

Etude Structurale du Chloro-5-*t* Di-*tert*-butyl-4-*c*,6-*t* Oxo-2 Dioxathiane-1,3,2

PAR ANNY-CLAUDE CARBONNELLE, YVES JEANNIN* ET FRANCIS ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 17 novembre 1977, accepté le 7 décembre 1977)

t-5-Chloro-*c*-4,*t*-6-di-*tert*-butyl-2-oxo-1,3,2-dioxathiane (C₁₁H₂₁ClO₃S) is monoclinic, space group *P*2₁/*c* with *a* = 10.649 (2), *b* = 10.596 (5), *c* = 12.518 (4) Å, β = 91.91 (4)°, *V* = 1412 Å³. Data collection was carried out on a CAD-3 automated diffractometer with Cu *K*α radiation. The structure was solved by direct methods and refined to a final *R* of 0.08. The dioxathiane ring has the uncommon twist conformation.

Introduction

La conformation des sulfites cycliques a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. De la Mare, Klyne, Millen, Pritchard & Watson (1956) isolent deux sulfites par cyclisation du chloro-2 propanediol-1,3. Par diffraction des rayons X Altona, Geise & Romers (1966) ont déterminé à -100°C la structure de l'oxo-2 dioxathiane-1,3,2 et van Oyen, Hasekamp, Verschoor & Romers (1968) la structure du dichloro-5,5 oxo-2 dioxathiane-1,3,2. La configuration de ces deux composés s'avère être une forme chaise, le groupement S=O étant en position axiale.

Rowland, Adams, Atland, Creasy, Dressner & Dyott (1970) et Rowland, Atland, Creasy, Dressner & Dyott (1970) suggèrent une forme bateau avec l'atome de soufre à la proue pour des sulfites cycliques dérivant du dihydroxy-1,3 cholestanone, en se fondant sur les résultats de la résonance magnétique nucléaire et de la spectrophotométrie d'absorption infrarouge.

Maroni & Cazaux (1971*a,b,c*) ont étudié par infrarouge et RMN une série de sulfites cycliques disubstitués en 4 et 6: les *tert*-butyl-4-*c* méthyl-6-*t* et *tert*-butyl-4-*t* méthyl-6-*c* oxo-2 dioxathiane-1,3,2 et le diisopropyl-4,6 diméthyl-5,5 oxo-2 dioxathiane-1,3,2 *trans*. Chassaing (1976) a conclu à l'hétérogénéité conformationnelle des oxo-2 dioxathiannes-1,3,2. En particulier il a été amené à envisager sur la base d'études RMN et IR que le chloro-5-*t* di-*tert*-butyl-4-*c*,6-*t* oxo-2 dioxathiane-1,3,2 présente une conformation croisée du cycle, la position du groupement S=O étant intermédiaire entre les positions axiale et équatoriale.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons entrepris l'étude radiocristallographique du chloro-5-*t* di-*tert*-butyl-4-*c*,6-*t* oxo-2 dioxathiane-1,3,2.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été préparés par Chassaing (1976); le monocristal utilisé est un prisme incolore à base hexagonale, légèrement sensible à l'humidité; de ce fait il a été placé à l'abri de l'air dans un tube de Lindemann. Des clichés pris suivant la méthode de Laue indiquent un système monoclinique et des clichés pris suivant la méthode de précession en utilisant la raie *K*α du molybdène révèlent les extinctions systématiques suivantes: *h*0*l* si *l* = 2*n* + 1, 0*k*0 si *k* = 2*n* + 1. Le système cristallise donc dans le groupe *P*2₁/*c*. Les paramètres de la maille déterminés à partir de 11 réflexions d'angle de Bragg θ supérieur à 32° réglées sur un diffractomètre [λ(Cu *K*α) = 1,54051 Å], et affinés par moindres carrés sont: *a* = 10,649 (2), *b* = 10,596 (5), *c* = 12,518 (4) Å, β = 91,91 (4)°, *V* = 1412 Å³. La densité des cristaux déterminée par flottation dans la glycérine à la température ambiante est égale à 1,26 g cm⁻³.

