

Études de Bromures de Thiazolium à -150°C . I. Bromure de Méthyl-3 *tert*-Butyl-4 Thiazolium

PAR G. PÈPE ET J. P. REBOUL

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline,
Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cédex 4, France

(Reçu le 20 février 1976, accepté le 19 mars 1976)

The crystals of $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NSBr}$ are monoclinic ($P2_1/m$) with $a=9.95$, $b=6.85$, $c=7.63$ Å, $\beta=106.2^{\circ}$ and $Z=4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by means of full-matrix least squares. The final R value is 0.038 for the 1244 observed reflexions. The hydrogen atoms of the *t*-butyl group are in staggered positions. The molecular conformation corresponds to a minimization of steric interactions in the substituents.

Introduction

Cette étude a été entreprise à la suite de travaux de Gallo (1971) sur la réactivité de l'atome d'azote de thiazoles différemment substitués, lors de sa quaternisation par des halogénocétone; il a mis en évidence l'influence stérique très différente que pouvait avoir sur cette réactivité un même substituant qu'il soit situé en position 4 ou en position 2 du cycle thiazolique.

Les bromures de *tert*-butyl-4 et de *tert*-butyl-2 thiazolium (Gallo, Pépe & Rebul, 1976) ont été choisis pour les raisons suivantes:

(1) Les différences réactionnelles sont les plus marquées sur les thiazoles correspondants du fait de la taille du groupement *tert*-butyle.

(2) La non-existence d'une pseudosymétrie moléculaire pouvant engendrer des désordres cristallins du type de celui observé dans les cristaux de triméthyl-2,3,4 et diisopropyl-2,4 méthyl-3 thiazolium (Pépe & Pierrot, 1972).

Données expérimentales

Le produit (BTB₄T) est obtenu par action du thioformamide sur la bromo-1 diméthyl-3,3 butanone-2 qui conduit au *tert*-butyl-4 thiazole ultérieurement quaternisé par du bromométhane (Babadjanian & Metzger, 1968).

La poudre obtenue est recristallisée dans un mélange alcool/eau (0,8/0,2) à 0°C . Des cristaux (en forme de plaquette) de taille convenable pour la diffraction des rayons X sont obtenus au bout de trois jours.

Des clichés de précession ont permis de déterminer la maille cristalline à température ambiante, l'axe hélicoïdal 2_1 suivant **b** est mis en évidence par l'absence systématique de réflexions du type $k=2n+1$ sur la rangée $0k0$. Les cristaux ne présentent pas d'effet piézoélectrique, ce qui laisse présager l'existence d'un centre de symétrie dans la maille cristalline; cela a été ultérieurement confirmé par une analyse statistique des facteurs de structure normalisés.

La maille cristalline obtenue à basse température ($-150 \pm 1^{\circ}\text{C}$) a été affinée sur le diffractomètre auto-

matique Nonius CAD-4 à l'aide de quinze réflexions indépendantes. Les conditions de mesures sont décrites en détail dans un article précédent (Pépe & Pierrot, 1976). Sur le Tableau 1, nous avons rassemblé les principales données sur le cristal, et les conditions de mesure.

Tableau 1. Données physiques et conditions de mesure des cristaux de bromure de *tert*-butyl-4 thiazolium

	20°C	-150°C
Densité par rapport à l'eau	$d=1,54$ (1)	
Paramètres cristallins		
<i>a</i>	10,08 (1) Å	9,95 (1) Å
<i>b</i>	6,94 (1)	6,85 (1)
<i>c</i>	7,65 (1)	7,63 (1)
β	106,2 (1) $^{\circ}$	106,2 (1) $^{\circ}$
Groupe de symétrie	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Nombre de molécules/maille	4	4
Conditions de mesure		
θ_{max}	35°	40°
Réflexions $I > 3\sigma(I)$	693	1244
\bar{B}	4,2 Å ²	2,6 Å ²

Les cristaux n'ont pu être taillés en sphère du fait d'un clivage facile suivant les plans (010). Pour les mesures, des cristaux approximativement taillés en cube de 0,2 mm d'arête ont été utilisés. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, aucune correction d'absorption n'a été faite, la taille des cristaux étant inférieure à l'épaisseur critique pour la longueur d'onde $\text{Mo } K\alpha$ utilisée.

Résolution de la structure et affinement

La méthode de l'atome lourd a permis la localisation des atomes de brome et de soufre, les autres atomes étant localisés par analyse de Fourier et Fourier différence.

Une mise à l'échelle absolue des 693 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'erreur due au comptage (Stout & Jensen, 1968)] à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942) conduit à un facteur d'agitation thermique $\bar{B}=4,2$ Å². Un calcul du facteur

R_1 ($\sum||F_o|-|F_c||/\sum F_o$) avec l'ensemble de ces données, conduit à $R_1=0,25$. L'enregistrement effectué à basse température permet de recueillir 1244 réflexions indépendantes, répondant au critère défini précédemment et pour lesquelles le facteur d'agitation thermique moyen est $B=2,6 \text{ \AA}^2$.

