

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE ET ETUDE D'UN THIA-6a THIOPHTENE CHIRAL (-)-DI(TRIMETHYL-1',2',2' CYCLOPENTYLENE-1',3')-(2,3)-(4,5) THIA-6a THIOPHTENE STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE

Jean-Marc Sotiropoulos^a; Anne-Marie Lamazouere^a; Nagui El Batouti^a; Jean Sotiropoulos^a; Françoise Dahan^b; Joël Jaud^b

^a Laboratoire de Chimie de Dérivés de Substances Naturelles, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France ^b Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R.S. associé à l'Université Paul, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Sotiropoulos, Jean-Marc , Lamazouere, Anne-Marie , Batouti, Nagui El , Sotiropoulos, Jean , Dahan, Françoise and Jaud, Joël(1990) 'SYNTHESE ET ETUDE D'UN THIA-6a THIOPHTENE CHIRAL (-)-DI(TRIMETHYL-1',2',2' CYCLOPENTYLENE-1',3')-(2,3)-(4,5) THIA-6a THIOPHTENE STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 48: 1, 97 — 110

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008045886

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008045886>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE ET ETUDE D'UN THIA-6a THIOPHTENE CHIRAL (–)-DI(TRIMETHYL- 1',2',2' CYCLOPENTYLENE-1',3')-(2,3)-(4,5) THIA-6a THIOPHTENE STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE

JEAN-MARC SOTIROPOULOS, ANNE-MARIE LAMAZOUERE,
NAGUI EL BATOUTI et JEAN SOTIROPOULOS*

*Laboratoire de Chimie de Dérivés de Substances Naturelles, Université Paul
Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.*

FRANÇOISE DAHAN et JOËL JAUD

*Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. associé à l'Université Paul
Sabatier, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France.*

(Received July 13, 1989; in final form September 11, 1989)

A chiral 6a-thiathiophthen has been synthesized from (+)-2-bornanone and the molecular structure determined by single crystal X-ray diffraction methods.

The compound crystallized in monoclinic system with space group $P2_1$, $a = 10.883(2)$, $b = 13.843(7)$, $c = 13.645(5)$ Å, $V = 2055$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.217$ g cm⁻³.

Two independent molecules exist in the unit cell. Bond lengths and angles have nearly identical values in these two molecules. The central heterocycle is somewhat distorted with the S1–S6a–S6 angle less than 180°.

Besides, NMR ¹H, ¹³C, UV spectra and circular dichroism (CD) were completed. A supplementary proof is given for the existence of double bonds, S1–C2 and C4–S6.

CD measurements show that all transitions in the visible and ultraviolet regions present Cotton effect due to the chiral environment.

The weak distortion of the central heterocycle could explain the forms of CD curves.

Key words: 6a-thiathiophthen; (+)-2-bornanone; NMR ¹H and ¹³C; Cotton effect; circular dichroism; X–R structure.

Un thia-6a thiophtène a été synthétisé, à partir de la (+)-bornanone-2 et sa structure cristalline établie par diffraction des R–X.

Le produit cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1$, avec $a = 10.883(2)$, $b = 13.843(7)$, $c = 13.645(5)$, $V = 2055$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.217$ g cm⁻³ et ne présente pas d'axe de symétrie L_2 .

Deux molécules indépendantes existent dans la partie asymétrique, mais les longueurs de liaison et les angles de valence sont très proches dans ces deux molécules.

L'hétérocycle central est quelque peu déformé et l'angle S1–S6a–S6 est inférieur à 180°.

D'autre part les spectres de RMN ¹H et ¹³C, d'absorption dans le visible et l'ultra violet ainsi que le dichroïsme circulaire (DC), ont été enregistrés. La position des signaux en RMN ¹³C apporte un argument en faveur de l'existence de doubles liaisons S1–C2 et C4–S6.

Toutes les transitions électroniques dans le visible et l'ultra violet présentent l'effet Cotton. La distorsion de l'hétérocycle central pourrait expliquer la forme de certaines courbes de DC.

Mots clés: Thia-6a thiophtène; (+)-bornanone-2; structure R–X; RMN; dichroïsme circulaire; effet Cotton.

INTRODUCTION

La structure de plusieurs thiathiophènes avait été établie par le passé (1) par diffraction des rayons *X*. Toutefois, à notre connaissance aucun thiathiophène chiral n'avait été jusqu'ici synthétisé et étudié. Le composé décrit dans ce travail est le premier exemple de cette famille obtenu à partir d'un terpène naturel et présentant de l'activité optique.

Il était intéressant en effet de savoir, entre autres, si dans un tel chromophore, les centres d'asymétrie voisins étaient susceptibles d'induire un effet Cotton.

Le point de départ de la synthèse a été la (+)-bornanone-2 **1** ((+)-camphre) et le chemin réactionnel suivi celui représenté sur le schéma 1.

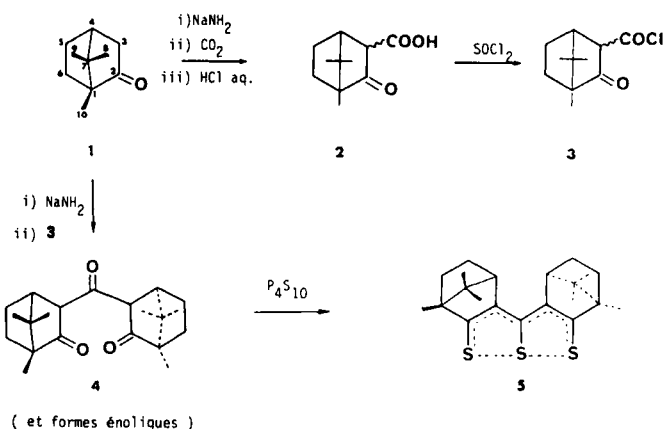


SCHÉMA 1

La réaction conduisant à **2** n'est pas absolument asymétrique dans les conditions de nos essais. L'acide **2**, intermédiaire dans la synthèse du chlorure d'acide **3** est obtenu sous forme d'un mélange endo-exo 70/30 (RMN ¹H du proton H-3: produit majoritaire *J*_{3,4} = 4 Hz, produit minoritaire *J*_{3,4} = 0 (angle dièdre H4-C4-C3-H3 égal à 35° et 85° respectivement) (2). Le mélange des deux diastéréoisomères est utilisé tel quel pour l'opération suivante. Le camphocarbonyl-3 camphre **4** formé est en réalité un mélange cétonique-énol comme l'indiquent les spectres de RMN ¹H (signaux complexes) et d'infrarouge. Ce dernier fait apparaître des bandes dues aux vibrations des hydroxyles chélatés (large bande entre 3600 et 2500 cm⁻¹), des carbonyles (1739 cm⁻¹ pour la forme cétonique, 1700 cm⁻¹ pour le C=O conjugué et chélaté) et de la double liaison (1615 cm⁻¹). Ce mélange cétoénolique semble être à l'équilibre car le pouvoir rotatoire de ses solutions ne subit pas de variation au cours du temps.

