

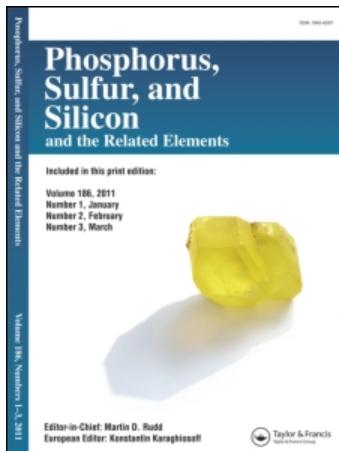
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Synthèse De 3-[Di(Alkylthio) MÉthylène] Nopinones Chirales. Dichroïsme Circulaire: Une Anomalie À La Règle De l'Hélicité. Structure Cristalline De La (1R,5R)-( )-3-(1',3'-Dithiane-2'-Ylidène) Nopinone

Anne-marie Lamazouere<sup>a</sup>, Nagui El-Batouti<sup>a</sup>, Jean Sotiropoulos<sup>a</sup>, L. Dupont<sup>b</sup>; G. Germain<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie de Dérivés de Substances Naturelles, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex

<sup>b</sup> Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart-Tilman, Liège, Belgique <sup>c</sup> Unité de Chimie Physique Moléculaire et Cristallographie, Université de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique

**To cite this Article** Lamazouere, Anne-marie , El-Batouti, Nagui , Sotiropoulos, Jean , Dupont, L. and Germain, G.(1994) 'Synthèse De 3-[Di(Alkylthio) MÉthylène] Nopinones Chirales. Dichroïsme Circulaire: Une Anomalie À La Règle De l'Hélicité. Structure Cristalline De La (1R,5R)-( )-3-(1',3'-Dithiane-2'-Ylidène) Nopinone', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 92: 1, 155 — 165

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426509408021467

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021467>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SYNTÈSE DE 3-[DI(ALKYLTHIO)MÉTHYLÈNE] NOPINONES CHIRALES. DICHROÏSME CIRCULAIRE: UNE ANOMALIE À LA RÈGLE DE L'HÉLICITÉ. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA (1R,5R)-(+)-3-(1',3'-DITHIANE-2'-YLIDÈNE) NOPINONE

ANNE-MARIE LAMAZOUERE, NAGUI EL-BATOUTI et  
JEAN SOTIROPOULOS

*Laboratoire de Chimie de Dérivés de Substances Naturelles, Université Paul  
Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex*

et

L. DUPONT

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au  
Sart-Tilman, B-4000 Liège (Belgique)*

et

G. GERMAIN

*Unité de Chimie Physique Moléculaire et Cristallographie, Université de Louvain,  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)*

*(Received June 7, 1994; in final form June 30, 1994)*

Quelques 3-[di(alkylthio)méthylène] nopinones chirales ont été synthétisées par action du sulfure de carbone, puis des halogénures d'alkyles sur la (+)-nopinone en milieu basique. La structure cristalline d'un de ces dérivés, le 3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) nopinone a été déterminée par analyse diffractométrique aux rayons X. Les cristaux appartiennent au groupe d'espace P2<sub>1</sub>, avec a = 7,2330 (13), b = 7,872 (7), c = 11,8897 (11) Å, β = 106,650 (8)°, Z = 2, M = 254,39, D<sub>c</sub> = 1,303 g.cm<sup>-3</sup>, μ = 3,523 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 272. Le dichroïsme circulaire de la transition π → π\* de ces composés est positive et opposée à celui des autres dérivés α,β-éthyléniques de la nopinone. La présence de deux atomes de soufre et la distorsion du système conjugué révélée par l'étude diffractométrique pourrait être responsable de cette apparente anomalie.

Some chiral 3-[di(alkylthio)methylene] nopinones have been synthetized from (+)-nopinone by action of carbon disulfide, then alkyl halides in basic media and the molecule structure of one of these compounds was carried out by single crystal X-Ray diffraction methods. Crystals belong to space group P2<sub>1</sub>, with a = 7.2330 (13), b = 7.872 (7), c = 11.8897 (11) Å, β = 106.650 (8)°, Z = 2, M = 254.39, D<sub>c</sub> = 1.303 g.cm<sup>-3</sup>, μ = 3.523 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 272. Circular dichroism of the π → π\* transition of these compounds is positive and opposite to those of the other α,β-ethylenic derivatives of the nopinone. The presence of the two sulfur atoms and the distortion of the whole conjugated system shown by the X-ray study could be responsible for this apparent anomaly.

