and H(43) is 2.15 Å which is less than the sum of van der Waals radii. If the conformation of the rings were the same at each molybdenum atom there would be even greater steric interference. Inspection of bond lengths and angles shows other small differences between the two halves of the molecule, some of which are significant. The mean $Mo-C(C_5H_4)$ distances are the same, 2.28 Å for each molybdenum atom, while the Mo-Al(2) distances differ by 10σ being 3.003 (6) Å for Mo(2) and 2.944 (6) Å for Mo(1). The mean Mo-C (C₅H₅) also differ being 2.31 Å at Mo(1) and 2.27 Å at Mo(2). The corresponding angles at the two molybdenum atoms show significant differences as well, and may be caused by a small energy difference between the staggered and eclipsed conformation of the C_5H_5 and C_5H_4 rings.

We thank the University of British Columbia Computing Centre for assistance and the National Research Council of Canada for financial support.

References

- BALLHAUSEN, C. J. & DAHL, J. P. (1961). Acta Chem. Scand. 15, 1333-1336.
- CORRADINI, P. & SIRIGU, A. (1967). Inorg. Chem. 6, 601-605.
- GERLOCH, M. & MASON, R. (1965). J. Chem. Soc. pp. 296-304.
- GUGGENBERGER, L. J. (1973). Inorg. Chem. 12, 294-301.
- HAMILTON, W. C. (1965). Acta Cryst. 18, 502-510.
- HOXMEIER, R., DEUBZER, B. & KAESZ. H. D. (1971). J. Amer. Chem. Soc. 93, 536-537.
- HUFFMAN, J. C. & STREIB, W. E. (1971). J. Chem. Soc. Chem. Commun. pp. 911-912.
- International Tables for X-ray Crystallography. (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175–3187.
- STORR, A. & THOMAS, B. S. (1971). Canad. J. Chem. 49, 2504– 2507.
- TEBBE, F. N. & GUGGENBERGER, L. J. (1973). J. Chem. Soc. Chem. Commun. 227–228.

Acta Cryst. (1974). B30, 673

Structure Cristalline et Moléculaire du Méthyl [Hydroxy-2 phényl-2(diméthyl-2',4' phényl)-2] Ethyl Sulfoxyde

PAR D. TRANQUI, P. RICHARD ET J. VICAT

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

ET H. FILLION

Laboratoire de Chimie et de Toxicologie, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Grenoble, France

(Reçu le 18 octobre 1973, accepté le 5 novembre 1973)

Methyl [2-hydroxy-2-phenyl-2-(2',4'-dimethylphenyl)]ethyl sulphoxide crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with four molecules per unit cell. Unit-cell parameters are a=7.228, b=22.21, c=9.618 Å, $\beta=84.88^{\circ}$. The structure was completely solved by the *MULTAN* program using all reflexions accessible with Cu Ka radiation, and refined by the block-diagonal approximation and full-matrix least squares to a conventional R index of 6%. The bond lengths and angles are in agreement with the mean values generally observed. The molecules are packed together by van der Waals contact forces.

Introduction

Dans une note précédente, nous avons étudié par les rayons X la structure du méthyl [phényl-2(diméthyl-3',4' phényl)-2] vinyl sulfoxyde, appelé MPVS (Tranqui & Fillion, 1972); cette étude fut entreprise à la suite de la difficulté de tirer des renseignements stéréochimiques de cette molécule à partir des spectres IR, UV et RMN. C'est pour cette même raison et dans le cadre de l'étude structurale des sulfoxydes susceptibles de présenter des activités pharmaceutiques intéressantes que nous étudions ici la structure du méthyl [hydroxy-2, phényl-2(diméthyl-2',4' phényl)-2] éthyl sulfoxyde (MHPES); rappelons aussi que le MPVS est préparé à partir de la déshydration en milieu acide du MHPES; il est donc intéressant de comparer leurs structures avant et après la déshydration.

Préparation chimique

Les méthyl [hydroxy-2, phényl-2(diméthyl-2',4' phényl)-2] éthyl sulfoxydes s'obtiennent en faisant réagir le carbanion méthyl sulfinyle \overline{CH}_2 -SO-CH₃ sur des benzophénones substitutés selon le schéma de réaction :



où R et R' désignent:

R = OH, OCH_3 , CH_3 , F, Cl, BrR' = H, CH_3 , OH, OCH_3 .

Les produits ainsi obtenus se présentent sous forme d'un mélange de diastéréoisomères que nous avons séparés par cristallisation fractionnée.

L'examen du spectre de RMN nous a permis d'identifier les deux types de diastéréoisomerès A et B. La fraction (I) dont le point de fusion est le plus élevé, est constituée pratiquement par l'isomère A, la fraction (II) contient à la fois les isomères A et B. Malheureusement l'étude des spectres de RMN effectués dans le DMSO deutéré ne permet pas d'affirmer que les fractions (I) et (II) sont formées respectivement par les isomères A et B purs, par ailleurs, les déplacements chimiques des protons méthyliques et méthyléniques sont trop faibles (<0.04 ppm) pour donner des renseignements quant à la stéréochimie de la molécule MHPES (Fillion & Boucherle, 1971).

