

## Structure du *N,N*-Diméthyl-camphre-carbothioamide-3 (1*R*,3*S*,4*R*)

PAR R. ROQUES

*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, BP 4322 Abidjan, Côte d'Ivoire*

A. M. LAMAZOÛÈRE ET J. SOTIROPOULOS

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France*

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 16 mai 1979, accepté le 21 janvier 1980)

### Abstract

The crystal structure of (1*R*,3*S*,4*R*)-*N,N*-dimethyl-3-camphorcarbothioamide, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NOS, *M<sub>r</sub>* = 239, m.p. = 469 K, has been determined from three-dimensional data collected with Mo *K*α radiation (1151 independent reflexions). The crystals, [α]<sub>D</sub> = -80°, are orthorhombic, space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, with *a* = 7.590 (2), *b* = 11.571 (8), *c* = 14.985 (7) Å and *Z* = 4; *V* = 1316.0 Å<sup>3</sup>, *d<sub>c</sub>* = 1.21 Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods (*R* = 4.2% for 949 observed reflexions with *I* > 2.5σ). Using atomic coordinates (given by this study), it has been possible to calculate the angle between the C=O and C=S bonds. This angle and the experimental value of the previously found dipole moment have allowed the exact determination of the -N-C=S group partial dipole moment. The true conformation, established here, may throw new light on the circular dichroism exhibited by the title compound.

### Introduction

Dans un précédent mémoire, deux d'entre nous (Lamazouère & Sotiropoulos, 1974) avaient essayé de déterminer la conformation du *N,N*-diméthyl-cam-

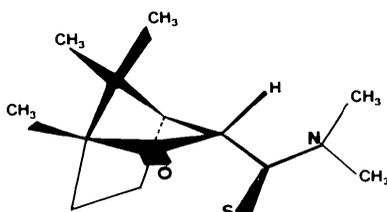


Fig. 1. *N,N*-Diméthyl-camphre-carbothioamide-3 *endo*.

phre-carbothioamide-3 *endo* (Fig. 1) préparé à partir du (+)-camphre (1*R*,4*R*) à l'aide, à la fois, de la dipolométrie et du dichroïsme circulaire.

Le moment dipolaire expérimental, mesuré à 298 K dans le benzène, est égal à  $20,1 \times 10^{-30}$  Cm. Sachant que le moment dipolaire partiel du groupement carbonyle dans la molécule du camphre est égal à  $10^{-29}$  Cm et en dépit de la disparité des valeurs du moment partiel du groupement thiocarbonyl données dans la littérature (Lumbroso, Pigenet, Rosswag & Schwenker, 1968; Le Fèvre, Radom & Ritchie, 1967; Lumbroso & Bertin, 1970), il était évident que ces deux groupements avaient des orientations proches.

D'autre part, les valeurs de l'absorption dichroïque relative aux groupements C=O et C=S conduisent à deux conformations voisines possibles.

Ainsi, la Fig. 2 montre la position de la molécule dans le système d'octants défini par le groupement C=S et la Fig. 3 dans le système d'octants défini par le groupement C=O; dans ce dernier système, les groupements -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou C=S peuvent s'inscrire dans un octant positif. Nous avons pensé, pour expliquer la valeur très élevée du Δε de la transition *n* → π\* du groupement C=O, que le groupement -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avait une contribution prépondérante; ce qui nous avait amenés à choisir la conformation 2(*a*)-3(*a*).

Contraints dans cette étude à certaines approximations, nous souhaitons connaître la conformation exacte de cette molécule et évaluer le moment dipolaire partiel du groupement >N-C=S pour justifier la valeur élevée du moment dipolaire observé. Pour cette raison, nous avons entrepris l'étude diffractométrique du *N,N'*-diméthyl-camphre-carbothioamide-3 *endo*.