La transformation de cette β-δ tricétone partiellement énolisée en thiathiophène a lieu au moyen de pentasulfure de phosphore suivant une technique analogue à celle qui a permis la synthèse du premier thiathiophène (3,4) (voir partie expérimentale).

Le produit **5**, purifié par chromatographie sur colonne d'alumine, se présente sous forme de cristaux rouge foncé.

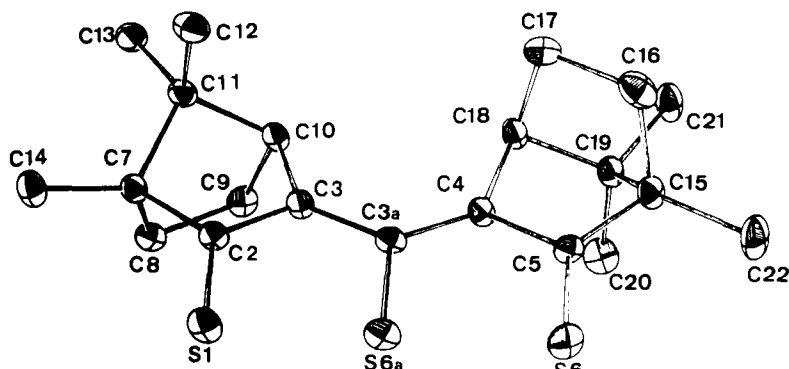


FIGURE 1a Vue perspective de la molécule 1.

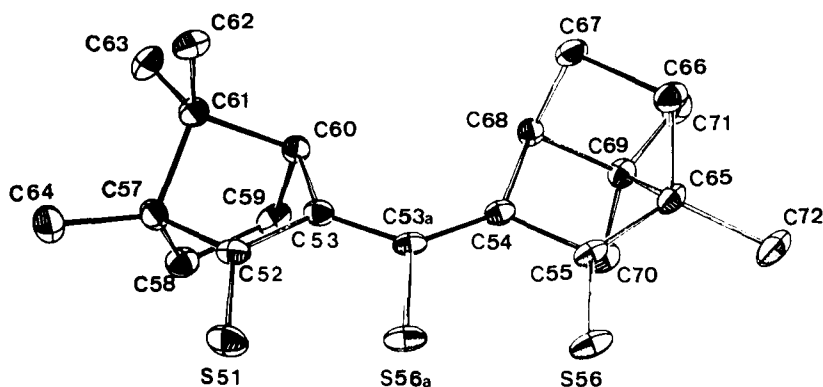


FIGURE 1b Vue perspective de la molécule 2.

L'étude cristallographique a été entreprise sur ces cristaux et a établi la structure du produit. Elle nous a apporté des précisions qui peuvent être confrontées avec celles fournies par les autres techniques.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'ensemble des données cristallographiques et les conditions de mesure sont regroupées dans le Tableau I.

La numérotation des différents atomes est indiquée sur les figures 1a et 1b; pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène n'y sont pas représentés. Les coordonnées atomiques et les angles interatomiques sont donnés respectivement dans les Tableaux II, III et IV.

L'examen de ces données montre que les deux molécules, présentes dans la maille, sont très proches en ce qui concerne la longueur des liaisons et les angles valentiels mais ne présentent pas de symétrie L_2 malgré la "symétrie chimique" (symétrie de la position des substituants autour du cycle central S1, C2, C3, C3a, C4, C5, S6, S6a).

Une symétrie se manifeste pourtant en RMN ^1H (Figure 2) comme cela avait été déjà observé pour d'autres thiathiophènes symétriquement substitués (4 et

TABLEAU I

Données cristallographiques et conditions de mesure pour

I. Données cristallographiques:		
Formule brute	$S_3C_{21}H_{28}$	Masse molaire: 376,65
Système cristallin:	monoclinique	Groupe d'espace: $P2_1$
$a = 10,883(2) \text{ \AA}$		$V = 2055 \text{ \AA}^3$
$b = 13,843(7) \text{ \AA}$	$\beta = 90,22(8)^\circ$	$Z = 4$
$c = 13,645(5) \text{ \AA}$		$F(000) = 1616$
	$D_c = 1,217 \text{ g cm}^{-3}$	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,9 \text{ cm}^{-1}$
II. Enregistrement des données:		
Température:	20°C	
Radiation:	$\text{MoK}\alpha$	$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$; monochromateur: graphite
Distance cristal-détecteur:	207 mm	
Fenêtre détecteur:	hauteur: 4 mm, largeur: 4 mm	
Angle de "take-off":	$3,5^\circ$	
Mode de balayage:	$\theta/2\theta$	
Angle de Bragg maximum:	26°	
Largeur de balayage:	$(0,75 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$	
Paramètres pour la détermination de la vitesse de balayage*:		
SIGPRE = 0,7; SIGMA = 0,018; VPRE = $10^\circ \text{ min}^{-1}$; TMAX = 80		
Contrôles:	Intensité	Orientation
réflexions:	$(104)(250)(24\bar{1})$	$(642)(44\bar{2})(563)$
périodicité:	3600 s	100 réflexions
III. Affinement:		
Nombre de réflexions pour affinement des paramètres cristallins: 25		
Nombre de réflexions indépendantes: 4210		
Nombre de réflexions observées ($I > 3\sigma(I)$): 3055		
Nombre de paramètres affinés: 432		
Facteurs de convergence finaux: $R = 0,043$; $R_w = 0,052$		
$R = \sum F_o - k F_c / \sum F_o $		
$R_w = [\sum_w (F_o - k F_c)^2 / \sum_w F_o ^2]^{1/2}$		

5). Les six groupements méthyles apparaissent sous forme de trois pics seulement; ces groupes sont ainsi deux à deux équivalents. De même, on observe cette symétrie dans le spectre RMN ^{13}C . Il y a équivalence entre les différents noyaux ^{13}C des groupes symétriquement disposés de part et d'autre de l'hétéro-cycle central mais, de surcroît et de façon surprenante, les quatre noyaux ^{13}C des C12, C13, C20 et C21 sont confondus à 19,687 ppm (Figure 3). Une étude de la corrélation à deux dimensions entre les glissements chimiques des ^1H et ^{13}C (COSY) (Brüker 200 MHz) a permis l'attribution des différents signaux.