Etude radiocristallographique

Partie expérimentale

L'échantillon utilisé est un monocristal de dimensions $0,15 \times 0,20 \times 0,30$ mm. Les intensités des 2280 réflexions indépendantes ont été mesurées sur le diffractomètre automatique AED-Siemens de l'Institut von Laue-Paul Langevin. Les réflexions au nombre de 2116 qui ne sont pas éliminées *a priori* par les tests de mesure sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation; aucune correction d'absorption n'a été calculée, par contre nous avons tenu compte de la diminution de la réflexion standard dans le temps; ce phénomène, déjà constaté lors de notre étude précédente, est attribué à la destruction progressive du cristal par les rayons X.

Résolution de la structure

Etude préliminaire

Les données cristallographiques du MHPES déduites des clichés pris sur les chambres de Weissenberg et de précession sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule chimique: $SO_2C_{17}H_{20}$ Poids moléculaire: 288 Point de fusion: 162 °C Dimensions du cristal utilisé: $0,15 \times 0,20 \times 0,30$ mm Monoclinique, groupe spatial $P_{1/c}$ Dimensions de la maille: $a = 7,228 \pm 0,002$ Å $b = 22,21 \pm 0,004$ $c = 9,618 \pm 0,003$ $\beta = 84,88 \pm 0,19^{\circ}$ Z = 4 $D_m = 1,26$ g cm⁻³ $D_c = 1,25$ g cm⁻³

 $D_c = 1,25 \text{ g c}$ F(000) = 640 La distribution des facteurs normalisés E, consignée dans le Tableau 2, confirme le groupe spatial choisi $(P2_1/c)$.

Ta	bleau	2.	Repartition	statistique	des	facteurs	de
			structure	normalisé.	s		

	Observée	Théorie
$\langle E \rangle$	0,814	0,798
$\langle E^2 \rangle$	1,030	1,0
$ E^2-1 \rangle$	0,987	0,968
E > 3	0,2 %	0,3 %
<i>E</i> > 2	3,5	5
E > 1	31	32

Détermination des signes des facteurs de structures normalisés

La dètermination des signes a été effectuée à l'aide du programme MULTAN qui, à partir de 146 facteurs de structures normalisés (Germain, Main & Woolfson, 1970) (E > 1,40) génère 16 ensembles de signes,



Fig. 1. Distances (a) et angles (b) intramoléculaires.

Tableau 3. Paramètres atomiques et d'agitation thermique

 $T = \exp \{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)\}.$ Les deviations quadratiques sont données entre parenthèses.

