 550 359 He 10, t = 14 He 11, t = 10 4 550 359	2 153 151 52 0 108 117 50 2 185 -188 H= 14, L= -23 52 4 84 80 52 0 1088 -1050 0 48 0 53 2 325 343 4 86 -67 H= 15, L= 0	4 40 -29 H= 16, L= 1 H= 17, L= 0 2 90 -69 4 127 -112 L 47 20 0 140 0 3 760 -243	1 80 -3	3 80 -24 5 64 77 He 1 175 -135 3 144 131 5 90 82	20, L= 4 0 180 -8 2 217 218 4 160 -3	H= 21, L= 4 3 290 30 1 268 -227 3 327 316 5 118 -110
0 95 -114 1 88 -19 6 60 -78 He 23, Le 0 95 -11 1 305 -313 He 20, Le 6 1 383 3 2 46 15 3 56 -41 5 18 18 3 4 42 37 5 09 -10 4 216 1 5 116 1 He 10, Le 15 He 11, Le 11 4 38 -66 1 423 4 He 10, Le 15 He 11, Le 11 4 38 -66 1 423 4 He 10, Le 15 He 11, Le 11 4	2 H <sup>m</sup> 14, L= 3 1 72 40 34 3 217 -197 78 0 188 0 5 161 144 11 2 218 -248 73 4 196 184 Hm 15, L= 1	2 561 559 5 82 80 4 304 -303 H= 17, L= 1 H= 16, L= 2 1 241 259 0 243 244 5 226 -35	H= 18, L= 1 0 180 0 4 71 -62 0 50 0 4 206 -197	1 130 -22 3 76 -80 5 170 -3 He 3 459 430 5 166 -175	2 331 324 4 47 -42 20, 1- 5	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
0 50 1 220 17 He 12, L 6 5 155 -1 2 70 -2 3 73 82 0 402 -403 He 13, L 0 150 1 355 342 2 228 245 1 426 -42 2 207 -197 3 200 -15 0 403 649 3 116 1 4 106 94 5 196 -134 2 270 -77 5 125 1	10 99 0 2 209 -204 1 115 -121 3 4 57 76 3 187 -238 5 128 135 10 He 14, Le 4 1 355 334 16 3 235 -252 18 0 142 139 6 4 -5	2 50 -57 1 139 153 4 155 168 3 182 -115 0 98 -94 5 29 -13 2 234 266 4 123 -134 H= 17, L= 2	H= 18, L= 2 H 0 458 471 4 58 -48 0 826 -803	19, L= 5 1 225 -240 3 68 36 1 269 -271	2 71 -74 4 75 93 0 45 0 2 772 -793 4 289 281	5 110 116 H= 21, L= 6 1 130 -10 1 150 170
He 10, L = -16 He 10, Le 12 6 44 229 232 5 55 - 0 356 341 6 49 1 He 20, Le -7 13, Le 236 -168 4 219 32 4 346 346 5 19 - 7 1 122 1 4 77 -94 64 14 5 19 - 7 1 122 1	4 2 59 34 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Image: 10 + 10 + 10 + 10 + 10 + 10 + 10 + 10	4 123 -128 18, La S 0 80 0 4 7C 76	3 365 381 H= 5 48 39 • 19, L= 6 1 00 -28	20, L* * 0 231 -224 2 118 112 4 110 1 0 211 186	3 431 420 5 68 77 H= 21, L= 7 1 104 95
H= 10, t= -17 0 10* 0 3 54 -47 0 12* 0 H= 12, t= 7 5 85 - 0 10* 0 3 54 -47 0 12* 0 H= 13, t= 2 69 -55 1 295 -231 2 13 76 H= 13, t= 4 0* -14 3 290 245 0 12* 0 3 34 5 142 -142 2 129 -6 6 6	0 3 174 179 7 0 210 0 5 186 -186 2 137 -135 5 4 120 101 H= 15, L= 3 0 120 0 8 2 373 373 5 38 -28 2 4 107 454 1 814 -28	4 31 -26 Hm 17, Le 3 Hm 16, Le 4 1 430 -440 3 106 -216 0 256 -20 5 44 43 4 33 -46 1 38 10	4 28 19 H= 18, L= 4 0 112 -103 H= 4 29 11	1 219 190 3 395 -405 5 61 83 H=	4 38 -64 20, L= 7 0 00 0 2 109 116	1 112 -112 3 87 91 5 09 -40 H- 21, L- 8
H= 10, t= -18 200 to 28 2 81 -13 4 09 -5 3267 22 2 81 -84 4 36 -19 H= 12, t= 8 H= 30, t= - 4 09 4 11; t= 13 0 66 66 4 159 -1	2	0 158 -133 3 56 -48 2 270 259 5 118 122 5 80 -29 H= 17, L+ 6 H= 16, L+ 5 0 08 0 1 161 169	0 46 42 4 244 11 18, L- 5	1 134 133 3 55 -64 1 273 -243 3 220 -214 5 120 1 H=	0 50 0 2 233 -255 4 344 348 20, L= 8	1 39 -40 1 193 197 3 570 -574 5 93 89 
Image: 10, 10 - 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10,	2 228 -229 1 56 20 6 4 08 6 3 550 534 6 09 -5 5 148 -162 0 H= 14, L= 7 H= 15, L= 5	2 106 -96 5 52 -98 4 260 -44 1 475 -454 0 00 0 3 438 443 4 367 374 5 115 -120 1 Mm 16, Le 6 Hm 17, Le 3	0 00 0 4 433 454 ™ 18, L+ 6 0 187 -184	1 0* 3 3 130 146 1 211 216 5 272 275 Hm	2 00 3 0 745 723 2 290 -292 20, 1.0 9	1 60 47 1 185 165 3 54 -59 5 118 -123
0 08 -13 4 42 37 He 12, 1	a 2 142 1459 3 144 176 4 103 -103 5 00 5 7 0 0≠ 0 1 1160 -1150 2 209 -188 5 157 151 6 4 137 144 0 0≠ 1 H= 15, L= 6	0 211 -201 1 226 -247 2 194 192 3 118 123 4 164 -7 5 23 38 0 212 -130 1 487 -466 2 154 128 3 185 139	4 58 65 H= 0 627 615 4 73 42	19, 1= 9 1 76 66 1 378 401 5 97 -73	0 00 0 2 111 132 2 10 0 2 384 373 4 442 -420	1 156 144 3 143 -337 5 00 15