Cette valeur correspond à la densité calculée (1,26 g cm⁻³) en considérant quatre molécules par maille. Les mesures d'intensité sont réalisées au moyen d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3. Le cristal est monté avec l'axe binaire parallèle à l'axe φ du diffractomètre. La radiation Cu *K*α est filtrée à l'aide du nickel. Les intensités sont mesurées en utilisant un compteur à scintillation associé à un analyseur monocanal réglé sur l'énergie *K*α du cuivre, de telle sorte que 90% de l'intensité soit comptée. Dans le cas des réflexions de forte intensité, des filtres d'atténuation sont utilisés pour ramener l'intensité à une valeur convenable pour que le compteur reste dans une zone linéaire. La distance cristal-source est égale à 235 mm et la distance cristal-compteur à 87 mm. L'enregistrement est réalisé à la température ordinaire suivant un balayage θ-2θ effectué à ½° s⁻¹. L'intervalle de balayage

* A qui la correspondance doit être adressée.

est égal à $1,2^\circ$ pour un angle de Bragg nul et tient compte de la dispersion $\Delta\lambda/\lambda$. Le fond continu est enregistré en position fixe avant et après chaque réflexion pendant un temps égal à la moitié du temps de balayage correspondant. Les réflexions 008 et 600, choisies comme étalons, sont enregistrées alternativement toutes les 40 réflexions et font apparaître une décroissance linéaire atteignant au maximum 17%. Les intensités sont corrigées de cette décroissance. Un écart type calculé à partir de l'équation suivante: $\sigma(I) = [S + B_1 + B_2 + (pI)^2]^{1/2}$ est attribué à chaque réflexion, S étant l'intensité intégrée, B_1 et B_2 le fond continu avant et après la réflexion, I l'intensité diminuée du fond continu et $p = 0,01$.

2478 réflexions indépendantes sont enregistrées jusqu'à un angle de Bragg maximum égal à 66° . 330 réflexions pour lesquelles $I < 3\sigma(I)$ ont été considérées comme nulles. Les intensités sont également corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée du fait de la faible valeur de μ , égal à $36,5 \text{ cm}^{-1}$.

Détermination de la structure

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les atomes Cl, S, O(1), O(2), O(3), C(1), C(2), C(3) du cycle apparaissent nettement sur la série de Fourier calculée avec les E et les phases correspondant à la meilleure figure de mérite. Les facteurs de diffusion des atomes sont ceux calculés par Cromer & Waber (1965) sauf ceux des atomes d'hydrogène pour lesquels les facteurs publiés par Stewart, Davidson & Simpson (1965) sont utilisés. Un affinement par la méthode des moindres carrés réalisé en inversant la totalité de la matrice des équations normales conduit à un facteur R non pondéré zéros exclus de 0,37. Les taches nulles ne sont pas utilisées dans l'affinement. Une série tridimensionnelle de Fourier permet de localiser tous les autres atomes sauf ceux d'hydrogène.

Les coordonnées sont alors affinées en introduisant les coefficients d'agitation thermique anisotropes jusqu'à $R = 0,12$. Une série de Fourier différence met alors en évidence les 21 atomes d'hydrogène dont les coordonnées sont affinées en affectant à ces atomes les facteurs de température isotropes des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

L'affinement final conduit à $R = 0,078$ et $R_w = 0,082$. L'introduction de l'extinction secondaire n'apporte pas d'amélioration. A la fin de l'affinement, les variations sur les paramètres atomiques sont inférieures au $\frac{1}{10}$ de l'erreur correspondante.