Remarquons toutefois, qu'une incertitude demeure car les résultats de mesures effectuées sur un cristal ne

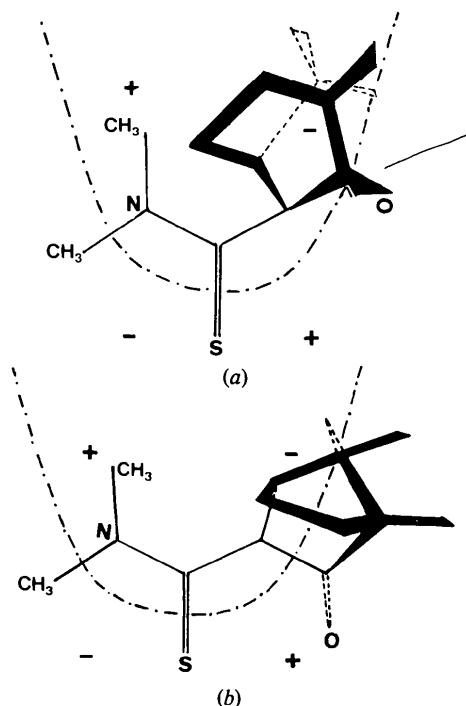


Fig. 2. *N,N*-Diméthyl-camphrecarbothioamide-3 *endo* projeté dans le diagramme des octants du C=S:  $\Delta\epsilon = -1,65$ . (Les signes indiqués sont ceux des octants supérieurs.)

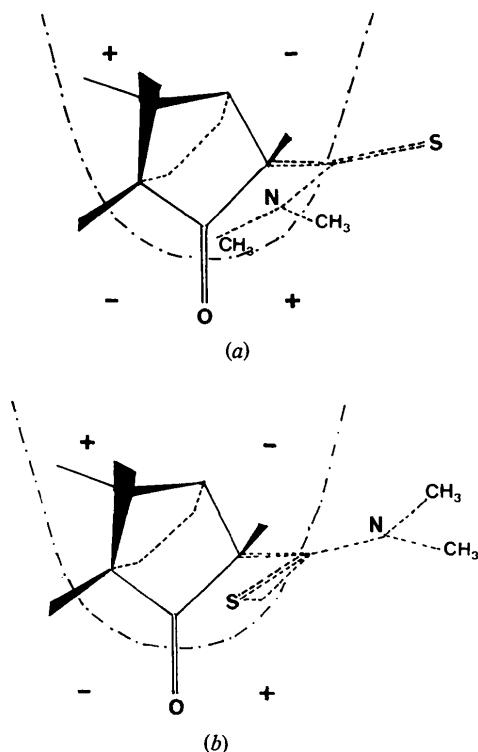


Fig. 3. *N,N*-Diméthyl-camphrecarbothioamide-3 *endo* projeté dans le diagramme des octants du C=O:  $\Delta\epsilon = +5,25$ .

peuvent s'appliquer sans réserves à la molécule en solution. Cependant, étant donné l'encombrement stérique important de cette molécule, il est légitime de croire que la mobilité conformationnelle est très limitée.

### Partie expérimentale

#### Détermination de la structure

Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex  $P2_1$  (rayonnement  $\text{Mo } K\alpha$ ). Pour un angle maximum de  $2\theta = 47^\circ$ , 1151 réflexions ont été mesurées dont 949 ont une intensité suffisante pour être considérées comme observées [ $I \geq 2.5\sigma(I)$ ].

La structure a été résolue par le système de programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'ensemble de phases le plus probable a révélé 11 atomes lourds dans la synthèse de Fourier correspondante. Une série de Fourier pondérée exécutée à partir de ces atomes et portant sur toutes les réflexions observées a permis de localiser tous les atomes lourds.

