

Structure Cristalline et Conformation Moléculaire du (1-3,3a,8a- η) (Diméthyl-5,7 4*H*-Cyclohepta[*c*]thiophène)chrome Tricarbonyle

PAR YVES DUSAUSOY ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, équipe de recherches associée au CNRS n° 162,
Faculté des Sciences, Centre de 2ème cycle, Case Officielle n°140, 54037-Nancy Cédex, France

ET ROGER GUILARD

Laboratoire de Polarographie Organique, associé au CNRS, Faculté des Sciences de Dijon,
6 Boulevard Gabriel, 21000-Dijon, France

(Reçu le 24 novembre 1972, accepté le 15 décembre 1972)

The crystal structure of (1-3,3a,8a- η)(5,7-dimethyl-4*H*-cyclohepta[*c*]thiophene)tricarbonylchromium has been determined by X-ray diffraction. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group *P2₁/c*. Unit-cell dimensions are $a=6.75$, $b=10.93$, $c=19.33$ Å, $\beta=100^\circ 3'$, $Z=4$. The tricarbonyl chromium group is fixed on the thiophene ring. The conformation of the latter is different from that in the free ligand and the tropilidene ring has a 'boat' conformation. $R=0.059$ for 552 reflexions.

Introduction

La réaction de la condensation du chrome hexacarbonyle sur les 6*H* et 4*H* diméthyl-5,7 cyclohepta[*c*]thiophènes, 1 et 2 (Tableau 1), ne conduit qu'à un seul complexe 3 qui est le même quel que soit le produit de départ (Guilard, Tirouflet & Fournari, 1971).

L'identification du complexe obtenu (site de complexation et position du carbone asymétrique dans le cycle à sept chaînons) peut être faite par l'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire des deux ligands libres de départ et du dérivé de métallation obtenu. Dans le Tableau 1, nous donnons les valeurs des déplacements chimiques des protons de ces trois composés. Pour le ligand libre 1, la symétrie de la molécule se traduit par des signaux uniques correspondant aux deux groupes méthyle, aux deux protons tropilidéniques, 4 et 8, et aux deux protons thiophéniques, 1 et 3. Le méthylène en 6 apparaît sous forme d'un singulet. Les protons méthyliques sont couplés avec les protons tropilidéniques H(4) et H(8) adjacents, la constante de couplage est de 1,5 Hz.

Le spectre de l'isomère 2 est légèrement plus complexe. Les protons méthyliques donnent toujours un signal unique; ils sont couplés avec les protons tropilidéniques voisins H(6) et H(8) qui apparaissent respectivement à 5,60 et 6,52 p.p.m. Les protons méthyléniques en 4 apparaissent toujours sous forme d'un singulet mais les protons thiophéniques sont couplés. La constante de couplage (3,1 Hz) est caractéristique d'un dérivé disubstitué $\beta\beta'$ thiophénique non symétrique.

Le spectre du complexe 3 se rapproche du spectre du dérivé 2. En effet, le déplacement chimique des protons méthyliques, des protons 6 et 8 tropilidéniques est peu modifié. Les protons méthyléniques en 4 apparaissent sous forme d'un doublet. Par contre, les protons thiophé-

niques H(1) et H(3) sont considérablement blindés et apparaissent à 5,28 et 5,17 p.p.m., leur constante de couplage est de 1,5 Hz. La présence de deux groupes de signaux pour les protons tropilidéniques indique que la complexation a opéré sur le ligand libre 2. De plus, les modifications apportées au glissement chimique et à la constante de couplage des protons thiophéniques montrent que le site de complexation intéresse le motif thiophénique.

La spectrographie r.m.n. n'apporte, par contre, aucun renseignement sur divers aspects structuraux: conformations des noyaux thiophénique et tropilidénique, orientation du trépied carbonyle et hybridation des atomes C(3a) et C(8a).