Le rapport R non pondéré est défini par: $R = \sum |F_o| / \sum |F_c|$; le rapport R pondéré par: $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$. $F(000)$ est égal à 2234. Les paramètres atomiques de l'ensemble des atomes

Tableau 1. Valeurs des coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

Ecart standards correspondants ($\times 10^4$) sont donnés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl	9447 (1)	-225 (1)	3337 (1)
S	7204 (1)	40 (1)	6139 (1)
O(1)	5928 (3)	339 (3)	6388 (2)
O(2)	7653 (2)	927 (3)	5185 (2)
O(3)	7035 (2)	-1246 (3)	5455 (2)
C(1)	7888 (3)	-567 (4)	3777 (3)
C(2)	8029 (4)	-1536 (4)	4696 (3)
C(3)	7880 (4)	-2923 (4)	4397 (3)
C(4)	7158 (4)	594 (4)	4114 (3)
C(5)	7086 (4)	1803 (4)	3432 (3)
C(15)	8277 (6)	2603 (6)	3488 (5)
C(25)	5999 (6)	2588 (6)	3840 (5)
C(35)	6773 (6)	1379 (6)	2267 (4)
C(13)	8922 (7)	-3295 (6)	3635 (6)
C(23)	6585 (6)	-3177 (17)	3878 (5)
C(33)	8065 (8)	-3717 (6)	5431 (5)

Tableau 2. Coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)C(1)	738 (5)	-85 (5)	318 (4)
H(2)C(2)	891 (5)	-147 (5)	504 (4)
H(4)C(4)	628 (5)	35 (5)	412 (4)
H(151)	912 (6)	204 (6)	329 (5)
H(152)	856 (6)	283 (6)	423 (6)
H(153)	820 (6)	339 (5)	315 (5)
H(251)	510 (6)	209 (6)	386 (5)
H(252)	584 (6)	324 (6)	344 (5)
H(253)	616 (6)	297 (6)	453 (5)
H(351)	584 (6)	96 (6)	229 (5)
H(352)	645 (6)	201 (6)	185 (5)
H(353)	764 (6)	105 (6)	197 (5)
H(131)	885 (7)	-391 (7)	350 (6)
H(132)	988 (6)	-314 (5)	393 (5)
H(133)	887 (6)	-279 (6)	286 (5)
H(231)	573 (6)	-285 (6)	432 (5)
H(232)	640 (6)	-287 (6)	328 (6)
H(233)	649 (6)	-400 (7)	394 (5)
H(331)	715 (7)	-366 (7)	582 (6)
H(332)	782 (7)	-474 (7)	524 (6)
H(333)	889 (7)	-438 (7)	578 (6)

Tableau 3. Angles de liaison ($^\circ$)

Les écarts standards sont mentionnés entre parenthèses.

O(1)-S-O(2)	109,8 (2)	C(2)-C(3)-C(33)	108,0 (4)
O(1)-S-O(3)	102,2 (2)	C(13)-C(3)-C(23)	110,5 (5)
O(2)-S-O(3)	97,5 (2)	C(13)-C(3)-C(33)	107,7 (5)
S-O(2)-C(4)	115,6 (3)	C(23)-C(3)-C(33)	110,2 (5)
S-O(3)-C(2)	116,5 (3)	O(2)-C(4)-C(1)	106,2 (3)
Cl-C(1)-C(2)	106,9 (3)	O(2)-C(4)-C(5)	108,4 (3)
Cl-C(1)-C(4)	114,0 (3)	C(1)-C(4)-C(5)	122,1 (4)
C(2)-C(1)-C(4)	111,2 (4)	C(4)-C(5)-C(15)	114,4 (4)
O(3)-C(2)-C(1)	106,8 (3)	C(4)-C(5)-C(25)	106,9 (4)
O(3)-C(2)-C(3)	106,7 (3)	C(4)-C(5)-C(35)	106,5 (4)
C(1)-C(2)-C(3)	116,6 (4)	C(15)-C(5)-C(25)	108,8 (5)
C(2)-C(3)-C(13)	109,2 (4)	C(15)-C(5)-C(35)	110,7 (5)
C(2)-C(3)-C(23)	111,1 (4)	C(25)-C(5)-C(35)	109,3 (5)

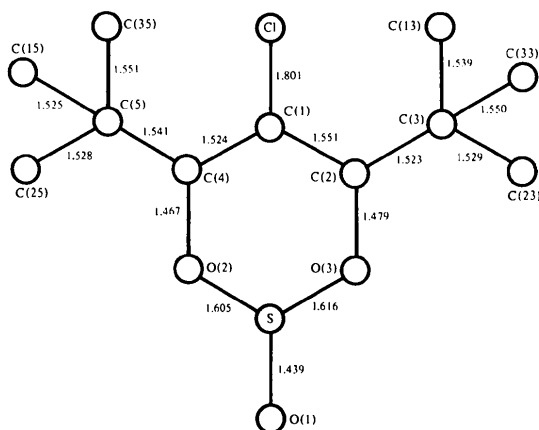


Fig. 1. Distances interatomiques (Å).

