

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES EN SERIE SESQUITERPENIQUE.

II. Structures cristallines et moléculaires de trois dérivés transposés du cypérène.

par H. DREYFUS, J.CI. THIERRY et R. WEISS

Laboratoire de Cristallographie^x

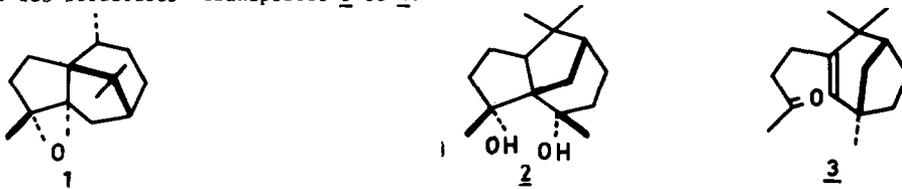
Institut de Chimie - B.P. 296/R8 - STRASBOURG-67-FRANCE

et O. KENNARD[⊗], W.D.S. MORTHERWELL, J.C. COPPOLA et D.G. WATSON

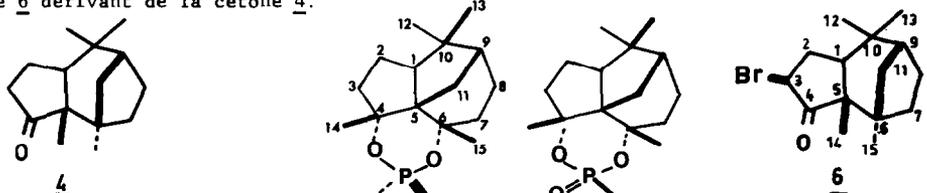
University Chemical Laboratory, CAMBRIDGE, GRANDE-BRETAGNE.

(Received in France 22 April 1969; received in UK for publication 14 August 1969)

Luu Bang, Diaz-Parra et Ourisson ont montré que le traitement de l'époxyde de cypérène 1 par l'acide formique donne notamment un glycol, auquel ils ont attribué la structure transposée 2, sur la base d'une corrélation avec le cédrene.¹ Le traitement du même produit 2 par un autre acide de Lewis, SnCl₄, leur a donné deux cétones isomères, pour lesquelles ils proposent les structures transposées 3 et 4.²



Nous confirmons ici la structure moléculaire de deux dérivés de ces nouveaux squelettes sesquiterpéniques : les halophosphoridates 5 du glycol 2, et nous établissons celle de l' α -bromocétone 6 dérivant de la cétone 4.



Données cristallographiques.

5a C₁₅H₂₃PO₃Cl ; système quadratique

a = b = 9,780 ± 0,009 Å

Dc = 1,343

Z = 4

5b C₁₅H₂₃PO₃Br ; système monoclinique

a = 13,768 ± 0,013 Å

Dc = 1,479

b = 15,982 ± 0,015 Å

β = 92,36 ± 0,25°

Z = 4

Do = 1,47

6 C₁₅H₂₃BrO ; système quadratique

a = b = 9,511 ± 0,010 Å

Dc = 1,399

Z = 4

Do = 1,39

c = 16,422 ± 0,017 Å

Groupe spatial : P4₁

c = 7,409 ± 0,008 Å

Groupe spatial : P2₁

c = 15,724 ± 0,015 Å

Groupe spatial : P4₁

Les paramètres cristallins des trois composés ont été déterminés avec le rayonnement K α du cuivre (λ = 1,54178 Å), sur diffractomètre Picker à quatre cercles pour 5a, et sur chambre de précession pour 5b et 6.

Pour 5a 1366 réflexions indépendantes non-nulles ont été mesurées sur Diffractomètre Picker et les intensités de 1576 (5b) et 756 (6) réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique "PAILLED" ; les trois enregistrements ont été effectués en utilisant le rayonnement K α du cuivre. Les intensités mesurées ont été corrigées du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation.

x : Equipe de recherche associée au CNRS

⊗ : External staff, Medical Research Council

Pour 5a, la structure a été résolue par des méthodes directes. Pour 5b et 6, 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 Prewitt⁴ pour 5b et 6; la pondération utilisée est fondée sur la statistique de comptage pour 5a et sur un schéma proposé par Hughes⁵ pour 5b et 6.

Les valeurs actuelles des facteurs de reliabilité R_1 et R_2 définis par :

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

R_1	=	$\frac{5a}{0,058}$	$\frac{5b}{0,102}$	$\frac{6}{0,082}$
R_2	=	0,044	0,105	0,084

Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des séries différences. Pour les trois dérivés, l'introduction des coordonnées des atomes d'hydrogène dans le calcul des facteurs de structure conduit à un abaissement significatif du coefficient R_2 .

