

## Structure du *p*-Toluènesulfonate de Dithia-1,4 Spiro[4.5]décyle-8, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>

PAR A. DUBOURG

Laboratoire de Cristallographie, Université d'Abidjan, BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

P. IRATÇABAL ET M. F. GRENIER-LOUSTALOT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, IURS, avenue Louis Sallenave, 64000 Pau, France

R. ROQUES

Laboratoire Structure et Vie, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France

ET J.-P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

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

(Reçu le 21 mars 1983, accepté le 5 mars 1984)

**Abstract.**  $M_r = 344.5$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.082$  (4),  $b = 19.595$  (7),  $c = 6.743$  (2) Å,  $\alpha = 89.60$  (3),  $\beta = 104.68$  (2),  $\gamma = 81.84$  (3)°,  $V = 1653.5$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.38$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.46$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 728$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å, room temperature,  $R = 0.050$  for 2592 observed reflexions. The geometrical modifications introduced by the spiro substitution on the cyclohexane ring are small and, as in the 1,4-dioxo homologue, the cyclohexane ring has the usual chair conformation; the *p*-toluenesulphonyloxy moiety is in the equatorial position. The conformation of the dithiolane ring is nearer to a twist than to an envelope.

**Introduction.** L'étude des propriétés dynamiques de spirocyclohexanes (Iratçabal, Grenier-Loustalot, Lichanot & Metras, 1980) nous a permis de montrer que la barrière d'inversion du cycle cyclohexanique dépend de la nature des hétéroatomes liés au carbone spirannique. L'interprétation des données expérimentales obtenues passe par une analyse des effets conformationnels du substituant spirannique en termes d'interactions à l'état fondamental d'une part, sur le chemin d'inversion d'autre part. La détermination de la structure cristalline du *p*-toluènesulfonate de dithia-1,4 spiro[4.5]décyle-8, qui fait l'objet de ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la première de ces deux préoccupations.

Les monocristaux ont été obtenus par recristallisation du composé dans le benzène.

**Partie expérimentale.** Dimensions du monocristal inférieures à 0,3 mm et  $\mu = 0,46$  mm<sup>-1</sup> n'ont pas rendu nécessaires les corrections d'absorption. Mesures effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2<sub>1</sub>. Paramètres de la maille déterminés à partir du centrage de 15 réflexions. Spectre recueilli sur la partie asymétrique.  $2\theta_{\max} = 47^\circ$ . Réflexions de référence 123 et 210 stables

pendant l'enregistrement. Valeurs maxima des indices:  $h_{\max} = \pm 14$ ,  $k_{\max} = \pm 21$ ,  $l_{\max} = +7$ . 4903 réflexions indépendantes mesurées, 2592 considérées comme observées [ $I \geq 2,5\sigma(I)$ ]. Structure déterminée par les méthodes directes du programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). La synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases le plus probable a donné tous les atomes lourds. Paramètres atomiques affinés, en utilisant  $F$ , par la méthode des moindres carrés de SHELX76 (Sheldrick, 1976). Coefficients des facteurs de diffusion et valeurs de  $f'$  et  $f''$  données par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Une série de deux affinements anisotropes ( $R = 0,055$ ) a fait apparaître une forte agitation sur les atomes C(3) [ $B_{\text{eq}} = 10,8$  et  $10,2$  Å<sup>2</sup> pour C(3A) et C(3B)]. La série de Fourier différence a révélé deux pics importants (0,9 e Å<sup>-3</sup>). Nous les avons introduits, avec leurs coordonnées correspondantes, dans un troisième affinement anisotrope en tant qu'atomes C(3A\*) et C(3B\*), en laissant libres les facteurs d'occupation. Ces derniers ont pris les valeurs 0,72 et 0,80 pour C(3A) et C(3B), les différences par rapport à 1 étant les valeurs pour C(3A\*) et C(3B\*). Dans ces conditions,  $B_{\text{eq}}$  est devenu 6,1 (0,8) et 6,8 (0,8) Å<sup>2</sup> pour C(3A) et C(3B) et la densité résiduelle après synthèse de Fourier-différence finale 0,3 e Å<sup>-3</sup>. Rapport moyen  $\Delta/\sigma = 0,4$ .  $R$  final = 0,050. †  $R_w = 0,056$ . Poids attribués à chaque facteur de structure observé calculés d'après le schéma de

