

- HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
 HAMILTON, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 95.
 HANDOVSKY, H. (1920). *Arch. Pharm.* **86**, 138.
 HAWKINS, R. & FABING, H. D. (1956). *Science*, **123**, 886.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Report ORNL-3794 (2nd Rev.), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
 McDOWELL, J. J. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2175.
 MANDELL, A. & MORGAN, M. (1971). *Nature New Biol.* **230**, 85.
 QUARLES, W. C. (1971). Dissertation 71-9896. Univ. of California, Berkeley.
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
 STROMBERG, V. L. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1707.
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (1965). Supplement. London: The Chemical Society.
 THEWALT, U. & BUGG, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 82.
 TURNER, W. J. & MERLIS, S. (1959). *Arch. Neurol. Psychiatr.* **81**, 21.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3228

Études Cristallographiques en Série Sesquiterpénique. III. Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-7 Cyclo[3:15]longifolane

PAR J. C. THIERRY ET R. WEISS

*Laboratoire de Cristalochimie, associé au C.N.R.S.,
 Institut de Chimie, BP 296/R8, 67008-Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 25 mai 1972)

The molecular structure and absolute configuration of 7-bromocyclo[3:15]longifolane, $C_{15}H_{23}Br$, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ and the cell constants are: $a = 20.53 \pm 0.02$, $b = 6.901 \pm 0.007$, $c = 9.251 \pm 0.009$ Å, with $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares techniques to $R = 0.043$ for 748 independent reflexions measured by diffractometry. The absolute configuration was established taking into account the anomalous dispersion effect from bromine atoms. The geometry of a new adamantane-type tetracyclic sesquiterpene skeleton is described.

Introduction

La détermination de la structure cristalline et moléculaire du bromo-7 cyclo[3:15]longifolane a été entreprise dans le cadre de l'étude par rayons X des réactions transannulaires du longifolène. Helmlinger & Ourisson (1969) ont obtenu, par isomérisation du bromo-3 α longifolène, un dérivé tétracyclique nouveau, issu d'une cyclisation transannulaire, pour lequel l'hypothèse de structure déduite de ses réactions (Fig. 1) a été prouvée par cette étude radiocristallographique. Un article préliminaire relatif à cette structure a déjà été publié (Thierry & Weiss, 1969). Nous donnons ici les détails de l'étude par rayons X de ce nouveau dérivé tétracyclique de type adamantoïde.

Partie expérimentale

Les monocristaux nécessaires à la détermination de la structure du bromo-7 cyclo[3:15]longifolane ont été obtenus par recristallisation lente dans l'acétate d'éthyle. Ils se présentent sous forme d'aiguilles dont l'axe d'allongement est orienté selon [010]. La classe

de Laue, le groupe d'espace et les paramètres ont été déterminés à partir de clichés de diffraction effectués sur une chambre de précession, préalablement étalonnée à l'aide d'un monocristal de chlorure de sodium, avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les extinctions systématiques ($h00$ avec $h = 2n + 1$, $0k0$ avec $k = 2n + 1$, $00l$ avec $l = 2n + 1$) conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_12_12_1$ seul compatible avec l'activité optique du dérivé $[\alpha]_D = 66^\circ$. La densité (D_m) a été mesurée par flottaison dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Données cristallines

$C_{15}H_{23}Br$, $M = 283,3$, orthorhombique; $a = 20,53 \pm 0,02$, $b = 6,901 \pm 0,007$, $c = 9,251 \pm 0,009$ Å; $U = 1311$ Å³ $D_m = 1,42 \pm 0,02$, $Z = 4$, $D_c = 1,437$; $F(000) = 592$, $\mu = 31,1$ cm⁻¹ pour $K\alpha$ du cuivre (λ moyen = 1,54178 Å), groupe spatial $P2_12_12_1$ (D_2^4 , No. 19).