#### Affinement

L'affinement par moindres carrés avec matrice diagonale a été effectué au moyen du programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation proposée par Cruickshank (1965),

$$W = (6,92 + |F_o| + 0,0197|F_o|^2)^{-1}$$

Après quatre cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope et deux cycles avec agitation

Tableau 1. Coordonnées atomiques des atomes de C, O, N, S  $\times 10^4$  et de H  $\times 10^3$

	x	y	z	$U (\text{Å}^2 \times 10^2)$
C(1)	-4056 (8)	3311 (5)	7993 (4)	3,8 (2)
C(2)	-3760 (7)	3205 (5)	6993 (3)	3,4 (2)
C(3)	-1795 (7)	2919 (5)	6854 (3)	3,3 (2)
C(4)	-1134 (7)	2887 (5)	7845 (4)	3,7 (2)
C(5)	-1097 (9)	4127 (5)	8202 (4)	4,7 (3)
C(6)	-3059 (9)	4447 (6)	8256 (4)	5,1 (3)
C(7)	-2754 (8)	2364 (5)	8326 (4)	3,6 (2)
C(8)	-3263 (9)	1145 (5)	8037 (4)	4,6 (3)
C(9)	-2523 (9)	2337 (5)	9346 (4)	4,8 (3)
C(10)	-5961 (9)	3247 (7)	8269 (5)	6,1 (3)
O(11)	-4847 (5)	3238 (4)	6421 (3)	5,0 (2)
C(12)	-839 (8)	3692 (5)	6203 (3)	3,7 (2)
S(13)	-1577 (2)	5028 (1)	5987 (1)	5,1 (1)
N(14)	592 (6)	3248 (4)	5816 (3)	4,3 (2)
C(15)	1596 (9)	3922 (6)	5157 (4)	5,0 (3)
C(16)	1261 (8)	2082 (5)	5959 (4)	5,0 (3)
H(C3)	-173 (7)	210 (4)	662 (3)	
H(C8)	-232 (7)	64 (5)	810 (3)	
H'(C8)	-372 (7)	108 (4)	747 (3)	
H''(C8)	-436 (7)	86 (5)	835 (3)	

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

C(1)—C(2)	1,520 (8)	C(4)—C(7)	1,549 (8)
C(1)—C(6)	1,567 (9)	C(5)—C(6)	1,537 (10)
C(1)—C(7)	1,558 (8)	C(7)—C(8)	1,526 (8)
C(1)—C(10)	1,506 (9)	C(7)—C(9)	1,538 (8)
C(2)—C(3)	1,542 (8)	C(12)—S(13)	1,676 (6)
C(2)—O(11)	1,190 (7)	C(12)—N(14)	1,334 (7)
C(3)—C(4)	1,567 (8)	N(14)—C(15)	1,471 (8)
C(3)—C(12)	1,510 (8)	N(14)—C(16)	1,456 (8)
C(4)—C(5)	1,532 (8)		
C(2)—C(1)—C(6)	104,2 (5)	C(4)—C(5)—C(6)	103,1 (5)
C(2)—C(1)—C(7)	99,5 (4)	C(1)—C(6)—C(5)	104,6 (5)
C(2)—C(1)—C(10)	114,1 (5)	C(1)—C(7)—C(4)	94,6 (4)
C(6)—C(1)—C(7)	101,7 (5)	C(1)—C(7)—C(8)	113,5 (5)
C(6)—C(1)—C(10)	115,9 (5)	C(1)—C(7)—C(9)	113,9 (5)
C(7)—C(1)—C(10)	119,1 (5)	C(4)—C(7)—C(8)	115,4 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	107,1 (4)	C(4)—C(7)—C(9)	112,4 (5)
C(1)—C(2)—O(11)	127,3 (5)	C(8)—C(7)—C(9)	107,0 (5)
C(3)—C(2)—O(11)	125,4 (5)	C(3)—C(12)—S(13)	120,7 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	100,8 (4)	C(3)—C(12)—N(14)	116,3 (5)
C(2)—C(3)—C(12)	115,2 (5)	S(13)—C(12)—N(14)	123,0 (4)
C(4)—C(3)—C(12)	118,2 (5)	C(12)—N(14)—C(15)	120,6 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	108,3 (4)	C(12)—N(14)—C(16)	125,2 (5)
C(3)—C(4)—C(7)	101,4 (4)	C(15)—N(14)—C(16)	114,1 (5)
C(5)—C(4)—C(7)	102,5 (4)		