† Les listes des coordonnées des atomes d'hydrogène, des angles de torsion, 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 39317: 22 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.

pondération  $w = 0,928/[\sigma^2(F) + 0,022F^2]$ . Sauf pour les hydrogènes liés à C(2) et C(3) dont les coordonnées théoriques ont été prises à la fin du deuxième affinement puis bloquées, les autres hydrogènes ont eu leurs positions recalculées (C—H = 1,08 Å) lors du dernier affinement. Pour tous ces atomes, seul le  $B_{eq}$  global a été affiné. Les atomes C(3A\*) et C(3B\*) ont été affinés de façon isotrope.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1, les distances et angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une vue des molécules et la Fig. 2 montre la maille cristalline.

Comme le montrent les valeurs des angles C(15)—S(12)—O(11) et O(13)—S(12)—O(11) d'une part, O(14)—S(12)—O(13) d'autre part, la structure de l'atome de soufre de la fonction sulfone n'est pas tout à fait tétraédrique. Ce résultat est à rapprocher de ceux déjà observés par nous-mêmes dans le cas du *p*-toluènesulfonate de dioxa-1,4 spiro[4.5]décyle-8 (Bocelli, Grenier-Loustalot & Iratçabal, 1982) et par d'autres auteurs pour des composés comportant une fonction sulfone (Andreotti, Bocelli & Sgarabotto, 1973; Yasuoka, Kasai, Tanaka, Nagai & Tokura, 1972; Bordner, Levine, Mazur & Morrow, 1973).

Les valeurs des angles de torsion autour des liaisons O(11)—S(12) et S(12)—C(15) montrent que la conformation du groupement *p*-toluènesulfonyloxy est très voisine de celle observée dans le cas du composé homologue oxygéné (Bocelli, Grenier-Loustalot & Iratçabal, 1982). Les paramètres géométriques moyens du cycle cyclohexanique (C—C = 1,52 Å, C—C—C = 111° et C—C—C—C = 56°) sont caractéristiques d'une conformation chaise et sont comparables à ceux observés par Buys & Geise (1970) dans le cas du cyclohexane. Il apparaît donc que les déformations induites par le substituant spirannique altèrent peu la géométrie du cycle cyclohexanique. Ces résultats laissent donc supposer que les interactions responsables des variations de la barrière d'inversion du cycle cyclohexanique dans les spirocyclohexanes sont essentiellement localisées sur le chemin d'inversion.

En ce qui concerne la conformation de l'hétérocycle à cinq chaînons, on peut noter que les isomères *A* et *B* diffèrent assez nettement: C(2A)—C(3A) = 1,48 (1) et C(2B)—C(3B) = 1,42 (1) Å; les angles autour de C(2) font 109,9 (0,5) et 114,0 (0,5)° et autour de C(3) 109,6 (0,6) et 113,0 (0,6)° respectivement pour les molécules *A* et *B*. De telles différences ont aussi été relevées par Surcouf (1979) pour un composé comportant un motif hétérocyclique analogue. Toute discussion des facteurs responsables de la forme du cycle s'avère néanmoins délicate en raison des valeurs élevées des coefficients d'agitation thermique observés pour certains atomes C(2) et C(3). Il est vraisemblable que ces résultats sont liés à la grande flexibilité des cycles à cinq chaînons qui se traduit ici par la possibilité qu'à l'atome

