

Les distances interatomiques et les angles des liaisons ont été calculés avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964), les distances aux plans moyens et les angles entre les plans moyens avec le programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2013–2017.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- METTEY, Y. (1980). Thèse de Doctorat ès Sciences pharmaceutiques, Poitiers.
- STĚPIĚN, A., GRABOWSKI, M. J., CYGLER, M. & WAJSMAN, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2048–2050.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 418–424

Structures Comparées de Deux Tétrahydrothiophènes: l'Hydroxy-3-*c* Diphenyl-3-*t*,5-*t* Tétrahydrothiophène-2-*r*-carboxylate d'Ethyle et l'Hydroxy-3-*c* (Méthoxy-4 phényl)-5-*t* Phényl-3-*t* Tétrahydrothiophène-2-*r*-carboxylate d'Ethyle

PAR S. TOURÉ

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 04 BP 322, Abidjan 04, Côte d'Ivoire

J. LAPASSET

Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, USTL, 34060 Montpellier CEDEX, France

A. XICLUNA

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, UER des Sciences Médicales et Pharmaceutiques, 25030 Besançon CEDEX, France

ET H. BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Reçu le 2 octobre 1978, accepté le 30 septembre 1980)

Abstract

C₁₉H₂₀O₃S, *M_r* = 328, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 10.188 (2), *b* = 16.377 (3), *c* = 10.443 (2) Å, β = 102.14 (2)°, *Z* = 4, *V* = 1703.3 Å³, *d_x* = 1.28 Mg m⁻³. C₂₀H₂₂O₄S, *M_r* = 358, triclinic, *P*1̄, *a* = 18.223 (7), *b* = 9.495 (5), *c* = 5.619 (4) Å, α = 107.02 (3), β = 86.47 (5), γ = 95.56 (4)°, *Z* = 2, *V* = 924.7 Å³, *d_x* = 1.29 Mg m⁻³. The crystal structures of

both compounds were solved by *MULTAN* and refined by least-squares methods to *R* = 0.068 (2895 reflexions) and *R* = 0.070 (2163) for the C₁₉ and C₂₀ compounds respectively. The molecular structure of the C₁₉ compound shows a half-chair ring conformation with all the substituents in equatorial or pseudo-equatorial positions, except for the hydroxy group. In the C₂₀ compound, the substituents are in similar positions, but the ring conformation is intermediate

between a half-chair and a sofa type. The methoxy group is involved in short intermolecular contacts which may be responsible for the ring conformation change.

Introduction

Par action du thioglycolate d'éthyle HS—CH₂—COOC₂H₅ sur une chalcone Ar—CH=CH—CO—Ar' (Ar = aryl), et en présence de pipéridine, il se forme un dérivé du tétrahydrothiophène (THT) par cyclisation d'un composé acyclique intermédiaire, isolable dans certaines conditions (Xicluna, Guinchard, Robert & Panouse, 1975). La cyclisation de ce précurseur conduit à un seul des quatre diastéréoisomères *a priori* possibles (Fig. 1). Cette stéréosélectivité très exceptionnelle est valable pour tous les substrats pour lesquels la cyclisation est possible, ce qui est démontré par l'étude des spectres RMN (Xicluna, Robert, Panouse, Touré, Lapasset, Pizzala & Bodot, 1981). Comme il n'a pas été possible d'obtenir les autres diastéréoisomères, la détermination de la configuration du THT tétrasubstitué obtenu est difficile.

Les spectres RMN du proton sont simples et aisément analysables (type *ABX* pour les protons des carbones 4 et 5). Les paramètres obtenus sont peu affectés par les changements des substituants aryles, ce qui prouve bien que la stéréosélectivité est la même dans toutes les réactions. Si les valeurs des constantes de couplage vicinal indiquent que le substituant aryle du carbone 5 est très vraisemblablement pseudo-équatorial, les autres données ne permettent pas de préciser la configuration. Dans ces conditions, une identification non ambiguë était nécessaire.