Tableau 3. Angles de torsion (°)

C(6)—C(1)—C(2)—O(11)	-116,2 (5)
C(7)—C(1)—C(2)—C(3)	-35,3 (6)
C(7)—C(1)—C(2)—O(11)	139,1 (6)
C(10)—C(1)—C(2)—C(3)	-163,3 (6)
C(10)—C(1)—C(2)—O(11)	11,1 (4)
C(2)—C(1)—C(7)—C(4)	55,4 (5)
C(2)—C(1)—C(7)—C(8)	-64,9 (6)
C(10)—C(1)—C(7)—C(4)	180,0 (5)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	0,2 (5)
C(1)—C(2)—C(3)—C(12)	-128,2 (4)
O(11)—C(2)—C(3)—C(4)	-174,3 (4)
O(11)—C(2)—C(3)—C(12)	57,3 (6)
C(2)—C(3)—C(4)—C(7)	35,5 (5)
C(12)—C(3)—C(4)—C(5)	54,4 (6)
C(2)—C(3)—C(12)—S(13)	23,7 (4)
C(2)—C(3)—C(12)—N(14)	-155,9 (6)
C(4)—C(3)—C(12)—S(13)	-95,4 (4)
C(4)—C(3)—C(12)—N(14)	85,1 (6)
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	4,4 (5)
C(3)—C(12)—N(14)—C(15)	178,7 (5)
C(3)—C(12)—N(14)—C(16)	1,5 (5)
S(13)—C(12)—N(14)—C(15)	-0,9 (4)
S(13)—C(12)—N(14)—C(16)	-178,1 (4)

thermique anisotrope, une synthèse de Fourier 'différence' nous a permis de localiser tous les hydrogènes. Deux derniers cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope nous ont donné un indice résiduel  $R = 0,042$ .\* Nous avons affiné les coordonnées des atomes

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35 108; 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

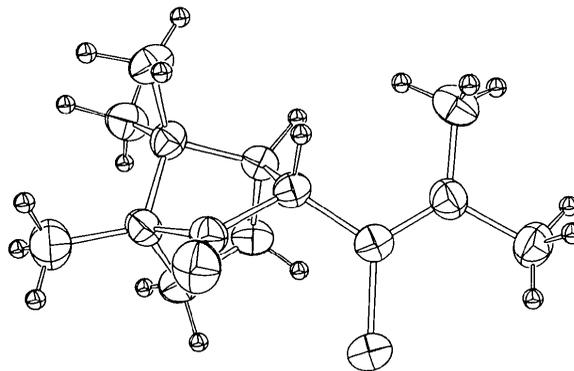


Fig. 4. Vue d'une molécule obtenue par ORTEP (Johnson, 1965).

d'hydrogène et leur avons attribué le facteur d'agitation thermique isotrope moyen de la molécule  $B = 3,4 \text{ \AA}^2$ .

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans le Tableau 2. Les angles de torsion, suivant la convention de Klyne & Prelog (1960), sont consignés dans le Tableau 3.

La Fig. 4 donne une vue de la molécule exécutée avec le programme ORTEP (Johnson, 1965).

### Discussion

A partir des coordonnées des quatre atomes C(2), O(11), C(12), S(13), il est possible de calculer l'angle des deux vecteurs C=O et C=S. On trouve  $\cos \theta = 0,40$  et un angle  $\theta = 66,44^\circ$  ou  $293,56^\circ$ .

Compte tenu de la structure réelle de la molécule (Fig. 5) telle qu'elle découle de cette étude diffractométrique, seul l'angle  $\theta = 66,44^\circ$  est retenu.