	$x(\sigma_x)$	$y(\sigma_y)$	$z(\sigma_z)$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	0,23316 (16)	0,22540 (4)	0,44875 (10)	0,043 (6)	0,046 (5)	0,037 (5)	0,004 (5)	-0,009(4)	-0.002(4)
O(1)	0,33647 (53)	0,27947 (15)	0,38075 (33)	0,059 (3)	0,055 (2)	0,050 (2)	-0,005(2)	-0,000(2)	-0,016 (2)
O(2)	0,67155 (47)	0,22022(13)	0,40819 (33)	0,046 (2)	0,042 (2)	0,055 (2)	-0,012(2)	0,002 (2)	0,007 (2)
C(1)	0,07783 (70)	0,25578 (23)	0,58655 (40)	0,045 (3)	0,058 (3)	0,051 (3)	0,006 (3)	-0,001(2)	-0,008 (2)
C(2)	0,57309 (53)	0,16905 (16)	0,46857 (38)	0,035 (3)	0,034 (2)	0,039 (2)	-0,004(2)	-0,001 (2)	0,001 (2)
C(3)	0,39789 (59)	0,19089 (18)	0,55658 (39)	0,036 (2)	0,041 (2)	0,036 (2)	0,001 (2)	-0,005(2)	-0,003 (2)
C(4)	0,39750 (69)	0,02802 (20)	0,29523 (50)	0,045 (3)	0,044 (2)	0,060 (3)	0,003 (2)	-0,013 (2)	-0,008 (2)
C(5)	0,39141 (74)	0,04635 (23)	0,15801 (47)	0,053 (3)	0,064 (3)	0,048 (3)	0,011 (3)	-0,014(3)	-0,019 (2)
C(6)	0,44534 (79)	0,10389 (26)	0,11984 (45)	0,060 (4)	0,078 (4)	0,037 (2)	0,009 (3)	-0,007(3)	-0,007 (2)
C(7)	0,50807 (73)	0,14359 (20)	0,21824 (42)	0,055 (3)	0,053 (3)	0,036 (2)	0,007 (3)	-0,002 (2)	0,001 (2)
C(8)	0,51280 (56)	0,12579 (18)	0,35577 (37)	0,031 (2)	0,041 (2)	0,034 (2)	0,004 (2)	-0,002 (2)	-0,002 (2)
C(9)	0,45647 (61)	0,06786 (18)	0,39300 (40)	0,039 (3)	0,040 (2)	0,040 (2)	0,002 (2)	-0,009 (2)	-0,001 (2)
C (10)	0,70898 (59)	0,13871 (17)	0,56103 (42)	0,035 (3)	0,038 (2)	0,040 (2)	-0,004 (2)	-0,004 (2)	-0,001 (2)
C (11)	0,67954 (65)	0,14160 (18)	0,70677 (45)	0,044 (3)	0,043 (2)	0,043 (2)	-0,001 (2)	-0,008 (2)	-0,003 (2)
C(12)	0,80815 (74)	0,11812 (21)	0,79259 (51)	0,054 (3)	0,053 (3)	0,043 (2)	-0,001 (3)	-0,011 (2)	0,001 (2)
C(13)	0,96615 (59)	0,08940 (21)	0,73660 (69)	0,046 (3)	0,049 (3)	0,059 (3)	-0,004 (2)	-0,017 (3)	0,004 (2)
C(14)	0,10578 (92)	0,06414 (80)	0,82798 (51)	0,062 (4)	0,088 (4)	0,082 (4)	0,007 (4)	-0,030 (4)	0,006 (3)
C(15)	0,99348 (66)	0,08534 (21)	0,59226 (45)	0,038 (3)	0,050 (3)	0,062 (3)	-0,001 (2)	-0,008 (2)	-0,001 (2)
C (16)	0,87222 (64)	0,10976 (19)	0,50257 (49)	0,040 (3)	0,045 (2)	0,048 (2)	-0,003 (2)	-0,001 (2)	-0,005 (2
C (17)	0,92381 (70)	0,10452 (24)	0,3459 (66)	0,040 (3)	0,070 (3)	0,050 (3)	0,001 (2)	0,002 (2)	-0,007 (2)
H(10)	0,7787 (94)	0,1248 (31)	0,8930 (65)	4,52 (27)					
H(8)	1,1129 (94)	0,0612 (32)	0,5478 (66)	6,30 (31)					
H(7)	0,3531 (94)	0,0145 (31)	0,0878 (64)	7,15 (40)					
H(5)	0,4436 (97)	0,1146 (32)	0,0159 (66)	4,82 (34)					
H(4)	0,5638 (97)	0,1816 (30)	0,1931 (66)	6,33 (44)					
H(6)	0,4687 (94)	0,0589 (32)	0,4697 (66)	3,91 (51)					
H(3)	0,3516 (95) -	-0,0063 (30)	0,3180 (64)	4,88 (40)					
H(1)	0,4186 (92)	0,2201 (31)	0,6200 (67)	6,55 (29)					
H(2)	0,3271 (95)	0,1592 (32)	0,6010 (67)	7,11 (46)					
H(9)	0,5727 (93)	0,1679 (31)	0,7575 (65)	6,11 (30)					
H(11)	0,7344 (95)	0,2205 (32)	0,3588 (66)	7,05 (29)					



Fig. 2. Structure cristalline de MHPES, les lignes brisées représentent les liaisons intermoléculaires

dont 4 ont une grande consistance interne (figure de mérite). Nous avons effectué ainsi 4 synthèses de Fourier; l'examen de ces 4 cartes de Fourier a révélé, soit les positions des atomes de l'unité asymétrique (sauf pour le carbone méthylique C(17) et les hydrogènes) soit les fragments de la molécule dont les em-

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés

-25
 0
 24000
 4100
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 24000
 2400 -121 286 -190 -100 -100 -102 -123 --10-155 142 142 -145 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -261 -265 -275 -27 10 :: **************** -174 57 # 9 9 123 4 5 4 7 # 1 9 0 1 2 3 4 5 4 7 # 9 1 2 3 4 5 4 7 # 9 0 1 ***** 1 44 -1 44 -1 44 -2 42 1 0, L 0 04 -1 13 -1 1 00 2 247 3 3 4 4 324 4 324 4 324 4 327 4 327 4 327 4 327 4 325 7 4 325 7 4 325 7 4 325 7 1 304 1 305 1 **** +320 +320 -235 -135 -337 -225 -235 -226 -235 -216 -135 -74 -74 2A • 37 -918 0 152 0 444 107 0 0 113 0 4 -214 270.1400 K 0217 0177458781239587891 4A1 -129 -78 575 175 -129 -5217 -129 -5217 -110 -110 -14 -51 -----542 -265 248 12 -3 75 191 12 -285 -248 1 75 12 12 31 -33 *************** ******* 0-12-44-9-171 -193 105 246 414 384 -220 -51 -52 -36 296 Ry -110 -44 0123 - 114 -30 î -62