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique à monocristal Philips PAILRED, à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda K\alpha$) en utilisant le plan réflecteur (111) d'une lame

de silicium comme monochromateur. Le discriminateur d'énergie a été réglé de façon à laisser passer 95 % de l'énergie du faisceau transmis. L'ouverture du compteur à scintillations était de 2° . Nous avons choisi pour la mesure des intensités, un monocristal de dimensions $0,30 \times 0,23 \times 1,00$ mm, scellé dans un capillaire en verre de Lindemann, l'axe cristallographique [010] coïncidant avec l'axe ω de l'appareil. Chaque réflexion a été mesurée avec une vitesse de balayage de 1° min^{-1} . Le fond continu a été mesuré pendant 10 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Pour la détermination et l'affinement de la structure, nous avons retenu toutes les intensités diffractées dont la valeur de l'écart-type relatif, calculée suivant la loi de Poisson, était inférieure ou égale à 0,2 soit 748 réflexions indépendantes. Compte tenu des dimensions du cristal, les effets de l'absorption ont été négligés. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de

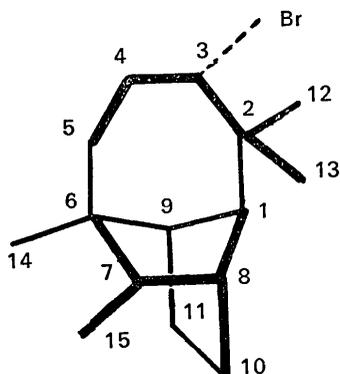


Fig. 1. Structure moléculaire et nomenclature des atomes dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane.

brome. Les autres atomes de la molécule ont été localisés en utilisant la méthode de l'atome lourd. L'indice de reliabilité $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_c|}$, calculé avec l'atome de brome puis avec l'ensemble des atomes de la molécule, est égal à 0,30 et 0,22. Les facteurs de diffusion utilisés ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), améliorée par Forsyth & Wells (1959). Les constantes utilisées ont été calculées par Moore (1963). Le facteur de diffusion de l'atome de brome a été corrigé de la partie réelle de la dispersion anormale: $\Delta f' = -0,96$ pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre (*International Tables for X-ray crystallography*, 1962).

Affinement de la structure

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique a été réalisé par moindres carrés (matrice totale), en utilisant le programme SFLS 5 de Prewitt (1962). L'expression minimisée est $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$. La pondération ω est 0,25 si $|F_o| < 5$ et $|F_o| > 150$; 1 si $10 < |F_o| < 75$, avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à un indice R de 0,096. Quatre cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation anisotrope ont conduit à un indice R de 0,064; l'indice $R\omega = \frac{|\sum \omega(|F_o| - |F_c|)|}{\sum \omega|F_o|}^{1/2}$ selon Hamilton (1965) est alors égal à 0,073. A ce stade de la détermination de la structure, une série différence a permis de déterminer les coordonnées des 23 atomes d'hydrogène de la molécule. Ils ont été attribués à des pics de densité électronique compris entre 0,20 et $0,50 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. L'introduction dans le calcul du facteur $R\omega$ des atomes d'hydrogène auxquels ont été attribués un facteur d'agitation thermique de 5 \AA^2 conduit à un abaissement significatif de 0,007 du facteur $R\omega$.

La structure absolue de la molécule a été confirmée en calculant la valeur du facteur $R\omega$ pour les deux solu-

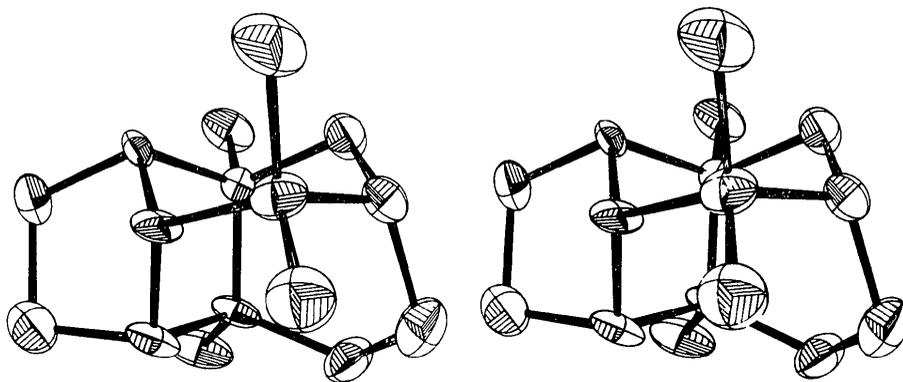


Fig. 2. Structure du bromo-7 cyclo[3:15]longifolane (vue stéréoscopique).

