

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 $\alpha$ (7 $\beta$ 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 $\alpha$ -bromo-7 $\beta$ H-longifolane, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>Br, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub> 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 $\alpha$ (7 $\beta$ 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 $\alpha$ (7 $\beta$ 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 $\alpha$ (7 $\beta$ 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*2<sub>1</sub> 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  $\chi$ ,  $\omega$  et  $2\theta$  de 12 plans réflecteurs indépendants mesurés par le diffractomètre automatique.

### Données cristallines

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>Br,  $M=285,28$ , monoclinique;  $a=10,0804$  (16),  $b=7,7871$  (12),  $c=9,412$  (16) Å,  $\beta=112,31$  (2) $^\circ$ ;  $U=687,1$  Å<sup>3</sup>,  $D_m=1,39 \pm 0,02$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1,379$ ;  $F(000)=300$ ,  $\mu=31,1$  cm<sup>-1</sup> pour  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda$  moyen = 1,54178 Å), groupe spatial *P*2<sub>1</sub> ( $C_2^2$ , 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

de Lindemann. La mesure des intensités diffractées a été effectuée à la longueur d'onde du cuivre [ $\lambda(\text{Cu } K\alpha = 1,54178 \text{ \AA})$ ] selon la technique du balayage  $\theta/2\theta$ . Nous avons utilisé un monochromateur à lame de graphite (rendement 75%). L'angle d'exploration de l'espace réciproque a varié de 4 à 125°. Trois taches de référence, d'indices 700; 060; 007, mesurées toutes les 30 réflexions enregistrées, ont permis de contrôler l'enregistrement et de déterminer, en calculant l'écart-type sur la mesure des standards, le coefficient de stabilité des mesures. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. On a admis une variation linéaire entre ces deux mesures. Le temps de mesure, fonction de la valeur de l'angle  $2\theta$  de la réflexion, a varié de 60 à 90 sec. La vitesse de balayage en  $2\theta$  des taches de diffraction était de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . Nous avons utilisé une gamme d'atténuateurs qui limitaient à dix mille le nombre maximum d'impulsions reçues par sec par le compteur. Les intensités diffractées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Pour la détermination et l'affinement de la structure, nous avons utilisé 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 951 réflexions indépendantes.

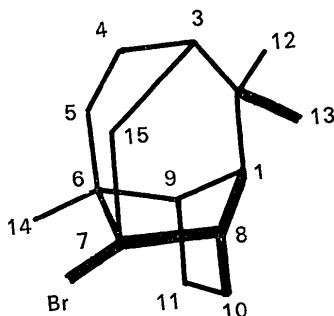


Fig. 1. Nomenclature des atomes dans le bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)-longifolane. Nous utilisons une nomenclature systématique, le squelette étant celui du longifolane.

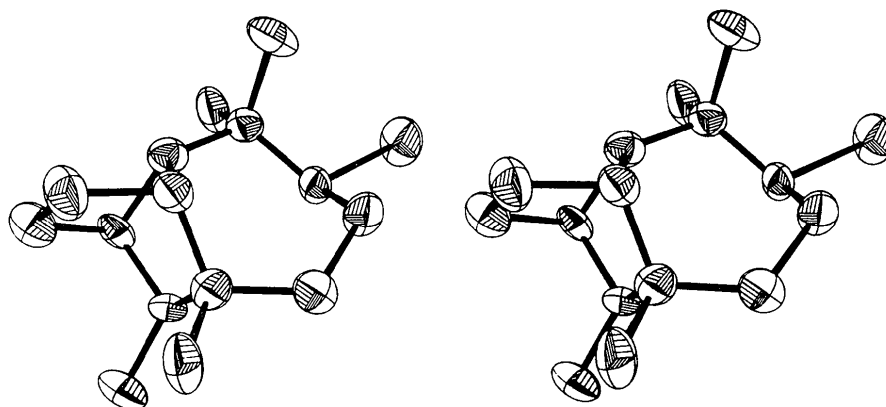


Fig. 2. Structure du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane (vue stéréoscopique.)