-12 90 -12 -12 -12 -12 -12 -12 -669 -447 -71 -120 -209 -74 -80 -83 -9 -49 -12-14-67-00 -991 +145 254 3254 -22 165 -147 300 -991 345 -256 45 22 168 128 22 168 111 111 •24 •24 •77 191 41 -103 24 -38 204 -138 -102 -40 -40 -102 24 24 47 -225 -170 -293 -196 -62 -62 -225 -170 293 196 -40 10
 98
 98

 920
 52

 53
 52

 53
 52

 53
 52

 53
 52

 53
 52

 54
 52

 55
 52

 53
 52

 54
 52

 53
 52

 54
 52

 53
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 52

 54
 54

 54
 54

 54
 54

 54
 37 -2+2 -2+2 -2+2 -2+2 -2+2 -2+2 -15 -10 -124 0123467 12145 01234561346 255 679 124 124 -12 -175 -220 -115 -220 -115 -220 -115 -215 01774707017177777777777 -22) -95 2) 34 98 170 41 -129 41 -129 19 -54 25 -35 54 -159 -234 -324 -143 -344 -173 -346 221 3489 -16 207 -46 -16 207 -46 -57 J6 -153 -6 +7 144 -116 123 J2 -53 -53 -58 187 243 -104 -53 +78 20 10 243 104 -53 104 -53 10 4 -20 10 ------38 -94 -26 -130 -43 -116 -43 -45 -45 -45 -45 -34 -34 0 1 2 3 • 67 • ¥12 3 4 5 4 7 • ¥00 0 - 7 - 4 - 7 -117 -70 -61 12 10 -12 -107 427 427 164 -36 427 -36 427 -164 -164 -166 -166 0 167 220 197 -123 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -137 -123 0123656780123454783 •4 -32 +14 169 -34 •175 114 50774477487 -14477487 -29477487 -299 -510 -45 563 -252 -252 -255 111 -108 45 563 42 -252 -374 -252 -3745 -225 -50 -132 -134 -136 -72 -72 -142 -14 ***** ***** -184 37 335 186 135 10 11 0,12,L 317 +29 • 2 • •

1 147 6 33 6 144 7 31	ättipittiv ättipitti ätti atti
-143 -143 -149 -49	××±×××××××××××××××××××××××××××××××××××
1.13.1 19	
•1	
:	
34 21	174 176 0.21(1) 0.
3	1723 007720100017207 18148471858936 084449118 0255612235 5.8.8
•11	
n e 1, 1, 6	110 11433 11432 11442 11432 11442 11432 11444 11444 11444 11444 11444 11444 11444 11444 11444 1144
•11	1304 1304
;;	4.7900 012345791233457890 01234587892354700 012345879123
-	
	424744437 224744437 23789552244922244922449124491244912449124491
-1	
24 1,35,1	144 511 110 110 110 110 110 110 110
74	cterete etteret etteretet betrete terete
	7 # # 1.2 # # # # 1.2 # # # # # # # # # # # # # # # # # # #
	42#104571#450 5 400####40##56 4 401247911 111544144 5 14410124991 111544144 5 4 144114411441144114411441
12.11	
5.	012114578174367890 012345679 12135489 012345678 12314367
215. 114 13	2 J Ja 1 2 J J 2 J 2 J 2 J 2 J 2 J 2 J 2 J 2 J
.). - 140 - 87	L 134 4-2 -23.00
0-220	to Ultro Althouse telesco Ullorence ditilizzano
193 13 495 19 19	649 1755 1220 1200 1000 1
194 - 506 - 742	414 414 1700 1710 17
-10	11433444 c = c = c = c = c = c = c = c = c =
;; ;;	2011 A09 11 409 11 409 11 409 11 1222 11 1222 11 1222 11 122 1222 1222 122 1
	1115

171 84 33 157 19	J 1 J 1
175 64 58 161	-18 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
10 . 146 . 147 . 227 .	1. 24. 4. 24. 779 779 779 719 719 719 719 719 719 719
-115	
1 31 31 31 31 31 31 31 31 31 31 31 31 31	1254 244 255 277 4 92 2757 1302 2757 1302 2757 1302 2757 1302 2757 1302 1302 1275 1302 1275 1302 1275 1302 1275 1302 1275 1302 1275 127
-12 -10 -10 -10	11111 1111 111111111111111111111111111

Tableau 4 (suite)

