

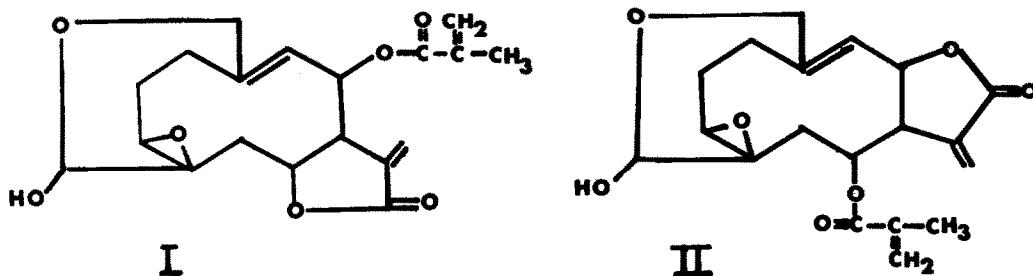
DETERMINATION PAR LES RAYONS X DE LA STRUCTURE D'UN ESTER  
SESQUITERPENIQUE : LE VERNOLIDE

Claudine Pascard

(Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S.,  
91 - Gif-sur-Yvette, France)

(Received in France 11 September 1970; received in UK for publication 14 September 1970)

Un nouvel ester sesquiterpénique, le vernolide, de formule brute  $C_{19}H_{22}O_7$ , a été isolé de Vernonia colorata par Toubiana et Gaudemer (1). Les réactions d'hydrogénéation et d'époxydation ainsi que les études en R. M. N. ont permis de déterminer les divers groupes fonctionnels (1). En conclusion de ces études, deux formules planes sont possibles, avec toutefois une forte présomption en faveur de la formule II (2) :



La résolution de la structure a été entreprise sur un dérivé à atome lourd, l'iobenzoate  $C_{26}H_{25}O_8I$ . Les cristaux disponibles étaient malheureusement très fins et le plus souvent macrés. Les meilleurs cristaux sélectionnés (env.  $0,1 \times 0,1$  mm de section) demandaient des poses d'environ 300 h. durant lesquelles une décomposition partielle sous l'action des rayons X était manifeste. Ceci explique que sur 2500 taches accessibles au rayonnement CuK $\alpha$ , nous n'en ayons enregistré que 770.

Les données cristallographiques sont les suivantes : système monoclinique, groupe spatial  $P2_1$ ,  $a = 11,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 17'$ ,  $Z = 2$ .

La structure a été résolue par la méthode habituelle de l'atome lourd dont les coordonnées ont été facilement déterminées à l'aide de la projection (010) de la fonction de Patterson. La coordonnée  $y$  arbitraire a été prise égale à zéro

La densité électronique, calculée avec l'atome d'iode seul présente nécessairement un plan miroir ( $P2_1/m$ ) à  $y = 0$ . L'identification de la molécule a été rendue délicate par le fait qu'une partie importante de celle-ci (toute la partie iodobenzoate ainsi que la chafne latérale  $-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ ), représentant 57% de la densité électronique, se trouve effectivement dans le plan miroir parasite. Le groupe spatial est donc, en fait, proche de  $P2_1/m$  et il a été très difficile de se dégager de cette pseudo-symétrie. C'est finalement l'identification sans équivoque du groupe lactone qui nous a permis de reconstituer de proche en proche l'ensemble de la molécule

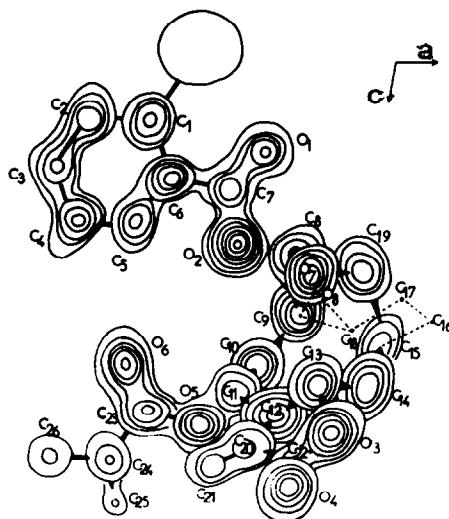
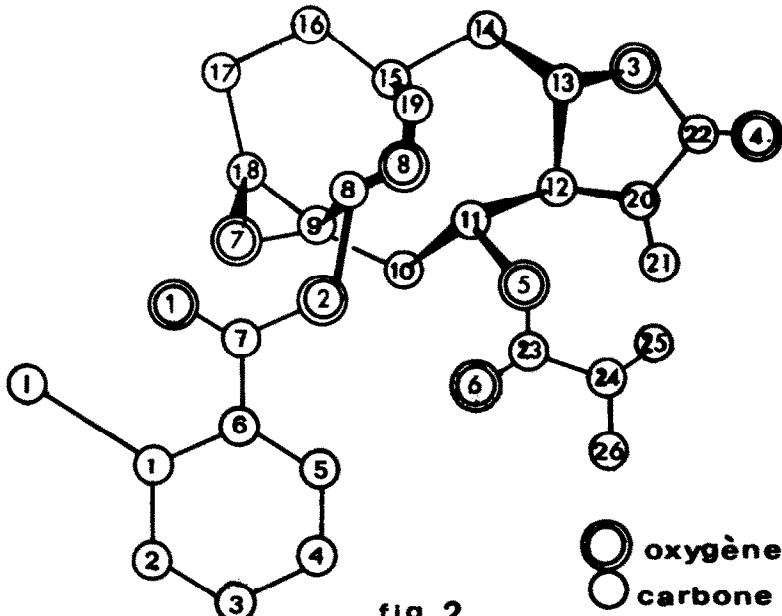


Fig. 1

La densité électronique finale montre clairement tous les atomes et les pics parasites dus au pseudo-miroir ont disparu. Le facteur d'accord en fin d'affinement est égal à 0,15.

La Figure 1 représente, superposées sur le plan ( $xOz$ ), les sections de densité électronique passant par les centres atomiques. Pour plus de clarté, le contour des atomes C-16, C-17, C-18 et O-8 a été omis. La partie iodobenzoate se détache clairement. On remarque la disposition particulière de la chafne latérale, située dans le

même plan que le cycle benzénique et dont l'oxygène O-6 est distant de 3,23 Å du carbone C-5. Le vernalide se présente sous la forme d'un cycle à 10 atomes de carbone, avec un pont C-O-C joignant un atome de carbone de l'époxyde, C-9, avec un atome de carbone de la double liaison, C-15.



Sur la figure 2, nous avons représenté la molécule avec la configuration relative des carbones asymétriques : la molécule correspond bien à la formule II et la lactone est liée en trans au cycle en  $C_{10}$ .

Cette étude cristallochimique reste approchée en ce qui concerne les longueurs de liaison qui ne sont connues qu'à 0,07 Å près, l'écart-type atteignant 0,10 Å sur les liaisons faisant intervenir un atome dont la coordonnée est voisine de zéro. Les résultats obtenus sont suffisants cependant pour apporter la confirmation des travaux chimiques et pour donner la stéréochimie du vernalide.

Nous remercions M. le Professeur Lederer pour l'attention avec laquelle il a suivi nos travaux et M. Toubiana qui nous a suggéré le sujet de ces recherches et qui nous a préparé les cristaux.

Références

- (1) R. Toubiana et A. Gaudemer, Tetrahedron Letters, p. 1333 (1967).
- (2) C. M. Ho et R. Toubiana, Tetrahedron, 26, 941 (1970).