Tableau 1. Paramètres ( $\times 10^4$ ) des atomes avec les  $B_{eq}$ 

$$B_{eq} = 8\pi^2 \langle \frac{1}{3}(2\pi^2)^{-1} \sum_i \sum_j \beta_{ij}(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j) \rangle$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
S(1A)	5654 (1)	1834 (1)	-5053 (3)	5,2 (2)
C(2A)	4768 (6)	1768 (4)	-7494 (12)	7,2 (7)
C(3A)	4665 (6)	1033 (5)	-7885 (16)	6,1 (8)
C(3A*)	5191 (29)	1285 (17)	-8738 (51)	6,6 (1,0)
S(4A)	5938 (1)	527 (1)	-7153 (3)	5,2 (2)
C(5A)	6587 (4)	1033 (3)	-5033 (8)	3,6 (4)
C(6A)	7643 (5)	1194 (3)	-5361 (9)	4,2 (5)
C(7A)	8259 (5)	1567 (3)	-3570 (8)	3,9 (5)
C(8A)	8436 (4)	1153 (3)	-1592 (8)	3,5 (4)
C(9A)	7396 (4)	1006 (3)	-1207 (8)	3,8 (4)
C(10A)	6783 (5)	626 (3)	-2995 (9)	4,0 (5)
O(11A)	8924 (3)	1576 (2)	106 (5)	3,9 (3)
S(12A)	10044 (1)	1292 (1)	1592 (2)	3,7 (2)
O(13A)	10192 (3)	1788 (2)	3131 (6)	4,7 (4)
O(14A)	10063 (3)	583 (2)	2148 (6)	4,8 (4)
C(15A)	10944 (4)	1340 (3)	82 (8)	3,5 (4)
C(16A)	11156 (4)	794 (3)	-1130 (9)	4,1 (5)
C(17A)	11812 (5)	865 (3)	-2400 (10)	4,9 (6)
C(18A)	12289 (4)	1451 (3)	-2447 (9)	4,3 (5)
C(19A)	12088 (5)	1957 (3)	-1184 (9)	4,4 (5)
C(20A)	11424 (5)	1930 (3)	74 (9)	4,1 (5)
C(21A)	12985 (6)	1515 (4)	-3882 (11)	6,3 (7)
S(1B)	6907 (1)	3000 (1)	-193 (3)	5,2 (2)
C(2B)	7830 (6)	3029 (4)	2222 (11)	7,2 (7)
C(3B)	7502 (8)	3547 (5)	3481 (14)	6,8 (8)
C(3B*)	7954 (32)	3796 (19)	2569 (63)	4,8 (1,2)
S(4B)	6684 (1)	4271 (1)	2064 (3)	5,3 (2)
C(5B)	6010 (4)	3800 (3)	-95 (8)	3,5 (4)
C(6B)	4944 (5)	3646 (3)	237 (9)	4,2 (5)
C(7B)	4287 (4)	3317 (3)	-1627 (8)	4,0 (5)
C(8B)	4113 (4)	3781 (3)	-3495 (8)	3,7 (5)
C(9B)	5147 (4)	3914 (3)	-3908 (9)	4,1 (5)
C(10B)	5815 (5)	4244 (3)	-2064 (8)	4,0 (5)
O(11B)	3534 (3)	3421 (2)	-5269 (6)	4,4 (4)
S(12B)	2479 (1)	3818 (1)	-6713 (2)	4,5 (2)
O(13B)	2206 (4)	3365 (2)	-8342 (6)	5,9 (7)
O(14B)	2632 (4)	4508 (2)	-7132 (7)	6,4 (4)
C(15B)	1561 (4)	3852 (3)	-5217 (9)	4,0 (7)
C(16B)	1399 (6)	4416 (3)	-4044 (12)	5,9 (7)
C(17B)	723 (6)	4412 (4)	-2780 (12)	6,6 (6)
C(18B)	176 (5)	3862 (4)	-2651 (11)	5,9 (6)
C(19B)	347 (5)	3311 (4)	-3876 (11)	5,5 (6)
C(20B)	1020 (5)	3296 (3)	-5123 (9)	4,5 (5)
C(21B)	-523 (7)	3873 (5)	-1229 (13)	8,4 (8)

C(3) d'occuper les positions C(3A) ou C(3A\*) et C(3B) ou C(3B\*). La méthode proposée par Altona & Sundaralingam (1972) pour décrire ces cycles permet d'établir que le noyau dithiolannique adopte une conformation 'twist' légèrement déformée (l'angle de phase *P* est égal à 173° pour l'isomère *A* et à 3,4° pour l'isomère *B*). La littérature comporte peu de données cristallographiques concernant le cycle dithiolannique-1,3 en tant que substituant spirannique du cycle cyclohexanique (Andreotti, Bocelli, Sgarabotto, Ugozoli & Grenier-Loustalot, 1979; Jones & Kennard, 1977). Comme dans le cas présent, elles mettent en évidence d'importantes variations de la longueur de la liaison C—S à l'intérieur d'un même cycle: on peut noter en particulier ici que la liaison C—S équatoriale est nettement plus longue que la liaison C—S axiale.