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N=         14, L=         0         3         211         220           8         5         84         -83         211         220           8         5         84         -83         211         220           8         5         84         -83         211         220           6         2         97         90         3         268         -33           7         4         27         13         5         109         100           0         0         104         1070         5         109         100	H= 16, L= 7 H= 16, L= 7 0 00 0 2 243 230 1 20 -20 4 49 -61 3 86 84 1 0 00 0 1 250 Ye	0 0* 0 H* 4 0* -4 0 0* 0 4 0* 19 * 18, (* 8	19, Le 10 He 1 57 66 6 1 114 -83 6 5 58 -46 5	20, L= 10 42 36 221 -221 2 244 -242 4 204 -207	1 235 253 3 251 -260 5 29 -14 H= 21, L= -12
He lie Le O He lie Le 15 2 150 -161 171 5 154 14 1 568 305 1 25 36 0 174 He lie Le 15 150 -161 1 427 -412 1 214 -33 4 168 129 1 100 1 5 87 76 5 64 14 6 24 -9 1 41 -5	6 2 387 -397 He 15, Le 7 4 90 -112 8 6 155 161 3 56 -50 5 08 19 2 He 14, Le 9 1 642 -617 3 0 00 0 1 55 156 131 0 00 0 1 55 156 131	2 364 -275 3 46 -0 4 100 117 5 198 156 H= 16. L= 8 H= 17. L= 7 0 171 -170 L 135 132	0 150 -8 0 890 873 4 75 -95 = 18, L= 9	1 499 481 3 233 -234 ( 5 169 -168 ) 19, L= -12	20, L= -11 0 00 0 2 319 317 282 -274 1	1 510 -496 3 369 364 5 169 -156 H 21, L -13
He         11, Le         16         He         12, Le         11         1022         eg           1         62         82         1         140         -36         0         210         0         5         140         -3         140         -36         0         210         0         5         288         20         3         140         -16         10         10         23         -271         3         78         -55         4         33         38         -11         -10         20         5         288         20         3         34         -13         110         -83         5         82         27         0         0         0         He         13, Le         104         -204         -218         212         218         212         218         212         218         212         218         212         -113         Le         -104 <td>6 2 129 128 2 4 58 -54 H= 15, L= 8 1 0 00 0 2 93 127 3 107 -117 9 4 120 -141 1 40 65 6 59 72 3 490 -484</td> <td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td> <td>D 00 0 0 00 0 4 471 -469 18, L= I0</td> <td>Hw 1 314 -307 3 73 71 ( 5 240 -241 4 19, L= -13 Hm</td> <td>20, L= -12 324 -341 79 50 20, L= -13</td> <td>1 174 175 3 186 194 * 21, L= -14 1 231 -252</td>	6 2 129 128 2 4 58 -54 H= 15, L= 8 1 0 00 0 2 93 127 3 107 -117 9 4 120 -141 1 40 65 6 59 72 3 490 -484	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	D 00 0 0 00 0 4 471 -469 18, L= I0	Hw 1 314 -307 3 73 71 ( 5 240 -241 4 19, L= -13 Hm	20, L= -12 324 -341 79 50 20, L= -13	1 174 175 3 186 194 * 21, L= -14 1 231 -252
3 212 -C0 He 11, L - 17 4 274 - 284 1 74 7 5 38 -1 1 93 -1C0 6 22 16 1 67 -4 He 11, L = 2 3 00 2 He 20, L = -12 3 412 -10 1 470 404 He 11, L = -18 4 79 50 5 7 -9 3 147 -15 412	7 H= 14, L= 10 7 H= 14, L= 10 7 H= 15, L= 9 7 0 93 85 7 144 =141 3 34 -27 4 09 141 3 34 -27 7 144 =141 3 34 -27	0 26 0 3 00 14 2 150 19 1 469 464 0 00 0 3 80 -73 2 182 200 5 151 153 + 4 200 -11 H= 17, 14 9	0 117 113 0 146 190 4 51 -45 - 18, 1• 11	1 203 -184 0 3 117 110 1 5 184 -13 4 19, L= -14 He	000 0 552 -527 193 181 5 20, L= -14	3 47 41 5 96 -95 • 21, L= -15 1 202 -271