*****	+,10,1 L0+ 	-113 67 121 121 121 121 121 121 121 12	01234547812357 0123451	4,14, 231 33 27 171 171 171 172 24 80 105 105 105 105 105 105 105 10	L 230 22 -15 -15 -15 -16 -84 -107 96 95 35 2 L 181 -44 -49 123 -13		13 44 43 72 72 60 55 4,19,L 46 139 100 22 12 12 13 4,20,L 109 4,20,L 109 - 77 72 29	14 -44 43 -84 61 -53 135 97 -29 39 -34 -109 -31 -73 -73 -73 -73 -74 -74 -74 -74 -74 -74 -74 -74	***************************************	376 133 107 107 175 40 175 40 175 240 141 240 141 240 141 240 141 240 141 240 141 240 155 417 47 47	149 116 -103 03 -144 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165 -164 -165		123 41 90 5,4,L 218 130 103 103 103 103 103 103 103	-122 -39 +102 194 -133 138 95 175 123 175 123 175 123 175 123 175 123 175 123 175 123 175 123 175 20 9 40 -102	0 1 2 3 4 6 7 8 9 1 7 7 4 7 6 7 8	5,7,1 172 440 170 202 17 87 87 87 80 105 110 57 41 52 41 52 41 52 41 52 41 52 41 52 41 52 41 52 41 52 52 52 52 52 52 52 52 52 52	177 439 175 -23 -50 -54 -50 -74 168 -168 -168 -119 -48 -63 -214 -387 -387 -387 -389	······································	75 31 20 165 27 109 139 26 5,111 15 40 278 100 100 100 100 100 100 100 10	-92 -19 225 29 110 105 -115 -25 -27 -15 -27 -165 -29 -102 -29 -29 -102 -29 -29 -46 -40	······································	65 116 49 3,15,L 31 25 77 40 36 51 36 55 56	50 110 -19 50 -19 -19 -19 -19 -19 -19 -19 -19	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	28 61 5,20,1 61 81 157 27 28 3,21,1 3,22,1 3,22,1 20 85	+30 +63 L +156 +156 52 31 L 37 L 20 87		21 43 39 4,3,L 168 126 77 26 20 18 85 77 116 65 77 33	22 -33 -43 -182 -78 -78 -78 -73 -73 -73 -73 -69 -34		25 12 78 50 78 97 108 81 52 52 6,6,1 172 35 35 37	+24 +11 5 5 18 +94 +12 -77 -93 -14b -146 -172 -57	 118 67 100 106 18 6,12, 62 14 130 102 23 130 102 25 63 51 78	130 +549 -103 -17 L +34 +34 -18 +34	014122	4,17,L 48 55 30 30 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55	41 57 57 57 57 57 57 57 57 57 57 57 57 57
	57 4,12,1 192 110 77 12 24 74 55 11	-57 -105 -105 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20 -20	-2 -3 -4 -7	117 100 20 11 41 41 41 41 41 71 61 81	114 97 -14 -14 -100 -47 L -47 L -43 -71 -40 71		54 44 31 55 125 4,21,L 92 40 95	55 45 32 56 -120 60 -28 -91 +91 +91 100	······································	101 12 36 33 34 5,2,L 60 167 210 26 243	-95 4 90 -23 40 -155 31 -155 31 -240	0 1 2 1 4 5 6 7 8 9 1 9	234 236 520 140 125 147 83 70 115 57 184 110	-213 -247 -317 -170 121 -130 72 -72 315 59 -106 99		100 144 67 125 102 27 110 24 24 25	91 137 64 38 126 -10 -10 -10 29 24 -27	0 1 2 3 4 6 7 1 2 3 4	5,12, 59 151 24 140 165 173 287 51 57 44	59 -145 25 161 -13 -14 170 -203 51 -54 37		5.16,L 43 47 23 66 20 18 59 24 97 51 48 51	-141 -412 -412 -412 -412 -412 -412 -412		\$.0,L 94 212 34 15 150 150 28 8,1,L	-96 -222 17 160 -155 -13	023467817457	4,4,L 197 78 67 28 197 28 85 187 52 187 52 114 95 87	-192 77 -72 -29 200 -25 92 -183 -46 -115 90 89		26 51 108 29 79 6,9,1 105 23 80 81 42 45	-27 48 +110 23 23 88 -156 22 81 -22 81 -82 23 33	 6,13, 55 45 79 32 53 91 6,34, 135	48 -44 -33 -33 -33 -35 -55 -55 -55 -70 L -137		7.0,L 71 12 41 41 41 41 41 41 7.1,L 213 17 107 41	-73 36 70 90 213 -96 -96
	13 50 167 107 4,13,1 108 43 308 43 56 56 56 56 56 56 56 56 56 56	-48 -154 -154 -103 -103 -119 -333 45 42 42 78 -269 -269 -102	······································	79 90 151 37 102 136 41 136 95 88 4,17, 47 36 101 120 80 31 80 31 84 4,18,	-79 137 141 104 -132 -132 -132 -132 -132 -132 -132 -132	0 2 4 3 . O 1 2 3 4 1 0 1 2 4	4,22,L 113 4,23,L 111 4,23,L 111 4,23,L 14 51 4,24,L 15 5,0,L 14 6, 314	116 101 47 •42 112 •100 •53 29 •63 •18 0 108	5	2019 1242 12777 117 117 117 117 117 117 117 117	-287 -197 -110 -110 -110 -110 -110 -279 -279 -252 -2495 -252 -2495 -252 -2495 -252 -2495 -252 -2495 -255 -2495 -255 -257 -197 -197 -197 -197 -197 -197 -197 -19		52 32 105 51 105 5,8,10 105 60 24 111 63 122 107 633 110 63 208 215 227	-31 -36 104 10 -35 -32 -32 -32 -32 -32 -32 -32 -32 -32 -32	0175678245678 01236567	5,1,1 54 171 174 271 174 201 104 201 104 201 55 3,10, 134 203 55 213 134	-654 -117 -1200 -117 -1294 -12		37 5.13, 67 38 105 1105 1105 173 30 45 5.14, 127 424 128 60 38	41 95 -229 13 -112 -58 120 -112 -58 74 175 74 49 -121 63 206 124 -121 -1		30 30 32 50 70 40 50 50 50 50 50 50 50 104 60 64 32 31 46 46	57 -11 91 -128 -52 70 92 52 27 52 27 52 52 -55 -55 -55 -55 -55 -55 -55 -55 -	01234557812234556	188 98 180 180 104 296 49 104 296 207 104 296 207 104 296 207 104 296 207 207 207 207 207 207 207 207	•187 •175 •175 •181 •196 •181 •196 •181 •196 •191 •196 •191 •196 •191 •196 •191 •196 •191 •196		•, 5, L 50 70 64 63 152 152 152 152 152 152 152 152	48 -73 •57 •47 •22 174 153 123 •33 •45 •58 •58 •73 •73	0 1 2 3 4 5 4 1 2 4 5 4 0 1 3 4 5 4 1 2 4 5 4 5 4 0 1 3 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4	**************************************	-82 -44 24 25 75 75 130 +33 10 +33 10 +33 10 +33 10 +31 10 +1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1	 1153 160 54 87 89 89 81 8,13, 31 34 34 78 39 119 81 4,16, 80 107 71	104 100 -74 -71 -71 -71 -71 -71 -71 -71 -71 -71 -71	3 4 5 6 7 3 4 0 1 2 3 4 5 6 7 5 2 3 4 7 4 3 4	43 50 50 81 7,2,L 136 24 127 53 53 53 53 71 134 100	-23 -46 -45 -48 85 -48 85 -121 -48 85 -53 -121 -13 -103