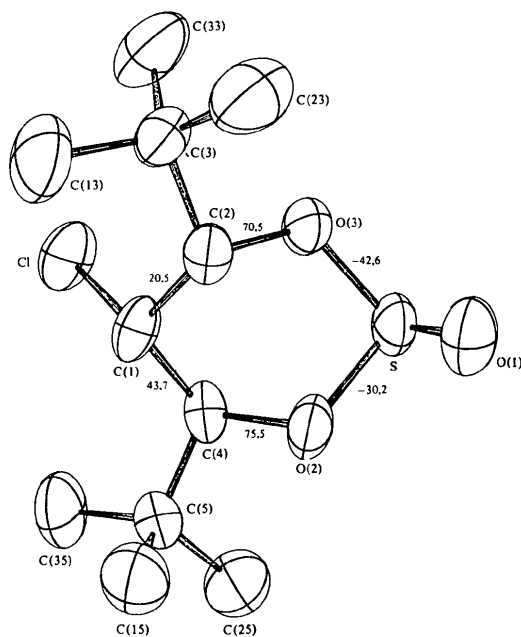


Fig. 2. Angles de torsion (°).

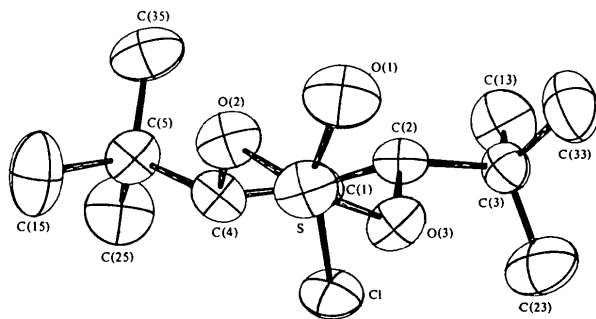


Fig. 3. Projection de la molécule suivant l'axe S...C(1).

sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.* Les distances interatomiques sont indiquées dans la Fig. 1, les angles de liaison dans le Tableau 3.

Discussion

Les Figs. 2 et 3 représentent l'unité asymétrique dessinée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Deux orientations de la molécule ont été choisies. La première est une projection sur le plan moyen du cycle hexagonal, la seconde est une projection suivant l'axe S...C(1).

La conformation croisée du cycle peut être observée sur la Fig. 3. Les angles de torsion du cycle sont indiqués Fig. 2, leurs valeurs pour les liaisons diamétralement opposées du cycle sont semblables; pour les liaisons adjacentes elles sont fortement différentes. On trouve (voir Tableau 4) à titre de comparaison les angles de torsion des deux composés de forme chaise: l'oxo-2 dioxathiane-1,3,2 (Altona, Geise & Romers, 1966) et le dichloro-5,5 oxo-2 dioxathiane-1,3,2 (van Oyen, Hasekamp, Verschoor & Romers, 1968).

Les distances et les angles (Fig. 1 et Tableau 3) sont comparables à ceux de l'oxo-2 dioxathiane-1,3,2 et du dichloro-5,5 oxo-2 dioxathiane-1,3,2. Les distances C—C de ces trois composés ne présentent pas de différence importante avec la valeur (1,54 Å) (Sutton, 1965) donnée pour les liaisons C(sp³)—C(sp³). Les distances C—O sensiblement égales pour les trois composés sont supérieures à la valeur (1,43 Å) généralement trouvée dans les alcools et les oxydes organiques. Les valeurs des liaisons S—O intra et extracyclique du composé étudié sont comparables aux valeurs des deux composés cités en référence.