5         132         109         1         69         He         12, Le         12           1         270         235         3         4-24         1         89         10           3         146         163         3         -24         158         -11         3         74         -7           5         94         -90         He         11, Le         19         124         -116         124         24         155         -16         24         55         -16         5         165         -16         5         -16         5         165         -5         165         -5         16         5         216         -5         21         5         21         126         116         136         -16         5         21         5         21         -13         136         -16         5         21         -7         5         21         -21         136         147         5         21         -7         5         21         -7         5         21         -7         5         21         -7         5         21         -16         136         145         5         21         -7         5 <td>2 233 174 5 110 -93 4 299 -15 4 209 -30 H= 15, L= 10 H= 14, L= 11 3 101 -104</td> <td>H= 16, L= 10 1 172 161 0 182 185 3 25 10 0 693 710 1 310 326 4 224 -234 H= 16 L= 16</td> <td>0 00 0 4 00 -21 18,1=-12 H= 0 941 -884</td> <td>3 64 77 0 5 30 35 2 19, L= -15 Her 1 532 -492</td> <td>566 -521 146 134 66 66 9 20, L= -15</td> <td>5 53 47 + 21, L= -14 1 369 311 3 182 -159</td>	2 233 174 5 110 -93 4 299 -15 4 209 -30 H= 15, L= 10 H= 14, L= 11 3 101 -104	H= 16, L= 10 1 172 161 0 182 185 3 25 10 0 693 710 1 310 326 4 224 -234 H= 16 L= 16	0 00 0 4 00 -21 18,1=-12 H= 0 941 -884	3 64 77 0 5 30 35 2 19, L= -15 Her 1 532 -492	566 -521 146 134 66 66 9 20, L= -15	5 53 47 + 21, L= -14 1 369 311 3 182 -159
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0 00 0 1 58 -25 2 70 -85 5 77 92 0 90 0 5 10 10 2 286 290 H= 15, L= 11 4 492 -497 6 24 29 3 70 11	He 16, L = 11 1 9 12 0 13 0 3 85 -13 2 0 2 1 210 -200 0 14 0 3 142 125 2 99 106 5 91 -53	4 158 153 18, L 13 0 00 0 4 137 112	1 62 52	144 0 184 -182 259 240 H 20, L= -16	5 114 103 - 21, 117 1 227 -182 3 8* 13
He         11, La         4         He         11, La         21         00         00         14         15         128         -11           L         65         -48         L         40         64         2         64         -63         Ha         13, La         13         200         -13         0         140         14         2         64         -63         140         14         14         15         71         -61         Ha         11, La         -22         2         264         -270         3         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         46         -63         1         1         1         1         1         1         1         1	He         14. Le         12         He         15. Le         -12           0         194 -40         -40         -246 </td <td>4 366 -379 Hm 16, L= 12 D 184 1 3 207 2(5 D 184 1 3 201 -213 D 739 -892 5 88 -102 H</td> <td><ul> <li>18, L= -14</li> <li>59 -39 H=</li> <li>103 -106</li> <li>18, L= -15</li> </ul></td> <td>134 127 4 19.1-17 H= 187 182 0 71 52 2</td> <td>20, L= -17 20, L= -17 250 0</td> <td>+ 21, L+ -18 1 114 103 3 118 -96 (+ 21, 1= -19</td>	4 366 -379 Hm 16, L= 12 D 184 1 3 207 2(5 D 184 1 3 201 -213 D 739 -892 5 88 -102 H	<ul> <li>18, L= -14</li> <li>59 -39 H=</li> <li>103 -106</li> <li>18, L= -15</li> </ul>	134 127 4 19.1-17 H= 187 182 0 71 52 2	20, L= -17 20, L= -17 250 0	+ 21, L+ -18 1 114 103 3 118 -96 (+ 21, 1= -19
