

Etudes cristallographiques en série sesquiterpénique.

I. Structures cristallines et moléculaires du bromo-3 α longifolène, du bromo-3 α (7 β H) longifolane et du bromo-7 cyclo (3:15) longifolane.

par Jean-Claude THIERRY et Raymond WEISS

Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S.
Institut de Chimie-B.P.296/R8 - STRASBOURG -67- FRANCE

(Received in France 22 April 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Helmlinger et Ourisson ont montré que le longifolène et certains de ses dérivés donnent des réactions de transpositions transannulaires homolytiques et hétérolytiques, ainsi qu'une cyclisation transannulaire (1), (2).

Afin de préciser les caractères conformationnels permettant ces réactions, nous avons déterminé les structures cristallines et moléculaires de trois dérivés : le bromo-3 α longifolène 1, le bromo-3 α (7 β H) longifolane 2 et le bromo-7 cyclo (3:15) longifolane 3.

Données cristallographiques.

Les paramètres cristallins des trois composés ont été déterminés sur une chambre de précession avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les densités ont été mesurées par flottaison dans une solution aqueuse d'iode de potassium.

1 ; $C_{15}H_{23}Br$, système orthorombique

$a = 8,953 \pm 0,009 \text{ \AA}$ $b = 10,215 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $c = 15,267 \pm 0,015 \text{ \AA}$
 $D_c = 1,396$; $Z = 4$; $D_o = 1,34$; Groupe spatial $P2_12_12_1$

2 ; $C_{15}H_{23}Br$, système monoclinique

$a = 10,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 7,819 \pm 0,009 \text{ \AA}$ $c = 9,476 \pm 0,010 \text{ \AA}$
 $D_c = 1,362$; $Z = 2$; $D_o = 1,39$; Groupe spatial $P2_1$
 $\beta = 112^\circ 28' \pm 20'$

3 ; $C_{15}H_{23}Br$, système orthorombique

$a = 20,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 6,901 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 9,251 \pm 0,009 \text{ \AA}$
 $D_c = 1,437$; $Z = 4$; $D_o = 1,42$ Groupe spatial $P2_12_12_1$

Les intensités de 680 (1), 820 (2), 750 (3) réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique "PAILRED" en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation. Pour les composés 1 et 2, aucune correction d'absorption n'a été effectuée, compte tenu des dimensions des cristaux utilisés ; 1 : $0,2 \times 0,3 \times 1,0$ mm ; 2 : $0,3 \times 0,25 \times 1,0$ mm. Les intensités mesurées du composé 2 ont été corrigées de l'absorption en assimilant le cristal à un cylindre d'axe \vec{b} de diamètre 0,57 mm. Le coefficient d'absorption μ des trois dérivés est : $31,1 \text{ cm}^{-1}$.

Le problème de la phase a été résolu par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été réalisé pour les trois dérivés par une méthode de moindres carrés à l'aide d'une adaptation du programme SFLS 5 de Prewitt (3). Les valeurs finales des facteurs de reliabilité R_1 et R_2 définies par

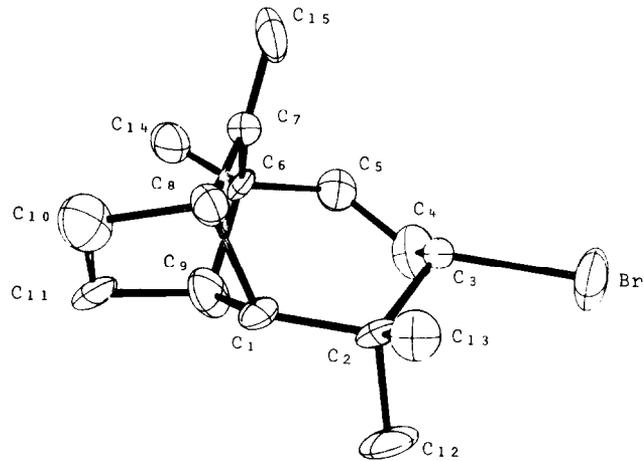


figure 1

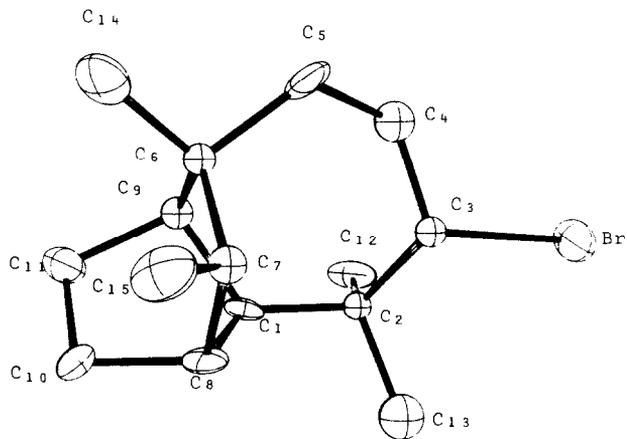


figure 2

$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ et $R_2 = \left[\frac{\sum (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum |F_o|^2} \right]^{1/2}$ sont :

	1	2	3
R ₁	0,056	0,051	0,043
R ₂	0,063	0,064	0,052

Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des séries différences. Pour les trois composés, l'introduction des coordonnées des atomes d'hydrogène dans le calcul des facteurs de structure conduit à un abaissement significatif du coefficient R₂.