La cohésion cristalline semble essentiellement influencée par les liaisons hydrogène suivantes: O(13A)—H(C20B<sup>i</sup>) = 2,57; O(13B)—H(C20A<sup>ii</sup>) = 2,47; O(14A)—H(C16A<sup>iii</sup>) = 2,28; H'(C2B)—H(C6A) = 2,17; C(19B)—H'(C3B<sup>iv</sup>) = 2,71 et S(4B)—H(C6B<sup>iv</sup>) = 2,96 Å ( $\sigma = 0,01$  Å) [code de symétrie: (i) *x*, *y*, *z*—1; (ii) *x*+1, *y*, *z*; (iii)  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ —1,  $\bar{z}$ —1; (iv)  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ —1].

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

	Molécule A		Molécule B		Molécule A		Molécule B		Molécule A		Molécule B		
C(2)-S(1)	1,775 (7)	1,771 (7)	C(6)-C(5)	1,528 (9)	1,537 (9)	C(10)-C(9)	1,531 (8)	1,532 (8)	C(20)-C(15)	1,392 (8)	1,390 (9)		
C(5)-S(1)	1,844 (5)	1,832 (5)	C(10)-C(5)	1,529 (8)	1,527 (8)	S(12)-O(11)	1,574 (3)	1,569 (4)	C(17)-C(16)	1,376 (10)	1,376 (13)		
C(3)-C(2)	1,484 (13)	1,417 (13)	C(7)-C(6)	1,526 (8)	1,534 (8)	O(13)-S(12)	1,423 (4)	1,423 (5)	C(18)-C(17)	1,388 (9)	1,390 (12)		
C(3*)-C(2)	1,416 (37)	1,548 (38)	C(8)-C(7)	1,505 (8)	1,498 (8)	O(14)-S(12)	1,432 (4)	1,427 (5)	C(19)-C(18)	1,380 (9)	1,391 (11)		
S(4)-C(3)	1,763 (9)	1,762 (9)	C(9)-C(8)	1,514 (9)	1,505 (9)	C(15)-S(12)	1,752 (6)	1,748 (7)	C(21)-C(18)	1,503 (11)	1,482 (12)		
S(4)-C(3*)	1,828 (30)	1,736 (37)	O(11)-C(8)	1,482 (6)	1,486 (6)	C(16)-C(15)	1,391 (8)	1,388 (9)	C(20)-C(19)	1,371 (10)	1,361 (11)		
C(5)-S(4)	1,841 (5)	1,830 (5)											

