

STRUCTURE MOLECULAIRE DU BROMURE DE TRIMETHYL 2,3,4 THIAZOLIUM, COMPOSE PSEUDOSYMETRIQUE.

Par G. PEPE* et M. PIERROT

Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline, associé au
C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint Jérôme, MARSEILLE/FRANCE.

et M. CHANON

Laboratoire de Chimie Organique A, associé au C.N.R.S., même adresse.

(Received in France 18 May 1972; received in UK for publication 22 May 1972)

De nombreux travaux ont été effectués sur le thiazole, composé intéressant par la réactivité particulière que lui confère les deux hétéroatomes qu'il contient.

Actuellement, peu de structures de ses dérivés ont été établies ; dans celles étudiées (la Thiamine¹), le Bromure de N Benzyl méthyl 4 Thiazolium²) le cycle de Thiazolium porte des substituants volumineux. La structure du Thiazole lui-même a été établie par spectrométrie de micro-ondes³). Nous avons étudié la structure du Bromure de Triméthyl 2,3,4 Thiazolium afin de suivre le comportement du cycle thiazolique à travers ces différents composés et d'évaluer l'influence des interactions stériques sur la géométrie du cycle et la position relative des substituants.

Synthèse.

Le composé a été synthétisé de la manière suivante⁴) :

- la réaction de la Thioacétamide I sur la Bromo I propan 2 one II.

Conduit au 2,4 diméthyl thiazole III :

- la quaternisation de III donne le Bromure de triméthyl 2,3,4 Thiazolium IV.

Données cristallographiques.

Le cristal de ce sel a été obtenu par évaporation lente d'une solution saturée d'alcool (20 %) et Chlorure de méthylène (80 %). Son groupe d'espace est $P\bar{1}$ avec les paramètres cristallins suivants :

a = 8.76(2) Å	$\alpha = 106.4(3)^\circ$
b = 7.57(2) Å	$\beta = 77.4(3)^\circ$
c = 6.94(2) Å	$\gamma = 111.8(3)^\circ$
Z = 2 ; d = 1.70	

Les intensités de 990 réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS à 4 cercles en utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et Polarisation. Le cristal utilisé pour cette étude avait les dimensions suivantes : $0.16 \times 0.16 \times 0.5$ mm. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué à l'aide du programme SFLS-5 de PREWITT⁵).

Le facteur de fiabilité final est $R = 8.7\%$, mais nous constatons les anomalies suivantes :
 - sur des cartes de densité électronique l'atome C(5) a une hauteur anormale $12.5 \text{ e}/\text{Å}^3$ au lieu des $9.5 \text{ e}/\text{Å}^3$ observés au niveau des autres atomes de carbone du cycle.
 - la liaison C(4)-C(5) est anormalement longue 1.53 Å au lieu de 1.33 Å usuellement admis pour une double liaison.

Ces phénomènes anormaux, nous ont conduits à envisager dans le cristal un désordre moléculaire dû à la pseudosymétrie des molécules par rapport à la liaison N-C(7) c'est à dire que dans le cristal les molécules peuvent occuper 2 positions l'une retournée de 180° par rapport à l'autre autour de la liaison N-C(7). Une étude approfondie de section de Fourier différence nous a permis d'élucider ce désordre⁶). Un degré de retournement de 0.35 et un facteur de fiabilité $R = 7\%$ ont été obtenus en fin de résolution.

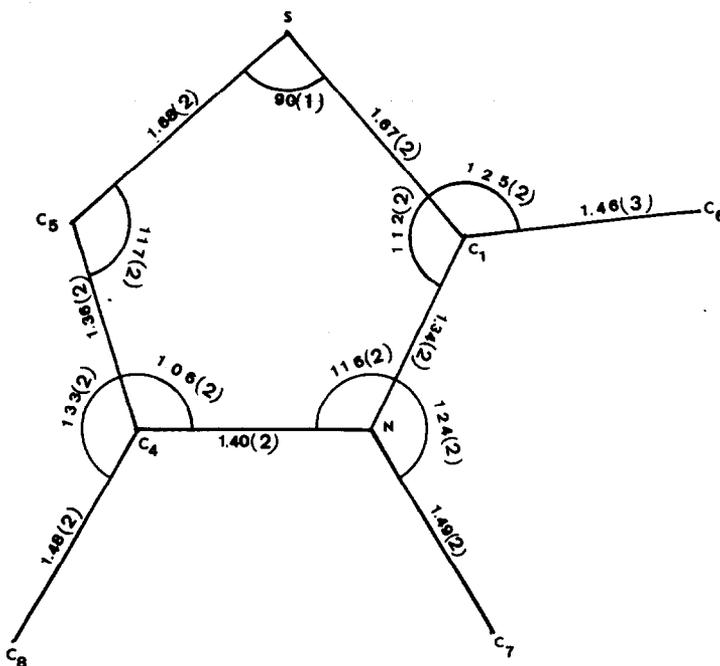


FIGURE 1 : Structure du cycle Thiazolium dans le Bromure de Triméthyl 2,3,4 Thiazolium.

Résultats et Discussion.

La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par de fortes interactions Br-S ; on observe à ce niveau une distance de 3.41 Å. Il est à noter que lorsque le cation est retourné, cette interaction est conservée, la distance est dans ce cas 3.35 Å, ce qui explique la quasi équivalence énergétique des deux positions.

Sur la figure 1 nous avons porté la géométrie de la molécule obtenue en fin d'affinement. Nous y avons noté les angles et distances interatomiques avec les écarts type correspondants. Ces distances et angles observés s'écartent peu de ceux trouvés par J. Kraut et H.J. Reed dans la thiamine¹⁾, et L. Power et coll. dans le Bromure de N Benzyl méthyl 4 Thiazolium²⁾, ce qui laisse présager de la difficulté de déformation du cycle Thiazolique lui même. Les déformations semblent plutôt se porter sur la position relative des substituants, et particulièrement au niveau de la liaison N-C(7) comme on peut le constater sur le tableau suivant :

Angle	Thiamine	Bromure de N Benzyl Méthyl 4 Thiazolium	Composé IV
C(2)-N-C(7)	125°	122°	124°
C(4)-N-C(7)	122°	124°	113°

Tous les atomes sont dans le plan d'équation : $560 x + 9770 y - 2070 z = 51170$
aux écarts type près sur les distances des atomes à ce plan.

Nous avons entrepris la résolution de la structure du Bromure de diisopropyl 2,4 Méthyl 3 Thiazolium Trihydraté. Un désordre analogue a été observé, la résolution de la structure n'a pu être menée à terme à cause du trop grand nombre de paramètres à déterminer, introduits par le désordre. Nous abordons actuellement l'étude d'autres systèmes hétérocycliques stériquement contraints.

Bibliographie.

1. J. Kraut, H.J. Reed, Acta Cryst. 1962, 15, 747.
2. L. Power, J. Pletcher, M. Sax, Acta Cryst. 1970, B 26, 143.
3. L. Nygaard, E. Asmussen et All, J. Mol. Structure, 1971, 8, 223.
4. A. Babadjamian, J. Metzger, Bull. Soc. Chm. 1968, 4878.
5. C.T. Prewitt, Fortran Crystallographic Least Square Program ; Oak Ridge Tenn. 1962, Report N° ORNL - TM 305.
6. G. PEPE, M. PIERROT, Acta Cryst. 1972, To be published.