

## Détermination de la Structure et Configuration Absolue du *p*-Chlorobenzylidène-2 Epicamphre-(–)-(Z)\*

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, 04 BP 322 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

CH. BERTRAND ET F. LABRUYÈRE

Laboratoire de Chimie des Terpènes, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France

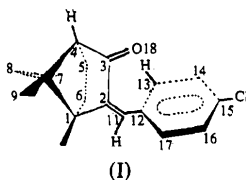
ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

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

(Reçu le 2 juin 1981, accepté le 20 juillet 1981)

**Abstract.** C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ClO, orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.587(7)$ ,  $b = 11.234(5)$ ,  $c = 11.021(7)$  Å,  $V = 1435$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The structure was solved by direct methods ( $R = 0.071$  for 1126 observed reflexions). The molecule adopts the *Z* configuration suggested by electronic-spectra, NMR and dipole-moment studies. The conjugated system O=C–C=C is not completely planar but slightly skewed in the sense of a left-handed helix (–3°). The vicinity of the O atom of the carbonyl group and the *ortho* H atom of the benzene ring (2.03 Å) implies some kind of bond (or interaction) between the orbitals of these two atoms.

**Introduction.** Le *p*-chlorobenzylidène-2 épica-mphre-(–)-(Z) (I) a été obtenu par action, à 293 K, du *p*-chlorobenzaldéhyde sur le épica-mphre-(–) sodé par l'amidure de sodium; ses caractéristiques physiques sont les suivantes: cristaux blancs (éthanol), t.f. 433 K,  $[\alpha]_D^{20} = -227^\circ$  ( $c = 5,5$  g dm<sup>-3</sup>, dioxanne) (Labruyère & Bertrand, 1971).



Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80% et dans les queues de cristallisation on isole son isomère de configuration *E*.

\* (*p*-Chlorobenzylidène)-2 bornanone-3-(–)-(Z).

La structure de ces isomères a été établie à l'aide des spectres de résonance magnétique protonique et par mesure des moments dipolaires (Labruyère & Bertrand, 1972).

	RMN	$\delta$	Moments dipolaires	
<i>Z</i>	{H méthylénique	6,2 p.p.m.	$\mu$ (calc.)	$15,2 \times 10^{-30}$ Cm
	{méthyle C(10)	1,15	$\mu$ (exp.)	14,6
<i>E</i>	{H méthylénique	7,3	$\mu$ (calc.)	8,65
	{méthyle C(10)	0,95	$\mu$ (exp.)	9,62

Les spectres d'absorption dans l'UV (dioxanne) et dans l'IR (CCl<sub>4</sub>) présentent les valeurs suivantes.

	UV				IR	
	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$		
<i>Z</i>	368 nm	450	300 nm	21500	1720 cm <sup>-1</sup>	1618 cm <sup>-1</sup>
<i>E</i>	342	162	280	17750	1732	1644

La conjugaison observée, pour le composé *Z* notamment, nous a paru élevée car la gêne stérique est importante entre le C=O et l'hydrogène aromatique du C(13). Deux points restaient donc à préciser: (a) quelle est la rotation du phényle par rapport au système conjugué O=C–C=C? (b) le système conjugué est-il déformé et dans quel sens?

Le spectre de dichroïsme circulaire est en faveur d'une déformation suivant une hélice gauche:  $\Delta\epsilon(\pi \rightarrow \pi^*) = -11,25$  (dioxanne),  $\lambda_{max} = 297$  nm;  $\Delta\epsilon(n \rightarrow \pi^*) = -1,50$  (dioxanne),  $\lambda_{max} = 389$  nm.

Pour vérifier cette hypothèse et répondre à la première question nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire du *p*-chlorobenzylidène-2 épica-mphre-(–)-(Z).

Le spectre de diffraction a été enregistré et les paramètres de la maille mesurés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Picker.

Les intensités de 1223 réflexions ont été mesurées en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre (angle  $2\theta$  maximum  $120^\circ$ ). 1126 réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité étant supérieure à  $2,5\sigma(I)$ , et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure a été résolue en utilisant le système de programme *MULTAN 78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Tous les atomes lourds ont été localisés dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases caractérisé par la meilleure figure de mérite.

L'affinement par moindres carrés avec matrice complète a été effectué au moyen du programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). En fin d'affinement anisotrope nous avons obtenu un facteur  $R = 0,071$ .\* Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation:  $W = 11,822/[\sigma^2(F) + 0,001264F^2]$ .

Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique en leur attribuant l'agitation thermique moyenne isotrope de  $4 \text{ \AA}^2$ .