Un autre aspect de l'intérêt de l'étude cristallographique de ces dérivés du THT est que ce cycle présente des caractéristiques conformationnelles intéressantes (Nahlovska, Nahlovsky & Seip, 1969). Si sa conformation demi-chaise (symétrie C₂) est très semblable à celle du cyclohexène, la barrière d'inversion du cycle est nettement plus faible (8 à 13 kJ mol⁻¹). Cette

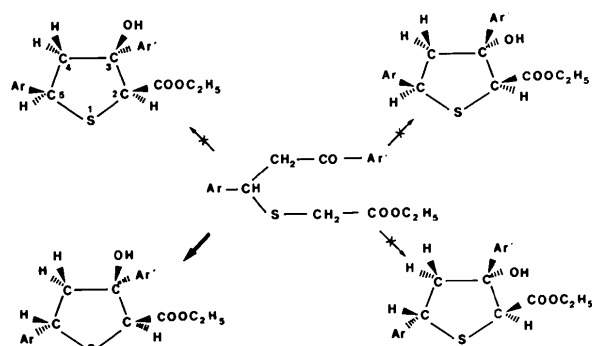


Fig. 1. Evolutions stéréochimiques *a priori* possibles à partir du précurseur acyclique.

dernière caractéristique laisse espérer des possibilités d'adaptation du cycle pour minimiser les interactions stériques entre groupements voisins; de telles possibilités ont été mises en évidence récemment pour des dérivés cyclohexéniques contraints (Viani, Lapasset, Aycard & Bodot, 1979).

Détermination de la structure

Après une étude préliminaire effectuée sur chambre de Weissenberg, les paramètres des mailles cristallines ont été affinés à partir des mesures exactes des conditions géométriques de diffraction de 15 réflexions (diffractomètre automatique quatre cercles, radiation Cu *K* α). Pour le composé C₁₉, 3113 réflexions ($\theta < 65^\circ$) ont été collectées, dont 2895 mesurées avec suffisamment de précision ont été conservées [$I > 3\sigma(I)$]. Quant au composé C₂₀, 2396 réflexions ont été mesurées dont 2163, sélectionnées suivant le même critère que précédemment, ont été conservées.

Les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées dans les deux cas. Par contre, nous n'avons pas effectué de correction d'absorption, compte tenu des dimensions des cristaux (0,52 × 0,32 × 0,15 mm pour C₁₉ et 0,4 × 0,2 × 0,3 mm environ pour C₂₀) et des valeurs peu élevées des coefficients d'absorption (1,744 mm⁻¹ pour C₁₉ et 2,31 mm⁻¹ pour C₂₀).

Les deux structures ont été déterminées par les méthodes directes (programme *MULTAN* 74; Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974).

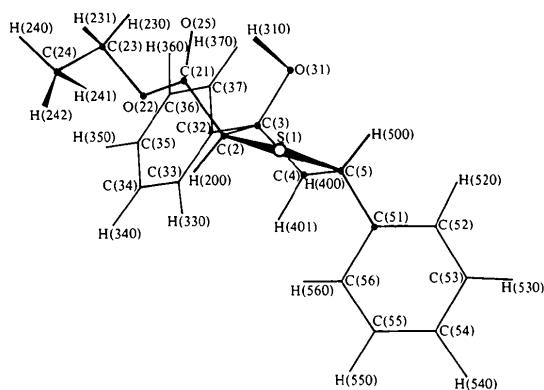
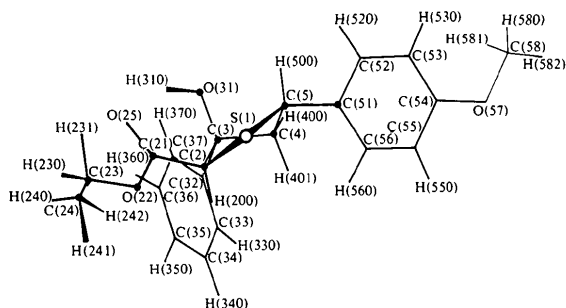
Les atomes non hydrogènes ont été placés grâce à des synthèses de Fourier obtenues avec les facteurs de structure normalisés affectés des phases donnant les meilleures figures de mérite. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par série 'différence', exception faite des atomes H(242) et H(230) du composé C₂₀ qui ont été placés en position théorique (C—H = 1,07 Å).