### Détermination de la structure

L'atome de brome a été localisé à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. L'étude de la section de Harker a permis de déterminer les coordonnées  $x$  et  $z$  alors que la cote  $y$  était fixée arbitrairement en  $\frac{1}{2}$ . La série densité électronique calculée ensuite avec le module des facteurs de structure observés et la phase correspondant à l'atome de brome a permis de déterminer les coordonnées des atomes de carbone de la molécule. Les valeurs de l'indice de reliabilité calculées avec l'atome de brome seul, puis avec l'ensemble des atomes de la molécule étaient respectivement égales à 0,35 et 0,22.

Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), améliorée par Forsyth & Wells (1959):

$$f_{0j} = A \exp\left(-\frac{a \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + B \exp\left(-\frac{b \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + C.$$

Les constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $a$ ,  $b$  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 isotrope et anisotrope a été réalisé par moindres carrés (matrice totale) en utilisant le programme *SFLS 5* de Prewitt (1962). L'expression minimisée est:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ,  $w$  étant un coefficient de pondération affecté à chaque réflexion et calculé selon la méthode de Corfield, Doedens & Ibers (1967):

$$w = \frac{1}{\sigma^2} \quad \sigma = \frac{1}{2} \frac{K}{\sqrt{L \cdot P}} \frac{\sigma(I)}{\sqrt{I}}$$

$K$ : constante d'échelle,

$L$ : facteur de Lorentz,

$P$ : facteur de polarisation.

Les indices  $R$  et  $R\omega$  sont définis comme suit:  $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$  et  $R\omega = \frac{[\sum\omega(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}}{[\sum\omega(F_o)^2]^{1/2}}$ . Les facteurs de température sont de la forme:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ . Les coefficients  $B_{eq}$ , facteurs de température isotrope équivalents en  $\text{Å}^2$ , sont calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .

Après quatre cycles d'affinement isotrope, l'indice  $R$  est égal à 0,14. Nous avons alors calculé une série différence tridimensionnelle de la densité électronique pour placer les atomes d'hydrogène de la molécule. Les 25 atomes correspondent à des pics de série différence compris entre 0,2 et 0,5 e.Å<sup>-3</sup>. Nous leur avons affecté arbitrairement des facteurs d'agitation thermique isotrope égaux à celui de l'atome auquel ils sont rattachés plus 2 Å<sup>2</sup>. L'affinement anisotrope des atomes lourds de la molécule, les atomes d'hydrogène étant bloqués, a été arrêté lorsque les déplacements sur les coordonnées atomiques ont tous été inférieurs à 0,1σ:  $R=0,048$ ,  $R\omega=0,063$ . L'estimation des écarts-type a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés.

La structure absolue de la molécule a été déterminée en calculant l'indice  $R\omega$  avec les deux espaces indépendants centrosymétriques ( $hkl$  et  $-h-k-l$ ) puis en utilisant la partie imaginaire ( $\Delta f'' = 1,46$ ) de la correction de la dispersion anormale de l'atome de brome dans le calcul du facteur de structure. Dans la première hypothèse, représentée sur la Fig. 2, l'indice  $R\omega$  est de 0,063, valeur significativement meilleure que celle de 0,067 trouvée pour la seconde. En supposant que seules demeurent des erreurs distribuées statistiquement, nous avons utilisé la méthode de Hamilton (1965) pour tester la validité du résultat; la seconde solution peut alors être rejetée au seuil de probabilité de 99,5%.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans les Tableaux 1, 2 et 3. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de structure observés et calculés sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives des atomes de carbone et de brome dans le bromo-3α(7βH)longifolane*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z
Br	-0,1523 (1)	0,4974 (00)	0,7561 (1)
C(1)	0,2921 (8)	0,3820 (9)	0,8303 (7)
C(2)	0,1433 (8)	0,3798 (9)	0,8410 (7)
C(3)	0,0397 (6)	0,5078 (12)	0,7368 (7)
C(4)	0,0839 (9)	0,6991 (11)	0,7605 (9)
C(5)	0,1845 (8)	0,7527 (9)	0,6826 (7)
C(6)	0,3117 (9)	0,6415 (11)	0,6931 (9)
C(7)	0,2661 (6)	0,4842 (11)	0,5799 (6)
C(8)	0,3181 (8)	0,3320 (11)	0,6855 (9)
C(9)	0,3800 (8)	0,5487 (9)	0,8491 (7)
C(10)	0,4834 (8)	0,3220 (11)	0,7509 (8)
C(11)	0,5264 (7)	0,4680 (13)	0,8688 (8)
C(12)	0,1700 (10)	0,4119 (12)	1,0124 (8)
C(13)	0,0868 (10)	0,1955 (11)	0,8028 (10)
C(14)	0,4191 (9)	0,7636 (11)	0,6617 (9)
C(15)	0,3062 (8)	0,4830 (15)	0,4384 (7)

