

CONSTITUANTS D'EVODIA FLORIBUNDA BAKER - II - 2ème Partie

CONFIRMATION PAR RAYONS X DE LA STRUCTURE DE L'ESTER METHYLIQUE DE L'ACIDE FLORIDIOLIQUE.

R.BALLY^{**}, D.BILLET^{*}, M.DURGEAT^{*} et S.HEITZ^{*}

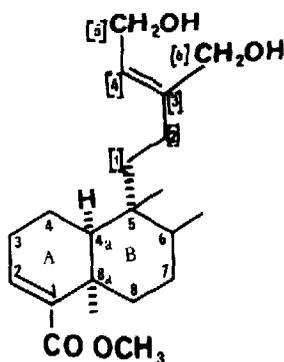
^{**} Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230-Paris, Cedex 05.

^{*} Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005-Paris.

(Received in France 17 May 1976; received in UK for publication 22 June 1976)

Introduction et détermination de la structure.

Cette étude a été entreprise afin de confirmer les hypothèses structurales proposées dans l'article précédent (1). Les cristaux, incolores, se présentent sous forme de prismes. Le système de cristallisation est monoclinique, groupe $P2_1$; les paramètres de la maille ont pour valeurs : $a = 18,99$, $b = 7,73$, $c = 7,17 \text{ \AA}$, $\beta = 95,9^\circ$, $Z = 2$. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un individu de 0,3 mm de section moyenne et de 1 mm de longueur à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, en déduisant un fond théorique continu résultant d'une série unique de mesures en fonction de l'angle θ ; aucune correction d'absorption ou d'extinction n'a été appliquée. La structure a été déterminée par le programme MULTAN (2) sans difficultés particulières.



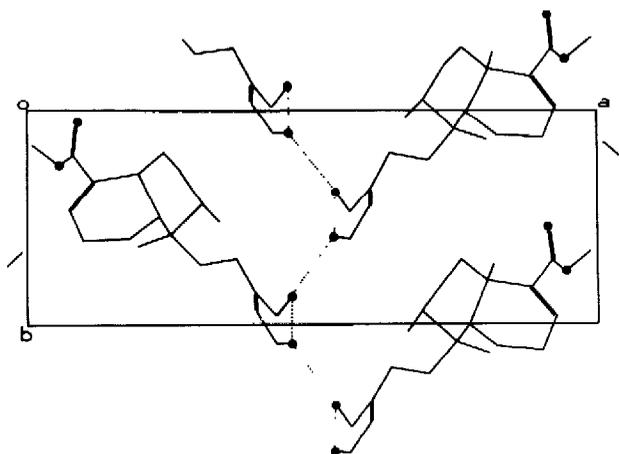
Les paramètres atomiques ont été affinés par moindres carrés en matrice complète avec l'approximation d'une agitation anisotrope pour les atomes C et O, et isotrope pour les atomes H. Ces derniers ont été positionnés sur série-différence au stade $R = 0,10$. Pour les 2.234 réflexions indépendantes observées, non pondérées, l'indice R final est de 0,053 et R_w de 0,050. Les erreurs moyennes estimées sur les longueurs de liaisons et les

angles de valence sont respectivement de $0,006 \text{ \AA}$ et $0,7^\circ$.

Description de la molécule.

La stéréochimie est conforme aux prévisions (1) : la jonction des cycles A-B est cis comme dans la tinophyllone (3) et le gutiérolide (4) ; les chaînes du diol sont en orientation cis.

Les longueurs de liaisons et les angles de valence ne présentent pas de particularités notables. La jonction cis des cycles A et B est caractérisée par les angles dièdres 4-4a-8a-1 et 5-4a-8a-8 respectivement de $-52,5^\circ$ et $-46,0^\circ$. Cette jonction cis entraîne une pliure importante de la molécule au niveau de la liaison 8a-4a : l'angle dièdre entre les plans moyens des cycles A et B est de 65° .



Projection de la structure selon l'axe cristallographique z . Les atomes d'oxygène sont représentés par des cercles pleins, les liaisons hydrogène intermoléculaires par des pointillés.

La cohésion cristalline est renforcée par deux liaisons hydrogène intermoléculaires reliant les groupes CH_2OH entre eux. Ces liaisons sont d'énergie très voisines et assez fortes : $\text{O} \cdots \text{O} : 2,69$ et $2,70 \text{ \AA}$. Le groupe COOCH_3 ne participe à aucune interaction courte. Une présentation détaillée de la structure cristalline paraîtra dans *Acta crystallographica*

(1) D.BILLET, M.DURGEAT, S.HEITZ, J.P.BROUARD et A.AHOND, Partie I, article précédent.

(2) G.GERMAIN, P.MAIN et M.M.WOLFSON, *Acta crystallogr.*, 1971, **A27**, 368.

(3) L.BREHM, O.J.R.HODDER et T.G.HALSALL, *J.chem.Soc.*, 1971, C, p.2529.

(4) W.B.T.CRUSE, M.N.G.JAMES, A.A.AL-SHAMMA, J.K.BEAL et R.W.DOSKOTCH, *Chem.Comm.*, 1971, p.1276