*Mots clefs:* 3-[Di(alkylthio)méthylène] nopinones chirales, Structures R-X, Dichroïsme Circulaire

*Key words:* Chiral 3-[di(alkylthio)methylene] nopinones, X-Ray structure, circular dichroism.

## INTRODUCTION

Les 3-[di(alkylthio)méthylène] nopolones qui font l'objet de ce travail s'insèrent dans le cadre d'une étude de la structure de cétones chirales  $\alpha,\beta$ -éthyléniques diversement substituées. Elles ont été synthétisées, à partir de la (+)-nopolone en utilisant la méthode mise en oeuvre précédemment pour la synthèse de dérivés analogues de la bornane-2-one.<sup>1</sup>

La nopolone, en milieu basique ( $\text{NaNH}_2$ ) réagit avec le sulfure de carbone pour donner, comme les cyclanones,<sup>2</sup> le sel disodique de la 3-dimercaptométhylène nopolone et non un sel de l'acide nopolone dithioïque. Dans ce même milieu, on réalise l'alkylation conduisant aux 3-[di(alkylthio)méthylène] nopolones (voir partie expérimentale).

Ces dérivés présentent une certaine mobilité conformationnelle liée à la structure même de la cétone mère. Il était donc intéressant de les comparer aux composés analogues dérivés de la bornane-2-one, cétone rigide.

Leur caractère chiral permet, pour cette investigation, de faire intervenir, non seulement les techniques classiques, mais aussi les méthodes chiroptiques. De plus, la comparaison de ces deux familles de composés ne pouvait être rigoureuse que dans la mesure où il était possible de s'appuyer sur des données sûres, celle d'une étude diffractométrique aux rayons X.

Elle a été réalisée sur l'un de ces dérivés, le 3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) nopolone.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres dans l'UV de ces dérivés ne laissent apparaître qu'une seule bande due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système conjugué, vers 320 nm, alors que la transition  $\text{n} \rightarrow \pi^*$  du groupement carbonyle, sans doute trop faible, n'apparaît pas. Par contre cette dernière transition est observée en dichroïsme circulaire au voisinage de 400 nm mais son intensité reste très faible (Tableau I). Le fait remarquable reste le signe de cette bande qui est positif comme celui de la nopolone ( $\Delta\epsilon +1,1$ ) et de tous les autres dérivés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques de cette cétone étudiés jusqu'ici.<sup>3</sup> En re-

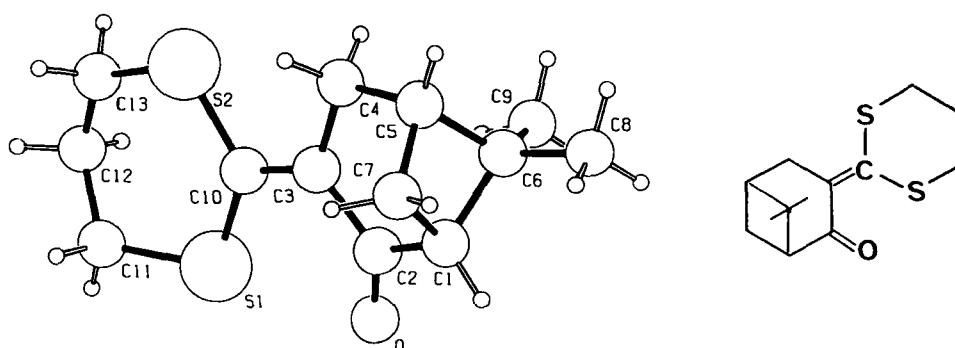
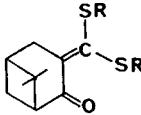
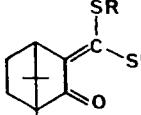


FIGURE 1 Vue perspective de la (1*R*,5*R*)-(+)-3-(1',3'-Dithiane-2'-ylidène) nopolone.

TABLEAU I

D.C. de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de 3-[di(alkylthio)méthylène] nopinones (a) et 3-[di(alkylthio)méthylène] camphres (b)

		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\epsilon_{\max}$
			
	(a)		
			
	(b)		
1	3-[di(méthylthio)méthylène] nopinone	408	+ 0,025
1'	3-[di(méthylthio)méthylène] camphre	380	- 0,56
2	3-[di(éthylthio)méthylène] nopinone	417	+ 0,058
2'	3-[di(éthylthio)méthylène] camphre	375	- 0,82
3	3-[di(benzylthio)méthylène] nopinone	413	+ 0,179
3'	3-[di(benzylthio)méthylène] camphre	375	- 0,99
4	3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) nopinone	380	+ 0,052
4'	3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) camphre	355	- 0,37
5	3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) nopinone	397	+ 0,068
5'	3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) camphre	375	- 0,60

vanche, les dérivés du camphre ( $\Delta\epsilon + 1,68$ ) parmi lesquels les 3-[di(alkylthio)méthylène] camphres<sup>1</sup> présentent dans cette même transition un dichroïsme négatif.