Les angles S—O(2)—C(4) (115,6°) et S—O(3)—C(2)

* 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 33290: 11 pp.). 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 4. Angles de torsion (°)

R—C(x)—C(y)—R	Oxo-2	Chloro-5,5	Chloro-5,5
	dioxathiane-1,3,2 (chaise)	dioxathiane-1,3,2 (chaise)	di- <i>tert</i> -butyl-4- <i>c</i> ,6- <i>t</i> oxo-2 dioxathiane-1,3,2 (croisée)
O(2)—C(4)—C(1)—C(2)	60,3	57,2	43,7
C(4)—C(1)—C(2)—O(3)	60,6	59,2	20,5
C(1)—C(2)—O(3)—S	64,0	64,3	70,5
C(2)—O(3)—S—O(2)	57,0	58,2	42,6
O(3)—S—O(2)—C(4)	54,0	57,2	30,17
S—O(2)—C(4)—C(1)	59,2	61,2	75,5

(116,5°) sont largement ouverts; ceci est lié à la faible valeur de l'angle O(2)—S—O(3) (97,5°) et à l'allongement des distances S—O(2) et S—O(3).

Les valeurs des angles O(1)—S—O(2) et O(1)—S—O(3) (109,8 et 102,2°) sont nettement différentes alors que pour les composés en forme chaise elles sont identiques (107°).

L'atome d'oxygène extracyclique est en position *trans* par rapport à l'atome de chlore et au groupement *tert*-butyle porté par C(2) et en position *cis* par rapport au groupement *tert*-butyle porté par C(4).

La distance C(1)—Cl (1,801 Å) est légèrement supérieure à celle généralement admise (1,767 Å) (Sutton, 1965). Les distances C—C et les angles de valence des deux groupes *tert*-butyle sont normaux.

Conclusion

La forme croisée prévue par Chassaing (1976) a été confirmée par rayons X. Cette géométrie ne semble pas affecter les angles de valence ni les longueurs de liaison; par contre, elle se répercute sur les angles de torsion du cycle qui prennent des valeurs fortement dissimilaires (de 20,5 à 75,5°). Les distances intermoléculaires observées correspondent aux rayons de van der Waals.

Nous remercions M Chassaing, qui nous a fourni les cristaux, et MM Cazaux et Chassaing pour les discussions.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1966). *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **85**, 1197–1205.
- CHASSAING, G. (1976). Thèse Doctorat-ès-Sciences, Toulouse.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MARE, P. B. D. DE LA, KLYNE, W., MILLEN, D. J., PRITCHARD, J. G. & WATSON, D. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 1813–1817.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971a). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 2065–2068.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971b). *C. R. Acad. Sci.* **273**, 156–157.
- MARONI, P. & CAZAUX, L. (1971c). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 1660–1663.
- OYEN, W. L. VAN, HASEKAMP, R., VERSCHOOR, G. C. & ROMERS, C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1471–1477.
- ROWLAND, A. T., ADAMS, T. B., ATLAND, H. W., CREASY, W. S., DRESSNER, S. A. & DYOTT, J. M. (1970). *Tetrahedron Lett.* p. 4405.
- ROWLAND, A. T., ATLAND, H. W., CREASY, W. S., DRESSNER, S. A. & DYOTT, J. M. (1970). *Tetrahedron Lett.* p. 4409.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1634–1639

Structure Cristalline et Moléculaire de l'Hédéragénine

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Abidjan, Côte-d'Ivoire

ET D. DRUET ET L. C. COMEAU

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Abidjan, Côte-d'Ivoire

(Reçu le 24 octobre 1977, accepté le 15 novembre 1977)

The compound extracted from the bark of *Opilia celtidifolia* has been identified after determination of the structure. Chemical and mass-spectrum analysis confirm the molecular formula C₃₀H₄₈O₄. The crystal is orthorhombic, space group *P2₁2₁2₁*, with lattice constants: *a* = 13.430 (4), *b* = 12.273 (5), *c* = 16.469 (8) Å, *V* = 2714 Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1.16 g cm⁻³. The structure was solved by direct methods with *MULTAN 74*; *R* = 0.097 for 2071 observed reflexions. The junctions of rings *A* and *B*, and *B* and *C* are found to be *trans* and that of rings *C* and *D* is *cis*. This aglycone is a member of the β-amyryn group.