L'étude cristallographique du complexe permet de confirmer les résultats suggérés par analyse spectroscopique et de définir la topographie globale.

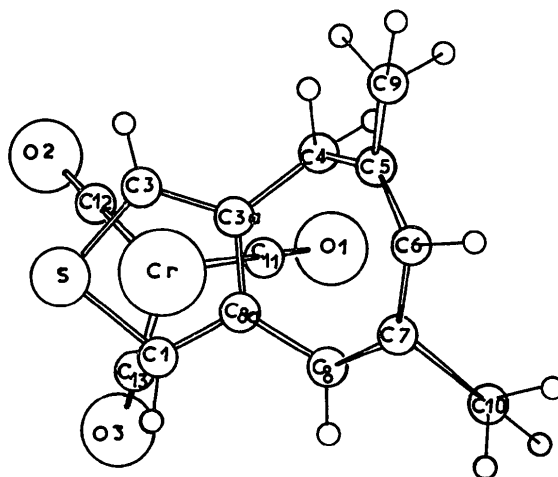


Fig. 1. Conformation et configuration de la molécule projetée sur le plan C(3), C(3a), C(8a), C(1).

Partie expérimentale

Le complexe cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants:

$$a = 6,75 \pm 0,01; \quad b = 10,93 \pm 0,02; \quad c = 19,33 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ \beta = 100^\circ 3' \pm 15'; \quad V = 1403 \text{ \AA}^3; \quad d_{\text{calc}} = 1,47; \quad Z = 4.$$

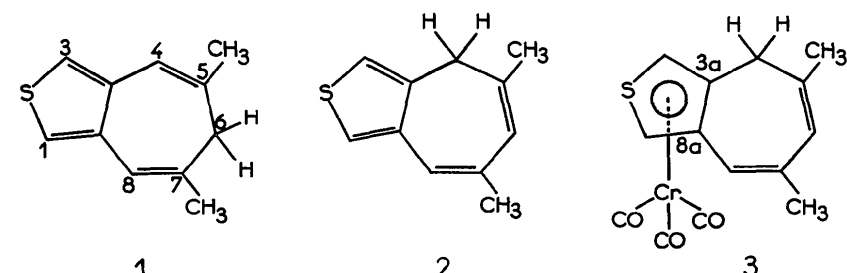
Les conditions de présence des réflexions sont régies par les lois: $h0l \quad l = 2n$ et $0k0 \quad k = 2n$. Le seul groupe d'espace possible est $P2_1/c$, N° 14 de *International Tables of X-ray Crystallography* (1969).

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique. Sur les 1100 réflexions indépendantes enregistrées, 552 satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$ ont été retenues pour la résolution de la structure. Elles ont ensuite été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

L'analyse de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome et celles de l'atome de soufre. Elles conduisent, après affinement par méthode de moindres carrés, à l'indice résiduel 0,36. Le reste de la structure a été résolu par examen de sections de la densité électronique. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit à l'indice résiduel $R = 0,059$. Le Tableau 2 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome.*

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire N° SUP 30049). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Valeurs des déplacements chimiques des protons



Dérivés	Cycle thiophénique		Cycle tropilidénique			Exocyclique	
	H(1)	H(3)	C(4)	C(6)	C(8)	CH ₃ (5)	CH ₃ (7)
	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>	<i>m/i</i>
1	<i>s/2</i> 6,93	<i>s/2</i> 6,93	<i>M/2</i> 6,32	<i>s/2</i> 2,68	<i>M/2</i> 6,32	<i>d/6</i> 1,93	<i>d/6</i> 1,93
2	<i>d/1</i> 6,92	<i>d/1</i> 6,72	<i>s/2</i> 3,14	<i>M/1</i> 5,60	<i>M/1</i> 6,52	<i>d/6</i> 1,95	<i>d/6</i> 1,95
3	<i>d/1</i> 5,28	<i>d/1</i> 5,17	<i>2d/2</i> 3-12	<i>M/1</i> 5,79	<i>M/1</i> 6,12	<i>s/6</i> 1,98	<i>s/6</i> 1,98

m: multiplicité *i*: intensité *s*: singulet *d*: doublet *q*: quadruplet *M*: massif