tions énantiomorphes centrosymétriques. Dans le calcul du facteur de structure, nous avons introduit la partie imaginaire ($\Delta f'' = 1,46$) de la correction de la dispersion anormale de l'atome de brome. Pour la première solution représentée Fig. 2, le facteur R_w est de 0,060. En supposant que seules demeurent les erreurs distribuées statistiquement, cette valeur permet de rejeter au seuil de 99%, en appliquant le test de Hamilton (1965), la seconde solution pour laquelle le facteur R_w est de 0,065. La structure absolue ainsi trouvée est en accord avec les résultats obtenus dans la série du longifolène par voie chimique (Ourisson, 1955) et lors des études radiocristallographiques de trois autres dérivés du longifolène (Thierry & Weiss, 1972).

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires des atomes de carbone et de brome dans le bromo-7 cyclo-[3:15]longifolane*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	X	Y	Z
Br	0,1552 (1)	0,0755 (2)	0,1792 (1)
C(1)	0,1689 (6)	0,3126 (16)	0,5934 (12)
C(2)	0,1181 (5)	0,2000 (16)	0,6832 (15)
C(3)	0,0617 (5)	0,1277 (17)	0,5858 (13)
C(4)	0,0133 (6)	0,2886 (21)	0,5449 (15)
C(5)	0,0325 (6)	0,3909 (20)	0,4016 (14)
C(6)	0,1061 (6)	0,3944 (18)	0,3712 (11)
C(7)	0,1357 (6)	0,1831 (15)	0,3715 (10)
C(8)	0,1983 (5)	0,2039 (15)	0,4629 (13)
C(9)	0,1464 (6)	0,4869 (14)	0,4992 (13)
C(10)	0,2458 (6)	0,3571 (17)	0,3995 (15)
C(11)	0,2140 (6)	0,5535 (21)	0,4417 (14)
C(12)	0,0941 (6)	0,3246 (18)	0,8104 (16)
C(13)	0,1521 (7)	0,0192 (17)	0,0153 (14)
C(14)	0,1150 (7)	0,4990 (17)	0,2278 (14)
C(15)	0,0898 (5)	0,0381 (17)	0,4450 (13)

Tableau 2. *Coordonnées atomiques fractionnaires des atomes d'hydrogène dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane*

	X	Y	Z
H(1, 1)	0,206	0,368	0,666
H(3, 1)	0,033	0,020	0,647
H(4, 1)	0,009	0,390	0,632
H(4, 2)	-0,035	0,221	0,535
H(5, 1)	0,012	0,537	0,402
H(5, 2)	0,007	0,318	0,310
H(8, 1)	0,216	0,064	0,499
H(9, 1)	0,113	0,579	0,561
H(10, 1)	0,293	0,345	0,452
H(10, 2)	0,246	0,341	0,283
H(11, 1)	0,208	0,639	0,342
H(11, 2)	0,242	0,619	0,527
H(12, 1)	0,125	0,358	0,833
H(12, 2)	0,075	0,450	0,767
H(12, 3)	0,050	0,267	0,825
H(13, 1)	0,183	0,066	0,799
H(13, 2)	0,150	-0,083	0,683
H(13, 3)	0,117	-0,017	0,817
H(14, 1)	0,150	0,366	0,167
H(14, 2)	0,083	0,433	0,166
H(14, 3)	0,108	0,583	0,250
H(15, 1)	0,116	-0,096	0,472
H(15, 2)	0,049	0,001	0,371

Enfin trois cycles d'affinement anisotrope, les atomes d'hydrogène restant bloqués, conduisent aux valeurs finales des indices de reliabilité: $R = 0,043$ et $R_w = 0,052$. Les déplacements sur les coordonnées atomiques étaient alors inférieurs à $0,15\sigma$.