3 336 310 1 12* -6 6 54 -61 5 173 -17 5 117 -12 He 12, L= 0 He 12, L= 14 He 30, L= -1 He 11, L= 5 1 17 -150 2 376 -389 2 56 67 1 172 -159 2 376 -389 2 56 67	4 65 -46 101 19 6 00 -14 H= 19, L= -13 H= 14, L= 13 1 195 -182 9 100 0 5 94 -91	2 00 72 4 245 -237 He 17, Le -12 He 16, Le -13 1 28 1C H 3 59 62 0 06 0 5 28 -16 2 66 -91	0 31 6 H= * 18,1*~16 1	19, L= -18 H= 132 104 3 83 -81 0 10 L= -10 2	70 -57 20, L= -18 547 510 H 86 -53	1 292 780 3 68 -64
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 69 -76 0 200 0 He 15, Le -14 2 49 -62 4 135 133 1 231 -255 6 50 -63 5 126 -155 No. 14, Lo -14 Vo. 16, Lo -15	4 100 -37 H= 17, L= -13 H H= 10, L= -14 1 212 -197 3 128 126 0 212 -204 5 68 67 2 46 13 H	- 18, t17 0 170 0 1 4 140 10 H- - 18, L18	19, L= -20 2	20. L19 00 0 138 108	1 105 69 3 44 -52 = 21, L+ -22 1 29 16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0 140 -144 1 440 -441 2 42 -14 3 97 71 4 210 -9 Ho 15, Lo -16 Ho 14, Lo -15	4 63 60 He 17, Le -14 He 16, Le -15 1 340 -359 0 06 0 5 61 -66 H 2 179 -184 4 244 273 He 17 Le -15	0 188 -137 4 39 30 18, L= -19	28 54 He 59 64 0 19, L= -21 2 98 10 He	20, L= -20 H 195 -191 159 150 H 20, L= -21	= 21, L= -23 1 144 -130 = 22, L= 0
2 222 222 222 222 222 222 222 222 222	1 169 155 0 110 0 3 133 -143 4 216 207 5 161 169 H= 14, L= -16 H= 15, L= -17	H= 16, L= -16 1 174 -171 3 164 173 H 0 66 28 5 09 -8 2 177 -182 4 56 41 H= 17, L= -16	4 81 -73 18, L4 -20 0 258 -219 H=	19, L= -22 2 19, L= -22 2	50 0 00 6 20, L= -22 H	D 428 435 2 170 -169 4 76 -89 • 22, L+ 1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2 230 -203 5 37 43 4 39 7 H= 15, L= -18 H= 14, L= -17 1 139 -15 0 09 0 3 140 -168	H= 16. L= -17 1 83 -+5 H= 16. L= -17 1 83 -+5 0 10* 0 3 188 -168 0 10* 0 3 188 -168 2 141 -165 H= 17, L= -17 H 4 87 85 1 300 307	• 18, L= -21 0 00 0 H= • 18, L= -23	20, L+ 0 0 193 211 H=	20, 123 00 0 21, 1- 0 H	2 161 182 4 34 4 0 36 0 4 116 -102 22, L= 2
5 193 293 0 23 0 10 14 15 15 10 18 15 15 -17 5 37 -39 2 406 -417 0 0 00 0 3 88 -63 1 922 -507 4 127 80 2 34 46 57 1 116 117 6 79 -76 4 66 -77 8 2 10 5 172 174 0 200 0 - 16 - 17 16 13, [s -19	2 00 5 4 33 16 H= 15, L= -10 H= 14, L= -18 1 244 220 3 120 -1 0 473 442 2 85 -41 H= 16 1 - 10	He 16, L= -18 3 59 27 0 259 232 He 17, L= -18 2 54 -71 4 00 -3 1 267 246 3 104 -105	- 19, L= 0 1 162 -172 3 199 -191 5 28 99 2	203 -232 58 -73 1 20, L= 1 5 00 0 H= 190 15	129 106 98 -94 92 115 21, 1= 1	0 175 174 4 28 -24 0 200 -209 2 32 -30 4 00 11
····         10, L*         8         75         -24         3         16*         -4         3         16*         -4           •         0.6*         0         0         4.3         -4.3         -4         -4         -4         -4         -4         -2.4         -3.16*         -4         -2.9	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H= 16, L= -19 0 160 0 2 196 206 1 60 -11 4 166 -197 3 87 -80	- 19, L+ 1 0 1 239 247 4 3 87 -80 5 46 -52 He	38 -18 1 110 0 3 411 404 1 216 -213 3 20, L= 2	94 -92 H 238 -38 587 618 34 -51 239 -41	22, L= 3 0 0* 0 2 192 -209 4 60 75 0 10* 0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4 143 -138 1 114 116 H= 14, L= -20 5 22 -16 H= 14, L= -20 0 216 -188 2 219 19 1 60 7	0 71 98 1 92 -54 2 77 77 3 70 55 H= 16, to -21 H= 17, to -21		Hu 425 422 411 -434 1 180 -37 3 195 -187 5 402 407 1 129 10	21, L# 2 210 -33 106 -205 H 54 45 45 -54	2 114 92 4 270 25 • 22, L= 4 0 214 -209
He 10, Le -9 He 20, Le 5 He 13, Le 0 00 0 4 293 -289 4 75 93 1 50 -75 0 00 0 4 299 281 3 553 -354 2 594 566	H= 14, L= -21 H= 15, L= -23 0 00 0 1 93 -82 2 71 59 H= 16, L= 0	0 50 0 1 240 20 2 210 2 3 00 12 H= 16, L= -22 H= 17, L= -22 0 107 -172 1 150 -12	3 104 -94 5 96 102 H= 1 355 -403 3 260 298 0 5 100 -98 1	20, L* 3 20, L* 3 00 0 219 -227 1 71 80 3	30 -33 21, L+ 3 242 -253 41 43 H	4 44 -57 0 314 -343 2 325 545 4 167 162 - 22, L= 5