Il est bon de rappeler ici que le dichroïsme circulaire est le produit scalaire des moments électrique et magnétique de transition et que son signe est, par conséquent, fonction de l'orientation respective de ces deux moments. Dans le cas du camphre, molécule rigide, le  $\Delta\epsilon$  de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  étant positif, les deux moments sont parallèles. Dans les dérivés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques dérivés du camphre dont le système conjugué est pratiquement plan, le moment magnétique garde le même sens que dans la cétone mère alors que le moment électrique est diminué par la perturbation électrique due à la double liaison et parfois inversé si des

substituants donneurs d'électrons sont fixés sur cette double liaison; ceci a pour effet d'inverser le  $\Delta\epsilon$  de la cétone mère.

Par contre, dans les dérivés de la nopinone, le moment magnétique de transition est inversé à cause, peut-être, d'un système conjugué non plan à chiralité positive<sup>4</sup> et si, comme il est rappelé ci-dessus, le moment électrique de transition s'inverse, l'inversion simultanée des deux moments conserve le signe positif du  $\Delta\epsilon$  de la cétone mère. Ceci explique les signes observés du  $\Delta\epsilon$  des 3-di(alkylthio)méthylène camphres et nopinones.

Par ailleurs, il est intéressant d'évoquer le fort déplacement bathochrome que la bande de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  a subi par rapport à celle de la 3-méthylène nopinone ( $\lambda = 350$  nm) et même celle de la 3-phényleméthylène nopinone ( $\lambda = 340$  nm). Ce déplacement pourrait être expliqué par l'interaction du ou des doublets libres de l'atome du S1 et des doublets libres de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle proche. En effet, les rayons X montrent que l'interdistance O—S1 est égale à 2,73 Å, très inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,25 Å). Une interaction est par conséquent inévitable. En plus, à cet effet peut se superposer celui qui découle de la participation des doublets de l'atome du S2 à la conjugaison.

Si le signe du  $\Delta\epsilon$  est conforme à celui des autres dérivés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques de la nopinone, son intensité reste très faible. Ceci est dû, sans doute, à la contribution des doublets des soufres S1 et S2 qui, avec des orientations antagonistes, voient leurs effets sur le moment électrique  $\mu$  se compenser.

En ce qui concerne la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le spectre d'absorption isotrope, on remarque, dans la plupart des cas (Tableau II), un effet hyperchrome si on la compare à celle de la 3-méthylène nopinone ( $\lambda_{\text{max}}: 227$  nm,  $\epsilon: 9115$ ), effet que l'on peut encore expliquer facilement en admettant une certaine participation des doublets libres des atomes de soufre à la conjugaison.

Il est à remarquer que cet effet hyperchrome est inférieur à celui observé avec les dérivés analogues du camphre, différence explicable par la moindre coplanéité du système conjugué dans les dérivés de la nopinone.

Le fait marquant est qu'en dichroïsme circulaire cette même transition présente un signe positif alors qu'il est négatif dans tous les autres dérivés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques de cette même nopinone étudiés jusqu'ici.<sup>3</sup> Cette anomalie a été la raison majeure qui nous a incités à entreprendre cette étude diffractométrique.

En effet, pendant longtemps, le D.C de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  a été interprété dans le cas des énones, à partir de la règle de l'hélicité des diènes<sup>5</sup> suivant laquelle la chiralité du système conjugué C=C—C=O déterminerait le signe du D.C de la transition. Dans notre cas, on aurait pu s'attendre, compte tenu du signe observé, à l'inversion de l'hélicité du système conjugué. Or, les rayons X montrent ici que le système garde une chiralité positive (angle dièdre O—C2—C3—C10: +9,27°) comme le 3-(p-bromophényleméthylène) nopinone (angle moyen: +7°,  $\Delta\epsilon: -26$ )<sup>6</sup> et le 3-[(2'-chlorobenzoyloxy-2"-chlorophényl)méthylène] nopinone (angle: +9°,  $\Delta\epsilon: -4$ ).<sup>7</sup> Il semble, par conséquent, que cette hélicité est due essentiellement à la structure même de la nopinone. En effet, le (CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub> est trop proche du C3 (2,64 Å dans la nopinone). Dans la molécule étudiée ici, la distance encore plus faible (2,56 Å) impose encore une contrainte accrue sur le C3 ou mieux sur son orbitale p <sub>$\pi$</sub>  expliquant la chiralité positive du système conjugué.