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et agitation thermique de la molécule

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Cr	35119 (34)	9455 (27)	26824 (12)	2,839 (24)
S	59531 (58)	-71 (46)	21229 (21)	3,866 (43)
C(1)	33988 (220)	-3897 (156)	18390 (94)	3,446 (192)
C(3)	54673 (231)	15416 (156)	19220 (103)	3,842 (204)
C(3a)	34343 (203)	17057 (142)	15876 (84)	2,507 (193)
C(4)	25403 (222)	29270 (165)	13281 (103)	3,596 (189)
C(5)	17749 (224)	28523 (170)	5393 (87)	3,424 (179)
C(6)	3648 (237)	21152 (171)	2510 (80)	3,444 (195)
C(7)	-6110 (203)	11436 (159)	6193 (79)	3,207 (185)
C(8)	1621 (198)	4657 (130)	11928 (90)	2,399 (207)
C(8a)	23255 (197)	6124 (138)	15263 (82)	2,816 (207)
C(9)	27039 (263)	38390 (214)	1160 (95)	6,553 (177)
C(10)	-28249 (226)	8301 (197)	2674 (82)	4,428 (172)
C(11)	14619 (235)	18741 (189)	28222 (90)	4,225 (191)
C(12)	51081 (230)	15716 (172)	34381 (105)	4,389 (203)
C(13)	26152 (207)	-1976 (163)	32449 (93)	3,548 (175)
O(1)	558 (192)	25009 (145)	29022 (70)	6,580 (128)
O(2)	61928 (170)	19441 (141)	39515 (81)	6,415 (128)
O(3)	20656 (159)	-8866 (139)	36256 (72)	5,161 (195)

Description de la structure

La conformation et la configuration de la molécule sont représentées sur la Fig. 1 et l'empilement moléculaire sur la Fig. 2. Comme l'indiquent les données r.m.n. la complexation a opéré sur le cycle thiophénique.

1. Conformation du cycle thiophénique

On sait que le cycle thiophénique libre est plan; il possède une simple liaison de longueur 1,44 Å et deux doubles liaisons de longueur 1,35 Å (Tableau 3); les distances S-C sont de 1,73 Å (Schomaker & Pauling, 1939).

Tableau 3. Distances interatomiques dans la molécule (Å)

C(1)—S	1,765 (15)	Cr—C(11)	1,774 (18)
S—C(3)	1,755 (18)	Cr—C(12)	1,792 (18)
C(3)—C(3a)	1,422 (20)	Cr—C(13)	1,828 (18)
C(3a)—C(8a)	1,404 (20)	Cr—O(1)	2,976 (15)
C(1)—C(8a)	1,392 (21)	Cr—O(3)	2,985 (15)
C(3a)—C(4)	1,514 (23)	Cr—O(2)	2,988 (14)
C(4)—C(5)	1,524 (25)	Cr—C(1)	2,180 (18)
C(5)—C(6)	1,296 (23)	Cr—S	2,364 (5)
C(6)—C(7)	1,494 (24)	Cr—C(3)	2,237 (20)
C(7)—C(8)	1,359 (22)	Cr—C(3a)	2,265 (16)
C(8)—C(8a)	1,498 (18)	Cr—C(8a)	2,267 (15)
C(5)—C(9)	1,551 (28)	C(11)—C(3a)	2,934 (25)
C(7)—C(10)	1,567 (20)		

La présence du coordinat $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur le cycle thiophénique modifie sensiblement la conformation de

celui-ci par mobilisation des six électrons libres. Les carbones C(1)—C(3)—C(3a)—C(8a) ont tendance à perdre leur caractère sp^2 pour devenir sp^3 . Ceci se traduit par:

— une diminution du caractère de double liaison entre C(3)—C(3a) et C(1)—C(8a); les longueurs des trois liaisons C—C sont du même ordre de grandeur et comprises entre 1,39 et 1,42 Å;

— un allongement des liaisons S—C(1) et S—C(3) (1,77 et 1,79 Å);

Tableau 4. Equations des plans moyens et distances des atomes à ces plans

Plan moyen des quatre carbones du plan thiophène

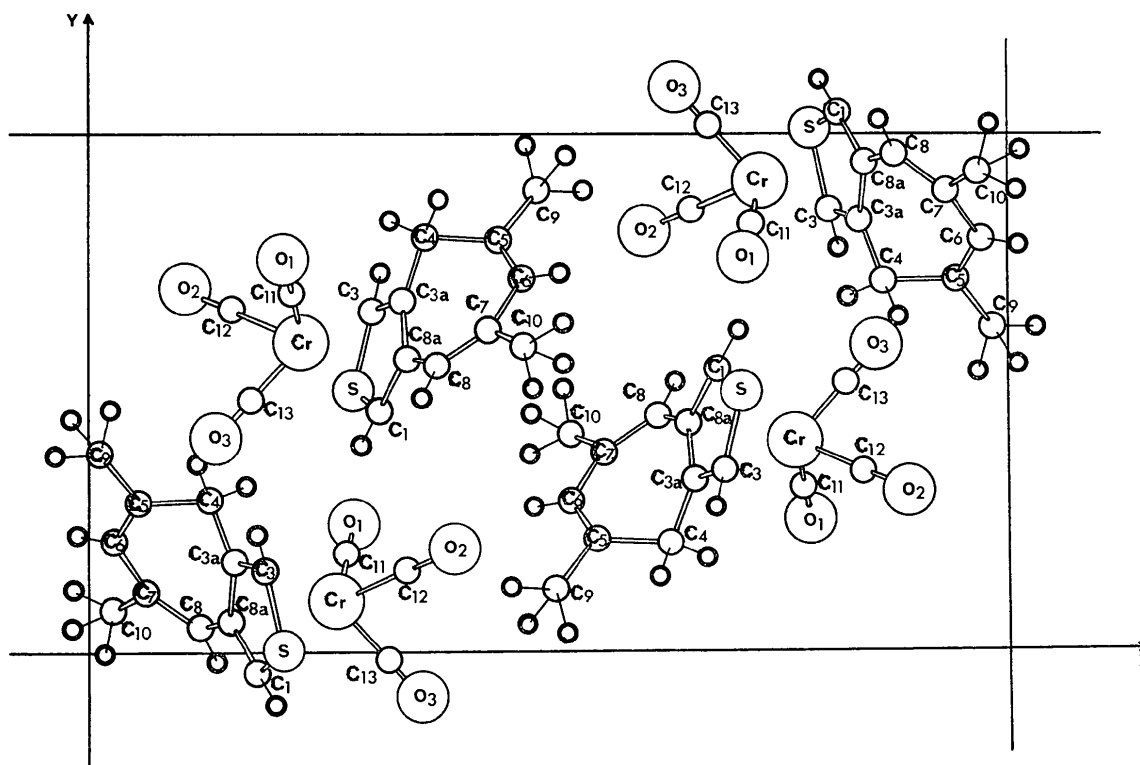
$$-1,33854x - 0,74302y + 1,09252z = 1,30661$$

C(1)	0,009 Å	C(6)	-1,419 Å	C(12)	2,855 Å
C(3)	-0,009	C(7)	-0,684	C(13)	2,835
C(3a)	0,016	C(8)	-0,023	O(1)	3,572
C(8a)	-0,017	C(9)	-1,959	O(2)	3,555
S	-0,136	C(10)	-0,074	O(3)	3,531
C(4)	0,083	C(11)	2,873	Cr	1,809
C(5)	-1,142				