 Tableau 5. Equations des plans moyens de deux groupes phényls et écarts moyens du plan de certains atomes

Groupe phényl non substitué $C(4-9)$	Ecarts moyens						
6,669x - 7,182y - 1,215z - 2,085 = 0	C(4)	0.00590					
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	C(5)	0.00038					
	C(6)	0,00676					
	C(7)	-0,00697					
	C(8)	0,00078					
	C(9)	0,00569					
Groupe phényl substitué							
C(10-13, 15-16)							
3,550x + 19,341y + 0,228z + 5,325 = 0	C(10)	0,000305					
	C(11)	-0,01230					
	C(12)	0,00973					
	C(13)	0,00242					
	C(15)	-0,0121					
	C(16)	0,00922					
	C(14)	0,0305					
	C(17)	0,0551					
L'angle dièdre entre ces plans = 100°							

placements ne correspondent pas à la formule développée écrite plus haut.

L'affinement du modèle le plus raisonnable par la méthode des moindres carrés (à l'aide du programme CRYLSQ du X-RAY) a permis de préciser les positions atomiques et de ramener le facteur R de 0,45 à 0,20. Une synthèse de 'Fourier différence' a révélé la position de l'atome C(17). Une nouvelle synthèse de 'Fourier différence' incluant le carbone C(17) a permis de localiser les atomes d'hydrogène; les positions des atomes H(1) et H(2) reliés au carbone tétraèdrique C(3) étant déterminées par des considérations stériques. Quant aux hydrogènes des 2 radicaux méthyliques leurs positions restent indéterminées dans ce travail. Une ultime série d'affinement comportant tous les atomes de la molécule, dont trois cycles sont effectués par l'approxi-

mation diagonale et les 2 derniers cycles utilisant la 'matrice pleine', a abaissé R à 6% pour 2116 réflexions.

Description de la structure

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

(a) Structure de la molécule

Les Figs. 1(a) et (b) rendent compte des distances intramoléculaires de MHPES; la Fig. 2 représente la structure projetée selon l'axe *a*. Les atomes de carbones de 2 groupes phényls sont pratiquement planaires; les équations de leurs plans moyens et leurs écarts du plan se trouvent dans le Tableau 5. L'angle dièdre formé par les plans P1 et P2 (des groupes phényls non substitué et substitué) est égal à 100°; cet angle vaut 95° dans la molécule MPVS (Tranqui & Fillion, 1972). Cette différence notable s'explique par contrainte stérique; en effet, un angle P1P2, dans ce cas présent, plus petit que 100° amènerait le carbone méthylique C(17) trop près de C(9) du cycle phényl non substitué.