TABLEAU II

U.V. et D.C. de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de 3-[di(alkylthio)méthylène] nopinones et 3-[di(alkylthio)méthylène] camphres

	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Dioxane)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (Alcool)	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\epsilon_{\max}$
1 3-[di(méthylthio)méthylène] nopinone	323	9100	340	+ 1,00
1' 3-[di(méthylthio)méthylène] camphre	323	12875	300	+ 12,5
2 3-[di(éthylthio)méthylène] nopinone	323	9900	330	+ 0,67
2' 3-[di(éthylthio)méthylène] camphre	325	12000	300	+ 11,2
3 3-[di(benzylthio)méthylène] nopinone	327	10122	337	+ 4,31
3' 3-[di(benzylthio)méthylène] camphre	330	11900	325	+ 9,9
4 3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) nopinone	318	14870	342	+ 1,62
4' 3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) camphre	312	19650	315	+ 13,1
5 3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) nopinone	325	16400	345	+ 3,76
5' 3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) camphre	322	18500	325	+ 16,9

Cette chiralité étant dans tous ces produits positive, il est clair qu'on ne peut pas relier le signe du D.C de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  uniquement à la chiralité de ce système conjugué. Nous avons eu l'occasion déjà d'attirer l'attention sur cette impossibilité.<sup>8</sup>

En fait, nous pensons que le D.C de cette transition dépend non seulement de l'hélicité du système  $O=C-C=C-$  mais aussi et surtout de la perturbation apportée par les substituants voisins. Il doit exister une compétition entre plusieurs effets. Dans ce cas précis, le système conjugué étant étendu aux atomes de soufre, d'autres hélicités pourraient être prises en compte, comme l'a suggeré Burgstahler,<sup>9</sup> en opposant à la chiralité d'un système conjugué celle du système constitué par la

double liaison et le substituant axial en position allylique par rapport à cette double liaison.

Dans les dérivés de cette étude, l'atome d'hydrogène fixé sur le C4 n'est que pseudoaxial si le système conjugué est plan, mais ne se rapproche qu'assez peu d'une position axiale lorsque le système acquiert, comme c'est le cas ici, une hélicité positive; nous pensons donc que sa contribution serait faible si elle se manifestait. Par contre, la résultante des perturbations des systèmes formés d'une part par l'un des doublets libres du S2 et la double liaison, d'autre part par l'un des doublets libres de l'atome S1 et la double liaison, pourrait éventuellement être responsable de cette inversion du  $\Delta\epsilon$  de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

La structure de ce composé met effectivement en évidence plusieurs systèmes d'hélicité différente dont les angles dièdres sont:

O—C2—C3—C10	+ 9,27°	C4—C3—C10—S2	+ 2,24°
C2—C3—C10—S2	- 175,78°	C4—C3—C2—O	- 168,83°
C4—C3—C10—S1	+ 177,8°		

et qui définissent un système très déformé. Un autre système déformé est aussi présent dans cette molécule, celui du cycle du dithiane.

La première observation est l'augmentation de l'angle C3—C10—S1 à 123°, due à l'interaction O—S1 avec une distance déjà signalée à 2,73 Å et la diminution corrélatrice de l'angle C3—C10—S2 à 115°. Ceci entraîne un rapprochement de S2 et des protons H4A et H4B (2,73 Å et 2,84 Å) (somme des rayons de van der Waals est au moins égale à 2,85 Å).