Trois cycles d'affinement (*SFLS-5* de Prewitt, 1966) (les atomes étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope) conduisent à $R_1=0,105$. Quatre cycles supplémentaires d'affinement en affectant tous les atomes de facteurs d'agitation thermique anisotrope permettent d'atteindre $R_1=0,055$. Une analyse de Fourier différence fait apparaître les atomes d'hydrogène sauf ceux du *N*-méthyle dont les contours sont mal définis; ils ont donc été placés *a priori*. Les positions des atomes d'hydrogène ont été affinées, leur facteur d'agitation thermique étant arbitrairement fixé à 3 \AA^2 . Les coordonnées de l'atome d'hydrogène H(62) du *N*-méthyle ne s'affinent pas, elles ont été fixées.

Un nouveau cycle d'affinement sur l'ensemble des paramètres conduit aux facteurs $R_1=0,040$, $R_2=[\sum w(|F_o|-|F_c|)^2/\sum wF_o^2]^{1/2}=0,043$ pour un facteur statistique $S=[\sum w(|F_o|-|F_c|)^2/(m-n)]^{1/2}=1,51$, les facteurs de structure ayant tous le même poids $w=1$. Une étude de la variation de ce facteur S en fonction des facteurs de structure observés montre une correspondance linéaire.

Cela nous a amené, afin de normaliser les écarts-type sur les paramètres atomiques, à utiliser dans un dernier cycle d'affinement le schéma de pondération suivant: $w=1/[\sigma^2(F_o)+KF_o^2]$ pour les facteurs de structure; le facteur \sqrt{K} étant déterminé graphiquement, cela conduit aux valeurs finales suivantes pour les différents facteurs: $R_1=0,038$, $R_2=0,042$ pour $K=0,06$ et $S=0,97$ sur l'ensemble des 1244 réflexions.*

Les paramètres atomiques résultant de ces affinements ont été portés sur le Tableau 2; il y figure aussi le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent calculé à l'aide de l'approximation quadratique [$B_{\text{eq}}=$

$\frac{4}{3}(\beta_{11}a^2+\beta_{22}b^2+\beta_{33}c^2+2ac\beta_{13}\cos\beta)$, a , b , c et β étant les paramètres cristallins].

Les atomes Br, C(6), C(71) et C(72) ont des agitations thermiques anormalement grandes pour la température considérée; ceci traduit à notre avis un léger désordre cristallin entre les plans moléculaires; ce phénomène est à corrélérer à la facilité de clivage des cristaux parallèlement à ces plans.

Résultats et discussion

Sur la Fig. 1, nous avons porté les angles et distances interatomiques, avec leurs écarts-type correspondants,

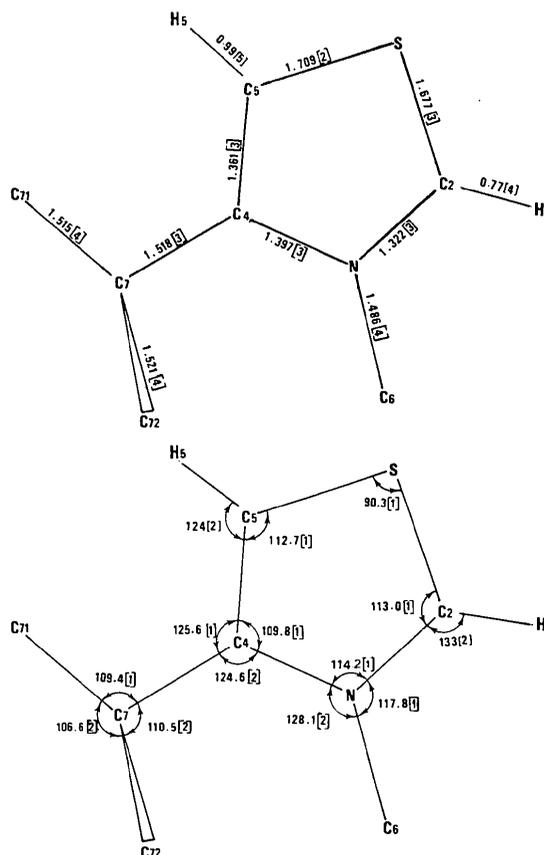


Fig. 1. Paramètres interatomiques intramoléculeaires avec écarts-type correspondants.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31751: 11 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^5$, pour les atomes non-hydrogène) avec les écarts-type correspondants obtenus à l'aide de l'enregistrement effectué à -150°C