Les deux structures ont été affinées par moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962), la quantité minimisée étant $\sum W |KF_o - |F_c||^2$; les poids W ont été calculés d'après la méthode de Hughes (1941), de façon que la quantité \overline{WF} soit indépendante de F_o : $W = 1/(A + BF_o + CF_o^2)$ si $F_o > F_w$ et $W = 1/A$ si $F_o < F_w$; pour C₁₉, $F_w = 20$, $A = 1,43$, $B = -0,19$, $C = 0,0005$; pour le composé C₂₀, nous avons pris $F_w = 48$, $A = 3,2$, $B = 0,0035$ et $C = 0,0001$. Dans ces deux cas, l'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été prise égale à l'agitation thermique moyenne des atomes auxquels ils sont liés. Pour les autres atomes, nous avons pris une agitation thermique anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées. Les valeurs finales des indices résiduels sont de 0,068 et 0,070 pour les deux composés C₁₉ et C₂₀ respectivement, avec $R =$

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes non hydrogènes avec les écarts-type donnés entre parenthèses

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + 2ab\beta_{12} \cos \gamma + 2ac\beta_{13} \cos \beta + 2bc\beta_{23} \cos \alpha).$$

	$C_{19}H_{20}O_3S$				$C_{20}H_{22}O_4S$			
	x	y	z	B_{eq} (Å ²)	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
S(1)	6901 (1)	6878 (1)	7382 (1)	4,69 (2)	7495 (1)	7134 (1)	8734 (2)	4,66 (5)
C(2)	8625 (4)	6537 (2)	7598 (4)	3,83 (13)	8035 (2)	5514 (4)	7928 (7)	3,54 (11)
C(3)	9422 (4)	6932 (2)	8893 (3)	3,61 (12)	7738 (2)	4461 (4)	5470 (7)	3,56 (11)
C(4)	8835 (4)	7791 (2)	8819 (4)	3,78 (12)	6916 (2)	4669 (4)	5607 (7)	3,74 (11)
C(5)	7309 (4)	7733 (3)	8560 (4)	3,92 (12)	6853 (2)	6317 (5)	6193 (4)	3,92 (12)
C(21)	8721 (5)	5613 (3)	7602 (4)	4,81 (14)	8841 (3)	6032 (6)	7848 (9)	5,08 (17)
O(22)	8456 (7)	5329 (2)	6404 (3)	5,53 (11)	9111 (2)	6554 (5)	10015 (6)	7,41 (14)
C(23)	8507 (7)	4439 (3)	6276 (6)	6,84 (20)	9881 (3)	7127 (11)	10139 (14)	11,89 (34)
C(24)	8196 (8)	4231 (4)	4860 (6)	9,12 (25)	10081 (4)	8003 (13)	12062 (17)	14,54 (47)
O(25)	9001 (6)	5188 (2)	8545 (4)	9,21 (19)	9210 (2)	5954 (6)	5980 (8)	9,85 (21)
O(31)	9072 (3)	6556 (2)	10011 (3)	4,68 (8)	8020 (2)	4922 (3)	3369 (5)	4,54 (9)
C(32)	10909 (4)	6916 (2)	8970 (4)	3,50 (12)	7890 (2)	2883 (4)	5179 (7)	3,48 (11)
C(33)	11478 (5)	7278 (3)	8019 (4)	4,33 (13)	7639 (2)	2177 (5)	6954 (8)	4,43 (15)
C(34)	12842 (5)	7286 (3)	8104 (5)	5,20 (14)	7747 (3)	705 (5)	6604 (9)	4,79 (15)
C(35)	13701 (5)	6940 (3)	9195 (5)	5,52 (15)	8138 (3)	-72 (5)	4539 (9)	5,26 (16)
C(36)	13153 (5)	6575 (3)	10121 (5)	5,17 (14)	8402 (3)	620 (5)	2770 (9)	5,20 (16)
C(37)	11787 (5)	6558 (3)	10041 (4)	4,39 (13)	8284 (2)	2080 (5)	3092 (8)	4,45 (15)
C(51)	6596 (4)	8509 (3)	8046 (4)	3,94 (12)	6097 (2)	6843 (4)	6955 (8)	3,89 (14)
C(52)	5707 (4)	8877 (3)	8673 (4)	4,50 (13)	5814 (3)	7743 (6)	5789 (9)	5,69 (18)
C(53)	5103 (5)	9614 (3)	8235 (5)	5,23 (14)	5116 (3)	8252 (6)	6406 (9)	5,78 (18)
C(54)	5385 (5)	9985 (3)	7147 (5)	5,31 (15)	4692 (3)	7858 (5)	8261 (9)	4,89 (16)
C(55)	6257 (5)	9624 (3)	6509 (5)	5,47 (15)	4966 (3)	6988 (6)	9480 (10)	5,60 (18)
C(56)	6845 (5)	8885 (3)	6917 (5)	4,80 (13)	5661 (3)	6475 (5)	8854 (10)	5,43 (17)
O(57)					3996 (2)	8309 (4)	9016 (7)	6,12 (12)
C(58)					3741 (3)	9360 (6)	7969 (12)	6,78 (21)

