

## References

- CHEN, F. P. & PRASAD, P. N. (1977). *Chem. Phys. Lett.* **47**, 341-345.
- CHEN, F. P. & PRASAD, P. N. (1980). *Chem. Phys. Lett.* **72**, 285-290.
- FRENZ, B. (1982). *SDP* package of computer programs. Molecular Structure Corp., College Station, Texas, USA.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LAW, K. N. & PRASAD, P. N. (1978). *Chem. Phys. Lett.* **39**, 105-109.
- MCCAFFREY, R. R. & PRASAD, P. N. (1981). *Chem. Phys.* **63**, 13-18.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- PRASAD, P. N., LAW, K. N., BELLOW, J. C. & FRANCIS, A. H. (1979). *J. Lumin.* **18/19**, 51-56.
- TROTTER, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1135-1140.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 274-277

## Benzoyl-3 *p*-Tolylazo-3 Bornanone-2 Dextrogyre, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

PAR A. DUBOURG ET R. ROQUES

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

CH. BERTRAND, C. METGE 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 18 juin 1982, accepté le 19 septembre 1983)

**Abstract.**  $M_r = 374.48$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6.868$  (8),  $b = 11.247$  (17),  $c = 27.276$  (39) Å,  $V = 2107$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.18$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 0.06$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 800$ , room temperature.  $R = 0.089$  for 950 observed reflexions. Two diastereoisomers are obtained by reaction of tolyldiazonium chloride with enolic (1*R*,4*R*)-(+)-3-benzoyl-2-bornanone. The configuration at C(3) has been determined by diffractometric measurement. The molecule is shown to be (1*R*,3*R*,4*R*)-(+)-3-benzoyl-3-*p*-tolylazo-2-bornanone. Moreover, the comparative experimental and theoretical dipole-moment study has confirmed the conformation in solution of the azo and benzoyl groups around C(3), proving that conformational lability of these groups is impossible around the chiral centre. This result has allowed the Cotton effect of the azo chromophore to be related to the stereochemistry of such molecules.

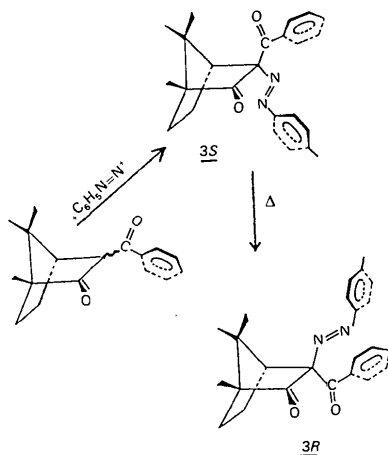
c'est ainsi que le chlorure de phényldiazonium, ou ses homologues, réagissant sur l'acétyl, la benzoyl ou la naphthoyl-3 bornanone-2, donnent par cristallisation dans un solvant non polaire et à faible point d'ébullition, un composé azoïque lévogyre présentant un effet Cotton négatif pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du  $-\text{N}=\text{N}-$ . Ce composé chauffé quelques heures dans un solvant polaire s'isomérisé en un dérivé azoïque dextrogyre à effet Cotton positif.

	$T_f$ (K)	$[\alpha]_D^{293K}$	$\Delta\epsilon(n \rightarrow \pi^*)$
Benzoyl-3 <i>p</i> -tolylazo-3 bornanone-2	414	-380	-1,15
	431	+921	+2,28
Naphtoyl-3 <i>o</i> -nitrophénylazo-3 bornanone-2	424	-27	-0,3
	449	+593	+2,3
Acétyl-3 <i>o</i> -nitrophénylazo-3 bornanone-2	481	-180	-1,6
	483	+320	+0,8

(Solvant: éthanol;  
 $c = M/50$ )

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude sur la synthèse de composés chiraux azoïques nous avons été amenés à faire réagir divers sels de diazonium sur des composés acylés ou aroylés de la bornanone-2-(+) (Bertrand & Bedos, 1954; Guillaumon, Labruyère, Metge & Bertrand, 1973). Dans chaque cas deux isomères sont obtenus;

L'étude des spectres de RMN des deux stéréoisomères de la benzoyl-3 *p*-tolylazo-3 bornanone-2 (Parello, Bertrand & Bedos, 1968) montre un cas intéressant de couplage virtuel visible sur le signal du proton 4 en tête de pont et prouve que ce sont bien deux diastéréoisomères.