Les distances C-C dans le cycle phényl non substitué (Tableau 6) sont pratiquement égales, elles sont comprises entre 1.376 (8) et 1,398 (7); le cycle phényl substitué piésente une légère distortion: les distances C-C dans ce groupement varient de 1,375 (7) à 1,415 (6) Å. Les deux groupes aromatiques sont reliés par l'intermédiaire du carbone tétraédrique C(2); les deux distances de liaison C(2)-C(8) et C(2)-C(10) sont respectivement 1,541 (5) et 1,538 (6) Å, soit pratiquement la valeur répertoriée par Sutton (1965) pour le type de liaison C_{sp3}-C_{sp3}=1,537 Å. Le carbone C(2) est aussi relié d'une part au groupement OH avec C(2)-O(2) = 1,436(5) Å, et d'autre part au carbone C(3) du groupement sulfoxyde avec une distance C(2)-C(3) = 1,538 (6), la distance C-C correspondante dans le MPVS est égale à 1,390 (Tranqui & Fillion, 1972),

cette différence notable montre que la déshydratation a modifié la nature de certaines liaisons dans la molécule.

Le groupement sulfoxyde est relié au reste de la molécule par le carbone C(3), la distance S-C(3) = 1,817 (4) est sensiblement plus élevée que celle observée

Tableau 6. Longueurs et angles de liaison intramoléculaires

(a) Longueurs de liaison	i .	Distances C. C. dans	
le groupe phényl		le groupe phényl	
non substitue $C(4)-C(5)$	1.386 (6)	C(10)-C(11)	1,400 (6)
C(5)-C(6)	1,376 (8)	C(11) - C(12)	1,398 (7)
C(6) - C(7) C(7) - C(8)	1,398 (7)	C(12) = C(13) C(13) = C(14)	1,505 (9)
C(8)-C(9) C(4)-C(9)	1,387 (6)	C(13)-C(15) C(15)-C(16)	1,388 (7) 1 393 (7)
C(4) - C(3)	1,500 (0)	C(16)-C(17)	1,524 (6)
Dans le groupe	éthyl	Dans le groupe sul	foxyde
C(2)-C(3)	1,538 (6)	S-C(1)	1,791 (5) 1,817 (4)
C(2)-C(3) C(2)-C(10)	1,538 (6)	S-O(1)	1,513 (3)
C(2)–O(2)	1,436 (5)		
Distances C-H	0.052 ((())		0.058 (65)
C(4) - H(3) C(5) - H(7)	1,031 (68)	C(11) - H(9) C(12) - H(10)	0,982 (62)
C(6) - H(5)	1,029 (62)	C(15)-H(8) C(3)-H(1)	1,072 (68)
C(7) = H(4) C(8) = H(6)	0,777 (65)	C(3) - H(2)	0,948 (68)
O(2)-H(11)	0,627 (63)		
(b) Angles de liaison			
non substitué			
C(5)-C(4)-C(9)	119,72 (0,42)	C(5)-C(6)-C(7)	120,41 (0,41)
C(3)-C(4)-H(3) C(9)-C(4)-H(3)	122,33 (5,15)	C(5) - C(6) - H(5) C(7) - C(6) - H(5)	122,94 (3,93)
C(4)-C(5)-C(6) C(4)-C(5)-H(7)	119,64 (0,45)	C(6)-C(7)-C(8) C(6)-C(7)-H(4)	120,26 (0,41)
C(4) - C(5) - H(7) C(6) - C(5) - H(7)	123,14 (3,64)	C(8)-C(7)-H(4)	116,55 (3,95)
C(7)-C(8)-C(9) C(2)-C(8)-C(9)	118,69 (0,37) 119,45 (0,32)	C(4)-C(9)-C(8) C(4)-C(9)-N(6)	121,21 (0,37) 123,33 (5,15)
C(2)-C(8)-C(7)	121,84 (0,35)	C(8)-C(9)-H(6)	115,25 (5,16)
Groupe phényl			
substitue $C(2)$ $C(10)$ $C(11)$	120 72 (0 35)	C(11) = C(12) = C(13)	120.97 (0.40)
C(2) = C(10) - C(11) C(2) = C(10) - C(16)	121,47 (0,34)	H(10)-C(12)-C(11)	115,30 (4,05)
C(11)-C(10)-C(16) C(10)-C(11)-C(12)	117,73 (0,39) 121.62 (0,39)	H(10)-C(12)-C(13) C(12)-C(13)-C(15)	123,71 (4,05) 117,45 (0,45)
H(9) - C(11) - C(10)	124,94 (3,98)	H(14)-C(13)-C(12)	121,40 (0,45)
C(13)-C(15)-C(16)	113,44 (3,98)	C(10)-C(15)-C(15)	118,62 (0,39)
H(8)C(15)-C(13)	117,94 (3,52)	C(10)-C(16)-C(17)	123,31 (0,40)
H(8) - C(15) - C(16)	118,49 (3,53)	C(15) - C(16) - C(17)	118,00 (0,40)
Groupe anyl, éthyl, sulfoxyde			
C(3)-C(2)-C(10)	110,92 (0,30)	S - C(3) - H(1)	103,66 (4,34)
C(3)-C(2)-C(8) C(3)-C(2)-O(2)	108,27 (0,33) 109,09 (0,29)	C(2)-C(3)-H(2) C(2)-C(3)-H(1)	113,48 (4,08)
O(2)-C(2)-C(10)	105,16 (0,32)	S - C(3) - H(2)	102.45 (4,24)
C(2)-C(2)-C(3) C(8)-C(2)-C(10)	111,67 (0,30)	Π(2)-υ(3)-Π(1)	107,73 (3,00)
C(2)-O(2)-H(11)	128,01 (6,37)	O(1)-SC(1) O(1)-SC(3)	106,18 (0,21)
C(2)-C(3)-S	111,61 (0,26)	C(1)-SC(3)	97,82 (0,20)