La structure absolue des trois dérivés a été établie en utilisant la dispersion anormale de l'atome de brome ($\Delta f' = 0,09$, $\Delta f'' = 1,5$). Pour déterminer la configuration des trois dérivés, nous avons comparé les coefficients R₂ obtenus après affinement anisotrope par la méthode statistique de Hamilton (4).

Les écarts types ont été calculés à partir de l'affinement par moindres carrés. Le tableau 1 donne les valeurs moyennes trouvées pour les différents types de liaisons interatomiques. Les écarts types sur les angles de valence sont : $\underline{1} \sigma = 1,30^\circ$, $\underline{2} \sigma = 1,15^\circ$, $\underline{3} \sigma = 0,98^\circ$.

Tableau 1

Liaisons (Å)	<u>1</u>	$\sigma(\text{Å})$	<u>2</u>	$\sigma(\text{Å})$	<u>3</u>	$\sigma(\text{Å})$
C - Br	2,021	0,016	2,000	0,013	1,970	0,013
C - C	1,550	0,021	1,548	0,021	1,547	0,016

Résultats.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les structures moléculaires du bromo-3 α longifolène 1, du bromo-3 α (7 BH) longifolane 2, du bromo-7 cyclo (3:15) longifolane 3 (5).

La conformation du cycle à sept chaînons C-1/C-9 est, dans les trois dérivés, du type chaise croisée. La géométrie du pont C-9, C-1, C-8 est la même pour les trois dérivés : l'angle C-9C-1C-8 est de $93,40^\circ$, (valeur moyenne) et la distance entre les atomes non liés C-9 et C-8 est de $2,25 \text{ \AA}$ (valeur moyenne).

Dans les dérivés 1 et 2, les groupements type camphène et isocamphane admettent chacun deux plans moyens définis par les atomes C-7C-8C-9C-6 (plan I) et C-8C-9C-10C-11 (plan II), caractéristiques des bicyclo [2'2'1] heptanes. Dans le dérivé 3, le groupement type isocamphane est déformé par les interactions Br...C-14 et par le pont C-3C-15C-7. Les écarts par rapport aux plans moyens I et II sont voisins de $0,11 \text{ \AA}$.

Dans les dérivés 1 et 2 les atomes C-3, C-15, C-7, Br ne s'écartent pas significativement d'un plan moyen qui contient les atomes d'hydrogène placés en 3β (1) et 7β (2). Pour le dérivé 1, la distance entre les atomes non liés C-3...C-7 est de $3,00 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,02 \text{ \AA}$) et la distance C-7...3 BH est voisine de $2,40 \text{ \AA}$. Pour le dérivé 2, la distance C-3...C-7 est de $3,18 \text{ \AA}$ ($\sigma = 0,02 \text{ \AA}$). La distance entre les atomes d'hydrogène placés en 3β et 7β est voisine de $1,94 \text{ \AA}$. Il y a donc dans les deux cas tension de Pitzer dans le cycle moyen C-1/C-8.

Dans les dérivés 1 et 2, les atomes C-4 et C-3, dont les positions ne sont pas définies par la base rigide type camphène ou isocamphane, sont bloqués par de très fortes interactions de van der Waals avec les atomes C-1, C-11, C-6, C-7, les distances correspondantes sont voisines de $3,00 \text{ \AA}$.

Nous remercions Monsieur Helmlinger qui nous a préparé les produits et Monsieur Ourisson pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références.

- 1) D. Helmlinger et G. Ourisson, *Liebigs Ann.* 1965, 686, 19.
- 2) D. Helmlinger, Thèse de Doctorat Es Sciences, Strasbourg (1969).
- 3) C.T. Prewitt, Fortran Crystallographic Least Squares Program, Oak Ridge, Tenn 1962 - Report n° ORNL - TM 305.
- 4) W.C. Hamilton, *Acta Cryst.* 18, 502 (1965).
- 5) Adaptation locale du programme de C.K. Johnson, Ortep, ORNL.3794 (1965), traceur Benson 1341.

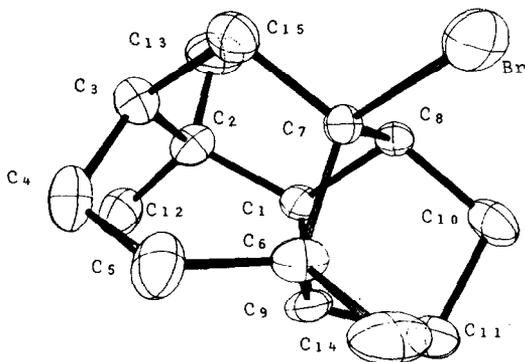


figure 3