Les coordonnées des atomes sont consignées dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence sont portés dans le Tableau 2. Les angles de torsion importants sont donnés dans le Tableau 3

\* Les listes des facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène et les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36318: 10 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 1. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone, oxygène, chlore, et facteur thermique isotrope équivalent ( $\text{Å}^2$ )

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
C(1)	1785 (8)	1832 (8)	8615 (8)	2,6
C(2)	3010 (7)	1395 (7)	8456 (7)	2,1
C(3)	3208 (8)	587 (8)	9525 (8)	2,6
C(4)	2071 (8)	609 (8)	10248 (8)	2,9
C(5)	2052 (11)	1857 (9)	10832 (9)	4,2
C(6)	1782 (8)	2692 (9)	9720 (9)	3,6
C(7)	1158 (8)	715 (9)	9206 (8)	3,1
C(8)	-44 (9)	919 (11)	9648 (10)	4,5
C(9)	1208 (10)	-377 (10)	8364 (10)	4,4
C(10)	1223 (8)	2350 (9)	7514 (9)	3,4
C(11)	3695 (8)	1764 (8)	7584 (8)	2,4
C(12)	4915 (8)	1501 (7)	7261 (8)	2,4
C(13)	5620 (8)	632 (8)	7801 (9)	2,9
C(14)	6744 (8)	458 (8)	7391 (9)	3,4
C(15)	7177 (8)	1165 (9)	6504 (9)	3,1
C(16)	6511 (8)	2028 (8)	5959 (9)	3,3
C(17)	5381 (8)	2199 (9)	6298 (9)	3,2
O(18)	4056 (6)	23 (6)	9827 (6)	3,7
Cl(19)	3578 (2)	4070 (3)	4001 (3)	4,5

suivant la convention de Klyne & Prelog (1960). La Fig. 1 donne une vue de la molécule obtenue avec le programme *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ( $^\circ$ )

C(2)-C(1)	1,51 (1)	C(6)-C(5)	1,57 (1)
C(6)-C(1)	1,55 (1)	C(8)-C(7)	1,49 (1)
C(7)-C(1)	1,59 (1)	C(9)-C(7)	1,53 (1)
C(10)-C(1)	1,49 (1)	C(12)-C(11)	1,48 (1)
C(3)-C(2)	1,50 (1)	C(13)-C(12)	1,40 (1)
C(1)-C(2)	1,31 (1)	C(17)-C(12)	1,42 (1)
C(4)-C(3)	1,54 (1)	C(14)-C(13)	1,39 (1)
O(18)-C(3)	1,21 (1)	C(15)-C(14)	1,35 (1)
C(5)-C(4)	1,54 (1)	C(16)-C(15)	1,37 (1)
C(7)-C(4)	1,56 (1)	C(17)-C(16)	1,37 (1)
C(6)-C(1)-C(2)	107,1 (7)	C(5)-C(6)-C(1)	103,8 (7)
C(7)-C(1)-C(2)	102,7 (7)	C(4)-C(7)-C(1)	93,0 (7)
C(7)-C(1)-C(6)	99,7 (7)	C(8)-C(7)-C(1)	116,0 (9)
C(10)-C(1)-C(2)	116,2 (8)	C(8)-C(7)-C(4)	113,8 (8)
C(10)-C(1)-C(6)	113,1 (7)	C(9)-C(7)-C(1)	111,4 (8)
C(10)-C(1)-C(7)	116,2 (8)	C(9)-C(7)-C(4)	110,8 (8)
C(3)-C(2)-C(1)	104,3 (7)	C(9)-C(7)-C(8)	110,8 (9)
C(11)-C(2)-C(1)	123,3 (8)	C(12)-C(11)-C(2)	133,4 (9)
C(11)-C(2)-C(3)	132,2 (8)	C(13)-C(12)-C(11)	126,1 (8)
C(4)-C(3)-C(2)	105,4 (7)	C(17)-C(12)-C(11)	115,4 (8)
O(18)-C(3)-C(2)	130,6 (8)	C(17)-C(12)-C(13)	118,5 (8)
O(18)-C(3)-C(4)	124,0 (8)	C(14)-C(13)-C(12)	120,2 (9)
C(5)-C(4)-C(3)	104,0 (8)	C(15)-C(14)-C(13)	119,9 (1,0)
C(7)-C(4)-C(3)	101,5 (7)	C(16)-C(15)-C(14)	121,3 (9)
C(7)-C(4)-C(5)	103,1 (8)	C(17)-C(16)-C(15)	120,9 (1,0)
C(6)-C(5)-C(4)	102,7 (8)	C(16)-C(17)-C(12)	119,1 (9)

Tableau 3. Angles de torsion ( $^\circ$ ) ( $\bar{\sigma} = 2^\circ$ )