## Tableau 4 (suite)

K FO FC H- 22, L- 5	K FD FC	K FO PC	K FO PC	K FD FC 3 224 -22	K PO FC 0 164 0	K FO FC 1 141 -144	K FO FC	K FO PC H= 29, L= -15	X FO FC 2 27 24	K PO PC	K PO FC 1 74 14
0 170 0 2 30 -46	1 227 -213 3 65 -61 1 278 266	₩ 23, L21	4 106 97 He Z4, L= -16	5 110 100 H= 25, L= -14	2 66 50 4 66 -55	3 00 10 H= 27, L= -11	₩ 28, L13 0 88 0	1 79 -83 3 25 -25	H= 30, L= -16	H= 31, L= -10 1 85 74	H= 33, L= -8
2 230 i 4 40 55	5 23 -36 H= 23, L= 2	3 61 -54	0 286 261 2 47 -36 4 41 42	1 00 -1 3 39 -36	0 601 -597 4 52 51	1 119 122	H= 28, L= -14	H= 29, L= -16 1 50 55	H= 30, L17	+- 31, L= -20 1 49 -57	3 96 -85 16 33, L= -9
H= 22, L= 6	1 44 40 3 125 -135	1 78 -73	H- 24, L17	H= 25, L= -15	H= 26, L= -13	H= 27, L+ -12	0 204 -28 H= 28, L= -15	3 105 -100 H= 29, L= -17	2 105 <b>•1</b>	#= 32, L= -2	1 192 147 3 20 -15
0 481 442 2 105 -88 4 130 -147	3 221 229 5 164 -7	1 93 -92	2 161 145 4 30 -30	H= 23, L= -16	2 88 92 4 128 134	H= 27, L= -13	0 30 0 4 63 68	1 116 109 3 70 -61	0 230 28	H= 32, L= -3	H= 33, L= -10
H= 22, L- 7	H= 23, L= 3	H= 24, L= 0	H- 24, L18 0 62 62	1 304 274	H= 26, L= -14 0 105 81	1 199 -172	H= 28, L= -16 0 250 253	1 27 . 1	H= 30, L= -19	2 40 -49	3 159 159 H= 33, L= -11
2 74 93 0 04 0 2 343 -346	1 245 275 3 132 149 5 28 -40	4 32 35	4 22 20	1 150 149	2 100 84 4 86 63 He 26, Le -15	1 43 -53	4 43 -42 H= 28, L= -17	3 33 37 H= 29, 1+ −19	2 73 72	0 44 37 2 49 42	1 43 40 3 67 44
4 134 131 ++- 22, 1- 8	H= 23, L= 4	0 210 0 2 197 191	0 0* 0 2 108 100	H= 25, L= -18	0 00 0 4 139 141	H= 27, L= -15	0 20+ 0 H- 28, L18	1 75 76 3 38 -40	0 174 -168 2 102 99	₩= 32, L= -5	H= 33, L= -12 L 210 -25
0 91 103 0 468 443 2 105 -110	3 34 41 1 174 172 3 43 -47	0 00 0 2 150 153 4 31 -35	H= 24, L= -20	3 64 -76 He 25, Ly -19	H= 26, L= -16	1 108 -107 3 174 28	0 140 -11	1 105 -75	H- 30, L21	2 111 -116	3 (36 135 H= 33, L= -13
4 144 5 He 22, Le -9	5 04 -16 H= 23, L= 5	#= 24, L= 2	2 44 -25 H= 24, L= -21	1 79 74	2 140 -171 4 56 -49	1 11 45	0 04 0	H+ 29, L+ -21 1 55 -52	H= 31, L= 0	0 144 151 2 144 -145	1 185 -201 3 32 33
0 190 0 2 186 -181 4 113 -124	1 140 -4 3 33 -30 1 209 -190	0 47 -29 2 103 -102 4 29 -47 0 45 6	0 130 0	H= 25, L= -20	H= 26, L4 -17 0 80 0 2 240 38	H= 27, L= -17	H= 28, L= -20 0 129 -143	H- 30, L- 0	1 25 -20 #= 31, L= -1	H= 32, L= -7	H= 33, L= -14 1 D= -14 3 79 -43
H= 22, L= -10	3 00 -4 5 49 56	2 48 47 4 230 -22	0 190 0	3 212 194 H= 25, L+ -21	4 38 -50 H= 26, L= -18	3 54 -37 H= 27, L= -18	H= 28, L= -21 0 110 0	2 48 57 H= 30, L= 1	1 77 67 H= 31, L= -2	2 61 70 H= 32, L+ -8	H# 33, L# -15
8 248 -204 2 118 118 4 192 145	1 80 -14	H= 24, L= 3	н- 25, L- 0 1 156 162	1 65 -62	0 78 66	1 73 60 3 93 -25	H= 28, L= -22	° ° °	1 00 10	0 116 120 2 40 -58	1 116 -110 3 70 12
H= 22, L= -11	5 00 -4 H= 23, L= 7	0 38 C 2 224 -216 4 155 134	H+ 25, L= 1 1 196 207	1 85 -55	0 00 0 2 197 169	H= 27, L= -19 1 95 71	H- 29, L- 0	H= 30, L= -2	1 111 -119	H= 32, L= -9 0 09 0	1 64 77
2 271 250 4 166 -170	1 00 -20 1 172 -165	H= 24, L= 4	3 60 63 1 173 183 3 09 5	H= 24, L= 0	H= 26, L= -20	3 28 -31 ++= 27, L+ -20	1 16 -35 H= 29, L= 1	0 210 -208 2 128 132	H= 31, L= -4	2 164 156 H= 32, L+ -10	H= 33, L= -17 1 208 199
0 371 -359 2 247 -225	5 55 -48 H= 23, L= -8	0 245 -254 2 26# 35 4 67 -68	H- 25, L- 2 1 31 12	4 04 -10 H= 26, L= 1	2 87 92 H= 26, L= -21	1 110 -103 ++ 27, L= -21	1 120 118 1 04 5 3 23 19	2 47 -50	3 00 -7 He 31, L= -5	2 84 90 H= 32, L= -11	H= 33, L= -18
4 67 -70 ₩ 22; L= -13	1 187 153 3 46 26	H= 24, L= 5	3 127 -132 1 203 -200 3 203 198	0 100 0 2 55 -44	0 00 0 2 170 -13	1 59 -55	H= 29. L= 2	H= 30, L= -4	1 190 -190 3 28 34	0 200 0 2 59 61	H= 33, 1= -10
0 28 C 2 44 -51 4 65 68	H= 29, L= -9	2 55 -59 0 00 0 2 229 -234	H= 25, L= 3 1 42 -51	2 140 143 4 115 -126	H= 26, L= -22 D 83 -100	1 27 -14	1 04 37 3 38 28	H= 30, L= -5	H= 31, L= -6	H= 32, L= -12 0 174 -193	H= 34, L= -4