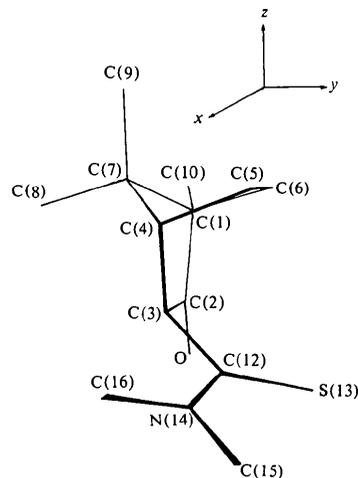


Fig. 5. Vue de la molécule projetée dans le plan YOZ en utilisant les coordonnées déterminées par l'étude diffractométrique.

Cette valeur d'angle et la valeur expérimentale du moment dipolaire de la molécule conduisent par la formule

$$\mu_{\text{exp}} = (\mu_{\text{C=O}}^2 + \mu_{\text{N-C=S}}^2 + 2\mu_{\text{C=O}}\mu_{\text{N-C=S}}\cos\theta)^{1/2}$$

au moment partiel du groupement  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-C=S}$ :

$\mu_{\text{N-C=S}} = 13,87 \times 10^{-30}$  Cm. Notons que cette valeur est à rapprocher des valeurs toujours élevées que présentent des composés très variés comportant le groupement N-C=S, la valeur de ce moment variant d'ailleurs dans des limites assez larges suivant les substituants (valeurs déterminées à 298 K dans le benzène).

- thioacétylpipéridine =  $16,77 \times 10^{-30}$  Cm
- thiopropionylpyrrolidine =  $16,44 \times 10^{-30}$  Cm (Le Fèvre, Radom & Ritchie, 1967)
- N,N-diméthyl-thiobenzamide =  $15,27 \times 10^{-30}$  Cm (Lumbroso, Pigenet, Rosswag & Schwenker, 1968)
- tétraméthylthiourée =  $15,51 \times 10^{-30}$  Cm (Lumbroso & Bertin, 1970)

Remarquons également que le groupement  $\begin{array}{c} > \\ \text{N-C} \\ \text{S} \end{array}$

est pratiquement plan, ainsi qu'il ressort de cette étude:

S(13)-C(12)-N(14)-C(15)	-0,89°
S(13)-C(12)-N(14)-C(16)	-178,08°
C(3)-C(12)-N(14)-C(16)	+1,48°
C(3)-C(12)-N(14)-C(15)	+178,67°

Cette géométrie est, par conséquent, en mesure de favoriser la délocalisation de l'atome d'azote vers le groupement thiocarbonyl et d'augmenter le moment dipolaire.

D'autre part, la valeur de l'angle  $\theta$  fixe la conformation de la molécule qui, projetée dans les diagrammes d'octants relatifs d'une part au groupement thiocarbonyl et d'autre part au groupement carbonyl correspond aux Figs. 2(b) et 3(b) respectivement. Ainsi sont éliminées les conformations 2(a) et 3(a) primitivement choisis. Ceci indique que le véritable responsable du dichroïsme circulaire positif élevé n'est pas, comme nous l'avions primitivement cru,

le groupement  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  volumineux mais le chromophore C=S. Il est donc permis de penser que l'effet électrique inhérent à l'orientation relative des chromophores C=O et C=S et à leur proximité en est la raison.

En conclusion, à la lumière de ces résultats, nous sommes amenés à reconsidérer les raisons données pour expliquer le dichroïsme circulaire élevé de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement C=O.

Ces résultats montrent encore que les effets électroniques, souvent sous-estimés à cause de la méconnaissance d'une relation précise asymétrie-effet électronique, mériteraient une étude plus approfondie.

Nous remercions l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui nous a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat de Chargé de Recherches dont il bénéficie.

#### Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, édité par J. S. ROLLETT, pp. 113-114. Oxford: Pergamon Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521-523.
- LAMAZOUÈRE, A. M. & SOTIROPOULOS, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2995.
- LE FÈVRE, R. J. W., RADOM, L. & RITCHIE, G. L. D. (1967). *J. Chem. Soc. B*, pp. 595-598.
- LUMBROSO, H. & BERTIN, D. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1728-1738.
- LUMBROSO, H., PIGENET, C., ROSSWAG, H. & SCHWENKER, G. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 1479-1481.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system—version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.