Tableau 2. *Coordonnées relatives des atomes d'hydrogène dans le bromo-3α(7βH)longifolane*

	x	y	z
H(1,1)	0,3658	0,3185	0,9242
H(3,1)	0,0166	0,4739	0,6237
H(4,1)	0,1318	0,7252	0,8769
H(4,2)	-0,0072	0,7757	0,7218
H(5,1)	0,1251	0,7820	0,5689
H(5,2)	0,2191	0,8780	0,7137
H(7,1)	0,1553	0,4950	0,5454
H(8,1)	0,2757	0,2197	0,6261
H(9,1)	0,3678	0,6241	0,9341
H(10,1)	0,5333	0,3333	0,6666
H(10,2)	0,5000	0,1833	0,8166
H(11,1)	0,6000	0,5833	0,8333
H(11,2)	0,6000	0,4333	0,9500
H(12,1)	0,0580	0,1732	0,6867
H(12,2)	0,1667	0,1092	0,8646
H(12,3)	-0,0020	0,1788	0,8317
H(13,1)	0,2180	0,5316	1,0454
H(13,2)	0,0733	0,4086	1,0273
H(13,3)	0,2379	0,3171	1,0793
H(14,1)	0,4938	0,6912	0,6357
H(14,2)	0,3642	0,8436	0,5704
H(14,3)	0,4723	0,8375	0,7584
H(15,1)	0,2637	0,3743	0,3732
H(15,2)	0,2654	0,5923	0,3732
H(15,3)	0,4174	0,4818	0,4731

Tableau 3. *Facteurs d'agitation thermique anisotrope dans le bromo-3α(7βH)longifolane*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Br	0,0093 (1)	0,0225 (2)	0,0252 (2)	0,0010 (1)	0,0100 (1)	0,0052 (2)	5,13
C(1)	0,0154 (12)	0,0134 (12)	0,0219 (13)	0,0033 (11)	0,0129 (11)	0,0011 (12)	4,56
C(2)	0,0131 (11)	0,0164 (15)	0,0194 (11)	0,0043 (12)	0,0084 (10)	-0,0025 (13)	4,62
C(3)	0,0095 (9)	0,0169 (14)	0,0142 (9)	-0,0043 (11)	0,0054 (8)	-0,0014 (11)	3,82
C(4)	0,0084 (8)	0,0227 (20)	0,0150 (9)	0,0000 (13)	0,0049 (7)	-0,0019 (13)	4,29
C(5)	0,0181 (12)	0,0217 (15)	0,0115 (8)	-0,0010 (12)	0,0097 (8)	-0,0017 (10)	4,64
C(6)	0,0148 (9)	0,0245 (16)	0,0112 (7)	-0,0018 (15)	0,0086 (7)	-0,0015 (12)	4,50
C(7)	0,0104 (11)	0,0112 (12)	0,0111 (9)	0,0008 (11)	0,0044 (9)	0,0009 (10)	3,22
C(8)	0,0102 (9)	0,0113 (11)	0,0114 (9)	0,0000 (9)	0,0059 (7)	-0,0002 (8)	3,09
C(9)	0,0098 (7)	0,0131 (11)	0,0096 (6)	0,0008 (11)	0,0058 (6)	0,0039 (10)	2,98
C(10)	0,0076 (9)	0,0148 (13)	0,0118 (9)	-0,0021 (10)	0,0067 (8)	0,0007 (10)	2,99
C(11)	0,0102 (9)	0,0110 (11)	0,0096 (7)	-0,0003 (10)	0,0042 (7)	0,0004 (8)	3,01
C(12)	0,0114 (10)	0,0112 (11)	0,0105 (7)	0,0010 (11)	0,0059 (7)	0,0016 (9)	3,14
C(13)	0,0128 (10)	0,0089 (11)	0,0129 (8)	-0,0018 (10)	0,0067 (8)	-0,0018 (9)	3,34
C(14)	0,0101 (10)	0,0110 (13)	0,0180 (11)	0,0008 (10)	0,0079 (9)	0,0045 (10)	3,64
C(15)	0,0080 (7)	0,0126 (11)	0,0147 (8)	0,0018 (12)	0,0074 (7)	0,0037 (13)	3,15