On doit remarquer, en plus, que les protons des groupes CH_3 -13 et CH_3 -21 d'une part et ceux des CH_3 -14 et CH_3 -22 d'autre part sont plus déblindés dans cette molécule que dans la molécule du camphre. Ici, le nouveau cycle formé, comportant trois atomes de soufre, semble responsable de ce déblindage qu'il exerce plus intensément sur ces groupements méthyles que ne le faisait le groupe carbonyle sur les groupes méthyles correspondant dans la molécule du camphre (6).

Il est possible de rapprocher cette action de celle du groupement thiocarbonyle dans le thiocamphre et les arylidène thiocamphres (Tableau V) dans lesquels le CH_3 -10 (ainsi que le CH_3 -9) sont déblindés par rapport aux signaux des mêmes groupes dans la molécule du camphre ou des arylidène camphres (7a et 7b).

TABLEAU II
Coordonnées atomiques

Atome	Molécule 1			
	x	y	z	B (A2)
S1	0,0583(2)	0,750	0,9762(2)	4,88(5)
S6	0,4082(2)	0,9342(2)	0,8804(2)	5,02(5)
S6a	0,2336(2)	0,8392(2)	0,9313(2)	4,31(4)
C2	0,1172(7)	0,6496(5)	0,9254(5)	3,7(2)
C3	0,2299(6)	0,6500(5)	0,8821(5)	3,7(2)
C3a	0,3013(6)	0,7350(5)	0,8772(5)	3,5(2)
C4	0,4139(7)	0,7463(5)	0,8330(5)	3,7(2)
C5	0,4706(7)	0,8362(5)	0,8267(5)	3,7(2)
C7	0,0673(7)	0,5448(5)	0,9265(5)	3,8(2)
C8	0,1529(7)	0,4966(6)	1,0053(5)	4,2(2)
C9	0,2806(7)	0,4939(5)	0,9562(6)	4,4(2)
C10	0,2567(7)	0,5434(5)	0,8555(5)	3,9(2)
C11	0,1260(7)	0,5094(6)	0,8289(6)	4,2(2)
C12	0,1153(9)	0,3970(6)	0,8156(7)	5,5(2)
C13	0,0724(9)	0,5566(8)	0,7368(6)	6,2(3)
C14	-0,0687(7)	0,5331(6)	0,9404(6)	5,2(2)
C15	0,5779(8)	0,8289(5)	0,7600(6)	4,3(2)
C16	0,518(1)	0,8110(7)	0,6570(6)	6,3(3)
C17	0,4602(9)	0,7096(7)	0,6642(7)	6,4(3)
C18	0,4924(7)	0,6802(6)	0,7701(6)	4,4(2)
C19	0,6229(7)	0,7226(5)	0,7867(6)	4,2(2)
C20	0,6682(8)	0,7132(7)	0,8914(7)	5,9(2)
C21	0,7211(8)	0,6855(6)	0,7163(7)	6,2(2)
C22	0,6746(9)	0,9076(6)	0,7658(8)	7,0(3)

TABLEAU II
(suite)

Atome	Molécule 2			
	x	y	z	B (A2)
S51	0,0491(2)	0,2650(2)	0,5301(2)	5,89(6)
S56	0,4225(2)	0,4355(2)	0,5938(2)	5,56(6)
S56a	0,2355(2)	0,3470(2)	0,5575(2)	4,87(5)
C52	0,1025(7)	0,1664(6)	0,5899(5)	4,1(2)
C53	0,2182(7)	0,1643(5)	0,6268(5)	3,7(2)
C53a	0,2966(7)	0,2444(5)	0,6198(5)	3,5(2)
C54	0,4126(7)	0,2525(5)	0,6577(5)	3,6(2)
C55	0,4816(8)	0,3378(5)	0,6523(5)	4,1(2)
C57	0,0324(7)	0,0754(6)	0,6225(6)	4,4(2)
C58	0,0155(8)	0,0931(7)	0,7337(6)	5,3(2)
C59	0,1470(8)	0,0883(6)	0,7757(6)	5,0(2)
C60	0,2278(7)	0,0703(5)	0,6852(5)	3,7(2)
C61	0,1436(7)	0,0025(6)	0,6215(5)	4,1(2)
C62	0,1158(8)	-0,0953(6)	0,6720(7)	5,7(2)
C63	0,1951(8)	-0,0180(6)	0,5200(6)	5,4(2)
C64	-0,0812(7)	0,0484(8)	0,5660(6)	6,0(2)
C65	0,6057(8)	0,3205(5)	0,6944(6)	4,3(2)
C66	0,6691(8)	0,2547(6)	0,6164(6)	5,0(2)
C67	0,5962(7)	0,1584(5)	0,6236(6)	4,4(2)
C68	0,5002(6)	0,1801(5)	0,7042(5)	3,5(2)
C69	0,5726(7)	0,2447(6)	0,7770(5)	4,0(2)
C70	0,4923(9)	0,2851(7)	0,8581(6)	5,9(2)
C71	0,6841(8)	0,1970(7)	0,8244(7)	5,5(2)
C72	0,6811(9)	0,4088(6)	0,7252(7)	6,6(3)

TABLEAU III
Distances interatomiques en angstroms

Molécule 1			Molécule 2		
Atome 1	Atome 2	Distance	Atome 1	Atome 2	Distance
S1	C2	1,682(7)	S51	C52	1,692(8)
S6a	C3a	1,783(7)	S56a	C53a	1,783(8)
S6	C5	1,686(8)	S56	C55	1,697(8)
C7	C2	1,55(2)	C57	C52	1,54(1)
C7	C8	1,57(2)	C57	C58	1,55(1)
C7	C11	1,56(2)	C57	C61	1,58(1)
C7	C14	1,50(2)	C57	C64	1,50(1)
C2	C3	1,36(2)	C52	C53	1,35(2)
C3	C10	1,55(2)	C53	C60	1,53(2)
C3	C3a	1,42(2)	C53	C53a	1,40(2)
C10	C9	1,56(2)	C60	C59	1,54(2)
C10	C11	1,55(2)	C60	C61	1,57(2)
C9	C8	1,54(2)	C59	C58	1,55(1)
C11	C13	1,54(1)	C61	C63	1,52(1)
C11	C12	1,57(1)	C61	C62	1,55(1)
C15	C5	1,49(2)	C65	C55	1,48(1)
C15	C16	1,56(1)	C65	C66	1,56(1)
C15	C19	1,59(2)	C65	C69	1,58(2)
C15	C22	1,52(1)	C65	C72	1,53(1)
C5	C4	1,39(2)	C55	C54	1,40(2)
C4	C18	1,52(2)	C54	C68	1,53(1)
C4	C3a	1,38(1)	C54	C53a	1,37(1)
C18	C17	1,55(1)	C68	C67	1,55(2)
C18	C19	1,55(2)	C68	C69	1,55(2)
C17	C16	1,54(1)	C67	C66	1,55(1)
C19	C20	1,52(1)	C69	C70	1,53(1)
C19	C21	1,53(1)	C69	C71	1,52(1)
S1	S6a	2,355(7)	S51	S56a	2,354(7)
S6a	S6	2,415(7)	S56a	S56	2,426(7)