Fig. 2. Projection orthogonale de la molécule $C_{19}H_{20}O_3S$ suivant un axe passant par S(1), et le milieu de la liaison C(3)—C(4).Fig. 3. Projection orthogonale de la molécule $C_{20}H_{22}O_4S$ suivant un axe passant par S(1) et le milieu de la liaison C(3)—C(4).

$\sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$. Les valeurs des paramètres atomiques sont données dans le Tableau 1.*

Discussion

Les Figs. 2 et 3 correspondent aux molécules étudiées et donnent la numérotation adoptée, commune aux deux composés.

Les longueurs de liaison et les angles de valence ainsi que les écarts-type correspondants sont donnés dans les Tableaux 2 et 3. Les valeurs maximum des écarts-type sur les angles et distances donnés par ailleurs dans ce mémoire sont respectivement de 1° et de $0,01 \text{ \AA}$, lorsque les atomes impliqués sont autres que les hydrogènes; pour ces derniers, étant donné l'imprécision des méthodes ayant permis de les placer, nous estimons à $0,1 \text{ \AA}$ l'écart-type sur les distances atome lourd—hydrogène.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35744: 38 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.

Tableau 2. Longueurs de liaison (Å) avec les écarts-type entre parenthèses

	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ S	C ₂₀ H ₂₂ O ₄ S
S(1)–C(2)(a)*	1,812 (5)	1,836 (4)
C(2)–C(3)(b)	1,564 (5)	1,542 (5)
C(3)–C(4)(b)	1,523 (6)	1,524 (6)
C(4)–C(5)(b)	1,524 (6)	1,515 (6)
C(5)–S(1)(a)	1,853 (4)	1,840 (4)
C(2)–C(21)	1,516 (6)	1,506 (6)
C(21)–O(25)	1,191 (6)	1,198 (7)
C(21)–O(22)	1,309 (5)	1,282 (6)
O(22)–C(23)	1,465 (6)	1,454 (7)
C(23)–C(24)	1,485 (9)	1,206 (12)
C(3)–O(31)	1,430 (5)	1,426 (5)
C(3)–C(32)	1,500 (6)	1,511 (6)
C(32)–C(33)	1,385 (6)	1,388 (6)
C(33)–C(34)	1,374 (7)	1,385 (6)
C(34)–C(35)	1,403 (7)	1,378 (7)
C(35)–C(36)	1,353 (7)	1,385 (7)
C(36)–C(37)	1,377 (7)	1,380 (7)
C(37)–C(32)	1,405 (6)	1,397 (6)
C(5)–C(51)	1,505 (6)	1,507 (6)
C(51)–C(52)	1,364 (6)	1,371 (7)
C(52)–C(53)	1,388 (7)	1,392 (7)
C(53)–C(54)	1,372 (7)	1,377 (7)
C(54)–C(55)	1,354 (7)	1,363 (7)
C(55)–C(56)	1,377 (7)	1,388 (7)
C(56)–C(51)	1,400 (6)	1,397 (7)
C(54)–O(57)		1,379 (6)
O(57)–C(58)		1,423 (7)

* THT (Nahlovska *et al.*, 1969): (a) 1,839 (2); (b) 1,536 (2) Å.

Conformation des cycles THT

Sur les Tableaux 2 et 3 figurent également les données obtenues en diffraction électronique sur le THT lui-même (Nahlovska *et al.*, 1969). On constate, en ce qui concerne les cycles, un accord raisonnable, les écarts maximum étant de 0,03 Å sur les longueurs de liaison et de 3° sur les angles de valence. Le Tableau 4 établit la comparaison des angles dièdres endocycliques des deux molécules étudiées et du THT lui-même. Pour le composé C₁₉H₂₀O₃S et le THT, l'accord est excellent, les différences n'étant jamais supérieures à 3°; elles sont simplement caractéristiques d'une faible asymétrie du dérivé tétrasubstitué dont le cycle ne respecte pas tout à fait la symétrie C₂. La conformation demi-chaise caractérisée par l'alternance des signes des angles dièdres est bien illustrée par la Fig. 2.