Tableau 5 (suite)

Angles de valence (°)			
C(1)—C(2)—C(3)	113,53 (40)	C(8)—C(1)—C(2)	123,68 (44)
C(2)—C(3)—C(4)	116,85 (44)	C(1)—C(9)—C(11)	98,72 (41)
C(3)—C(4)—C(5)	113,72 (41)	C(6)—C(9)—C(11)	111,28 (45)
C(4)—C(5)—C(6)	120,89 (48)	C(1)—C(8)—C(7)	104,87 (38)
C(5)—C(6)—C(9)	112,79 (41)	C(1)—C(8)—C(10)	100,28 (41)
C(6)—C(9)—C(1)	104,72 (42)	C(7)—C(8)—C(10)	110,87 (42)
C(9)—C(1)—C(2)	122,17 (41)	C(15)—C(7)—C(8)	115,50 (46)
Br—C(3)—C(4)	105,06 (26)	C(15)—C(7)—C(6)	119,40 (46)
Br—C(3)—C(2)	111,41 (24)	C(8)—C(7)—C(6)	102,80 (45)
C(12)—C(2)—C(3)	112,15 (44)	C(14)—C(6)—C(5)	105,72 (44)
C(12)—C(2)—C(1)	106,15 (43)	C(14)—C(6)—C(7)	113,00 (42)
C(12)—C(2)—C(13)	107,25 (49)	C(14)—C(6)—C(9)	112,19 (44)
C(13)—C(2)—C(1)	106,26 (45)	C(5)—C(6)—C(7)	112,13 (39)
C(13)—C(2)—C(3)	111,16 (46)	C(7)—C(6)—C(9)	101,22 (37)
C(9)—C(1)—C(8)	91,75 (41)	C(8)—C(10)—C(11)	102,59 (44)
C(9)—C(11)—C(10)	102,70 (41)		

Tableau 6. Longueurs des liaisons carbone-hydrogène dans le bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane

C(1)—H(1,1)	1,04 Å	C(11)—H(11,2)	0,89 Å
C(3)—H(3,1)	1,04	C(12)—H(12,1)	1,04
C(4)—H(4,1)	1,03	C(12)—H(12,2)	1,03
C(4)—H(4,2)	1,03	C(12)—H(12,3)	1,04
C(5)—H(5,1)	1,04	C(13)—H(13,1)	1,04
C(5)—H(5,2)	1,03	C(13)—H(13,2)	1,04
C(7)—H(7,1)	1,04	C(13)—H(13,3)	1,03
C(8)—H(8,1)	1,04	C(14)—H(14,1)	1,03
C(9)—H(9,1)	1,04	C(14)—H(14,2)	1,03
C(10)—H(10,1)	1,09	C(14)—H(14,3)	1,04
C(10)—H(10,2)	1,22	C(15)—H(15,1)	1,03
C(11)—H(11,1)	1,20	C(15)—H(15,2)	1,03
		C(15)—H(15,3)	1,04

La conformation du cycle à sept chaînons C(1)/C(6), C(9) peut être rattachée à celle de symétrie  $C_2$  de type chaise croisée du cycle libre définie par Hendrickson

(1961) (Fig. 3), l'axe deux passant par l'atome C(5) et le milieu de la liaison C(1):C(2).