Les écarts standards, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

Une des particularités de cette molécule comme des molécules homologues déjà signalées réside sur les longueurs des liaisons dans l'hétérocycle. Ainsi les deux liaisons C2–S1 et C5–S6 sont parmi les plus courtes observées dans ce type de produits et les valeurs 1,685 et 1,681 Å sont très proches de celle d'une double liaison (1,61 Å).

Ce caractère de double liaison apparaît nettement, aussi, en RMN ^{13}C où les deux signaux des C2 et C5 sont situés à 191,328 ppm dans la région des liaisons thiocarbonyle (et carbonyle). D'autre part, remarquable est la position du C3a à 180,307 ppm qui indique que la liaison C3a–S6a a aussi un certain caractère de double liaison même si sa longueur (1,782 Å) est plus proche de celle d'une simple liaison (1,812 Å) (8) que de celle d'une double.

Si cette liaison était simple comme aurait pu le laisser croire sa longueur, le signal de C3a serait nettement repoussé vers les champs forts (exemple: dans le

TABLEAU IV

Angles de liaison en degrés

C2	C7	C8	101,4(6)	C63	C61	C62	108,3(7)
C2	C7	C11	98,2(6)	C55	C65	C66	103,6(7)
C2	C7	C14	116,6(6)	C55	C65	C69	100,0(7)
C8	C7	C11	102,0(6)	C55	C65	C72	117,6(7)
C8	C7	C14	116,7(6)	C66	C65	C69	101,5(6)
C11	C7	C14	118,8(6)	C66	C65	C72	114,5(7)
S1	C2	C7	129,5(5)	C13	C11	C12	107,5(7)
S1	C2	C3	121,4(6)	C5	C15	C16	103,7(7)
C7	C2	C3	109,0(6)	C5	C15	C19	99,5(6)
C2	C3	C10	105,6(7)	C5	C15	C22	117,7(7)
C2	C3	C3a	121,4(7)	C16	C15	C19	100,7(6)
C10	C3	C3a	132,8(6)	C16	C15	C22	116,4(7)
C3	C10	C9	104,1(6)	C19	C15	C22	116,2(7)
C3	C10	C11	99,9(6)	S6	C5	C15	129,8(6)
C9	C10	C11	102,9(6)	S6	C5	C4	120,9(6)
C10	C9	C8	103,0(6)	C15	C5	C4	109,0(6)
C7	C8	C9	104,2(6)	C5	C4	C18	104,8(7)
C7	C11	C10	94,8(6)	C5	C4	C3a	121,6(7)
C7	C11	C13	114,2(7)	C18	C4	C3a	132,9(7)
C7	C11	C12	112,4(6)	C4	C18	C17	104,1(6)
C10	C11	C13	114,3(7)	C4	C18	C19	101,8(6)
C10	C11	C12	113,5(7)	C17	C18	C19	103,9(7)
C57	C61	C60	93,3(6)	C18	C17	C16	102,0(7)
C57	C61	C63	114,4(6)	C15	C16	C17	104,8(7)
C57	C61	C62	113,9(6)	C15	C19	C18	92,1(6)
C60	C61	C63	113,5(6)	C15	C19	C20	113,2(7)
C60	C61	C62	113,0(6)	C15	C19	C21	112,5(6)

TABLEAU IV

(suite)

C18	C19	C20	113,5(7)	C61	C57	C64	117,8(7)
C69	C65	C72	117,2(7)	S51	C52	C57	129,1(6)
S56	C55	C65	130,8(6)	S51	C52	C53	120,9(6)
S56	C55	C54	119,6(6)	C57	C52	C53	109,6(7)
C65	C55	C54	109,3(6)	C52	C53	C60	105,8(6)
C55	C54	C63	104,1(6)	C52	C53	C53a	121,5(7)
C55	C54	C53a	123,0(7)	C60	C53	C53a	131,9(6)
C68	C54	C53a	132,9(7)	C53	C60	C59	104,0(6)
C54	C68	C67	104,7(6)	C53	C60	C61	100,5(6)
C54	C68	C69	101,8(6)	C59	C60	C61	101,9(6)
C67	C68	C69	103,0(6)	C60	C59	C58	103,9(7)
C68	C67	C66	103,0(6)	C57	C58	C59	104,1(6)
C18	C19	C21	115,0(7)	C65	C66	C67	103,3(6)
C20	C19	C21	109,7(7)	C65	C69	C68	92,5(5)
S6a	C3a	C3	115,3(5)	C65	C69	C70	114,0(7)
S6a	C3a	C4	117,3(5)	C65	C69	C71	114,0(6)
C3	C3a	C4	127,4(7)	C68	C69	C70	112,8(6)
C52	C57	C58	102,4(7)	C68	C69	C71	115,1(7)
C52	C57	C61	98,1(6)	C70	C69	C71	108,0(6)
C52	C57	C64	117,7(7)	S56a	C53a	C53	115,9(5)
C58	C57	C61	101,8(6)	S56a	C53a	C54	117,2(5)
C58	C57	C64	116,3(7)	C53	C53a	C54	126,9(7)