Plan moyen des 6 atomes 'plan' du cycle C7

$$-2,52788x - 0,64989y + 2,81534z = 9,50610$$

C(3a)	0,135 Å	C(3)	-0,306 Å	O(1)	3,663 Å
C(8a)	-0,202	C(1)	-0,826	O(2)	2,344
C(8)	0,097	C(4)	0,897	O(3)	1,734
C(6)	-0,195	C(11)	2,627	C(9)	-0,196
C(5)	0,104	C(12)	1,851	C(10)	0,250
C(7)	0,060	C(13)	1,450	Cr	1,076
S	-1,193				

Fig. 2. Empilement moléculaire. Projection sur le plan yOz .

— une absence de planéité du cycle, l'atome de soufre s'écartant du plan moyen défini par les quatre carbones de 0,13 Å. Compte tenu de la valeur de l'écart type sur l'atome de soufre (0,004 Å) la distance de l'atome de soufre au plan moyen semble significative. L'angle entre les plans C(1), S, C(3) et C(1), C(3a), C(3), C(8)a est de 6,4° (Tableau 4).

2. Conformation du trépied carbonyle

La conformation du trépied carbonyle concorde parfaitement avec la coordinence octaédrique du chrome. Les angles entre les trois directions de liaison sont en effet de 91, 87 et 89° (Tableau 5) et les liaisons Cr—C—O sont presque alignées (177, 178 et 177°). Les longueurs des liaisons Cr—C sont sensiblement constantes (1,77, 1,79 et 1,82 Å); celles des liaisons C—O également (1,20, 1,20 et 1,16 Å). Les distances interatomiques Cr—O sont donc de 2,97, 2,99 et 2,98 Å, valeurs identiques à la moyenne trouvée dans les benchrotènes (2,98 Å) (Dusausoy, 1972).

L'orientation de ce trépied est telle que l'un des vecteurs O—C—Cr pointe vers le pôle négatif déterminé par l'atome de soufre; les deux autres vecteurs pointent vers les deux doubles liaisons C(1)—C(8a) et C(3)—C(3a) du substrat aromatique de départ, c'est-à-dire dans les trois cas vers les régions de densité électronique maximale.

La déformation du cycle thiophénique, plaçant l'atome de soufre et le trépied carbonyle de part et d'autre du plan moyen défini par les quatre carbones de ce cycle, entraîne un écart au parallélisme de 6° entre le plan moyen du noyau thiophénique et les plans définis par les trois oxygènes ou les trois atomes de carbone du trépied.

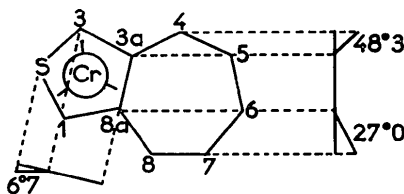


Fig. 3. Conformations des deux cycles.

3. Conformation du cycle tropilidénique

La conformation du cycle tropilidénique libre a suscité de nombreuses controverses. Compte tenu de son caractère nettement aromatique, une structure plane lui fut longtemps attribuée, suggérée par des calculs théoriques (Doering & Knox, 1954). Des spectres infrarouge et Raman furent interprétés dans cette hypothèse. La structure de l'acide thujiqique (7-7-diméthyl cycloheptatriène-3-acide carboxylique) déterminée par rayons X (Davis & Tulinsky, 1966) qui possède un cycle tropilidénique libre et l'étude par diffraction électronique du cycle tropilidénique (Traetteberg, 1964) ont clairement montré la conformation type 'bateau' de ce cycle.

Dans le composé actuellement étudié, il existe également un cycle tropilidénique libre; seule la liaison C(3a)—C(8a) commune au cycle thiophénique et au cycle tropilidénique peut être considérée comme soumise à l'influence de la complexation. En effet, pour les carbones intéressés dans cette liaison il y a perte partielle du caractère sp^2 au profit d'une hybridation sp^3 .