La valeur moyenne des angles de valence (115°) est significativement supérieure à celle trouvée dans le cycle libre (113°). La conformation du cycle est fixée par le groupement bicyclo[2,2,1]heptanique rigide et par les interactions de van der Waals (Tableau 8) qui bloquent les positions des atomes C(3) et C(4).

Il faut noter que les interactions stériques entre l'atome de brome et le groupement gem-diméthyle bloquent la conformation autour de la liaison C(2):C(3) imposant une géométrie strictement décalée: les angles de torsion autour de C(2):C(3) sont tous voisins de  $\pm 60^\circ$  ou de  $180^\circ$ , les écarts à ces valeurs restant toujours inférieurs à  $2\sigma$ .

La conformation selon C(1):C(2) est verrouillée par les interactions stériques existant entre les atomes du

Tableau 7. Angles dièdres du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)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	-59,45 (50)°	5	6	9	11	-159,35 (46)°
2	3	4	5	82,46 (49)	3	2	1	8	-64,67 (53)
3	4	5	6	-44,92 (58)	2	1	8	10	-168,84 (38)
4	5	6	9	-34,63 (58)	2	1	8	7	76,16 (49)
5	6	9	1	86,12 (43)	2	1	9	11	166,40 (38)
6	9	1	2	-78,77 (46)	12	2	3	4	60,86 (51)
9	1	2	3	52,88 (52)	12	2	1	9	-70,78 (48)
6	9	1	8	53,66 (38)	12	2	1	8	171,67 (40)
9	1	8	7	-55,18 (38)	13	2	3	4	-179,07 (39)
1	8	7	6	36,91 (43)	13	2	1	9	175,31 (39)
A	B	C	D		A	B	C	D	
8	7	6	9	-1,64 (43)	13	2	1	8	57,76 (52)
7	6	9	1	-33,88 (41)	14	6	5	4	-157,58 (41)
11	9	1	8	-61,18 (36)	14	6	9	1	-154,62 (38)
9	1	8	10	59,82 (37)	14	6	9	11	-48,93 (51)
1	8	10	11	-36,08 (43)	14	6	7	8	118,53 (42)
8	10	11	9	-2,93 (44)	15	7	8	1	168,68 (37)
10	11	9	1	40,70 (40)	15	7	8	10	61,30 (50)
6	9	11	10	-68,90 (44)	15	7	6	9	-131,05 (40)
11	10	8	7	74,29 (45)	15	7	6	5	108,49 (46)
10	8	7	6	-70,48 (44)	15	7	6	14	-10,88 (58)
7	6	9	11	71,82 (42)	Br	3	4	5	-153,49 (58)
4	5	6	7	78,87 (52)	Br	3	2	12	-59,88 (42)
5	6	7	8	-122,10 (40)	Br	3	2	13	60,18 (42)
					Br	3	2	1	179,80 (28)

Tableau 8. Interactions intramoléculaires (Å)

L'écart-type moyen sur les interactions carbone-carbone est de 0,012 Å.

C(3)-C(7) 3,169	C(4)-C(9) 3,014	C(3)-H(7,1) 2,50*
C(3)-C(8) 3,320	C(4)-C(7) 3,387	C(4)-H(9,1) 2,77*
C(3)-C(9) 3,200	C(4)-C(1) 3,144	C(4)-H(7,1) 2,88*
C(3)-C(6) 3,103		C(7)-H(3,1) 2,70*
		C(9)-H(4,1) 2,95*
	H(3,1)-H(7,1) 1,82*	
	H(4,1)-H(9,1) 2,37*	

\* Distances calculées avec des atomes d'hydrogène placés par série de densité électronique différence.

groupement gem-diméthyle et ceux de la base bicyclique rigide dans la position décalée la plus stable. Il faut noter que la valeur de l'angle dièdre C(9)-C(1)-C(2)-C(3) de 52,9° observée dans ce dérivé est une constante commune à tous les dérivés du longifolène dont nous avons déterminé la structure.