Pour le composé C₂₀H₂₂O₄S, les angles dièdres endocycliques sont nettement distincts de ceux du THT [sauf pour celui de la liaison centrale C(3)–C(4)]. L'angle dièdre C(5)S(1)C(2)C(3) est intermédiaire entre celui de la demi-chaise et la valeur zéro qui correspondrait à une conformation sofa pour laquelle tous les atomes du cycle, sauf C(4), seraient coplanaires. Cette asymétrie du cycle se manifeste par la différence entre les distances des carbones C(3) [0,17 (1) Å] et C(4) [0,56 (1) Å] au plan C(5)S(1)C(2).

Tableau 3. Angles de valence (°)

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ S	C ₂₀ H ₂₂ O ₄ S
S(1)C(2)C(3)(a)*	107,0 (3)	106,9 (3)
C(2)C(3)C(4)(b)	102,2 (3)	104,8 (3)
C(3)C(4)C(5)(b)	109,1 (3)	106,3 (3)
C(4)C(5)S(1)(a)	104,0 (3)	103,9 (3)
C(5)S(1)C(2)(c)	94,3 (2)	93,6 (2)
S(1)C(2)C(21)	111,6 (3)	108,7 (3)
C(3)C(2)C(21)	112,9 (3)	115,4 (3)
C(2)C(21)O(25)	126,1 (4)	124,9 (5)
C(2)C(21)O(22)	110,7 (4)	113,1 (4)
C(21)O(22)C(23)	115,9 (4)	117,3 (4)
O(22)C(23)C(24)	108,3 (4)	117,6 (6)
C(2)C(3)O(31)	110,7 (3)	111,7 (3)
C(4)C(3)O(31)	106,1 (3)	104,7 (3)
C(2)C(3)C(32)	111,9 (3)	111,4 (3)
C(4)C(3)C(32)	113,6 (3)	112,7 (3)
C(3)C(32)C(33)	121,7 (4)	121,4 (4)
C(3)C(32)C(37)	121,1 (4)	120,8 (4)
C(32)C(33)C(34)	121,9 (4)	120,9 (4)
C(33)C(34)C(35)	119,9 (4)	120,6 (4)
C(34)C(35)C(36)	118,6 (5)	119,2 (4)
C(35)C(36)C(37)	122,0 (5)	120,3 (4)
C(36)C(37)C(32)	120,4 (4)	121,1 (4)
C(33)C(32)C(37)	117,2 (4)	117,8 (4)
C(4)C(5)C(51)	114,1 (3)	116,5 (3)
S(1)C(5)C(51)	112,2 (3)	110,3 (2)
C(5)C(51)C(52)	121,4 (4)	119,9 (4)
C(51)C(52)C(53)	121,2 (4)	122,2 (5)
C(52)C(53)C(54)	120,2 (5)	119,6 (5)
C(53)C(54)C(55)	119,2 (5)	119,4 (5)
C(54)C(55)C(56)	121,3 (5)	121,0 (5)
C(55)C(56)C(51)	120,2 (4)	120,6 (5)
C(52)C(51)C(56)	117,8 (4)	117,2 (4)
C(53)C(54)O(57)		124,0 (4)
C(55)C(54)O(57)		116,6 (4)
C(54)O(57)C(58)		117,0 (4)

* THT (Nahlovska *et al.*, 1969): (a) 106,1 (4); (b) 105,0 (5); (c) 93,4 (5)°.

Conformation des substituants

Pour les deux composés étudiés, les substituants sont tous, à l'exception de l'hydroxyle axial, dans des positions équatoriales ou pseudo-équatoriales. Pour les groupements éthoxycarbonyl-2 et aryl-5 respectivement les angles dièdres suivants:

	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ S	C ₂₀ H ₂₂ O ₄ S
C(5)S(1)C(2)C(21)	–140,9 (3)°	–131,7 (3)°
C(2)S(1)C(5)C(51)	–135,5 (4)	–147,7 (3)

permettent d'apprécier l'approximation de ces affirmations, sachant qu'une situation strictement pseudo-équatoriale correspond à un angle dièdre de –140°, et une situation isoclinale à un angle dièdre de –120° (Viani *et al.*, 1979).