Mais quelle est la configuration absolue du nouveau carbone asymétrique en position 3? Une première étude en RMN du  $^{13}\text{C}$  ne nous ayant pas permis de préciser sa configuration, nous avons entrepris l'étude diffractométrique du composé dextrogyre. De plus, souhaitant développer la corrélation existant entre la stéréochimie de la molécule et l'effet Cotton pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du chromophore azoïque (Buckingham & Guthrie, 1969) il était indispensable de savoir si, dans notre cas, il existait en solution une conformation privilégiée semblable à celle apparaissant à l'état cristallin. Dans ce but nous avons comparé la valeur du moment dipolaire expérimental et celle du moment dipolaire théorique déduite des coordonnées résultant de l'étude diffractométrique.

**Partie expérimentale.** Spectre de diffraction enregistré sur diffractomètre à quatre cercles Syntex  $P2_1$  ( $\lambda$  Mo  $K\alpha$ ), à température ambiante. Pas de correction d'absorption,  $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ . La réflexion de référence (021) n'a pas varié de façon significative au cours de l'enregistrement. 950 réflexions observées pour 1829 mesurées [ $I \geq 2,5\sigma(I)$ ]. Le programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) a révélé les atomes lourds dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble de phases le plus probable. Paramètres affinés par programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976),  $\sum w(\Delta F)^2$  minimisée. Schéma de pondération:  $w = 4,4536 / [\sigma^2(F) + 0,001323 F^2]$ . Les cycles benzéniques ont été optimisés (hexagone régulier de 1,395 Å de côté). Atomes d'hydrogène en position théorique (C—H = 1,08 Å). La valeur élevée au facteur de reliabilité ( $R = 0,089$ ,  $wR = 0,092$ )† est due au faible nombre de

† Les listes des facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les angles de torsion ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38873: 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.

réflexions observées. Densité résiduelle après synthèse de Fourier finale =  $0,35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,9$ .

Nous avons noté la présence de faibles liaisons hydrogène autour de l'atome O(27); les distances O(27)—C(24) et O(27)—H''(C24) sont respectivement de 3,30 (2) et 2,30 (2) Å, les atomes C(24) et H''(C24) étant placés dans la symétrie  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ . Un calcul de plan moyens montre que les deux cycles benzéniques font entre eux un angle de  $90 (2)^\circ$ .

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques, le Tableau 2 les distances et angles interatomiques. La Fig. 1 montre une vue de la molécule.

La configuration des deux carbones asymétriques de la bornanone-2-(+) étant connue: 1*R*,4*R* (Oonk, 1965), nous assignons à l'étude diffractométrique un double objectif:

- déterminer la configuration du C(3),
- définir la conformation de la molécule d'après le calcul des angles formés par les deux carbonyles C=O benzoyle, C=O terpénique d'une part et C=O terpénique, groupement azoïque —N=N— d'autre part.

Il ressort de l'étude diffractométrique les conclusions suivantes:

(a) Le groupement azoïque est fixé en *exo* par rapport au bicyclic terpénique c'est à dire du côté du pont isopropylidénique et la configuration du C(3) est donc *R* (Fig. 2). Cet épimère pourrait donc résulter d'un contrôle thermodynamique de la réaction puisque l'élévation de la température favorise son obtention; ainsi, dans une première étape, l'autre épimère, de configuration 3*S*, résulterait d'une attaque du groupement azoïque en position *endo*, cette position étant stériquement plus favorable (Guillaumon, Labruyère, Metge & Bertrand, 1973).