Sim (1965) considère le système bicyclo[2.2.1]heptanique comme la fusion de deux cycles à cinq atomes possédant trois coins en commun. En se référant à la nomenclature utilisée dans la série du longifolène, le cycle I est constitué par les atomes C(9), C(6), C(7), C(8) et C(1), le cycle II par les atomes C(8), C(10), C(11), C(9) et C(1). Les valeurs moyennes des angles de valence des deux cycles à cinq chaînons (101,1° pour I et 99,2° pour II) ne sont pas significativement différentes de celles calculées par Sim (1965) lors de son analyse géométrique du norbornane qui propose une valeur moyenne de 100°. Nous retrouvons en outre

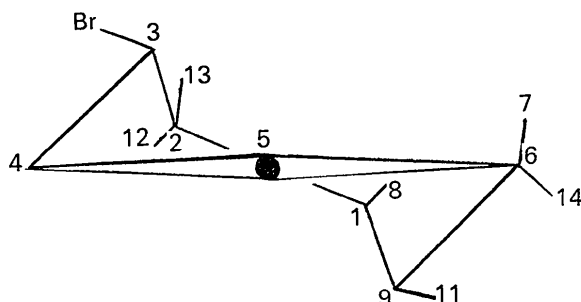


Fig. 3. Représentation conventionnelle de la forme chaise croisée du cycle à sept chaînons C(1)/C(6), C(9) dans le bromo-3α-(7βH)longifolane.

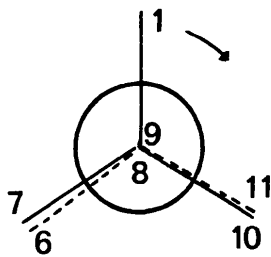


Fig. 4. Projection selon C(8)···C(9) montrant une torsion synchro  $S(-, -)$  dans le bromo-3α-(7βH)longifolane.

dans ce dérivé la faible valeur de l'angle de valence en tête de pont C(8)-C(1)-C(9) qui est une caractéristique commune à tous les dérivés possédant un groupement bicyclo[2.2.1]heptanique: la valeur observée de 91,75 (41)° est en accord, bien que plus faible, avec les résultats trouvés (94 ± 1°) pour de tels dérivés (Allen & Rogers, 1971). Elle n'est pas en outre significativement différente de la valeur moyenne de 92,80° calculée avec cinq structures cristallines de dérivés du longifolène (Thierry & Weiss, 1972).

La structure idéale d'un groupement bicyclo[2.2.1]heptanique implique l'existence de plans moyens passant dans le dérivé étudié par C(9), C(6), C(7) et C(8) plan I et C(9), C(11), C(10), C(8) plan II. Le calcul de plan moyen est fait après transformation des coordonnées dans un repère trirectangle  $x, y, z$  défini ainsi:  $x$  coïncide avec  $a$ ,  $y$  avec  $c^* \wedge a$  et  $z$  avec  $c^*$ . Les détails sur ces plans sont rassemblés dans le Tableau 9. Les écarts maximum des atomes aux plans sont inférieurs à 2,2σ. Les plans I et II forment avec le plan V, passant par C(9), C(1) et C(8), des angles dièdres respectivement égaux à 127,43° et 118,57°. Cette dissymétrie est imputable au cycle à 7 chaînons. Ce dernier, en s'appuyant sur l'atome C(1) en particulier, tend à augmenter l'angle formé par les plans I et V en faisant basculer le plan V sur le plan II alors que les interactions C(14)···C(11) [2,947 Å ( $\sigma=0,018$ )], C(15)···C(10) [3,080 Å ( $\sigma=0,009$ )], C(7)···H(10,1) [2,76 Å] C(6)···H(11,1) [2,75 Å], C(14)···H(11,1) [2,38 Å], C(15)···H(10,1) [2,74 Å] bloquent l'angle des plans (I) et (II) à 114°, valeur identique à celle rencontrée dans le norbornane: 113,0 (1,5)° valeur trouvée par diffraction électronique par Morino, Kuchitsu & Yokozeki (1967). Une description complète du système bicyclique est donnée par la Fig. 4. La projection selon le vecteur C(8)···C(9) correspond à une torsion synchro,  $S(-, -)$ , en utilisant la définition d'Altona & Sundaralingam (1970).