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 1, 2 et 3 les coordonnées relatives des atomes de la molécule et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les écarts-type correspondants ont été calculés à partir de la matrice inverse de la matrice d'affinement. Les facteurs de structure calculés et observés sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 3. *Paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et de brome dans le bromo-7cyclo[3:15]longifolane. Facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

$$f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B (\text{Å}^2)$
Br	0,0028 (1)	0,0155 (3)	0,0068 (2)	-0,0001 (1)	0,0003 (1)	0,0028 (3)	3,38
C(1)	0,0016 (4)	0,0084 (24)	0,0057 (15)	0,0005 (7)	0,0006 (6)	0,0024 (15)	2,08
C(2)	0,0016 (3)	0,0128 (27)	0,0055 (14)	0,0009 (7)	-0,0020 (7)	0,0005 (20)	2,36
C(3)	0,0012 (3)	0,0130 (32)	0,0059 (17)	-0,0003 (7)	-0,0002 (6)	0,0007 (17)	2,23
C(4)	0,0011 (4)	0,0238 (38)	0,0116 (20)	0,0005 (8)	0,0004 (7)	0,0001 (25)	3,45
C(5)	0,0014 (4)	0,0194 (35)	0,0101 (18)	0,0014 (9)	0,0001 (6)	0,0017 (21)	3,15
C(6)	0,0020 (4)	0,0095 (28)	0,0042 (16)	-0,0002 (9)	-0,0005 (5)	-0,0005 (16)	2,21
C(7)	0,0019 (4)	0,0026 (29)	0,0026 (14)	0,0010 (6)	0,0001 (5)	-0,0019 (13)	1,51
C(8)	0,0010 (4)	0,0075 (27)	0,0052 (16)	-0,0006 (7)	0,0000 (6)	-0,0015 (16)	1,65
C(9)	0,0021 (4)	0,0063 (24)	0,0079 (16)	0,0003 (8)	0,0010 (7)	-0,0003 (14)	2,48
C(10)	0,0013 (4)	0,0150 (37)	0,0114 (20)	-0,0017 (8)	-0,0001 (7)	-0,0016 (20)	2,98
C(11)	0,0021 (4)	0,0122 (31)	0,0101 (28)	-0,0013 (9)	0,0002 (7)	-0,0015 (21)	3,09
C(12)	0,0020 (3)	0,0189 (30)	0,0096 (18)	0,0005 (8)	0,0010 (8)	-0,0026 (23)	3,41
C(13)	0,0031 (4)	0,0151 (30)	0,0103 (16)	0,0003 (10)	0,0003 (9)	0,0041 (18)	3,89
C(14)	0,0038 (5)	0,0102 (31)	0,0078 (19)	0,0004 (9)	-0,0007 (8)	0,0033 (17)	3,72
C(15)	0,0014 (3)	0,0134 (31)	0,0082 (17)	-0,0007 (8)	-0,0003 (6)	0,0000 (19)	2,59

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 réalisée au moyen des programmes ORTEP de Johnson (1965) représente le bromo-7

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO
14	5	0	206	193,93	211	9	5	3	167	139,36	169	4	5	0	167	-180,78	167	10	6	2	213	179,06	221	
15	5	0	198	-181,11	210	8	5	3	161	210,66	164	4	5	0	242	111,06	164	6	2	212	36,39	220		
16	5	0	135	-88,70	127	7	5	3	403	-9,90	430	6	5	0	101	-62,36	110	7	0	2	252	-71,69	229	
17	5	0	108	-22,38	108	6	5	3	290	-6,97	326	5	5	0	196	79,83	162	6	0	2	252	76,18	226	
18	5	0	73	-40,80	73	5	5	3	110	209,39	118	8	5	0	136	161,99	160	3	0	2	250	173,13	219	
19	5	0	109	160,00	176	4	5	3	266	86,16	269	4	5	0	123	185,51	121	4	0	2	197	146,49	166	
20	5	0	115	267,67	180	2	5	3	372	163,23	387	2	5	0	275	151,51	257	2	0	2	167	143,17	195	
21	5	0	130	-48,22	226	1	5	3	627	166,69	649	3	5	0	207	-66,81	211	3	0	2	167	166,76	199	
22	5	0	128	7,08	300	1	5	3	424	-66,79	263	0	5	0	87	-86,77	84	0	0	2	185	5,83	209	
23	5	0	120	261,37	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	152	176,85	160	
24	5	0	188	158,49	168	1	5	3	100	238,10	195	12	0	0	102	187,69	178	1	0	2	97	31,77	201	
25	5	0	208	68,31	363	3	5	3	320	206,42	367	3	0	0	175	5,36	172	3	0	2	276	69,81	206	
26	5	0	200	148,00	180	2	5	3	280	162,71	283	0	0	0	120	185,00	120	0	0	2	167	166,76	199	
27	5	0	206	171,16	117	0	5	3	411	-41,12	259	0	0	0	-111	74	0	0	2	167	200,13	204		
28	5	0	206	-181,70	625	10	5	3	282	162,71	283	0	0	0	120	185,00	120	0	0	2	167	166,76	199	
29	5	0	276	241,30	360	0	5	3	78	114,76	91	0	0	0	265	-97,00	266	0	0	2	152	176,85	160	
30	5	0	263	252,20	240	0	5	3	268	205,21	255	1	0	0	100	92,02	106	8	0	2	199	8,36	206	
31	5	0	223	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
32	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
33	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
34	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
35	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
36	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
37	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
38	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
39	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
40	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
41	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
42	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
43	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
44	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
45	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
46	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
47	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
48	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
49	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
50	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
51	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
52	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
53	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
54	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
55	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
56	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
57	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
58	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
59	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
60	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
61	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
62	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
63	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
64	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
65	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
66	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
67	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
68	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
69	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
70	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
71	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
72	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
73	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
74	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278	16	0	0	107	187,00	109	0	0	2	97	31,77	201	
75	5	0	206	-181,70	625	12	5	3	176	-62,36	122	1	0	0	787	-66,81	83	1	0	2	167	166,76	199	
76	5	0	228	144,10	273	11	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
77	5	0	235	186,16	437	10	5	3	168	-66,79	152	7	0	0	235	162,17	237	10	0	2	167	200,13	204	
78	5	0	206	267,12	156	1	5	3	291	74,66	278													