D'autres remarques peuvent être faites à propos de ce cycle:

- Les angles S1—C11—C12 (117,2°) C11—C12—C13 (116,9°), C12—C13—S2 (128,5°) de la séquence S1—C11—C12—C13—S2 sont très différents de 109°.
- Les angles dièdres C3—C10—S2—C13 (+ 177,82°), C3—C10—S1—C11 (+ 166,91°) ainsi que C10—S2—C13—C12 (- 9,48°) et C10—S1—C1—C12 (+ 43,82°) montrent un système dissymétriquement déformé et cette déformation entraîne probablement les différences de longueurs de liaisons

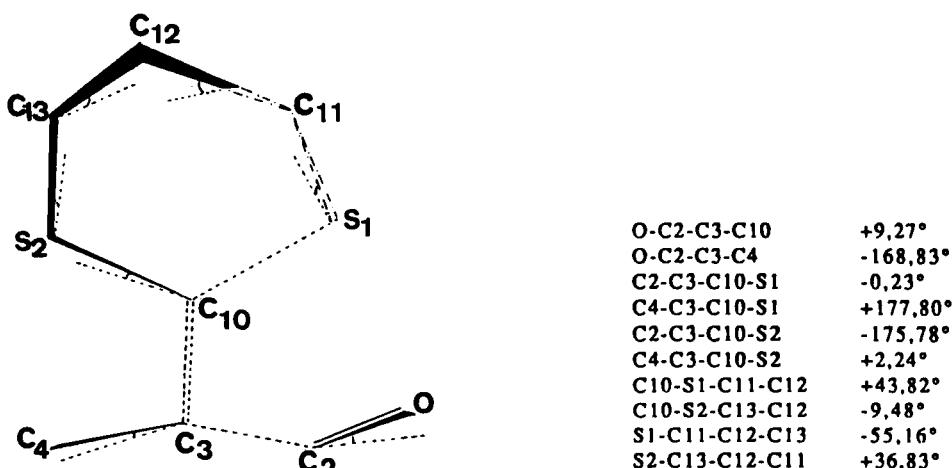


FIGURE 2 Déformations du cycle du dithiane.

observées: S2—C13 (1,720 Å), S1—C11 (1,792 Å) et surtout C13—C12 (1,358 Å) et C12—C11 (1,498 Å).

L'ensemble de ces déformations sont sans doute susceptibles de créer des perturbations à l'ensemble du système conjugué et par conséquent de modifier le dichroïsme circulaire de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Cet état de choses semble avoir une incidence aussi sur les fréquences de vibration de la double liaison en I.R. (Tableau III). Nous avions déjà observé un abaissement important de  $\nu_{C=C}$  dans les dérivés analogues du camphre ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>1</sup> que nous attribuons à la fois à l'effet de masse et à la participation des doublets libres des atomes de soufre à la conjugaison, mais ici l'abaissement est beaucoup plus important ( $1470 \text{ cm}^{-1}$ ). Toutes choses égales par ailleurs, il faut attribuer cette dif-

TABLEAU III  
Spectres I.R. de 3-[di(alkylthio)méthylène] nopinones et  
3-[di(alkylthio)méthylène] camphres

		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
			( $\text{CCl}_4$ ) en $\text{cm}^{-1}$
1	3-[di(méthylthio)méthylène] nopinone	1717	1470
1'	3-[di(méthylthio)méthylène] camphre	1740	1534
2	3-[di(éthylthio)méthylène] nopinone	1660	1470
2'	3-[di(éthylthio)méthylène] camphre	1704	1536
3	3-[di(benzylthio)méthylène] nopinone	1665	1480
3'	3-[di(benzylthio)méthylène] camphre	1704	1536
4	3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) nopinone	1640	1505
4'	3-(1',3'-dithiolane-2'-ylidène) camphre	1695	1569
5	3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) nopinone	1640	1470
5'	3-(1',3'-dithiane-2'-ylidène) camphre	1695	1550

férence à la valeur de l'angle C2—C3—C4 du bicyclette de la nopoline: 117° et du bicyclette du camphre: 103°, dans le 3-(p-bromobenzylidène) camphre.<sup>6</sup>

Colthup a montré en effet que lorsque l'angle d'un cycle augmente, la tension diminue et la fréquence de vibration de la double liaison exocyclique diminue.<sup>10</sup>

Cet effet se manifeste encore dans le dithiolane, mais ici la présence de ce cycle tendu à l'autre extrémité de la double liaison provoque un effet inverse et déplace la bande vers 1500 cm<sup>-1</sup>.

En conclusion, l'étude diffractométrique du composé 5 a montré que la chiralité

du système conjugué  est positive comme dans tous les autres

dérivés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques de la nopoline et qu'il est donc désormais dangereux de relier, ipso facto, la chiralité au signe du D.C de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ce signe étant sans doute soumis à des influences diverses souvent compétitives et difficiles à cerner, seule leur résultante en est responsable.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un microscope à platine chauffante Leitz et les pouvoirs rotatoires mesurés avec un polarimètre de type Rudolph. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 1600 FTIR et les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton sur appareil AC 200. La référence interne est dans tous les cas le deutériochloroforme. Les mesures de dichroïsme circulaire et UV ont été faites respectivement avec un dichrographe Jobin Yvon Mark V et un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 2 (en solution dans le dioxane ou l'éthanol). Les analyses centésimales ont été faites par le service de Microanalyse du CNRS.