C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-162	C(2)-C(11)-C(12)-C(17)	-174
C(10)-C(1)-C(2)-C(11)	22	H(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-171
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0	H(11)-C(11)-C(12)-C(17)	8
C(1)-C(2)-C(3)-O(18)	-179	C(11)-C(12)-C(13)-H(13)	3
C(11)-C(2)-C(3)-C(4)	175	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179
C(11)-C(2)-C(3)-O(18)	-3	C(17)-C(12)-C(13)-H(13)	-176
C(1)-C(2)-C(11)-H(11)	-3	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0
C(1)-C(2)-C(11)-C(12)	178	C(11)-C(12)-C(17)-H(17)	0
C(3)-C(2)-C(11)-H(11)	-178	C(13)-C(12)-C(17)-H(17)	178
C(3)-C(2)-C(11)-C(12)	3	C(13)-C(14)-C(15)-Cl(19)	180
C(2)-C(11)-C(12)-C(13)	7		

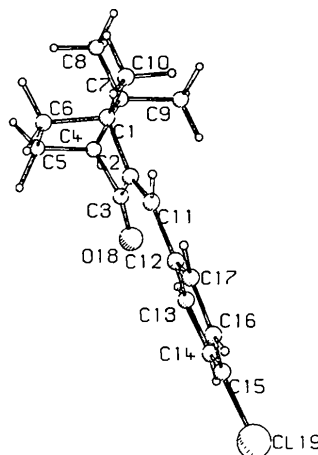


Fig. 1. Vue de la molécule exécutée avec le programme *PLUTO*.

**Discussion.** Un faible écart à la planéité est observé pour le système O=C–C=C dont l'angle de torsion C(11)–C(2)–C(3)–O(18) =  $-3^\circ$ . Cette déformation, suivant une hélice gauche, est en accord avec la valeur négative observée en dichroïsme circulaire pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Moscovitz, Charney, Weiss & Ziffer, 1961). Par ailleurs l'angle de torsion C(2)–C(11)–C(12)–C(13) égal à  $+7^\circ$  exprime la rotation du noyau aromatique autour de la liaison C(11)–C(12). La faible valeur de cet angle, compensée partiellement par la torsion du système O=C–C=C, permet d'envisager la quasi planéité de tout le système conjugué. Cette conformation constatée à l'état cristallin doit être sensiblement conservée en solution puisque les spectres UV et IR témoignent d'une conjugaison importante.

Dans ces conditions la distance interatomique O(18)···H(C13) est de 2,03 Å. Compte tenu des rayons de van der Waals, il faut donc admettre pour ces deux atomes un recouvrement partiel d'orbitales. Le système conjugué présente ainsi une disposition hexagonale mais non plane des atomes O(18), C(3), C(2), C(11), C(12), C(13) dont les angles de liaison sont de l'ordre de  $130^\circ$ . L'attraction des atomes O(18) et H(C13) peut expliquer la tendance à la planéité, par contre pour l'isomère de configuration *E*, où aucune attraction de ce type n'est possible, on peut supposer que la gêne stérique provoquera une plus forte rotation du phényle se traduisant par une diminution de la conjugaison. Si la déformation du système conjugué est en accord avec le signe observé en dichroïsme circulaire pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , il paraît par contre difficile de tirer des conclusions pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du C=O et notamment de connaître la contribution de la double liaison dans le diagramme des octants. On sait en effet que la règle des octants est difficilement applicable aux cétones  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniques, d'autant plus que dans le cas de cette cétone bicyclique le C=O appartient à la fois à un cycle à cinq et à six atomes (Snatzke, 1965; Djerassi & Gurst, 1964).

L'étude cristalline nous a confirmé:

- la configuration (Z) pour le composé proposé,
- l'existence d'une chiralité gauche du motif O=C–C=C en accord avec les mesures de l'effet Cotton,
- la nécessité d'envisager une attraction électrostatique entre l'oxygène du C=O et l'hydrogène aromatique en *ortho*. En effet la quasi planéité du système entraînée par cette liaison n'est pas concevable si l'on tient compte seulement de la gêne stérique.

Les auteurs remercient la Direction de l'Office de Mécanographie d'Abidjan qui leur a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145. L'un de nous (JPD) remercie le Fonds National de Recherche Scientifique pour le mandat de chercheur qualifié qui lui a été accordé.

#### Références

- DJERASSI, C. & GURST, J. E. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1755–1761.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- LABRUYÈRE, F. & BERTRAND, CH. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 664–667.
- LABRUYÈRE, F. & BERTRAND, CH. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 673–676.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. 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.
- MOSCOVITZ, A., CHARNEY, E., WEISS, U. & ZIFFER, H. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4661–4663.
- MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SNATZKE, G. (1965). *Tetrahedron*, **21**, 413–419, 439–448.