Le caractère axial des liaisons C(3)–O(31) et C(4)–H(401) peut être caractérisé par l'angle formé

Tableau 4. Angles dièdres endocycliques ($^{\circ}$): valeurs expérimentales et calculées ($^{\circ}$) (valeurs maximum des écarts-type $0,6^{\circ}$)

Liaison centrale	S(1)—C(2)	C(2)—C(3)	C(3)—C(4)	C(4)—C(5)	C(5)—S(1)
$C_{19}H_{20}O_3S$	-16,9	40,2	-51,6	39,0	-11,7
$C_{20}H_{22}O_4S$	-6,6	33,7	-52,3	46,1	-22,2
THT ^(a)	-14,8	40,5	-52,5	40,5	-14,8
Phényl-5 eq. ^(b)	-11,8	35,7	-47,4	39,1	-15,4
Phényl-5 ax. ^(b)	-14,1	35,8	-45,1	35,2	-11,7
Phényl-3 eq. ^(b)	-14,0	37,3	-46,8	36,2	-12,7
Phényl-3 ax. ^(b)	-8,0	32,0	-46,0	39,6	-17,9

(a) Tétrahydrothiophène étudié par diffraction électronique (Nahlovska *et al.*, 1969).

(b) Valeurs calculées pour le phényl-*x*THT équatorial (eq.) ou axial (ax.), selon un programme de mécanique moléculaire (Tran Huu Vinh, 1977); la paramétrisation est inspirée de celle d'Allinger (1976).

Tableau 5. Angles dièdres exocycliques ($^{\circ}$) (valeur maximum des écarts-type: $0,6^{\circ}$)

	$C_{19}H_{20}O_3S$	$C_{20}H_{22}O_4S$
C(2)C(3)C(32)C(33)	-57,9	-57,3
C(4)C(3)C(32)C(33)	57,3	60,1
S(1)C(5)C(51)C(56)	62,7	66,1
C(4)C(5)C(51)C(56)	-55,4	-51,9
S(1)C(2)C(21)O(25)	97,0	103,2
C(3)C(2)C(21)O(25)	-20,1	-16,7
C(2)C(21)O(22)C(23)	179,6	178,1
C(21)O(22)C(23)C(24)	179,4	-157,9
C(53)C(54)O(57)C(58)		6,5

par ces liaisons avec la direction perpendiculaire au plan C(2)S(1)C(5). Pour le composé $C_{19}H_{20}O_3S$, ces angles sont tous deux de $14(1)^{\circ}$. Pour l'autre composé, ces angles sont respectivement de $20(1)$ et $11(1)^{\circ}$; ce caractère est donc renforcé pour la liaison C(4)—H(401), alors qu'il est atténué pour la liaison C(3)—O(31).

Pour chacun des quatre substituants, il y a possibilité de rotation interne autour de la liaison qui assure sa fixation au cycle. Les conformations observées dans le cristal peuvent être celles du THT monosubstitué correspondant, ou bien elles résultent d'un compromis au niveau des interactions intermoléculaires existant dans le cristal. Le Tableau 5 donne les angles dièdres exocycliques pour les deux molécules.

Pour les deux substituants aryles, en l'absence de données expérimentales sur les phényl-5 et phényl-3 THT, nous avons étudié ces molécules à l'aide du programme de mécanique moléculaire écrit et paramétrisé par l'équipe de Grenoble (Tran Huu Vinh, 1977). La paramétrisation est inspirée de celle d'Allinger (1976). Les géométries initiales correspondent à celle du THT tétrasubstitué ($C_{19}H_{20}O_3S$) où un seul des groupements est conservé (conformères équatoriaux); pour les conformères axiaux, la géométrie initiale est celle du cycle et le groupement phényle est disposé selon la direction axiale. Les

minimisations d'énergie ont été faites sur tous les angles de valence et sur tous les dièdres (Tableau 4); par contre, les longueurs de liaison ont été maintenues constantes.