### Préparation des 3-[di(alkylthio)méthylène] nopolines

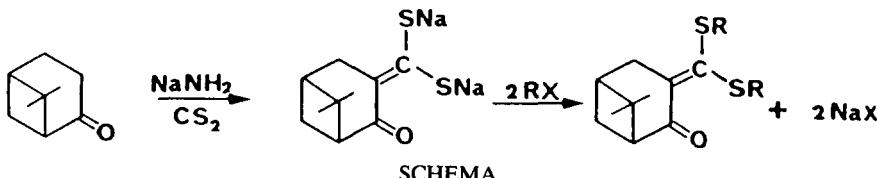
On prépare en premier lieu le sel de sodium du 3-dimercaptométhylène nopoline en agitant mécaniquement le mélange de 0,1 mole de nopoline, 0,1 mole d'amidure de sodium et 50 g de toluène anhydre sous atmosphère inerte; la réaction n'étant pas quantitative, on utilise un excès de cétone pour éviter la présence d'amidure de sodium en fin de réaction. Ce mélange est chauffé à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. Après refroidissement vers 0°C, dans un bain de glace, on ajoute 0,08 mole de sulfure de carbone, goutte à goutte, pour éviter une forte élévation de température.

Le sel de sodium du 3-dimercaptométhylène nopoline précipite aussitôt abondamment. Il est directement utilisable pour la condensation étudiée.

On ajoute 0,60 mole de l'halogénure d'alkyle correspondant (dans le cas de la préparation du 3-[diméthylthio)méthylène] nopoline on a utilisé l'iode de méthyle) et on chauffe à l'ébullition pendant 8 heures. L'halogénure d'alkyle est ici en grand excès.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau, la couche toluénique est lavée à l'eau puis séchée et distillée sous vide. On purifie les produits bruts 1 et 2 par chromatographie sur colonne d'alumine et les produits solides 3, 4 et 5 par recristallisation dans le méthanol.

Le rendement est calculé par rapport à la quantité d'amidure de sodium.



(IR,SR)-(+)-3-[di(méthylthio)méthylène] nopinone: 1  $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$  (dioxane, 0,004M); Rdt = 22 %; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,87 (CH<sub>3</sub>—9), 1,35 (CH<sub>3</sub>—8)

Analyse C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>OS<sub>2</sub>:

calc. %: C 59,05 S 26,45  
tr.: 59,15 26,69

(IR,SR)-(+)-3-[di(éthylthio)méthylène] nopinone: 2  $[\alpha]_D^{20} = +78^\circ,5$  (dioxane, 0,018M); Rdt = 40%; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,85 (CH<sub>3</sub>—9), 1,35 (CH<sub>3</sub>—8).

Analyse C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OS<sub>2</sub>:

calc. %: C 62,22 S 23,70  
tr.: 62,10 23,64

TABLEAU IV  
Données cristallographiques

Formule brute: C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> OS <sub>2</sub>	Masse molaire: 254,39
Système cristallin: monoclinique	Groupe d'espace: P2 <sub>1</sub>
a = 7,2330 (13) Å	V = 648,6 (6) Å <sup>3</sup>
b = 7,872 (7) Å	Z = 2
c = 11,8897 (11) Å	F = (000) = 272
β = 106,650 (8)°	μ = 3,523 mm <sup>-1</sup>
D <sub>c</sub> = 1,303 g.cm <sup>-3</sup>	