Mise à part cette restriction, le cycle tropilidénique de ce complexe adopte également une conformation bateau.

Le carbone C(4) est de type sp^3 car l'angle C(3a)—C(4)—C(5) est de 109°3' et les distances C(3a)—C(4)— et C(4)—C(5), respectivement 1,51 et 1,52 (Å), correspondent bien à une coordination tétraédrique du carbone C(4). On observe enfin une alternance de simple ou de double liaisons entre les autres carbones du cycle, C(5)—C(6) (1,30 Å); C(6)—C(7) (1,49 Å); C(7)—C(8) (1,36 Å) et C(8)—C(8a) (1,50 Å).

Si l'on définit par moindres carrés, les équations des plans suivants à partir des coordonnées rapportées au repère orthonormé:

Plan C(3a), C(8a), C(5), C(6)

$$-3,35972x - 0,82061y + 2,69103z = 6,97314$$

$$[C(3a) 0,004 \text{ \AA}; C(8a) -0,004 \text{ \AA}; C(5) 0,005 \text{ \AA}; C(6) 0,006 \text{ \AA}.]$$

Tableau 5. Angles de liaison dans la molécule (°)

C(1)—S—C(3)	91,5 (0,8)	C(8)—C(7)—C(10)	115,8 (1,3)
S—C(3)—C(3a)	110,5 (1,2)	Cr—C(11)—O(1)	178,6 (1,6)
C(3)—C(3a)—C(8a)	112,9 (1,4)	Cr—C(12)—O(12)	177,4 (1,6)
C(3a)—C(8a)—C(1)	113,8 (1,4)	Cr—C(13)—O(3)	177,0 (1,5)
C(3)—C(3a)—C(4)	124,0 (1,4)	C(11)—Cr—C(12)	91,8 (0,8)
C(3a)—C(4)—C(5)	109,3 (1,2)	C(11)—Cr—C(13)	87,3 (0,8)
C(4)—C(5)—C(6)	123,9 (1,0)	C(12)—Cr—C(13)	89,5 (0,8)
C(5)—C(6)—C(7)	126,0 (1,4)	O(1)—Cr—O(2)	92,9 (0,4)
C(6)—C(7)—C(8)	129,6 (1,4)	O(1)—Cr—O(3)	87,0 (0,4)
C(7)—C(8)—C(8a)	119,9 (1,3)	O(2)—Cr—O(3)	87,7 (0,4)
C(8)—C(8a)—C(1)	119,8 (1,3)	C(1)—Cr—S	45,5 (0,4)
C(8)—C(8a)—C(3a)	126,3 (1,3)	S—Cr—C(3)	44,7 (0,5)
C(4)—C(5)—C(9)	113,1 (1,0)	C(3)—Cr—C(3a)	36,8 (0,6)
C(6)—C(5)—C(9)	122,7 (1,1)	C(3a)—Cr—C(8a)	36,1 (0,5)
C(6)—C(7)—C(10)	114,5 (1,3)	C(8a)—Cr—C(1)	36,4 (0,6)

Plan C(6), C(8a), C(7), C(8)

$$-0,55848x - 0,35838y + 1,07592z = 4,49906$$

[C(6) 0,005 Å; C(8a) -0,004 Å; C(7) -0,011 Å;
C(8) 0,010 Å.]

Plan C(3a), C(4), C(5)

$$+1,31348x + 0,39949y - 1,03100z = -2,37055$$

Les angles entre ces plans, comme le montre la Fig. 3, sont de 48 et de 27°, valeurs identiques aux erreurs près, à celles trouvées dans l'acide thujiqque.

Le cycle tropilidénique du composé étudié présente donc une conformation bateau avec les caractéristiques suivantes:

- un carbone tétraédrique C(4),
- un système de simples et doubles liaisons alternées,
- deux angles entre plans caractéristiques de 48 et 27°.