Les principaux résultats de ces calculs sont que:

(a) les conformères équatoriaux ou pseudo-équatoriaux sont plus stables que les conformères axiaux ou pseudo-axiaux, les différences d'énergie étant de l'ordre de $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le phényl-5 et $4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le phényl-3 THT.

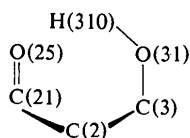
(b) l'angle dièdre formé par le noyau aromatique et le plan C(4)—C(5)—C(51) ou C(2)—C(3)—C(32) est de $73(1)^{\circ}$ pour le phényl-5 pseudo-équatorial et de $60(1)^{\circ}$ pour le phényl-3 équatorial. La première de ces valeurs est sensiblement différente (écarts de 19° environ) de celles observées pour le phényl-5 des deux molécules tétrasubstituées. Pour le phényl-3, l'écart n'est que de 3° .

La structure moléculaire du composé $C_{19}H_{20}O_3S$ révèle, pour le phényle de la position 5, que certaines distances entre atomes 'non-liés' sont caractéristiques d'une contrainte stérique entre ce substituant et le méthylène de la position 4: C(4)···C(56) = $3,09(1)$; C(4)···H(560) = $2,81(10)$; H(401)···C(56) = $2,74(10)$; H(401)···H(560) = $2,19(15)$ Å. Pour le phényl-5 THT, pseudo-équatorial calculé en mécanique moléculaire, de telles contraintes ne se manifestent pas. Les distances entre atomes non liés correspondantes sont respectivement de $3,51$, $3,71$, $3,81$ et $4,26$ Å. Dans ces conditions, la conformation du phényl-5 dans le cristal est déterminée principalement par des interactions intermoléculaires. Nous avons effectivement constaté les contraintes intermoléculaires de ce noyau aromatique où les carbones C(53), C(54) et C(55) sont à des distances de $2,64(10)$, $2,84(10)$ et $2,76(10)$, $2,88(10)$ Å respectivement par rapport à des hydrogènes de deux molécules voisines.

Pour le substituant phényle de la position 3 du composé $C_{19}H_{20}O_3S$, les interactions stériques de C(33) et H(330) avec C(4) et H(401) sont tout à fait similaires à celles observées pour le phényl-5: C···C =

3,10; C...H = 2,70 (10) et 2,91 (10); H...H = 2,21 (10) Å. Mais de l'autre côté du phényl-3, il apparaît également de courtes distances entre atomes 'non-liés': C(33)...C(2) = 3,09 (1); C(33)...H(200) = 2,66 (10); H(330)...C(2) = 2,86 (10); H(330)...H(200) = 2,14 (15) Å. Ces contraintes se manifestent également dans le phényl-3 THT équatorial: C...C = 3,15; C...H = 3,0 et 2,9; H...H = 2,4 Å. Nous avons vu en effet, que l'angle dièdre formé par le noyau aromatique et le plan C(2)–C(3)–C(32) variait peu du composé étudié au phényl-3 THT calculé.

Pour le substituant éthoxycarbonyle, la première remarque concerne la coplanéité des atomes C(2), C(21), O(22), C(23), O(25), l'écart ne dépassant pas 0,01 Å. Il a été clairement reconnu récemment (Allinger & Chang, 1977) que la rotation de ce plan n'entraînait pas de variations importantes de l'énergie conformationnelle; ce groupement peut donc s'adapter aisément aux contraintes intra- et intermoléculaires. Dans les deux molécules étudiées, la principale interaction susceptible d'influencer la conformation est la liaison hydrogène formée avec l'hydroxyle axial de la position 3, et caractérisée par les valeurs suivantes:



	$C_{19}H_{20}O_3S$	$C_{20}H_{22}O_4S$
O(25)...O(31)	2,70 (1) Å	2,64 (1) Å
O(25)...H(310)	1,63 (10)	1,72 (10)
C(21)...H(310)	2,24 (10)	2,28 (10)
O(25)–C(21)–C(2)–C(3)	–21,2 (3)°	–16,7 (4)°
C(21)–C(2)–C(3)–O(31)	+50,9 (3)	+41,7 (3)
C(2)–C(3)–O(31)–H(310)	–47 (5)	–36 (5)

Malgré l'imprécision sur la position de H(310), ces valeurs prouvent la manifestation d'une liaison hydrogène forte. En particulier la distance O(25)...O(31) est nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,30 Å). Les interactions de non-liaison et électrostatiques correspondantes doivent donc être compensées par un lien O(25)...H(310) solide.

