

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),* C₁₇H₁₉ClO, 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) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.25$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\mu = 0.26$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ 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

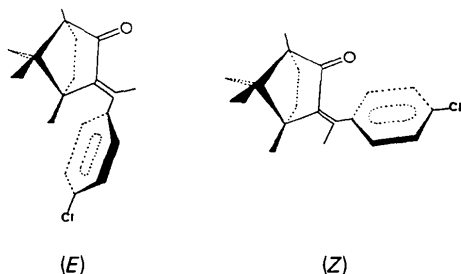
		UV (dioxanne)			
		$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
		λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
<i>Z</i>		368 nm	450	300 nm	21500
<i>E</i>		342	162	280	17500
		DC (dioxanne)			
		$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
		λ_{\max}	$\Delta\epsilon$	λ_{\max}	$\Delta\epsilon$
<i>Z</i>		389 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).

facteur déterminant que nous avons entrepris l'étude diffractométrique du *p*-chlorobenzylidène-2 épïcampbre-(E).



Partie expérimentale. Température de fusion du cristal: 423 K; dimensions inférieures à 0,25 mm (rendant négligeables les corrections d'absorption). Mesures effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles Syntex $P2_1$ (Mo $K\alpha$). Paramètres de la maille déterminés à partir du centrage de 15 réflexions. Spectre recueilli sur la seule partie asymétrique, $2\theta_{\max} = 47^\circ$. Valeurs maxima de h , k et l : 11, 12 et 13. 1256 réflexions mesurées, 787 retenues [$I > 2,5\sigma(I)$]. Réflexion de référence: 301; pas de déviation significative. Mesure expérimentale de D_m par flottation. Structure déterminée par les méthodes directes de *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980): atomes lourds révélés par synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases le plus probable. Paramètres atomiques affinés par la méthode des moindres carrés utilisant F de *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Source des facteurs de diffusion atomique et des valeurs f' et f'' : *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les poids attribués à chaque facteur de structure observé ont été calculés d'après le schéma de pondération $w = 1,5142/[\sigma^2(F) + 0,000512F^2]$. Atomes d'hydrogène introduits en position théorique, mais non affinés (1,08 Å de l'atome porteur et $B = 3,95 \text{ \AA}^2$) au cours du dernier affinement anisotrope. R final = 0,051, $R_w = 0,049$. Δ/σ moyen 0,35. Densité résiduelle maximum après synthèse de Fourier différence finale = 0,2 e Å⁻³.

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1, et les distances et angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne une vue de la molécule.

Cette étude cristalline montre que le *p*-chlorobenzylidène-2 épïcampbre considéré est bien de configuration *E*.

* Les listes des coordonnées des atomes d'hydrogène, des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38915: 9 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.

Essayons de montrer quelle corrélation existe entre l'effet Cotton de ce composé et la structure du système conjugué. Comme pour l'isomère *Z*, précédemment étudié, l'angle de torsion du système O=C–C=C fait apparaître un écart à la planéité de -4° traduisant ainsi une déformation identique du squelette de l'épicampbre dans les deux composés *E* et *Z* (Roques, Bertrand, Labryère, Declercq & Germain, 1982). Cette déformation, pour l'isomère *E*, ne permet donc pas d'expliquer la valeur importante de l'absorption dichroïque $\Delta\epsilon = -41$, observée pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 270 nm. Il faut donc faire intervenir une extension de la déformation au système styrénique par suite de la rotation du phényle. On doit en effet remarquer qu'en l'absence de ce chromophore, comme dans le cas du méthylène-2 épïcampbre, dont la planéité du système O=C–C=C est comparable, l'absorption dichroïque n'est que de $-5,5$ pour cette même transition. La rotation du noyau phényle par rapport au plan moyen O=C–C=C est plus importante pour le composé *E*. En effet le système styrénique est déformé suivant une hélice droite dont l'angle de torsion C(2)–C(11)–C(12)–C(13) est égal à $+7^\circ$ pour l'isomère *Z* et à -146° pour l'isomère *E*. Cette dernière valeur est due à la forte gêne stérique provoquée par la proximité du méthyle C(10) et du C(17)–H(17). En effet l'examen du modèle moléculaire montre que la planéité du système C=C– ϕ impose aux carbones C(10) et C(17) une distance de 2,4 Å environ, ce qui est incompatible avec la valeur des rayons de van der Waals, d'où la torsion de -146° constatée. Cette déformation se traduit par un effet Cotton négatif, rejoignant ainsi les conclusions proposées par Crabbé (1969) à partir d'une étude de stéroïdes contenant un chromophore styrénique.