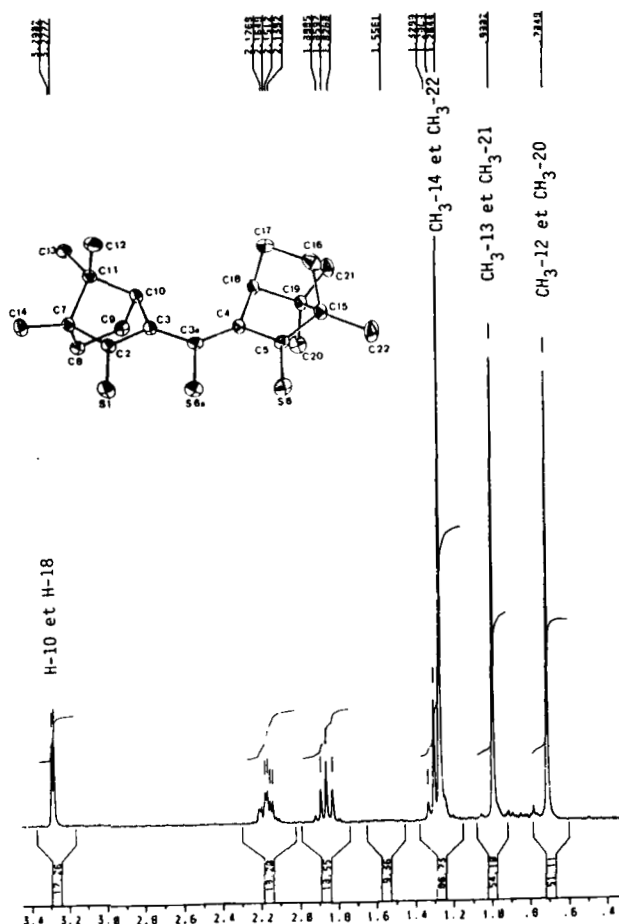
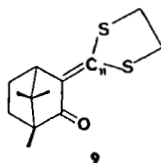


FIGURE 2 Spectre RMN ^1H (CDCl_3). Déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS.

composé **9**, le signal C11 est situé à 147 ppm seulement, même si ce carbone est lié à deux atomes de soufre) (**9**).



Ajoutons enfin que les deux carbones C3 et C4, appartenant à l'hétérocycle, donnent aussi des signaux dans la région des doubles liaisons à 145,11 ppm.

Cette observation confrontée aux longueurs des liaisons C2–C3, C3–C3a, C3a–C4 et C4–C5 (1,363; 1,411; 1,378 et 1,391 Å respectivement, pour la molécule **1** par exemple) montre qu'il existe une forte délocalisation électronique dans le bicycle soufré.

Les RX donnent encore quelques autres informations intéressantes.

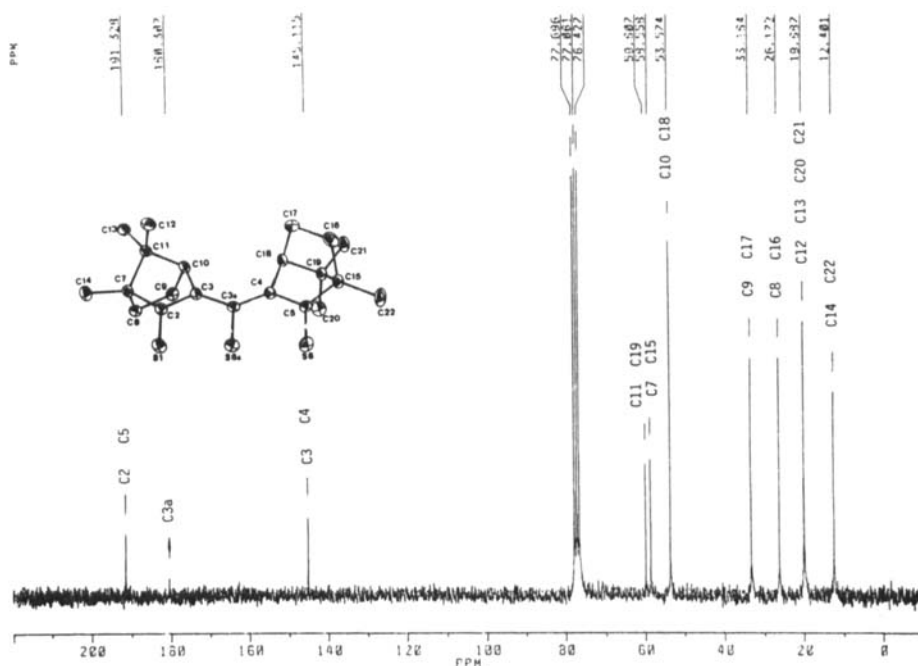
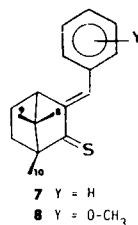
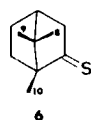


FIGURE 3 Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3). Déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS.

Les distances S1–S6a et S6a–S6 sont égales à 2,35 et 2,41 Å, par exemple pour la première molécule, valeurs inférieures à deux fois le rayon de Van der Waals du soufre (1,8 Å) mais supérieures à celles de la liaison S–S (2,04 Å), habituellement observée dans les dithiols (10). Notons que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles existant dans des produits analogues et leur

TABEAU V

Composés	CH_3 -9	CH_3 -10
Camphre	0,95	0,85
Thiocamphre 6	1,02	1,05
Benzylidène-3 camphre	0,97	0,97
Benzylidène-3 thiocamphre 7	1,15	1,05
<i>p</i> -méthoxybenzylidène-3 camphre	0,97	0,96
<i>p</i> -méthoxybenzylidène-3 thiocamphre 8	1,18	1,06



Déplacements chimiques en RMH ^1H exprimés en ppm.

somme (4,76 Å) se place près de la limite supérieure de l'intervalle trouvé habituellement (11).

En ce qui concerne les deux cycles pentagonaux, S1-C2-C3-C3a-S6a et S6a-C3a-C4-C5-S6 (partie centrale de la molécule), ils ne sont pas absolument dans le plan mais s'en écartent, faiblement, de 3,32°: valeur calculée entre deux plans moyens S1-C2-C3-C3a-S6a et S6a-C3a-C4-C5-S6.

Par ailleurs les angles de torsion peuvent donner une idée de la distorsion du bicycle central:

$$\begin{array}{l} \text{angles} \left\{ \begin{array}{l} \text{C1-C2-C3-C3a} - 0,71^\circ \\ \text{C2-C3-C3a-S6a} + 0,13^\circ \end{array} \right. \\ \text{dièdres} \left\{ \begin{array}{l} \text{S6a-C3a-C4-C5} - 2,82^\circ \\ \text{C3a-C4-C5-S6} + 4,50^\circ \end{array} \right. \end{array}$$

dans lequel la partie S6a-C3a-C4-C5-S6 est plus déformée que le cycle voisin.

Enfin, les trois atomes de soufre ne sont pas absolument colinéaires (Figure 4).