Enfin, l'oxygène O(31) de l'hydroxyle subit des interactions stériques dans des directions à peu près opposées (Figs. 2 et 3); en effet, les distances intramoléculaires O(31)...H(500) = 2,59 (10) et 2,64 (10) et O(31)...H(370) = 2,32 (10) et 2,36 (10) Å (respectivement pour les composés $C_{19}H_{20}O_3S$ et $C_{20}H_{22}O_4S$) sont nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals.

Un certain nombre d'interactions de non-liaison répulsives ont donc été mises en évidence, mais elles ne sont pas accompagnées d'autres modifications géométriques importantes, en particulier au niveau des angles de liaison, comme c'est le cas dans les molécules

fortement contraintes (Handal, White, Franck, Yuh & Allinger, 1977; Viani *et al.*, 1979). Dans ces conditions, il est raisonnable d'admettre que les préférences conformationnelles des substituants pour les positions équatoriales ou pseudo-équatoriales ne sont pas compensées par des interactions *gauches* entre substituants vicinaux. De plus, la liaison hydrogène intramoléculaire constitue un facteur supplémentaire de stabilisation du conformère présent dans le cristal. Les calculs de mécanique moléculaire nous ont permis d'évaluer les préférences conformationnelles des groupements phényles; celles du groupement éthoxycarbonyle doit être du même ordre de grandeur. Enfin, la préférence conformationnelle de l'hydroxyle n'est certainement pas aussi marquée que celle du phényle lié au même carbone. Dans ces conditions, le conformère présent dans le cristal constitue, même à l'état de molécule isolée, la structure thermodynamiquement la plus stable, si on la compare à celles des six conformères des trois autres diastéréoisomères. Cette conclusion est importante pour l'analyse des facteurs qui régissent l'exceptionnelle stéréosélectivité de la réaction de cyclisation, analyse qui sera menée dans une autre publication.

Cette étude a donc confirmé l'identité des configurations des deux dérivés tétrasubstitués du THT; de nombreuses données structurales sont très voisines pour les deux molécules. Seule la conformation du cycle est nettement différente: elle s'accompagne d'un faible aplatissement des pyramides $(C)_3C$ trois carbones asymétriques, la somme des trois angles de valence CCC augmentant de 2° en moyenne. Mais cette variation de conformation n'est pas explicable sur la base des interactions intramoléculaires. Puisque la barrière d'inversion du cycle THT est relativement faible (8 à 13 kJ mol⁻¹ selon Nahlovska *et al.*, 1969), cette variation n'est pas trop coûteuse sur le plan énergétique, et sa cause peut être recherchée dans une adaptation aux interactions intermoléculaires les plus favorables.

Nous remercions M Le Professeur G. Germain de l'Université de Louvain pour la collection des données du composé $C_{20}H_{22}O_4S$.

Nous remercions M le Professeur G. Gagnaire et ses collaborateurs, tout particulièrement M Tran Huu Vinh, du Laboratoire de Chimie Organique Physique (CEN de Grenoble) pour la mise à notre disposition du programme de mécanique moléculaire.

Références

- ALLINGER, N. L. (1976). *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1–82.
 ALLINGER, N. L. & CHANG, S. H. M. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1561–1567.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- HANDAL, J., WHITE, J. G., FRANCK, R. W., YUH, Y. H. & ALLINGER, N. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3345–3349.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NAHLOVSKA, Z., NAHLOVSKY, B. & SEIP, H. M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534–3540.
- TRAN HUU VINH (1977). Thèse de 3ème cycle, Grenoble.
- VIANI, R., LAPASSET, J., AYCARD, J. P. & BODOT, H. (1979). *J. Org. Chem.* **44**(6), 899–902.
- XICLUNA, A., GUINCHARD, C., ROBERT, J. F. & PANOUSE, J. J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Sér. C.* **280**, 287–290.
- XICLUNA, A., ROBERT, J. F., PANOUSE, J. J., TOURÉ, S., LAPASSET, J., PIZZALA, L. & BODOT, H. (1981). Résultats à publier.