La structure absolue a été établie en utilisant la dispersion anormale de l'atome de brome ($\Delta f' = 0,9$, $\Delta f'' = 1,5$). Pour déterminer la configuration absolue, nous avons comparé par la méthode statistique de Hamilton⁶ les coefficients R_2 donnés par affinement anisotrope des deux solutions énantiomorphes.

Les écarts-type ont été calculés à partir de l'affinement par moindres carrés. Les valeurs moyennes des différentes liaisons et les écarts-type moyens correspondants sont les suivants :

<u>5a</u> Liaison	d(Å)	σ (Å)	<u>5b</u> Liaisons	d(Å)	σ (Å)	<u>6</u> Liaisons	d(Å)	σ (Å)
P-Cl	1,996	0,003	P-Br	2,17	0,006	C-Br	1,91	0,016
P-O	1,547	0,005	P-O	1,55	0,016	C=O	1,20	0,019
P=O	1,429	0,005	P=O	1,47	0,016	C-C	1,544	0,022
C-O	1,494	0,007	C-O	1,51	0,020			
C-C	1,548	0,010	C-C	1,551	0,029			

Les écarts-type sur les angles au stade actuel de l'affinement sont inférieurs à 0,70° pour 5a, 1,50° pour 5b et à 1,30° pour 6.

Description des structures.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la structure moléculaire des dérivés 5b et 6 avec les distances interatomiques. La conformation des deux molécules de l'unité asymétrique de 5b étant identique, nous avons indiqué sur la figure 1 les moyennes calculées. Les distances interatomiques de 5a sont données sur la figure 3.

Dans les dérivés 5, les conformations des deux molécules indépendantes sont identiques à ceci près que le chlore et le brome occupent des positions épimères. Les groupements méthyles en C-4 et C-6 sont en β et le groupement phosphoridate est en α , ce qui permet de déduire la configuration α de l'oxygène pour le glycol 2 et l'époxyde 1.

Les squelettes des deux composés possèdent un groupement rigide de type bicyclo [3.2.1.] octane auquel est accolé un cycle à cinq chaînons C-1/C-5 croisé.

Dans le dérivé 6, le groupement bicyclo [3.2.1.] octane n'est pratiquement pas déformé par rapport à la conformation d'énergie minimum du groupement libre.⁷

Il admet deux plans moyens passant par les atomes C-6, C-7, C-8, C-9 et C-5, C-6, C-9, C-10. Les écarts par rapport à ces différents plans sont inférieurs à 0,016 Å. Le méthyle en C-10 est équatorial et celui en C-5 est en β . Les atomes C-3, C-4, C-5 et O (du carbonyle) admettent un plan moyen; les écarts par rapport à ce plan sont tous inférieurs à 0,015 Å.

Dans les dérivés 5, le groupement bicyclo [3.2.1.] octanique est déformé notamment par la présence du groupement halophosphoridate, ce qui entraîne pour les atomes C-1, C-5, C-10, C-9 et C-6, C-9, C-8 des écarts aux plans moyens respectifs supérieurs à 0,06 Å et à 0,03 Å.

Dans les composés 5 et 6, les conformations en C-1 et C-5 présentent des déformations d'angles hautement significatives, qui impliquent l'existence de tensions importantes dans le squelette carboné :

Angles	<u>5a</u> θ (°)	σ (°)	<u>5b</u> θ (°)	σ (°)	<u>6</u> θ (°)	σ (°)
C-10 C-1 C-2	119,1	0,6	119,4	1,5	121,2	1,3
C-4 C-5 C-6	117,2	0,5	114,8	1,5	119,5	1,3
C-4 C-5 C-11	111,8	0,5	113,0	1,4	97,8	1,1
C-5 C-4 C-14	120,1	0,5	117,0	1,5		
C-5 C-6 C-15	116,1	0,5	113,7	1,4		

Le chloro et le bromo-phosphoridate cristallisent dans des systèmes différents. Cependant il est intéressant de noter que le dérivé chloré 5a et la bromocétone 6 adoptent le même groupe spatial P_4 rarement observé jusqu'ici.

Pour 5a les calculs ont été effectués sur ordinateurs IBM 360/44 en utilisant certains programmes spécialement mis au point par Dr. A.G. Larson. Pour 5b et 6 les calculs ont été effectués sur les ordinateurs IBM 360/40, 360/44 et 360/65, au Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Strasbourg et du Centre National de la Recherche Scientifique de Cronenbourg.

Nous remercions M. G. OURISSON d'avoir porté à notre attention ces nouveaux composés.