(b) Les coordonnées des quatre atomes O(27), C(2), C(11), O(28) déterminent un angle  $\theta$  de  $+55^\circ$  entre les deux vecteurs C=O. Cette valeur et les incréments de contribution au moment dipolaire des deux carbonyles (Smith, 1955; Kadesh & Weller, 1941) conduisent au moment dipolaire théorique approché  $\mu = 17,21 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ . Expérimentalement on trouve, en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  à 298 K, la valeur  $\mu = 16,70 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ . Ces deux valeurs sont suffisamment proches pour que l'on puisse conclure que les deux carbonyles forment un angle très voisin à l'état cristallin et en solution.

(c) L'angle formé par le groupement azoïque et le C=O terpénique est d'environ  $146 (2)^\circ$  comme permettant de le calculer les coordonnées des atomes C(2), O(27), N(25), N(26).

Toutes ces conclusions permettent de fixer la conformation de la molécule; cette conformation paraît d'ailleurs privilégiée si l'on examine un modèle moléculaire Leybolds où la gêne stérique est sensible au niveau du C(3).

Connaissant ainsi la configuration du C(3) et la conformation des groupements benzoyle et phénylazoïque nous nous proposons d'étudier à l'aide de l'effet Cotton la stéréochimie de plusieurs cétones azoïques appartenant à cette famille. En effet la connaissance du signe et de l'intensité de cet effet relatif au chromophore azoïque a permis à Buckingham & Guthrie (1969) de préciser la structure de quelques phénylazo-stéroïdes.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone, azote, oxygène avec facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{Å}^2$ )

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$
C(1)	-1806 (22)	-2710 (13)	8769 (6)	4,4 (0,8)
C(2)	-2019 (26)	-1374 (15)	8720 (6)	4,5 (0,9)
C(3)	-476 (21)	-788 (14)	9069 (5)	4,4 (0,7)
C(4)	616 (25)	-1941 (13)	9260 (5)	4,9 (0,7)
C(5)	-795 (22)	-2532 (14)	9632 (5)	5,1 (0,7)
C(6)	-2497 (21)	-2991 (13)	9298 (5)	4,5 (0,7)
C(7)	449 (25)	-2824 (14)	8819 (6)	5,4 (0,9)
C(8)	1491 (22)	-2394 (17)	8346 (6)	6,5 (0,9)
C(9)	1153 (28)	-4009 (15)	8943 (6)	6,9 (1,0)
C(10)	-2792 (31)	-3403 (14)	8384 (6)	7,5 (1,0)
C(11)	-1419 (25)	-71 (13)	9476 (5)	4,3 (0,8)
C(12)	-160 (17)	519 (8)	9856 (3)	4,0 (0,7)
C(13)	1855 (17)	631 (8)	9810 (3)	4,6 (0,8)
C(14)	2926 (17)	1205 (8)	10174 (3)	5,9 (0,9)
C(15)	1984 (17)	1667 (8)	10585 (3)	7,0 (1,2)
C(16)	-31 (17)	1555 (8)	10632 (3)	6,3 (1,0)
C(17)	-1103 (17)	981 (8)	10267 (3)	6,0 (0,9)
C(18)	1580 (17)	1665 (9)	8408 (3)	4,5 (0,8)
C(19)	3539 (17)	1376 (9)	8344 (3)	5,9 (0,9)
C(20)	4761 (17)	2140 (9)	8085 (3)	5,9 (0,9)
C(21)	4025 (17)	3193 (9)	7888 (3)	5,6 (0,9)
C(22)	2065 (17)	3481 (9)	7951 (3)	6,5 (1,0)
C(23)	843 (17)	2717 (9)	8211 (3)	6,9 (1,0)
C(24)	5268 (26)	4070 (14)	7622 (6)	7,2 (1,0)
N(25)	299 (22)	934 (13)	8680 (4)	5,7 (0,8)
N(26)	973 (22)	-68 (11)	8794 (5)	5,1 (0,6)
O(27)	-3046 (21)	-835 (12)	8451 (5)	7,3 (0,7)
O(28)	-3161 (17)	-30 (12)	9509 (5)	6,9 (0,5)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) ( $\bar{\sigma} = 0,02 \text{ Å}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ ) ( $\bar{\sigma} = 1^\circ$ )