A cette déformation vient s'ajouter une certaine rigidité conformationnelle du système conjugué entraînant ainsi une forte valeur de l'absorption dichroïque. Cette plus grande rigidité, observée pour l'isomère de configuration *E*, pourrait être due à une position privilégiée du noyau aromatique respectant à la fois la conjugaison et la gêne stérique.

Par ailleurs si l'on admet la projection du chromophore carbonyle suivant un diagramme d'octants pour la transition $n \rightarrow \pi^*$, cette similitude de conformation nous permet d'interpréter le signe de l'effet Cotton relatif à ce chromophore. Rappelons que ce signe est inversé quand on passe de l'isomère *Z* à l'isomère *E* et cette inversion se retrouve dans tous les composés de la famille des arylidène épïcampbres que nous avons synthétisés (Labryère & Bertrand, 1971, 1972). Or nous savons que le groupement phényle se situe, suivant l'isomère, dans des octants de signe opposé. Reste à savoir quel signe donner à ces octants car, d'après Sznatke (1965), les signes doivent être inversés suivant que le composé est issu d'une cyclohexanone ou d'une cyclopentanone *cis*oïde. Dans le cas de

l'épicamphre constitué par un bicyclic à cinq et six atomes, pour respecter les résultats expérimentaux, nous devons considérer nos arylidène épicamphres comme dérivant d'une cyclopentanone; notons que les mêmes observations ont été faites pour les arylidènes issus du camphre-(+) (Sotiropoulos 1968).

En résumé, quelques conclusions peuvent être extrapolées à cette famille d'arylidène épicamphres:

—les composés de configuration *E* présentent toujours un effet Cotton plus intense à 270 nm que leurs isomères de configuration *Z*.

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

$$B_{eq} = 8\pi^2 \langle \frac{1}{3} (2\pi^2)^{-1} \sum_i \sum_j \beta_{ij}(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j) \rangle.$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i>
C(1)	-3450 (8)	8824 (8)	8467 (8)	3,2
C(2)	-3131 (7)	7508 (7)	8530 (6)	2,8
C(3)	-4069 (8)	7006 (8)	9335 (7)	3,4
C(4)	-4839 (8)	8039 (7)	9719 (8)	3,6
C(5)	-3919 (9)	8761 (9)	10457 (8)	4,8
C(6)	-3018 (9)	9319 (8)	9616 (8)	4,3
C(7)	-4912 (8)	8753 (8)	8651 (8)	3,3
C(8)	-5534 (9)	9972 (9)	8844 (10)	5,8
C(9)	-5607 (9)	8121 (10)	7713 (8)	5,5
C(10)	-3046 (10)	9529 (8)	7455 (9)	4,7
C(11)	-2267 (8)	6801 (8)	8087 (6)	3,1
C(12)	-1158 (7)	7063 (7)	7375 (7)	2,7
C(13)	-821 (8)	6243 (7)	6569 (7)	2,9
C(14)	210 (8)	6416 (7)	5902 (7)	2,9
C(15)	922 (8)	7430 (8)	6076 (7)	3,3
C(16)	637 (8)	8245 (8)	6896 (7)	3,3
C(17)	-408 (8)	8054 (8)	7532 (8)	3,2
O(18)	-4176 (6)	5971 (6)	9601 (7)	6,0
Cl(19)	2244 (2)	7683 (2)	5253 (2)	4,7