Tableau 5 (suite)

Angles de valence (°)

Br—C(7)—C(6)	115,1 (0,7)	C(10)—C(8)—C(7)	112,3 (0,9)
Br—C(7)—C(15)	106,3 (0,7)	C(7)—C(6)—C(9)	99,8 (0,9)
Br—C(7)—C(8)	111,1 (0,7)	C(9)—C(1)—C(8)	93,1 (0,8)
C(1)—C(2)—C(3)	110,7 (0,9)	C(1)—C(8)—C(10)	102,1 (0,9)
C(2)—C(3)—C(4)	113,2 (1,0)	C(1)—C(9)—C(11)	98,9 (0,9)
C(3)—C(4)—C(5)	112,0 (1,1)	C(7)—C(15)—C(3)	109,9 (0,9)
C(4)—C(5)—C(6)	114,4 (1,0)	C(15)—C(3)—C(2)	109,8 (0,9)
C(5)—C(6)—C(9)	112,6 (1,0)	C(15)—C(3)—C(4)	108,8 (1,0)
C(6)—C(9)—C(1)	105,3 (0,9)	C(14)—C(6)—C(5)	106,6 (1,0)
C(9)—C(1)—C(2)	119,3 (0,9)	C(14)—C(6)—C(9)	113,5 (1,0)
C(5)—C(6)—C(7)	111,4 (0,9)	C(14)—C(6)—C(7)	113,2 (1,0)
C(6)—C(7)—C(8)	103,7 (0,8)	C(12)—C(2)—C(13)	106,0 (1,0)
C(7)—C(8)—C(1)	98,5 (0,8)	C(12)—C(2)—C(3)	112,6 (1,0)
C(8)—C(1)—C(2)	116,1 (0,9)	C(12)—C(2)—C(1)	110,3 (1,0)
C(6)—C(9)—C(11)	109,3 (0,9)	C(13)—C(2)—C(3)	108,3 (1,0)
C(9)—C(11)—C(10)	101,7 (1,0)	C(13)—C(2)—C(1)	108,7 (1,0)
C(11)—C(10)—C(8)	103,6 (1,0)	C(15)—C(7)—C(8)	109,2 (0,9)
C(15)—C(7)—C(6)	111,4 (0,9)		

Tableau 6. Longueurs des liaisons carbone-hydrogène dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