C(7)-C(4)	1,56	C(2)-C(1)	1,51
C(6)-C(5)	1,56	C(6)-C(1)	1,55
C(8)-C(7)	1,55	C(7)-C(1)	1,56
C(9)-C(7)	1,45	C(10)-C(1)	1,47
C(12)-C(11)	1,50	C(3)-C(2)	1,56
O(28)-C(11)	1,20	O(27)-C(2)	1,18
N(25)-C(18)	1,41	C(4)-C(3)	1,58
C(24)-C(21)	1,49	C(11)-C(3)	1,51
N(26)-N(25)	1,25	N(26)-C(3)	1,48
		C(5)-C(4)	1,55
C(6)-C(1)-C(2)	104	C(5)-C(6)-C(1)	104
C(7)-C(1)-C(2)	100	C(4)-C(7)-C(1)	95
C(7)-C(1)-C(6)	101	C(8)-C(7)-C(1)	111
C(10)-C(1)-C(2)	114	C(8)-C(7)-C(4)	114
C(10)-C(1)-C(6)	114	C(9)-C(7)-C(1)	115
C(10)-C(1)-C(7)	118	C(9)-C(7)-C(4)	112
C(3)-C(2)-C(1)	107	C(9)-C(7)-C(8)	109
O(27)-C(2)-C(1)	128	C(12)-C(11)-C(3)	119
O(27)-C(2)-C(3)	124	O(28)-C(11)-C(3)	120
C(4)-C(3)-C(2)	100	O(28)-C(11)-C(12)	120
C(11)-C(3)-C(2)	112	C(13)-C(12)-C(11)	123
C(11)-C(3)-C(4)	113	C(17)-C(12)-C(11)	116
N(26)-C(3)-C(2)	112	C(17)-C(12)-C(13)	120
N(26)-C(3)-C(4)	107	N(25)-C(18)-C(19)	122
N(26)-C(3)-C(11)	111	N(25)-C(18)-C(23)	118
C(5)-C(4)-C(3)	105	C(24)-C(21)-C(20)	122
C(7)-C(4)-C(3)	103	C(24)-C(21)-C(22)	117
C(7)-C(4)-C(5)	100	N(26)-N(25)-C(18)	114
C(6)-C(5)-C(4)	103	N(25)-N(26)-C(3)	111

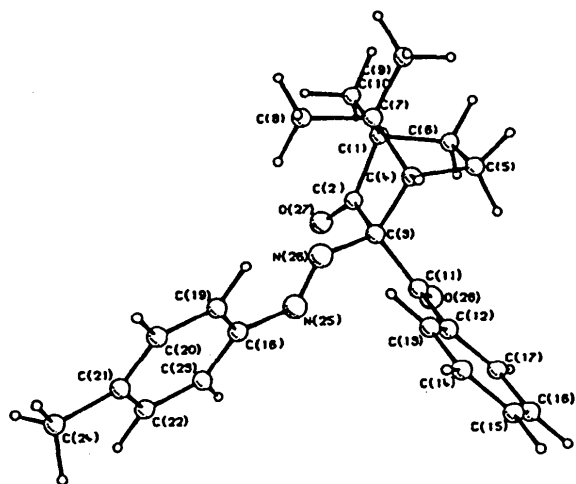


Fig. 1. Vue de la molécule exécutée avec le programme PLUTO (Motherwell & Clegg, 1978).

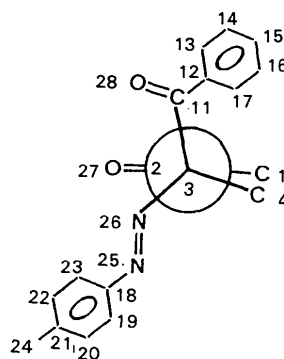


Fig. 2. Projection de Newman C(3)-C(2).