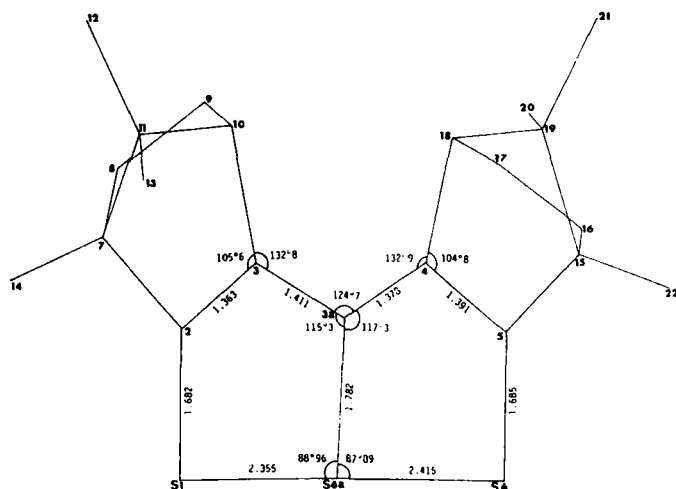


FIGURE 4

Les angles C10-C3-C3a et C18-C4-C3a (Figure 4) peuvent paraître exceptionnellement grands (132,8 et 132,9) lorsqu'on les compare aux angles homologues des autres thiathiophthènes. (~120°), mais peuvent être comparés à ceux qu'on détermine dans d'autres systèmes conjugués, dérivés du camphre (12).

Cet écart est dû à la tension du bicycle du camphre qui impose pour l'angle C4-C3-C2 une valeur de 103° environ. D'autre part, l'angle C3-C3a-C4, de 124,7, comparable à celui d'autres thiathiophthènes (par exemple (13)) correspond, ici, aux moindres interactions des deux atomes d'hydrogène fixés sur C10 et C18 (dist. 2,10 Å).

Le spectre électronique de ce produit fait apparaître plusieurs bandes dans le visible et l'ultraviolet, dont l'analyse est difficile en raison des recouvrements. L'absorption se situe, comme cela a été déjà signalé pour d'autres thiathiophthènes, dans deux régions (14) (Figure 5).

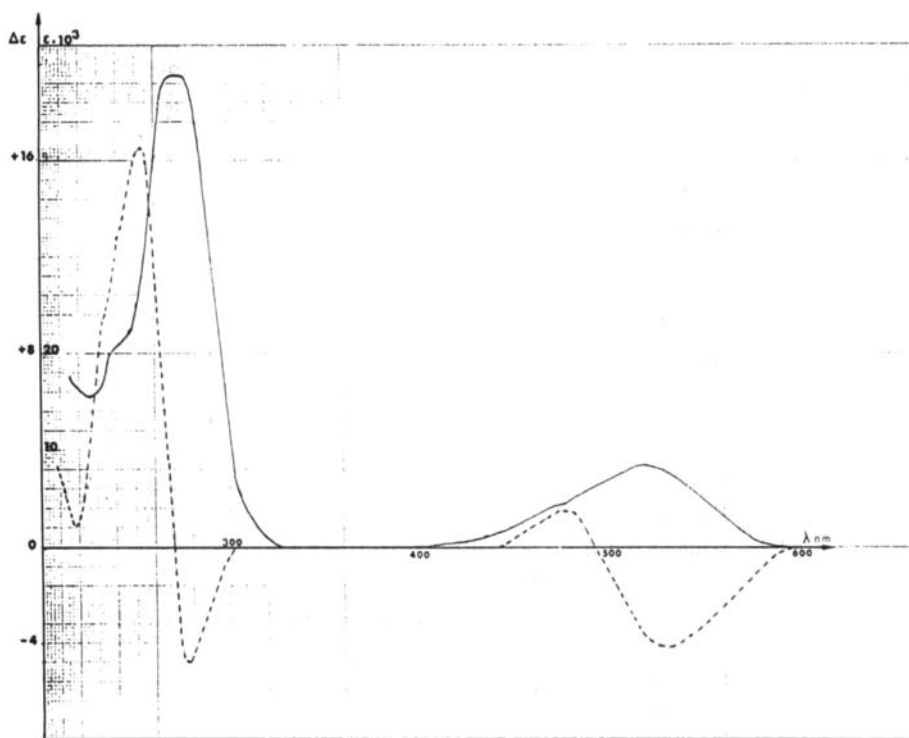


FIGURE 5 Spectre ultraviolet (—) et spectre de dichroïsme circulaire (---).

Nous observons dans le visible (λ : 517 nm) une bande considérée comme simple par les autres auteurs mais qui, en fait, cache une bande plus faible vers 465 nm apparaissant sous forme d'épaulement. Cette dernière se manifeste plus nettement en dichroïsme circulaire (voir plus loin).

Ces deux premières bandes vers 517 nm sont sensibles aux solvants et subissent un déplacement hypsochrome (2 nm) lorsqu'on utilise à la place du dioxanne, un solvant plus polaire (alcool). En utilisant l'acide acétique Behringer et Coll. (14) trouvent un déplacement vers les petites longueurs d'onde beaucoup plus important (de plus de 85 nm). Malgré cette observation, on ne peut a priori attribuer à cette bande un caractère $n \rightarrow \pi^*$, en raison de l'absorption élevée ($\epsilon = 8215$) qui met en évidence un transfert électronique important.

Gleiter et Schmidt (15) avaient attribué à cette bande un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ en se basant sur des considérations théoriques. Mais, Kroner et Proch (16) ont montré plus tard par un calcul CNDO que l'on devrait avoir, dans cette région, à côté d'une bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$, une autre bande de transition $n \rightarrow \pi^*$. Notre observation, signalée plus haut, va dans le sens des calculs de Kroner et Proch; il est possible que l'absorption observée dans cette région soit la superposition de ces deux transitions la bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ intense recouvrant celle de la transition $n \rightarrow \pi^*$ généralement plus faible.

En ce qui concerne les bandes de forte énergie situées vers 271,5, 240 nm et vers 220 nm (épaulement), elles ont un ϵ très élevé; en particulier, la bande à 271,5 nm avec $\epsilon = 47990$ nous semble la résultante de plusieurs bandes.

Les mesures du dichroïsme circulaire montrent que toutes ces transitions sont sensibles à l'action perturbatrice de l'environnement chiral et présentent un effet Cotton.

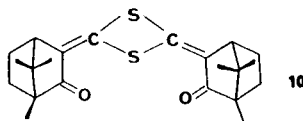
Dans la région de faible énergie, le DC met nettement en évidence deux bandes de signe opposé l'une à 528,5 nm et l'autre à 468 nm. La première bande, la plus intense, présente un dichroïsme négatif, $\Delta\epsilon = -4,21$, qui rappelle celui des systèmes conjugués déjà étudiés (7a) (par exemple: *p*-méthoxybenzylidène thiocamphre, $\lambda_{\max} = 585$ nm, $\Delta\epsilon = -3,3$) tandis que la deuxième positive ($\Delta\epsilon = +1,37$) correspond à l'épaule signalé en absorption isotrope.