Dans le ligand libre, les carbones C(3a) et C(8a) sont de type sp^2 . Les carbones C(4) et C(8) sont donc toujours situés dans le plan thiophénique. Etant donné le type sp^3 de l'atome de carbone C(4), les atomes de carbone C(5), C(6), C(7) sont rejetés en dehors du plan moyen thiophénique. Pour interpréter l'unicité de la raie de résonance des protons méthyléniques (déplacement chimique moyen $\delta = 3,14$ p.p.m.), il faut admettre l'existence d'une résonance entre les deux conformations possibles du cycle tropilidénique plaçant alternativement les atomes C(5), C(6), C(7) de part et d'autre du plan thiophénique. Les protons géminés du carbone tétraédrique occupent alors statistiquement une position axiale ou équatoriale.

Dans le ligand complexé, l'examen des distances des atomes au plan moyen défini par les quatre carbones du cycle thiophénique montre que les atomes de carbone C(4) et C(8) s'écartent très légèrement de ce plan

(0,08 et 0,02 Å). Ceci montre que les atomes de carbone C(3a) et C(8a) comme les atomes C(3) et C(1) ont perdu une partie de leur caractère sp^2 par suite de la présence du coordinat $Cr(CO)_3$. Comme dans le ligand libre, les atomes C(5), C(6) et C(7) sont rejetés en dehors du plan moyen thiophénique. Mais la présence du coordinat $Cr(CO)_3$ détermine un marquage latéral de la molécule. Les deux conformations bateau du cycle tropilidénique ne sont plus énergétiquement équivalentes; seule la conformation bateau plaçant les atomes C(5), C(6), C(7) et le trépied de part et d'autre du plan moyen thiophénique est possible; l'autre conformation est exclue par empêchement stérique. Les protons méthyléniques ne sont donc plus magnétiquement équivalents, et apparaissent sous la forme d'un doublet dans le spectre r.m.n.

Les résultats cristallographiques confirment de façon indiscutable les données obtenus en r.m.n. De plus, ils apportent des renseignements sur l'influence de la complexation sur un noyau hétérocyclique: diminution du caractère de simples et doubles liaisons C-C, allongement des liaisons S-C(1) et S-C(3) et absence de planéité du cycle.

Références

- DAVIS, R. E. & TULINSKY, A. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4583-4588.
- DOERING, W. VON E. & KNOX, L. M. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3203-3206.
- DUSAUSOY, Y. (1972). Thèse. Université de Nancy I, No. d'ordre AO 6729.
- GUILARD, R., TIROUFLET, J. & FOURNARI, P. (1971). *J. Organometal.* **33**, 195-213.
- International Tables of X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- SCHOMAKER, V. & PAULING, L. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2643.
- TRAETTEBERG, M. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 458-462.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 730

The Crystal Structure of DL-Isoleucine and Structural Relations between Racemic and Optically Active Pairs in some Aminoacids

BY ETTORE BENEDETTI, CARLO PEDONE AND AUGUSTO SIRIGU

Istituto Chimico, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4, 80134 Napoli, Italy

(Received 13 October 1972; accepted 7 December 1972)

DL-Isoleucine belongs to the space group $P\bar{1}$, with $a = 14.66$, $b = 5.39$, $c = 5.27$ Å, $\alpha = 109.2^\circ$, $\beta = 114.0^\circ$ and $\gamma = 85.2^\circ$. The structure has been determined with moderate accuracy, and shows some relationships with the L and DL forms of other amino acids.

It has recently been shown (Torii & Itaka, 1971) that the crystal structure of some L- α -amino acids having hydrocarbon side chains are closely related. On the other hand, it has been pointed out (Pedone & Benedetti, 1971) that an equally close relationship may occur, in some cases, between the molecular packings

of racemic and optically active pairs. Such a relationship can be practically utilized to obtain a very good approximation to the crystal structure of either the racemic or optically active form, from that of the other. In this communication we report the crystal structure of DL-isoleucine and show that the same simple re-