C(1)—H(1, 1)	1,09 Å	C(11)—H(11, 2)	1,08 Å
C(3)—H(3, 1)	1,11	C(12)—H(12, 1)	0,71
C(4)—H(4, 1)	1,08	C(12)—H(12, 2)	1,03
C(4)—H(4, 2)	1,11	C(12)—H(12, 3)	1,00
C(5)—H(5, 1)	1,09	C(13)—H(13, 1)	0,84
C(5)—H(5, 2)	1,11	C(13)—H(13, 2)	0,96
C(8)—H(8, 1)	1,09	C(13)—H(13, 3)	0,97
C(9)—H(9, 1)	1,10	C(14)—H(14, 1)	1,30
C(10)—H(10, 1)	1,09	C(14)—H(14, 2)	0,98
C(10)—H(10, 2)	1,09	C(14)—H(14, 3)	0,64
C(11)—H(11, 1)	1,10	C(15)—H(15, 1)	1,10
C(15)—H(15, 2)	1,11		

Dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane, le pont C(7), C(15), C(3) fixe sans ambiguïté la position de tous les atomes. Notamment il forme, avec le groupement bicyclique, et le grand pont C(2), C(3), C(4) et C(5), deux cycles à six chaînons C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(15) et C(3), C(15), C(7), C(8), C(1), C(2) dont les conformations peuvent être rattachées aux formes bateau croisé et chaise du cycle libre définies par Hendrickson (1961). Les valeurs des angles dièdres montrent cependant que les conformations observées sont significativement différentes des formes idéales proposées dans le cas du cycle libre à six chaînons.

Tableau 7. Angles dièdres dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

L'angle dièdre est positif si l'atome A doit effectuer une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre pour éclipser l'atome D lorsqu'ils sont regardés selon la liaison B—C.

A	B	C	D		A	B	C	D	
1	2	3	4	-76,67 (75)°	12	2	3	4	47,38 (83)°
2	3	4	5	90,91 (77)	12	2	1	9	-70,77 (79)
3	4	5	6	-29,67 (92)	12	2	1	8	179,11 (59)
4	5	6	9	-55,04 (84)	13	2	3	4	164,23 (62)
5	6	9	1	94,91 (66)	13	2	1	9	173,41 (59)
6	9	1	2	-70,31 (73)	13	2	1	8	63,31 (77)
9	1	2	3	54,57 (80)	14	6	5	4	179,93 (65)
6	9	1	8	52,08 (59)	14	6	9	1	-143,90 (61)
9	1	8	7	-60,25 (55)	14	6	9	11	-38,49 (81)
1	8	7	6	48,86 (59)	14	6	7	8	105,58 (64)
8	7	6	9	-15,29 (62)	15	7	8	1	-70,01 (62)
7	6	9	1	-23,23 (62)	15	7	8	10	-177,12 (57)
11	9	1	8	-60,85 (59)	15	7	6	9	102,33 (60)
A	B	C	D		A	B	C	D	
9	1	8	10	54,84 (60)°	15	7	6	5	-17,00 (77)°
1	8	10	11	-28,76 (70)	15	7	6	14	-137,05 (75)
8	10	11	9	-9,74 (72)	Br	7	6	14	-15,95 (73)
10	11	9	1	44,50 (66)	Br	7	6	5	104,09 (57)
6	9	11	10	-65,20 (69)	Br	7	6	9	-136,83 (45)
11	10	8	7	75,82 (71)	Br	7	8	10	66,16 (64)
10	8	7	6	-58,02 (69)	Br	7	8	1	173,05 (42)
7	6	9	11	82,18 (63)	Br	7	15	3	-169,79 (45)
4	5	6	7	56,05 (82)	3	15	7	6	-43,65 (73)
5	6	7	8	-134,13 (59)	5	4	3	15	-31,41 (83)
5	6	9	11	-159,17 (61)	4	3	15	7	70,90 (71)
3	2	1	8	-55,53 (78)	8	7	15	3	70,26 (68)
2	1	8	10	179,92 (58)	7	15	3	2	-53,45 (73)
2	1	8	7	64,68 (69)	15	3	2	1	45,05 (75)
2	1	9	11	176,04 (61)	12	2	3	15	169,11 (59)
13	2	3	15	-74,04 (72)					

Le cycle à sept chaînons $-C(1)/C(6), C(9)-$ est bloqué dans une conformation de type chaise croisée, l'axe deux passant par le carbone C(5) et le milieu de la liaison C(1):C(2), voisine de la forme d'énergie minimale trouvée pour le cycle libre telle que l'a définie Hendrickson (1961).