Les bandes de forte énergie se présentent aussi sous forme de deux vagues, l'une négative ($\lambda_{\max} = 276$ nm, $\Delta\epsilon = -5,97$) et l'autre positive ($\lambda_{\max} = 253$ nm, $\Delta\epsilon = +16,52$), cette dernière étant, d'après sa structure, la résultante de plusieurs transitions.

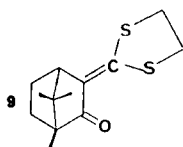
Nous pensons que la transition isotrope à 271,5 nm ($\epsilon: 47990$) donne naissance à deux bandes dichroïques de signe opposé: la partie négative nettement observée à 276 nm et la partie positive dissimulée sous la bande culminant à 253 nm. Une telle courbe dichroïque pourrait être expliquée par l'existence, dans la molécule, de moments de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ indépendants qui donnent lieu à un couplage probablement de type "exciton", possible ici car les deux cycles pentagonaux ne sont pas absolument coplanaires.

En conclusion, les informations fournies par l'étude des spectres RMN ^{13}C , ultraviolets, le dichroïsme circulaire et l'analyse diffractométrique aux RX montrent qu'il s'agit incontestablement d'un système conjugué dont l'écriture reste un problème à résoudre. On ne peut, en effet, concilier le fait que deux liaisons thiocarbonyles se situent plutôt aux deux extrémités du bicycle et non au centre (17) et soient aussi conjuguées, chacune avec une double liaison $\text{C}=\text{C}$. Pourtant, comme nous l'avons signalé, le caractère particulier des noyaux C2-C3-C3a-C4 et C5 qui se situent tous au delà de 140 ppm en RMN ^{13}C et les longueurs des liaisons C2-C3, C3-C3a, C3a-C4 et C4-C5 montrent que ces atomes de carbone appartiennent tous à un système délocalisé.

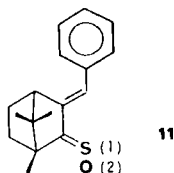
Le spectre électronique présentant une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ (ou plutôt la superposition de deux bandes) à 271 nm, d'intensité globale voisine de 50 000, suppose que, dans ce système cyclique délocalisé, des électrons de tous les atomes de soufre sont nécessairement engagés (18).



$\lambda: 343$ nm, $\epsilon: 35000$ nm



$\lambda: 322$ nm, $\epsilon: 19650$



(1) $\lambda: 354$ nm, $\epsilon: 19500$
(2) $\lambda: 292$ nm, $\epsilon: 23000$

A titre de comparaison, rappelons que des composés **9**, **10** et **11** (**7a**) où des atomes de soufre participent à des systèmes conjugués, présentent des bandes de forte intensité comparables aux composantes de la bande du bicycle. Dans des systèmes conjugués sans atome de soufre, il faut théoriquement atteindre une chaîne à quatre liaisons C=C pour approcher la même absorption (**19**).

L'interprétation du DC procède de la même réflexion: deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ voisines intenses couplent pour donner naissance à deux vagues dichroïques "alternées", preuve peut être, de l'existence de deux systèmes conjugués quelque peu indépendants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin Elmer IR/FT 1640. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un Brüker 300 MHz à partir de solutions dans le CDCl_3 les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par référence au TMS. Le spectre RMN ^{13}C a été obtenu avec un Brüker 200 MHz. La multiplicité des signaux est précisée par les abréviations s (singulet), d (doublet), d,d (doublet dédoublé), t (triplet), m (multiplet). Le pouvoir rotatoire a été déterminé au moyen d'un polarimètre type Rudolph et les courbes de dichroïsme circulaire ont été enregistrées avec le dichrographe Mark V.

Acide camphre carbonique-3. 2 L'acide camphre-carbonique-3 **2** a été préparé en utilisant la méthode de BRUHL (20) modifiée comme ci-dessous. 152 g (1 mole) de (+)-bornanone-2 **1**, 300 ml de toluène et 40 g. (1 mole) d'amidure de sodium sont chauffés à reflux, sous atmosphère inerte et agitation jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac. Après refroidissement la solution du carbanion est versé dans un autoclave de un litre et du gaz carbonique est introduit sous pression. Une pression de 5–6 atm. est maintenue pendant deux heures. Après ouverture de l'autoclave et addition d'eau, la solution aqueuse du sel de sodium est séparée de la couche organique, extraite avec un peu d'éther puis neutralisée par de l'acide chlorhydrique dilué. L'acide **2** précipité a été filtré, lavé avec une solution aqueuse de chlorure de sodium et séché sous vide dans un dessiccateur. Rendement 80% en acide brut sec.

L'acide ainsi préparé est un mélange de deux diastéréoisomères: endo 70%, exo 30%. RMN ^1H : isomère exo: 0,77 (s, 3H, CH_3 -8); 0,969 (s, 3H, CH_3 -9) 0,94 (s, 3H, CH_3 -10); 2,674 (d, $J = 4$ Hz, H-4); 2,859 (s, H-3). Isomère endo: 0,869 (s, 3H, CH_3 -8); 1 (s, 3H, CH_3 -9); 0,94 (s, 3H, CH_3 -10); 2,471 (dd, $J = 4$ Hz, H-4); 3,362 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1,5$ Hz, H-3).

Chlorure d'acide camphre-carbonique. 3 60 g (0,3 mol) de **2** sont dissous dans un excès de chlorure de sulfonyle (SOCl_2) et chauffés à reflux au bain marie pendant trois heures, puis l'excès de chlorure de sulfonyle éliminé sous vide. Le résidu est mis en solution dans 50 ml de toluène et utilisé pour la réaction suivante sans autre purification.

Camphocarbonyl-3 camphre. 4 0,3 mol de carbanion de la (+)-bornanone-2 a été préparé suivant la technique utilisée plus haut pour **2**. La solution toluénique de **3** est versée lentement dans la solution du carbanion refroidie par un bain d'eau glacée. Après 24 heures, 100 ml d'eau sont ajoutés, la couche organique est séparée, lavée avec de l'eau et soumise à un entraînement à la vapeur. Le solvant et le camphre qui n'a pas réagi sont ainsi éliminés. Le résidu solide jaune (rendement 70%) a été recristallisé dans l'hexane (F variable 140–150°). IR: 3600–2500 (large), 1739 et 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1615 ($\nu_{\text{C=C}}$); UV: $\lambda = 388$ nm, $\epsilon = 7300$; $[\alpha]_D = +121^\circ$ (C = M/20, dioxanne); Anal: calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$: C, 76, 10; H, 9, 12; 0, 14, 60. Trouvé: C, 76,32; H, 9,21; 0, 14,66.