	x	y	z	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br	119634 (2)	25000	7050 (3)	3,46	409 (2)	4043 (15)	640 (3)	0	187 (2)	0
S	108474 (6)	25000	43394 (10)	1,68	312 (5)	1124 (22)	812 (10)	0	118 (6)	0
N	87717 (23)	25000	55985 (29)	1,60	463 (19)	1169 (68)	460 (32)	0	172 (20)	0
C(2)	101566 (28)	25000	61085 (35)	1,64	457 (23)	948 (83)	602 (38)	0	37 (25)	0
C(4)	81774 (25)	25000	37086 (32)	0,97	431 (20)	91 (62)	577 (34)	0	189 (22)	0
C(5)	92062 (23)	25000	28479 (35)	1,57	356 (19)	1147 (87)	601 (37)	0	144 (22)	0
C(6)	80416 (37)	25000	70528 (41)	3,99	753 (35)	4447 (166)	590 (44)	0	422 (32)	0
C(7)	66144 (23)	25000	27728 (34)	1,48	238 (19)	1075 (75)	716 (38)	0	111 (22)	0
C(71)	63714 (29)	25000	7219 (41)	3,50	415 (23)	3921 (178)	692 (43)	0	61 (25)	0
C(72)	59416 (26)	6466 (59)	32334 (50)	6,12	715 (26)	3604 (117)	3387 (81)	-1101 (47)	-503 (38)	2350 (42)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z
H(2)	1,0700 (40)	0,2500	0,7050 (61)
H(5)	0,9030 (46)	0,2500	0,1510 (61)
H(61)	0,7300 (40)	0,2500	0,6740 (61)
H(62)	0,8230	0,1470	0,747
H(711)	0,5250 (46)	0,2500	0,0080 (66)
H(712)	0,6670 (30)	0,1200 (46)	0,0300 (40)
H(721)	0,5010 (30)	0,0700 (46)	0,2750 (40)
H(722)	0,6110 (30)	0,0250 (51)	0,4510 (40)
H(723)	0,6320 (30)	-0,0370 (51)	0,3190 (40)

Tableau 3. Distances des atomes d'hydrogène des méthyles aux atomes de carbone qui les portent

H(2)—C(2)	0,77 (4) Å
H(5)—C(5)	0,99 (5)
H(61)—C(6)	0,71 (4)
H(62)—C(6)	0,74
H(711)—C(71)	1,09 (4)
H(712)—C(71)	1,02 (3)
H(721)—C(72)	0,89 (3)
H(722)—C(72)	0,98 (3)
H(723)—C(72)	0,80 (3)

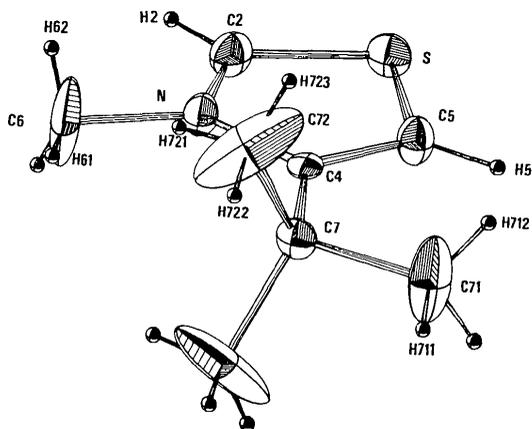


Fig. 2. Conformation moléculaire tracée par ORTEP (Johnson, 1965), les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50% exceptés ceux des atomes d'hydrogène.

issus du dernier cycle d'affinement effectué avec les mesures de basse température. On note une forte déformation angulaire de la liaison C(4)–N–C(6) qui vaut 128,1 (2)° par rapport à la valeur qu'elle a dans un composé peu contraint au niveau du *N*-méthyle tel que le bromure de triméthyl-2,3,4 thiazolium où cet angle vaut 119 (2)°. Cette déformation est due à la répulsion du groupement *tert*-butyle qui s'exerce à ce niveau de la molécule.

Sur la Fig. 2 tracée par ORTEP (Johnson, 1965) on remarque la situation particulière des atomes d'hydrogène du groupement *tert*-butyle, qui sont tous en position décalée, cela correspond à une minimisation des interactions stériques (Allinger, Hirsch, Miller, Tyminski & van Catledge, 1968).

Sur le Tableau 3 nous avons noté les distances des atomes d'hydrogène aux atomes de carbone qui les portent. Ces atomes sont en position tétraédrique aux écarts-type sur leur position prés.

Références

- ALLINGER, N. L., HIRSCH, J. A., MILLER, M. A., TYMINSKI, I. J. & VAN CATLEDGE, F. A. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1199–1210.
- BABADJAMIAN, A. & METZGER, J. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4878–4881.
- GALLO, R. (1971). Thèse d'Etat, Marseille.
- GALLO, R., PÈPE, G. & REBOUL, J. P. (1976). *Tetrahedron*, à paraître.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- PÈPE, G. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2118–2123.
- PÈPE, G. & PIERROT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1317–1320.
- PREWITT, C. T. (1966). SFSL-5, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- STOUT, G. H. & JENSEN, J. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 457. New York: Macmillan.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.