	Molécule A		Molécule B		Molécule A		Molécule B		Molécule A		Molécule B	
C(5)-S(1)-C(2)	98,2 (3)	98,5 (3)	C(7)-C(6)-C(5)	112,2 (5)	111,9 (5)	C(15)-S(12)-O(13)	109,6 (3)	109,7 (3)				
C(3)-C(2)-S(1)	109,9 (5)	114,0 (5)	C(8)-C(7)-C(6)	110,2 (5)	109,1 (5)	C(15)-S(12)-O(14)	108,9 (3)	108,5 (3)				
C(3*)-C(2)-S(1)	113,5 (1,3)	107,0 (1,4)	C(9)-C(8)-C(7)	112,0 (4)	112,4 (4)	C(16)-C(15)-S(12)	119,6 (4)	120,7 (5)				
S(4)-C(3)-C(2)	109,6 (6)	113,0 (6)	O(11)-C(8)-C(7)	107,6 (4)	107,0 (4)	C(20)-C(15)-S(12)	119,8 (4)	120,0 (5)				
S(4)-C(3*)-C(2)	109,5 (2,0)	107,9 (2,3)	O(11)-C(8)-C(9)	106,7 (4)	107,8 (5)	C(20)-C(15)-C(16)	120,6 (6)	119,3 (6)				
C(5)-S(4)-C(3)	99,5 (4)	96,6 (4)	C(10)-C(9)-C(8)	110,4 (5)	110,2 (5)	C(17)-C(16)-C(15)	118,3 (5)	119,6 (7)				
C(5)-S(4)-C(3*)	94,3 (1,1)	99,1 (1,3)	C(9)-C(10)-C(5)	111,2 (5)	111,3 (5)	C(18)-C(17)-C(16)	122,0 (6)	122,2 (7)				
S(4)-C(5)-S(1)	106,8 (2)	107,1 (2)	S(12)-O(11)-C(8)	119,7 (3)	118,4 (3)	C(19)-C(18)-C(17)	118,4 (6)	116,4 (7)				
C(6)-C(5)-S(1)	110,8 (4)	111,1 (4)	O(13)-S(12)-O(11)	103,9 (2)	103,8 (2)	C(21)-C(18)-C(17)	120,4 (6)	120,2 (8)				
C(6)-C(5)-S(4)	109,8 (4)	109,5 (4)	O(14)-S(12)-O(11)	109,1 (2)	109,5 (2)	C(21)-C(18)-C(19)	121,2 (6)	123,3 (8)				
C(10)-C(5)-S(1)	109,6 (4)	110,3 (4)	O(14)-S(12)-O(13)	120,1 (2)	120,5 (3)	C(20)-C(19)-C(18)	121,4 (6)	122,8 (7)				
C(10)-C(5)-S(4)	109,6 (4)	108,5 (4)	C(15)-S(12)-O(11)	103,9 (2)	103,5 (2)	C(19)-C(20)-C(15)	119,3 (5)	119,7 (6)				
C(10)-C(5)-C(6)	110,3 (4)	110,3 (4)										

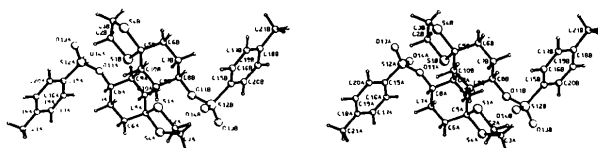


Fig. 1. Dessin stéréoscopique des molécules.

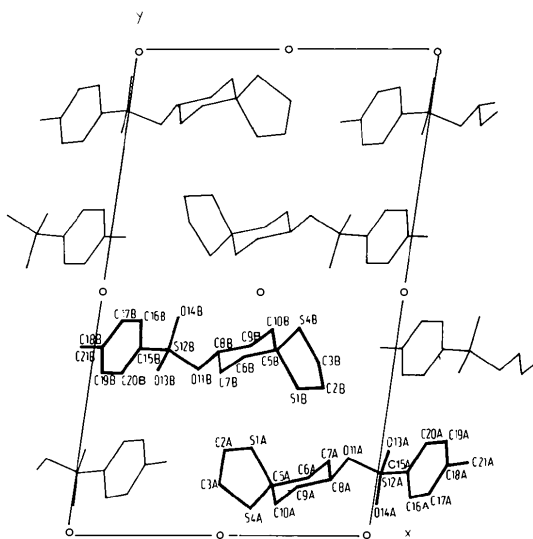


Fig. 2. Projection de la maille cristalline.

Les auteurs remercient la Direction de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui leur a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs.

## Références

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205-8212.
- ANDRETTI, G. D., BOCELLI, G. & SGARABOTTO, P. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, pp. 1189-1196.
- ANDRETTI, G. D., BOCELLI, G., SGARABOTTO, P., UGOZZOLI, F. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 751-754.
- BOCELLI, G., GRENIER-LOUSTALOT, M. F. & IRATÇABAL, P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2068-2070.
- BORDNER, J., LEVINE, S. G., MAZUR, Y. & MORROW, L. R. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 59-62.
- BUYS, H. R. & GEISE, H. J. (1970). *Tetrahedron Lett.* pp. 2991-2992.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IRATÇABAL, P., GRENIER-LOUSTALOT, M. F., LICHANOT, A. & METRAS, F. (1980). *Org. Magn. Reson.* **14**, 451-454.
- JONES, G. & KENNARD, O. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 97-102.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SURCOUF, E. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1925-1928.
- YASUOKA, N., KASAI, N., TANAKA, M., NAGAI, T. & TOKURA, N. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3393-3399.