H= 22. L= -14 0 216 -223	3 64 -55 5 106 -116	4 89 108 H= 24, L= 6	3 32 42 5 150 15	0 299 303 2 29 -33	#= 27. L= 0	- 28, L- 1	1 101 -55	2 86 -82	3 99 -102 He 31, Le -7	₩ 32, L+ -13	0 00 e H= 34, L# -5
2 98 113 4 31 -22	H= 23, L= -10 1 131 -114	0 0° -3 2 38 42 0 391 372	H= 25, L= 4	0 76 -75 2 198 210 4 95 95	3 74 -77 14 27, L+ 1	H= 28, L= 2	H= 29, L= -4	4 150 -17 0 167 165	1 69 72 3 106 -115	2 121 -115	0 120 0 H= 34, L= -6
0 00 0 2 144 -129	5 26 17 H= 23, L= -11	4 103 110 #- 24, L- 7	1 53 58 3 230 227 5 09 -8	H= 26, L= 3	1 124 140 3 04 12 1 150 144	0 37 25 0 85 -310	1 200 27 3 00 5	2 101 -178 4 150 -17	H= 31, L= -8	H= 32, L= -14	0 142 145 2 109 -107
4 189 189 H= 22, L= -16	1 160 185 3 56 40	0 0° 0 0 170 0	H= 25, L= 5 1 127 -132	2 47 -53 0 200 0 4 31 17	3 30 20 H= 27, L= 2	0 00 0	1 94 -110	2 42 54 4 41 -36	H= 31, L= -4	H= 32, L+ -15	H= 34, L= -7 0 . 24 0
0 190 25 4 26 28	#= 23, L= -12	4 100 -80 He 24, Le -8	H= 25, L= 6	H= 26, L= 4 0 110 9	1 74 -46 3 93 -99 1 29 -26	4 49 -48 14 28, L+ -4	H= 29, L= -6	H= 30, L= -8	1 175 178 3 49 -53	0 220 0 2 00 4	Z 33 30 H= 34, L= -8
H= 22, L= -17	1 29 32 3 228 221 5 109 -112	0 66 -50 2 216 -208	1 04 -12 1 44 52 3 350 -356	2 53 -47 0 114 -127 2 119 120	3 124 114 H= 27, L= 3	0 44 37 4 88 94	3 144 -123 H+ 29, L+ -7	2 35 -25 4 34 -34	1 74 -73	0 234 213 2 121 -119	0 80 27 2 51 -57
4 180 4 H= 22, L= -18	H= 23, L= -13 3 35 32	H= 24, L= -9	H- 25, L7	H= 24, L= 5	1 131 -136 1 270 25 3 93 86	0 80 0 4 87 75	1 47 1C3 3 108 -1C5	0 190 0 4 142 -139	H= 31, L= -11	H= 32, L= -17	H= 34, L= -9
0 112 107 2 100 -111 4 200 4	5 43 44 H= 23, L= -14	2 158 141 4 141 -143	1 32 -41 3 66 80 5 110 -4	0 00 0 4 239 236	H= 27, L= 4	H= 28, L= -6	1 240 27	H= 30, L= -10	3 35 52 H= 31, L= -12	2 27 41 H= 32, L= -18	H= 34, L= -10
H- 22, L= -19	1 57 63 3 120 14 5 00 14	0 229 -210 2 152 139	H= 25, L+ -8 1 150 133	0 124 111 2 44 -52	1 29 -34 3 134 133	4 76 45	9 11 -42 H- 29, L9	4 160 -18 H= 30, L= -11	1 129 -114	0 67 -67 2 30 21	0 75 -75 2 134 151
0 31 0 2 0* 4 4 8* -75	H= 23, L= -15	4 00 → H= 24, L= -11	5 32 -23 F= 25, L= -9	4 130 15 H= 26, L= -7	H= 27, L= -5	0 04 0 4 36 -38	1 107 106	2 116 101	1 140 -143 3 114 122	H= 32, L= -19 0 00 0	0 00 0 0 2 150 0
H= 22, L= -20 0 29 -4	3 194 24	0 00 0 2 166 -166 4 78 -82	1 325 324 3 205 -187	0 00 0 2 146 -138 4 82 -98	H= 27, L= -6	H= 28, [= -8 0 159 -4	1 32 -15 3 60 65	H= 30, L= -12	H= 31, L= -14 1 52 42	2 30 54 H= 32, L= -20	H= 34, L= -12
2 63 65 H= 22, L= -21	H= 23, [= -16 1 00 -1 3 224 -267	H= 24, L= -12	H= 25, L= -10 1 70 -75 3 134 120	H= 26, L= -8	1 247 249 3 131 -133	4 95 -93 H= 28, La -9	H= 29, L= -11	0 107 -109 2 155 141 4 40 12	3 110 -5 #• 31, Lo -15	0 209 -194 H= 33, L= -3	2 40 43 H= 34, L+ -13
0 04 0 H= 22, L= -22	H= 23, L= -17	2 118 117	8 44 -39 H= 25, L= -11	2 152 -140 4 48 -67	1 97 -105 3 139 6	4 130 -133	3 00 13 He 29, Le -12	H= 30, L= -13 4 154 157	1 100 -130 3 24 -27	1 40 -43 H= 33, La -4	2 120 -112 #- 34, 114
0 112 -104 2 49 54	H- 23, L18	0 270 0 2 160 2	1 185 189 3 46 64 5 46 -39	0 100 0	H= 27, L= -8	0 43 -11	1 128 -129 3 110 104	0 04 0 2 203 -197 4 154 157	H= 31, L= -16	1 50 -53	0 186 170 2 189 8
H= 22, L= -23 0 00 0	1 53 42 9 43 - 36	H= 24, L= -14	** 25, 1.* -12	4 142 -147 H= 24, L= -10	3 144 -170 H= 27, L= -9	H= 28, L= -11	H= 29, L= -13 1 106 -86	H= 30, L= -14 4 50 42	+ 31, L+ +17	1 130 -143	H= 34, L= -15 0 00 0
+ 23, L+ 0	1 160 156 3 41 15	2 47 -39 4 39 30	3 177 143 5 112 -111	0 258 -256 2 160 -146 4 140 -13	1 169 144 3 81 -92 5 57 -54	0 00 0 4 100 7	3 93 79 H= 29, L= -14	0 174 161 2 132 -125 4 50 62	1 176 174 3 01 -02	11- 33, L6 2 40 46	2 35 -59 He 34, Le -16
3 77 -82 H= 23, L= 1	H= 23, L26	## 24, L= -15 0 210 0	H= 29, L= -13 1 442 -439	H= 26, L= -11	H= 27, 6= -10	0 177 -155	1 180 177 3 De 15	H= 30, L= -15 0 00 0	1 30 22	H- 38, L7	0 139 144 2 114 -109

Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1968). Le programme cherche à minimiser par moindres carrés dans l'approximation diagonale (schéma  $9 \times 9$ ) la quantité:

avec

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)}$$
  

$$\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2/2F_o)$$
  

$$\sigma(F_o^2) = \frac{K}{2} (Lp^{-1}) M \cdot At \cdot \sqrt{n}$$

 $r = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 

où n=nombre de coups reçus par le compteur, M= temps de mesure, At=Atténuateur, K=constante de

,

mesure et l'expression du facteur d'anisotropie thermique employée:

 $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l + B_{23}kl^2 + B_{13}hl + B_{12}hk)].$ 

## IV. Description de la structure

Les paramètres de position, les coefficients d'agitation thermique et leurs écarts standard sont consignés dans le Tableau 3, les facteurs de structures observés et calculés dans le Tableau 4.

## (a) Structure de la molécule

La Fig. 2(a) et (b) rendent compte des distances intermoléculaires de MPVS, la Fig. 3 représente la

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



(b) 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 phényl varient de: 1,369 à 1,396 ± 0,010 Å et de 1,362 à 1,410±0,010 Å pour les carbones du groupe phényl 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 ± 0,010 et 1,467 ± 0,090 Å, soit pratiquement la valeur donnée par Sutton pour le type de liaison  $C_{sp2}$ – $C_{sp2}$ =1,465 Å [Tableaux 6(*a*), (*b*]. La liaison entre les carbones vinyliques C(16)–C(15)=1,390 ± 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  $\sigma$  et  $\lambda$  d'un recouvrement partiel

Tableau 5. Equations	des trois plan	s, les écarts mo	yens et les d	istances de	e certains atomes
----------------------	----------------	------------------	---------------	-------------	-------------------

	Ecarts	moyens	Erreur	Dista	ances	Erreur
Groupe vinyl	C(16)	-0.022	0,006			
C(16), C(15), S, H(9), C(1), C(9)	C(15)	0,039	0,006			
0.0857x - 0.8495v + 0.5026z + 0.1162 = 0	SÌ	-0,021	0,002			
	H(9)	0,031	0,009			
	C(1)	-0.010	0,006			
	C(9)	0,015	0,006			
Groupe phényl	C(9)	0,016	0,007	C(16)	0,029	0,007
C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14)	C(10)	-0,015	0,009			•
+0.8185x+0.5701y+0.0710z-2.216=0	C(11)	0,005	0,009			
	C(12)	0,005	0,009			
	C(13)	0,003	0,009			
	C(14)	0,007	0,009			
Groupe phényl substitué	C(12)	0,012	0,007	<b>C</b> (1)	0,056	0,008
0.1649x - 0.5260y + 0.934z - 1.5727 = 0	C(13)	0,019	0,007	C(17)	0,028	0,008
	C(14)	0,017	0,006	C(16)	0,09	0,006
	C(15)	0,008	0,006			
	C(6)	0,0001	0,007			
	C(7)	0,0019	0,007			