Tableau 9. Détails des plans moyens dans le bromo-3α(7βH)longifolane

Plan I		Plan II			
$d$ (Å)	$d/\sigma$	$d$ (Å)	$d/\sigma$		
C(9)	-0,006	1,0	C(9)	-0,010	1,4
C(6)	0,012	1,5	C(11)	0,018	2,1
C(7)	-0,008	1,0	C(10)	0,018	2,1
C(8)	0,008	1,0	C(8)	0,014	1,5
C(1)	-0,862*		C(1)	0,946*	
Plan III		Plan IV			
$d$ (Å)	$d/\sigma$	$d$ (Å)	$d/\sigma$		
Br	-0,000	0,1	Br	0,000	0,0
C(3)	0,001	0,1	C(3)	0,057	6,0
C(2)	0,002	0,2	C(7)	-0,051	5,5
C(1)	-0,002	0,2	C(15)	0,040	5,0
			H(3,1)	-0,115*	
			H(7,1)	0,081*	

Equations des plans

$$\text{Plan I: } 0,9955X + 0,0420Y - 0,0852Z - 0,0040 = 0$$

$$\text{Plan II: } -0,3412X - 0,6123Y + 0,7132Z - 7,1931 = 0$$

$$\text{Plan III: } 0,0341X + 0,6870Y + 0,7259Z - 1,9726 = 0$$

$$\text{Plan IV: } -0,0198X + 0,9952Y - 0,0956Z - 4,4398 = 0$$

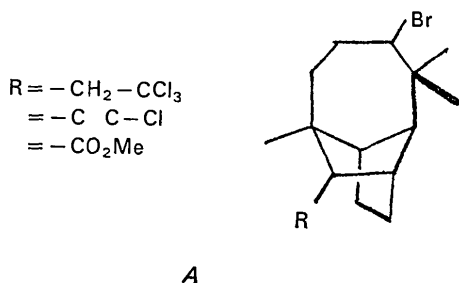
\* Atomes n'intervenant pas dans le calcul du plan moyen.

Les valeurs des angles de valence C(9)–C(1)–C(2), 122,17 (41)° et C(8)–C(1)–C(2), 123,68 (44)° rendent compte des tensions existant au niveau de l'atome C(1).

Autour de la liaison C(6):C(7) les groupements méthyles C(14) et C(15) sont décalés d'un angle de 10,87°. La liaison C(6):C(7) de 1,575 Å ( $\sigma=0,011$ ) et le décalage selon C(6):C(7) contribuent en augmentant la distance C(14)···C(15) à diminuer les interactions de Pitzer au niveau de ces atomes.

Les sites en C(3) et en C(7) constituent deux centres réactionnels privilégiés dans la chimie du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane. La r.m.n. ne permettant pas de déterminer la conformation en C(3), seules des raisons stériques avaient conduit Helmlinger & Ourisson (1969) à attribuer la configuration 3 $\alpha$  à l'atome de brome. Nous confirmons ici cette hypothèse.

D'autre part, l'étude chimique avait montré que la solvolysé du bromure de longifolane donnant le longifolène et la solvolysé de dérivés de type *A* conduisant à une contraction de cycle, impliquaient, au niveau des atomes Br, C(3), C(7), C(15), H(7,1), H(3,1), dans le bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H) longifolane et Br, C(3), C(2), C(1) dans les composés *A*, des conformations favorables à ces réactions stéréospécifiques.