678



Fig. 3. Stéreogramme de la structure de MHPES dessiné par le programme ORTEP. Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 50%

lors de notre étude précédente (1,722 Å); les longueurs S-O(1) et S-C(1) valent respectivement 1,513 (3) et 1,791 (5) Å. Les quatre atomes [S, C(1), C(2), O(1)] forment une pyramide dont les valeurs des angles de liaisons C-S-O et C-S-O sont consignées dans le Tableau 7 à titre de comparaison avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs.

Tableau 7. Valeurs des angles C–S–O et C–S–C dans le groupe sulfoxyde

	Angles C-S-O	Angles C–S–C
Méthyl-L-cysteine		
sulfoxyde (Hine, 1962)	107°	
Méthyl <i>p</i> -tolyl sulfoxyde		
(De la Camp & Hope, 1970)	105	97°
MPVS		
(Tranqui & Fillion, 1972)	103	96
	104	
MHPES	104	98
(cas présent)	106	

(b) Cohésion cristalline

La Fig. 3 réalisée par le programme ORTEP montre la disposition des quatre molécules dans la maille. Le Tableau 8 rend compte des distances intermoléculaires : le premier atome appartient à la même molécule dont les coordonnées sont consignées dans le Tableau 3. le deuxième atome est affecté du symbole (*S abc*) indiquant qu'il fait partie de la molecule généiée par l'élément de symétrie *S* et translatée dans l'une des 3 directions cristallographiques *a*, *b* ou *c*.

Les contacts de van der Waals intervenant entre les atomes (C-C), (C-O) et (C-H) assurent ainsi la cohésion cristalline. Les liaisons de types C-H sont particulièrement nombreuses et fortes si on considère que les rayons de van der Waals du carbone et de l'hydrogène sont de l'ordre 2,0 et 1,2 Å (Pauling, 1965).

Conclusion

Cette étude, comme celle de la précédente communication, a permis, d'une part, de déterminer par les rayons

Tableau	8.	Distances	de	contact	type	van	der	Waals	
(distances-intermoléculaires)									

		Symétrie	Translation
O(1) - H(5)	2,846 (69)	С	
O(1) - C(3)	3,183 (5)	С	
C(4) - H(6)	3,188 (68)	ī	
C(5)—H(7)	3,170 (63)	ī	
C(6)—H(10)	3,137 (63)	ī	
C(7)H(1)	3,251 (68)	С	
C(9)—H(8)	2,783 (66)	_	a, 0, 0
C(11)-H(3)	3,023 (66)	1	
C(13) - H(3)	3,028 (69)	Ţ	
C(13) - H(2)	3,210 (67)		a, 0, 0
C(15) - H(2)	2,924 (70)	-	a, 0, 0
C(15) - H(3)	3,108 (67)	1	
C(14)–H(2)	3,341 (66)		a, 0, 0
C(14) - H(5)	3,358 (69)		a, 0, c
C(14) - H(7)	3,384 (68)		a, 0, c

X la configuration chimique de la molécule alors que les techniques de la RMN n'ont pu y parvenir et, d'autre part, de comparer la nature des liaisons intramoléculaires avant (MHPES) et après la déshydration de la molécule.

Les auteurs tiennent à remercier M E. F. Bertaut pour son encouragement constant au cours de ce travail.

Références

- DE LA CAMP, U. & HOPE, H. (1970). Acta Cryst. 26, 846-853.
- FILLION, H. & BOUCHERLE, A. (1971). Bull. Soc. Chem. Fr. pp. 3674–3678.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). Acta Cryst. B26, 274–285.
- HINE, R. (1962). Acta Cryst. 15, 635-641.
- 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.
- TRANQUI, D. & FILLION, H. (1972). Acta Cryst. 28, 3306-3315.