(-)-Di(triméthyl-1',2',2'-cyclopentylène-1',3')-(2,3)-(4,5) thia-6a thiophtène. **5** 2 g (6.10^{-3} mol.) de **4**, 20 ml de toluène et 1,5 g de pentasulfure de phosphore sont chauffés à reflux trois heures. Le mélange devient rouge foncé. Après refroidissement et lavage abondant, avec de l'eau, la couche organique est évaporée sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre et de l'hexane comme éluant. On isole 1,2 g de longues aiguilles $F = 168^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = -731^\circ$ (C = M/250, dioxanne); UV (dioxanne) $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 8215$; ép. vers 480 nm, $\epsilon = 4800$; $\lambda = 271,9$, $\epsilon = 47\ 600$; ép. 240 nm, $\epsilon = 14\ 000$; $\Delta\epsilon = -4,21$, $\lambda = 528,5$; $\Delta\epsilon = +1,37$, $\lambda = 470$; $\Delta\epsilon = -5,97$, $\lambda = 276$; $\Delta\epsilon = +16,52$, $\lambda = 253,4$; RMN ^1H (CDCl_3) 0,70 (s, 6H, CH_3 -12 et CH_3 -20), 0,99 (s, 6H, CH_3 -13 et CH_3 -12), 1,26 (s, 6H, CH_3 -14 et CH_3 -22), 3,28 (d, 2H, CH-10 et CH-18); anal. Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{S}_3$: C, 66,93; H, 7,49; S, 25,54. Trouvé: C, 67,03; H, 7,59; S, 25,85.

Données cristallographiques Le cristal choisi pour la mesure se présente sous forme d'un bloc rouge aux faces mal définies, mais dont la plus grande dimension n'excède pas 0,2 mm. L'étude cristallographique complète a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS de type CAD4.

La maille a été déterminée par affinement de 25 réflexions choisies dans la zone de mesure avec des angles de Bragg compris entre 10 et 15°.

La mesure de l'intensité des réflexions *hkl* a été réalisée à température ambiante, elle a été corrigée du facteur de Lorentz et de la polarisation et remise à l'échelle pour tenir compte de la décroissance (5%) des intensités étalons.

Une correction d'absorption empirique a été également effectuée mais compte tenu de la forme assez régulière du cristal et de la valeur modérée ($6,9 \text{ cm}^{-1}$) du coefficient d'absorption celle-ci est pratiquement sans effet. Concernant le groupe spatial, les critères chimiques nous conduisent à un groupe non centré, si bien qu'en fonction des extinctions relevées sur les intensités, seul le groupe P2₁ est possible dans le système monoclinique.

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur digital VAX 730, les programmes utilisés sont SDP (structure détermination package d'Enraf-Nonius), SHELXS-86 de G. Sheldrick.

L'utilisation du programme SHELXS-86 nous a conduits à déterminer les atomes de soufre, et leurs environnements pour les deux molécules cristallographiquement indépendantes présentes dans la maille. Des successions de calcul de facteur de structure et de séries de Fourier nous ont amenés à repérer la totalité des atomes à l'exception de ceux d'hydrogène.

A ce stade, et après un affinement avec une contribution isotrope du facteur d'agitation thermique de tous les atomes un facteur de reliabilité $R = 0,147$ a été trouvé. Le passage à l'agitation thermique anisotrope nous a permis d'obtenir un facteur de reliabilité $R = 0,079$ et de repérer les atomes d'hydrogène sur série de Fourier-différence; la position de ces atomes a été par la suite théoriquement recalculée et leurs contributions introduites dans le calcul mais non affinées, ce qui donne un facteur final $R = 0,043$.

Bien que la valeur des termes de diffusion anormale soit faible pour la radiation du molybdène, le calcul a été cependant effectué pour l'autre isomère optique, le facteur de reliabilité est remonté à $R = 0,056$. Même si cette valeur est assez différente de la valeur trouvée pour l'autre isomère il aurait été difficile de conclure sur ce seul critère si la chimie du composé ne nous avait renseignés sur l'isomères à retenir (synthèse à partir du (+)-camphre).

BIBLIOGRAPHIE

1. Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium, ed. D. H. Reid (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, vol. 1, p 321, (1970); *ibid.*, vol. 2, p 497, (1973); *ibid.*, vol. 3, p 494, (1975); *ibid.*, vol. 4, p 300, (1975).
2. M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959); M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2870 (1963).
3. F. Arndt et C. Martius, *Rev. Fac. Sci. Istanbul, Ser. A*, **13**, 57 (1948).
4. F. Arndt, P. Nachtwey et J. Push, *Ber.*, **58**, 1633 (1925).
5. G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim., France*, 3254 (1964); J. G. Dingwall, S. McKenzie et D. H. Reid, *J. Chem. Soc. (C)*, 2543 (1968); D. H. Reid et J. D. Symon, *Chem. Comm.*, 1314 (1969); N. Lozac'h, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **13**, 230 (1975).
6. J. K. M. Sanders et B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, p. 103 (1987).
7. (a) A. Lamazouère, Thèse, Toulouse (1972). (b) N. El Batouti, Thèse, Toulouse (1971).
8. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 3rd, Ed. p 221 (1960).
9. J. Sotiropoulos et A. M. Lamazouère, Communication privée.
10. W. L. Kehl et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **11**, 813 (1958).
11. H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 460 (1975).
12. J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Kristall und Technik*, **8**, 133 (1973).
13. E. C. Llaguno et I. C. Paul, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 228 (1976).
14. H. Behringer, M. Ruff et R. Wiedenmann, *Chem. Ber.*, **97**, 1732 (1964); H. Behringer et D. Weber, *Chem. Ber.*, **97**, 2567 (1964).
15. R. Gleiter et D. Schmidt, *Chem. Commun.*, 525 (1971).
16. J. Kroner et D. Proch, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2537 (1972).
17. N. Lozac'h, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **13**, 207 (1971).
18. R. A. W. Johnstone et S. D. Ward, *Theor. Chim. Acta.*, **14**, 420 (1969); K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1466 (1960).
19. H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York, p. 206.
20. J. W. Bruhl, *Chem. Ber.*, **36**, 1305 (1903).