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

C(2)–C(1)	1,530 (10)	C(8)–C(7)	1,550 (11)
C(6)–C(1)	1,559 (11)	C(9)–C(7)	1,529 (11)
C(7)–C(1)	1,582 (11)	C(12)–C(11)	1,493 (9)
C(10)–C(1)	1,518 (10)	C(13)–C(12)	1,388 (10)
C(3)–C(2)	1,506 (9)	C(17)–C(12)	1,393 (10)
C(11)–C(2)	1,333 (9)	C(14)–C(13)	1,378 (10)
C(4)–C(3)	1,503 (10)	C(15)–C(14)	1,394 (10)
O(18)–C(3)	1,221 (8)	C(16)–C(15)	1,383 (10)
C(5)–C(4)	1,557 (11)	Cl(19)–C(15)	1,749 (7)
C(7)–C(4)	1,518 (11)	C(17)–C(16)	1,372 (10)
C(6)–C(5)	1,533 (10)		
C(6)–C(1)–C(2)	103,9 (6)	C(4)–C(7)–C(1)	95,4 (6)
C(7)–C(1)–C(2)	99,5 (6)	C(8)–C(7)–C(1)	113,6 (7)
C(7)–C(1)–C(6)	100,9 (7)	C(8)–C(7)–C(4)	111,8 (7)
C(10)–C(1)–C(2)	119,2 (7)	C(9)–C(7)–C(1)	113,7 (7)
C(10)–C(1)–C(6)	115,7 (7)	C(9)–C(7)–C(4)	113,4 (7)
C(10)–C(1)–C(7)	114,8 (7)	C(9)–C(7)–C(8)	108,5 (7)
C(3)–C(2)–C(1)	104,5 (6)	C(12)–C(11)–C(2)	131,3 (7)
C(11)–C(2)–C(1)	136,1 (7)	C(13)–C(12)–C(11)	118,2 (7)
C(11)–C(2)–C(3)	119,4 (7)	C(17)–C(12)–C(11)	122,8 (7)
C(4)–C(3)–C(2)	105,6 (6)	C(17)–C(12)–C(13)	118,9 (7)
O(18)–C(3)–C(2)	126,4 (7)	C(14)–C(13)–C(12)	121,2 (7)
O(18)–C(3)–C(4)	128,0 (7)	C(15)–C(14)–C(13)	117,8 (7)
C(15)–C(4)–C(3)	103,7 (7)	C(16)–C(15)–C(14)	122,5 (7)
C(7)–C(4)–C(3)	100,6 (6)	Cl(19)–C(15)–C(14)	119,5 (6)
C(7)–C(4)–C(5)	103,5 (6)	Cl(19)–C(15)–C(16)	118,1 (6)
C(6)–C(5)–C(4)	103,9 (7)	C(17)–C(16)–C(15)	118,0 (7)
C(5)–C(6)–C(1)	104,3 (6)	C(16)–C(17)–C(12)	121,5 (7)

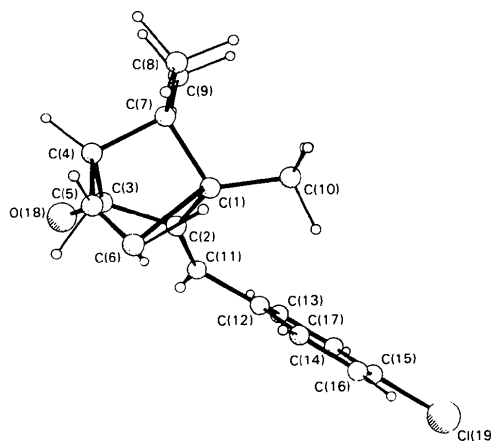


Fig. 1. Vue de la molécule exécutée selon le programme PLUTO (Motherwell & Clegg, 1978).

—la déformation plus grande du système conjugué et sa rigidité rendent ce chromophore encore plus asymétrique, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'absorption dichroïque pour les composés de type *E*.

Enfin la présence d'un substituant tel que Cl ou CH₃ en *ortho* du noyau aromatique ne modifiant pas sensiblement la valeur du $\Delta\epsilon$, nous nous proposons de provoquer une rotation plus grande du phényle, afin de connaître, pour chaque type d'isomère, dans quelle mesure l'effet Cotton est modifié par la nouvelle chiralité du système conjugué.

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

- CRABBÉ, P. (1969). *Chem. Ind. (London)*, pp. 917–918.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LABRUYÈRE, F. & BERTRAND, CH. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **274**, 664–667.
- LABRUYÈRE, F. & BERTRAND, CH. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 673–676.
- 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*. 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.
- ROQUES, R., BERTRAND, CH., LABRUYÈRE, F., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 646–648.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SNATZKE, G. (1965). *Tetrahedron*, **21**, 413–419, 439–448.
- SOTIROPOULOS, J. (1968). Thèse D. Sc., Toulouse.