TABLEAU V  
Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) (écart types entre parenthèses) et Uéq (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	Uéq.
S(1)	921(2)	258(2)	628(1)	76(1)
S(2)	-3357(2)	-321(2)	-600(1)	78(1)
O	1191(5)	445(9)	2965(3)	119(2)
C(1)	-1153(9)	-433(13)	3882(6)	92(3)
C(2)	-446(7)	-55(12)	2856(5)	80(2)
C(3)	-1890(7)	-278(10)	1702(5)	61(2)
C(4)	-3969(8)	-587(10)	1703(5)	75(2)
C(5)	-4061(9)	-838(10)	2978(6)	79(2)
C(6)	-3030(9)	599(10)	3789(5)	74(2)
C(7)	-2425(12)	-2023(14)	3618(7)	110(3)
C(8)	-3567(11)	597(13)	4954(6)	105(3)
C(9)	-3199(13)	2356(10)	3334(7)	100(3)
C(10)	-1419(7)	-165(9)	687(5)	60(2)
C(11)	964(9)	-198(13)	-842(5)	90(2)
C(12)	-707(10)	418(17)	-1821(6)	118(4)
C(13)	-2495(10)	-73(19)	-1797(6)	135(4)
H(1)	-178(9)	-409(13)	4649(6)	83(13)
H(4A)	-4468(8)	-1590(10)	1241(5)	141(10)
H(4B)	-4763(8)	374(10)	1350(5)	141(10)
H(5)	-5336(9)	-1139(10)	3052(6)	83(13)
H(7A)	-2050(12)	-2840(14)	3113(7)	141(10)
H(7B)	-2619(12)	-2566(14)	4308(7)	141(10)
H(8A)	-2913(11)	1512(13)	5441(6)	133(13)
H(8B)	-3187(11)	-463(13)	5352(6)	133(13)
H(8C)	-4936(11)	741(13)	4795(6)	133(13)
H(9A)	-2502(13)	3111(10)	3942(7)	133(13)
H(9B)	-4534(13)	2681(10)	3083(7)	133(13)
H(9C)	-2671(13)	2417(10)	2680(7)	133(13)
H(11A)	2133(9)	289(13)	-950(5)	141(10)
H(11B)	1053(9)	-1420(13)	-917(5)	141(10)
H(12A)	-673(10)	1650(17)	-1824(6)	141(10)
H(12B)	-520(10)	35(17)	-2556(6)	141(10)
H(13A)	-2713(10)	-1159(19)	-2199(6)	141(10)
H(13B)	-3375(10)	720(19)	-2306(6)	141(10)

TABLEAU VI  
Longueurs (Å) et angles (degrés) des liaisons

S(1)-C(10)	1.746(5)
S(1)-C(11)	1.792(6)
S(2)-C(10)	1.758(5)
S(2)-C(13)	1.720(7)
O-C(2)	1.219(7)
C(1)-C(2)	1.482(8)
C(1)-C(7)	1.532(13)
C(1)-C(6)	1.558(9)
C(2)-C(3)	1.477(8)
C(3)-C(10)	1.349(7)
C(3)-C(4)	1.523(7)
C(4)-C(5)	1.550(9)
C(5)-C(7)	1.527(10)
C(5)-C(6)	1.534(10)
C(6)-C(9)	1.477(11)
C(6)-C(8)	1.543(9)
C(11)-C(12)	1.498(10)
C(12)-C(13)	1.358(9)
 C(10)-S(1)-C(11)	106.8(3)
C(10)-S(2)-C(13)	108.9(3)
C(2)-C(1)-C(7)	108.9(7)
C(2)-C(1)-C(6)	109.6(6)
C(7)-C(1)-C(6)	87.2(5)
O-C(2)-C(1)	122.0(6)
O-C(2)-C(3)	123.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	114.9(5)
C(10)-C(3)-C(2)	122.1(4)
C(10)-C(3)-C(4)	120.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	117.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	109.9(5)
C(7)-C(5)-C(6)	88.3(6)
C(7)-C(5)-C(4)	108.7(5)
C(6)-C(5)-C(4)	111.8(6)
C(5)-C(6)-C(9)	119.1(6)
C(5)-C(6)-C(8)	111.2(6)
C(8)-C(6)-C(9)	108.3(6)
C(5)-C(6)-C(1)	85.2(6)
C(9)-C(6)-C(1)	119.5(7)
C(8)-C(6)-C(1)	112.0(6)
C(5)-C(7)-C(1)	86.4(7)
C(3)-C(10)-S(1)	123.0(4)
C(3)-C(10)-S(2)	115.6(4)
S(1)-C(10)-S(2)	121.2(3)
C(12)-C(11)-S(1)	117.2(6)
C(13)-C(12)-C(11)	116.9(8)
C(12)-C(13)-S(2)	128.5(6)

(IR,5R)-(+)-3-[di(benzylthio)méthylène] nopolinone: **3**  $[\alpha]_D^{20} = +35^{\circ},9$  (dioxane, 0,02M); Rdt = 65%;  
RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,67 (CH<sub>3</sub>-9), 1,27 (CH<sub>3</sub>-8).