Les auteurs remercient la Direction de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui leur a permis d'effectuer les calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

#### Références

- BERTRAND, CH. & BEDOS, P. (1954). *C. R. Acad. Sci.* **239**, 498-500.  
 BUCKINGHAM, J. & GUTHRIE, R. D. (1969). *J. Chem. Soc. C*, pp. 1939-1944.  
 GUILLAUMON, J. C., LABRUYÈRE, F., METGE, C. & BERTRAND, C. (1973). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **276**, 1111-1114.  
 KADESH, R. G. & WELLER, S. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1310-1315.

MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.

MOTHERWELL, S. & CLEGG, B. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. de Cambridge, Angleterre.

OONK, H. A. J. (1965). PhD Thesis, Utrecht.

PARELLO, J., BERTRAND, C. & BEDOS, P. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 5034–5035.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

SMITH, J. W. (1955). *Electric Dipole Moments*, p. 85. London: Butterworths Scientific Publications.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 277–279

## Configuration du *p*-Chlorobenzylidène-2 Epicamphre-(–)-(E),\* C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ClO, Influence du Chromophore Styrenique sur l'Effet Cotton

PAR F. LABRUYÈRE, CH. BERTRAND ET C. METGE

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

A. DUBOURG ET R. ROQUES

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

ET J.-P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

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

(Reçu le 1 octobre 1982, accepté le 13 octobre 1983)

**Abstract.**  $M_r = 274.5$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 10.703$  (3),  $b = 11.327$  (4),  $c = 12.004$  (3) Å,  $V = 1455.3$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.25$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\mu = 0.26$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, room temperature,  $F(000) = 584$ ,  $R = 0.051$  for 787 observed reflexions. This structure determination confirms the *E* configuration already established by electronic spectra, NMR and dipole-moment studies. The conjugated system O=C–C=C in this compound, as in the *Z* isomer, is slightly skewed in the sense of a left-handed helix (–4°). This skewness does not explain the intense Cotton effect observed at 270 nm:  $\Delta\epsilon = -41$ . The strong dichroic absorption must be associated with the chirality of the styrene chromophore imposed by the *E* configuration of 2-(*p*-chlorobenzylidene)epicamphor. It is reported that the helicity rule for skewed dienes is inverted in the case of the styrene chromophore.

**Introduction.** Nous avons précédemment signalé (Labruyère & Bertrand, 1971, 1972) que l'action du *p*-chlorobenzaldéhyde sur l'épicamphre-(–) sodé permettait d'obtenir deux stéréoisomères de type *Z,E*. Rappelons leurs principales caractéristiques physiques.

Pour préciser la configuration de ces composés nous avons déjà effectué l'étude de la structure cristalline et

	UV (dioxanne)			
	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
<i>Z</i>	368 nm	450	300 nm	21500
<i>E</i>	342	162	280	17500

	DC (dioxanne)			
	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\max}$	$\Delta\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\Delta\epsilon$
<i>Z</i>	389 nm	-1,50	297 nm	-11,2
<i>E</i>	348	+1,6	278	-41,2

moléculaire de l'isomère *Z* (Roques, Bertrand, Labruyère, Declercq & Germain, 1982). Un écart à la planéité pour le système O=C–C=C de l'ordre de 4° accompagné d'une chiralité gauche en accord avec le signe de l'effet Cotton pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pouvait expliquer la valeur de l'absorption dichroïque  $\Delta\epsilon = -11$  conformément à la règle des diènes *cisoides* conjugués (Moscovitz, Charney, Weiss & Ziffer, 1961).

Quant à l'isomère *E*, la forte valeur de l'effet Cotton  $\Delta\epsilon(\pi \rightarrow \pi^*) = -41$  et la conjugaison plus faible, nous ont amené à nous demander quelle pouvait être l'influence, d'une part de la rotation du phényle autour de la liaison C(11)–C(12) et d'autre part de la déformation du système O=C–C=C. C'est pour vérifier quel était le

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