Un point saillant de l'étude de la conformation de ce dérivé est le décalage de 16° observé autour de la liaison C(6):C(7) imposé par la dissymétrie entre les deux chaînons C(3), C(4), C(5), C(6) et C(3), C(15), C(7) du pont adamantoïde. Ce décalage implique la déformation des deux plans caractéristiques de la base bicyclo[2,2,1]heptanique d'où, pour les atomes C(9), C(6), C(7), C(8) et C(9), C(11), C(10), C(8), des écarts significatifs aux plans moyens I et II (Tableau 8). Ces plans moyens sont calculés après transformation des coordonnées atomiques dans un repère d'axes orthonormés x, y, z défini comme suit: x coïncide avec \mathbf{a} , y avec $\mathbf{c}^*\lambda\mathbf{a}$ et z avec \mathbf{c}^* . Le décalage de 16° autour de la liaison C(6):C(7) contribue à diminuer les interactions stériques entre l'atome de brome et le groupement méthyle C(14).

Tableau 8. Détails des plans moyens dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

Plan I		Plan II			
d (Å)	d/σ	d (Å)	d/σ		
*C(9)	-0,1062	8,1	*C(9)	-0,0325	2,7
*C(6)	0,0713	5,5	*C(11)	0,0626	4,2
*C(7)	0,0854	7,1	*C(10)	0,0607	4,3
*C(8)	-0,0661	5,5	*C(8)	-0,0208	1,7
C(1)	0,9054		C(1)	0,9083	

* Atomes considérés dans le calcul du plan moyen. Equations des plans:

$$\text{Plan I: } -0,5631X - 0,3644Y + 0,7417Z - 0,4323 = 0$$

$$\text{Plan II: } 0,4073X - 0,0349Y + 0,9126Z - 5,5850 = 0$$

Une des caractéristiques structurales d'un groupement de type norbornane demeure; c'est la faible valeur de l'angle en tête de pont C(8) C(1) C(9). La valeur de $93,1^\circ$ trouvée ici en très bon accord avec les autres données de la littérature citées par Allen &

Rogers (1971). Elle est identique à $\pm 1\sigma$ à celle trouvée pour les autres dérivés étudiés dans la série du longifolène par Thierry & Weiss (1972).

Il faut noter que la conformation autour de la liaison C(1):C(2) est bloquée dans la forme décalée la plus stable commune à tous les dérivés du longifolène.

La cohésion du cristal est assurée par des contacts de van der Waals. Nous indiquons dans le Tableau 9 les distances intermoléculaires inférieures à $4,00 \text{ \AA}$. Nous représentons (Fig. 3) l'empilement des molécules dans la maille cristalline (figure réalisée avec le programme ORTEP de Johnson, 1965).

Tableau 9. Contacts intermoléculaires inférieurs à $4,00 \text{ \AA}$ dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

Atome A	Atome B	Position équivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (Å)
Br	C(13)	1	0 0 1	3,968
Br	C(12)	1	0 0 1	4,000
C(3)	C(12)	4	0 1 1	3,950
C(8)	C(13)	2	0 0 1	3,970
C(9)	C(15)	1	0 1 0	4,000
C(10)	C(13)	2	0 0 1	3,619

Les positions équivalentes sont:

1:	x	y	z	L'atome A est en position 1 dans la maille (000).
2:	$\frac{1}{2} - x$	$-y$	$\frac{1}{2} + z$	
3:	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$-z$	
4:	$-x$	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$	

Références

- ALDEN, R. A., KRAUT, J. & TRAYLOR, T. G. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 74.
 ALLEN, F. H. & ROGERS, D. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 632.
 CESUR, A. F. & GRANT, D. F. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 55.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 HAMILTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
 HELMLINGER, D. & OURISSON, G. (1969). *Tetrahedron*, **25**, 4895.

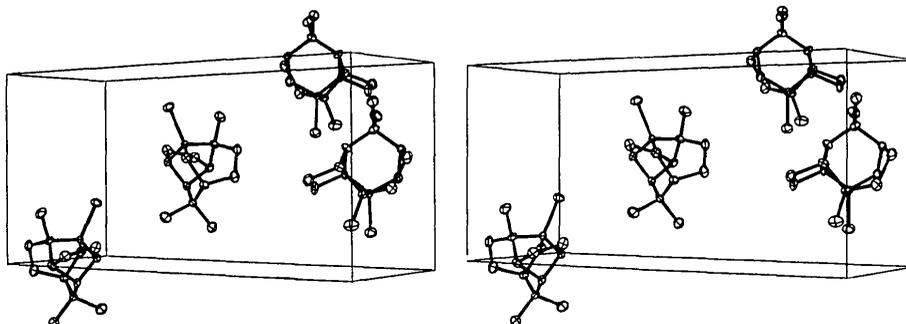


Fig. 3. Disposition des atomes dans la maille (vue stéréoscopique).

HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4895.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 OURISSON, G. (1955). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 895.

PREWITT, C. T. (1962). *SFLS 5, a Fortran Crystallographic Least-squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1969). *Tetrahedron Letters*, **31**, 2663.
 THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3249.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3234

Etudes Cristallographiques en Série Sesquiterpénique. IV. Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-3 α (7 β H)longifolane

PAR J. C. THIERRY ET R. WEISS

*Laboratoire de Cristalochimie, associé au C. N. R. S., Institut de Chimie,
BP 296/R8, 67008-Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 25 mai 1972)

The molecular structure and absolute configuration of 3 α -bromo-7 β H-longifolane, C₁₅H₂₅Br, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group *P*2₁ and cell constants are $a=10.080$ (2), $b=7.787$ (1), $c=9.461$ (2) Å, $\beta=112.31^\circ$ (0.02), with $Z=2$. The structure was solved by the heavy atom method and refined by Fourier and least-squares techniques to $R=0.048$ for 951 independent reflexions measured by diffractometry. The absolute configuration was established taking into account the anomalous dispersion effect from bromine atom. The conformation of the skeleton is described. Transannular hydrogen-hydrogen proximity is proved, and correlated with the solvolytic behaviour of this derivative.

Introduction

Helmlinger & Ourisson (1969) lors de l'élucidation de la structure du longifolène, ont mis en évidence des réactions impliquant une migration transannulaire d'hydrogène. En particulier, ces auteurs ont montré que la solvolysé du bromo-3 α (7 β H)longifolane dans le méthanol aqueux permet d'obtenir de façon quantitative le longifolène. Cette réaction impose une migration transannulaire hétérolytique d'hydrogène de C(7) vers C(3). Dans le cadre d'une étude systématique par diffraction des rayons X, des conformations de dérivés du longifolène permettant ce type de réaction, nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire du bromo-3 α (7 β H)longifolane (Fig. 1) pour établir les données conformationnelles et structurales permettant d'expliquer cette réaction et de comparer le système du longifolane à d'autres systèmes déjà connus comme ceux des cycles moyens ou des bicyclo[3,3,1]nonane.

Partie expérimentale

Le bromo-3 α (7 β H)longifolane a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle. La classe de Laue $2/m$, le groupe d'espace et les paramètres cristallins ont été déterminés

à partir de clichés de diffraction effectués sur une chambre de précession. Les extinctions systématiques ($0k0$ avec $k=2n+1$) conduisent sans ambiguïté au groupe spatial *P*2₁ non centrosymétrique, seul compatible avec l'activité optique du dérivé ($[\alpha]_D = -77^\circ$). La densité a été mesurée par flottaison dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

La mesure des intensités a été faite sur un diffractomètre automatique Picker à quatre cercles, équipé d'un compteur à scintillations et d'un discriminateur d'énergie. La matrice d'orientation et les dimensions de la maille cristalline ainsi que les écarts-type ont été calculés à partir d'un affinement par moindres carrés sur les valeurs des angles χ , ω et 2θ de 12 plans réflecteurs indépendants mesurés par le diffractomètre automatique.

Données cristallines

C₁₅H₂₅Br, $M=285,28$, monoclinique; $a=10,0804$ (16), $b=7,7871$ (12), $c=9,412$ (16) Å, $\beta=112,31$ (2) $^\circ$; $U=687,1$ Å³, $D_m=1,39 \pm 0,02$, $Z=2$, $D_c=1,379$; $F(000)=300$, $\mu=31,1$ cm⁻¹ pour $K\alpha$ du cuivre (λ moyen = 1,54178 Å), groupe spatial *P*2₁ (C_2^2 , No. 4).

Le cristal utilisé pour les mesures, taillé en cube de 0,3 mm d'arête, a été placé dans un capillaire en verre