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

de type  $\pi$ , 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  $\pi$  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 respectivel-ment 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	Angles
	C-S-O	CSC
Hine (1962)		
Méthyl L-cysteine sulfoxyde	107° 5′	
De la Camp & Hope (1970) Méthyl <i>p</i> -tolyl sulfoxyde	105° 5'	97° 50′
Cas présent MPVS	103° 73′ 104° 28′	96° 50′

# (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 (°)

(a) Longueur de liaisons

	Distances C-C le groupe phényl substitué C(2)-C(3) C(3)-C(4) C(2)-C(1) C(1)-C(6) C(5)-C(6) C(4)-C(5) CCH3	<i>d</i> 1,394 1,391 1,396 1,376 1,384 1,369	σ×10 <sup>3</sup> 7 7 7 8 8	Distances C-C le groupe phényl non substitué C(9)—C(10) C(9)—C(14) C(10)–C(11) C(11)–C(12) C(12)–C(13) C(13)–C(14)	<i>d</i> 1,392 1,389 1,401 1,362 1,364 1,410	$\sigma \times 10^{3}$ 7 6 7 7 9 7
	$\begin{array}{c} C(4)-C(8) \\ C(3)-C(7) \\ \text{Le groupe vinyl} \\ C(1)C(15) \\ C(15)-C(9) \\ C(16)-C(15) \end{array}$	1,529 1,547 1,478 1,467 1,390	9 8 7 7	Distances C-H C(2)—H(1) C(6)—H(2) C(5)—H(3) C(10) H(4)	0,993 0,959 0,931	42 47 42
	Dans Le groupe sulf S-C(16) S-C(16) S-C(17) S-O	foxyde 1,772 1,722 1,827 1,521	6 4 4 3	C(10)-H(4) $C(11)-H(5)$ $C(12)-H(6)$ $C(16)-H(9)$ $C(13)-H(7)$ $C(14)-H(8)$	1,082 0,935 0,987 0,944 1,025 1,011	48 62 52 46 53 62
(b) Angles de liaiso	$\begin{array}{c} 0 - & S - & -C(16) \\ 0 - & S - & -C(17) \\ C(16) - S - & -C(17) \\ S - & -C(16) - H(9) \\ S - & -C(16) - C(8) \end{array}$	104,28 103,73 96,50 116,02 123,22	0,21 0,21 0,22 4,21 0,36	C(3)-C(4)-C(5) C(5)-C(4)-C(8) C(3)-C(4)-C(8) C(10)-C(9)-C(14) C(15)-C(9)-C(14) C(15)-C(14)-C(15) C(15)-C(14)-C(15) C(15)-C(14)-C(15) C(15)-C(14)-C(15) C(15)-C(14)-C(15) C(15)-C(15)-C(14) C(15)-C(15)-C(14) C(15)-C(15)-C(14) C(15)-C(15)-C(14) C(15)-C(14)-C(14) C(15)-C(14)-C(14)-C(14) C(15)-C(14)-C(14)-C(14) C(15)-C(14)-	118,50 120,09 121,40 118,35 121,30	0,46 0,46 0,45 0,45 0,43
	C(2)-C(3)-C(7) C(2)-C(3)-C(4) C(4)-C(3)-C(7)	119,25 119,69 121,06	0,44 0,45 0,45	C(9)-C(10)-C(11) C(9)-C(10)-H(4) C(11)-C(10)-H(4)	119,30 123,26	0,49 2,87 2,87
	C(3)—C(2)–C(1) C(1)—C(2)–H(1) C(3)—C(3)–H(1) C(2)—C(1)–C(6) C(2)—C(1)–C(15) C(15)–C(1)–C(6)	121,52 117,62 120,73 117,45 121,28 121,23	0,44 2,33 2,33 0,42 0,40 0,41	C(11)-C(10)-H(4) $C(10)-C(11)-C(12)$ $C(10)-C(11)-H(5)$ $C(12)-C(11)-H(5)$ $C(11)-C(12)-C(13)$ $C(11)-C(12)-H(6)$ $C(13)-C(12)-H(6)$	117,42 121,60 123,95 124,5 120,20 119,41 119,91	2,87 0,53 2,78 3,78 0,54 3,126 3,126
	C(1)-C(6)-C(5) C(1)-C(6)-H(2) C(5)-C(6)-H(2) C(6)-C(5)-C(4) C(6)-C(5)-H(3) C(4)-C(5)-H(3)	121,13 117,04 121,70 121,66 122,07 116,75	0,45 2,82 2,82 0,48 2,54 3,54	C(1)-C(15)-H(9) C(16)-C(15)-H(9)	119,14 117,52 123,16	0,40 0,38 0,41



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	Ī	0, -b, 0
O-C(2)	3,660	ī	0, 0,0
O-C(16)	3,382	ī	0, 0,0
O-H(1)	3,064	ī	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	21	0, -b, 0
C(8) - H(8)	2,967	$2_{1}^{-}$	0, 0,0
C(3) - H(6)	3,224	Ċ	0, <i>b</i> ,0
C(5)-C(17)	3,639	1	0, <i>b</i> ,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	С	0, <i>b</i> ,0
C(16) - C(16)	3,554	ī	0, <i>b</i> ,0
C(17)-H(9)	3,862	ī	0, <i>b</i> ,0
C(7) - H(3)	3,266	1	0, <i>b</i> ,0
C(7)-H(6)	3,159	С	0, <i>b</i> ,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 phényls 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. (968). 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.