Analyse C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>OS<sub>2</sub>:

calc. %: C 73,09 S 16,24  
tr.: 72,51 16,29

(IR,5R)-(+)-3-(1',3'-Dithiolane-2'-ylidène) nopolinone: **4** F = 106°C;  $[\alpha]_D^{20} = +53^{\circ},7$  (dioxane, 0,066M);  
Rdt = 78%; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,85 (CH<sub>3</sub>-9), 1,33 (CH<sub>3</sub>-8).

Analyse C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub>:

calc. %: C 60,00 S 26,66  
tr.: 60,03 26,47

(1*R*,5*R*)-(+)-3-(1',3'-*Dithiane*-2'-ylidène) *nopinone*: 5 F = 117°C;  $[\alpha]_D^{20} = +104^{\circ},5$  (dioxane, 0,018M); Rdt = 72%; RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,87 (CH<sub>3</sub>—9), 1,33 (CH<sub>3</sub>—8).

Analyse C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>OS<sub>2</sub>:  
 calc. %: C 61,90 S 25,40  
 tr.: 61,82 25,10

#### Analyse radiocristallographique par rayons X du composé 5

Les cristaux de couleur jaune, prismatiques, ont été obtenus par évaporation lente dans le méthanol.

Un cristal de dimension 0,34 × 0,34 × 0,08 a été utilisé pour les mesures diffractométriques. 949 réflexions ont été mesurées avec un diffractomètre Siemens ( $7,7 \leq 2\theta \leq 109,9^{\circ}$ ), équipé d'un monochromateur au graphite et d'un tube en Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Parmi ces réflexions, 896 sont uniques. Toutes les données ont été recueillies à la température ordinaire. Les facteurs de diffusion sont ceux des Tables Internationales de Cristallographie.<sup>11</sup> Les corrections d'absorption ont été appliquées par méthode semi-empirique: les facteurs de transmission minimum et maximum valent respectivement 0,29 et 0,58.

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-86.<sup>12</sup> L'affinement des paramètres de position et des facteurs de température anisotrope des atomes C, O et S, basé sur les F<sup>2</sup>, avec la matrice entière, a été réalisé avec SHELXL-93.<sup>13</sup> Les atomes H ont été placés suivant une géométrie standard. Le facteur R final est égal à 0,038 pour 643 F<sub>0</sub> > 4σ(F<sub>0</sub>) et 0,060 pour les 896 réflexions. WR<sup>2</sup> = 0,11 pour l'ensemble des réflexions. Les variations relatives des paramètres Δ/σ dans le cycle final sont inférieures à 0,0001. Les limites des hauteurs des pics dans le Fourier-différence final valent respectivement 0,16 et 0,19 eÅ<sup>-3</sup>. Dans le Tableau IV sont rapportées les principales données cristallographiques, dans le Tableau V les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents U<sub>eq</sub> et dans le Tableau VI les longueurs et les angles des liaisons.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. A. M. Lamazouère, J. Sotiropoulos et P. Bédos, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 186–189 (1969).
2. A. Thuiller et J. Vialle, *Bull. Soc. Chem.*, **11**, 2194 (1962).
3. N. El-Batouti, Thèse Toulouse, N° 1422 (1991).
4. N. El-Batouti, A. M. Lamazouère et J. Sotiropoulos, *J. Chim. Phys.*, **85**, 375 (1988).
5. E. Charney, H. Ziffer et V. Weiss, *Tetrahedron*, **21**, 3121 (1965).
6. R. Roques, J. Sotiropoulos, G. Feuillerat, G. Germain et J. P. Declercq, *J. Chem. Research*, (S), 370, (1980), (M), 4625 (1980).
7. N. El-Batouti, A. M. Lamazouère, J. Sotiropoulos, F. Dahan et J. J. Bonnet, *Z. Kristallogr.*, **187**, 85 (1989).
8. N. Azani, F. Labruyère, C. Metge, C. Bertrand, J. Sotiropoulos et J. Jaud, *Bull. Soc. Jpn.*, **62**, 3403 (1989).
9. A. N. Burgstahler, R. C. Bazkhurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7601 (1970).
10. N. B. Colthup, *J. Chem. Ed.*, **38**, 394 (1961).
11. International Tables for Crystallography (1992) Vol. C, Tables 4.2.6.8. et 6.1.1.4. Édité par A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Londres.
12. G. M. Sheldrick. SHELXS-86 (1986). A program for determination of the crystal structure. Université de Göttingen (Allemagne).
13. G. M. Sheldrick. SHELXL-93 (1993). A program for the refinement of the crystal structure. Université de Göttingen (Allemagne).