Bibliographie

1. Luu Bang, M. Diaz-Parra et G. Ourisson, *Tetrahedron Letters*, 227 (1969).
2. Luu Bang et G. Ourisson, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
3. J.B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537, (1961).
4. Prewitt, Fortran Crystallographic Least Squares Program, Oak Ridge, Tenn. 1962 - Report n° ORNL - TM 305.
5. E.W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737 (1941)
6. W.C. Hamilton, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
7. G.J. Gleicher, P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967).
8. Adaptation locale du programme de C.K. Johnson, Ortep, ORNL. 3794 (1965), traceur Benson 1341.

FIG. 1

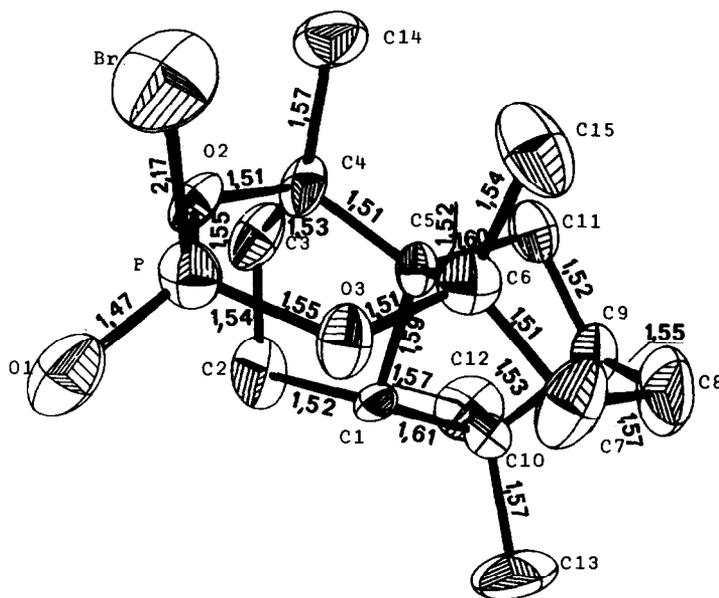


FIG. 2

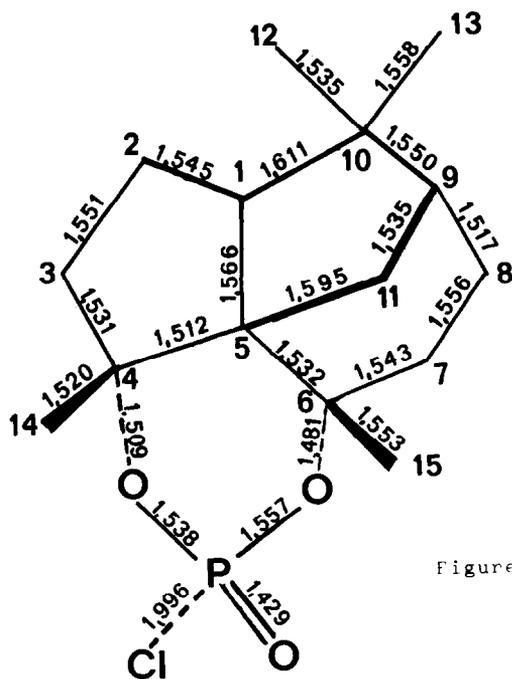
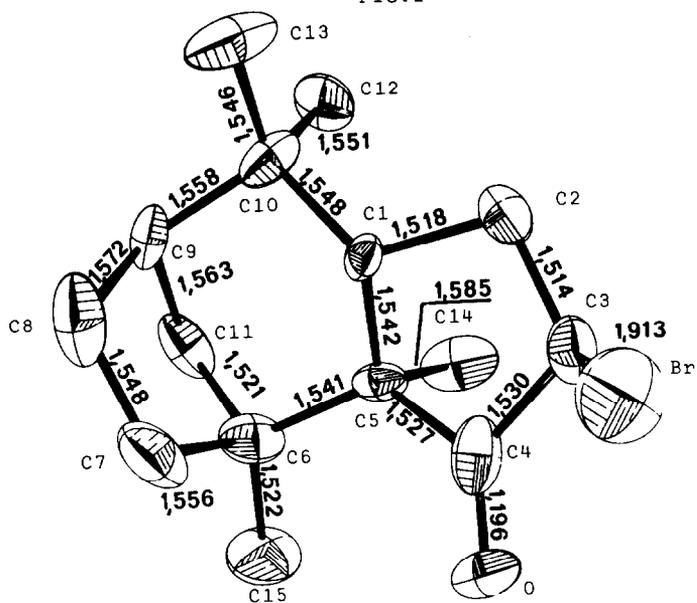


Figure 3