L'étude cristallographique du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane montre que les atomes Br, C(3), C(2) et C(1) sont coplanaires comme le confirment les résultats indiqués dans le Tableau 9 plan III. De plus, les angles de valence Br–C(3)–C(2) et C(3)–C(2)–C(1) sont respectivement égaux à 111,41 et 113,53° et l'angle dièdre Br C(3)–C(2)–C(1) est de 179,80°. Cela implique que les liaisons Br:C(3) et C(2):C(1) sont antiparallèles. Cette conformation est très favorable à une réaction de contraction de cycle du type transposition Wagner–Meerwein. De plus, elle est attribuable à tous les dérivés du type *A*, les faibles interactions entre le groupement *R* et le squelette ne devant conduire qu'à de légères différences entre les conformations du cycle à sept chaînons des dérivés *A* et du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H) longifolane.

Nous avons mis en évidence, lors de l'étude de la conformation du cycle à sept chaînons, les interactions existant entre les atomes C(3), C(7), H(3,1), H(7,1). Nous avons calculé (Tableau 9) le plan moyen IV passant par les atomes C(3), C(7), C(15), et Br. Compte tenu des écarts au plan moyen et de l'incertitude sur les coordonnées des atomes d'hydrogène, les atomes C(3), C(7), H(3,1), H(7,1), Br et C(15) sont pratiquement coplanaires. Ce fait, lié aux fortes interactions

mis en évidence entre H(3,1) et H(7,1), constitue un point important dans l'interprétation du mécanisme de la réaction transannulaire proposé pour la solvolysé du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane par Stehelin, Lhomme & Ourisson (1971).

La structure moléculaire du bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)longifolane permet de mettre en évidence l'existence d'un cycle à huit chaînons C(1)/C(8) de conformation entièrement bloquée, présentant des interactions transannulaires comparables du point de vue géométrique à celles observées dans la série du bicyclo[3,3,1]nonane (Dobler & Dunitz, 1964; Brown, Martin & Sim, 1965) et dans la série des cycles moyens (Ermer & Dunitz (1971)).

### Empilement, cohésion cristalline

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des contacts de van der Waals classiques. L'empilement des molécules dans le cristal est représenté Fig. 5 avec le programme ORTEP de Johnson (1965). Nous rassemblons dans le Tableau 10 toutes les distances intermoléculaires inférieures à 4,00 Å.

Tableau 10. Distances intermoléculaires inférieures à 4,00 Å

Atome A	Atome B	Position équivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (Å)
Br	C(11)	1	$\bar{1}$ 0 0	3,78
Br	C(10)	1	$\bar{1}$ 0 0	3,90
Br	C(12)	2	0 0 2	3,94
C(13)	C(5)	1	0 $\bar{1}$ 0	3,87
C(13)	C(4)	1	0 1 0	3,88
C(14)	C(15)	2	1 0 1	3,67
C(12)	C(15)	1	0 0 1	3,77

Les positions équivalentes sont:

$$\begin{array}{l} 1: \quad x \quad y \quad z \\ 2: \quad -x \quad \frac{1}{2}+y \quad -z \end{array}$$

L'atome *A* est en position équivalente 1 dans la maille (0, 0, 0).

Nous remercions le Professeur G. Ourisson et le Docteur D. Helmlinger du Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles de Strasbourg, qui nous ont fourni les produits nécessaires à cette étude.

### Références

- ALLEN, F. H. & ROGERS, D. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 632.  
 ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1995.  
 BROWN, W. A. C., MARTIN, J. & SIM, G. A. (1965). *J. Chem. Soc.*, p. 1844.  
 CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.  
 DOBLER, M. & DUNITZ, J. D. (1962). *Helv. Chim. Acta*, **27**, 695.  
 ERMER, O. & DUNITZ, J. D. (1971). *Chem. Commun.*, p. 178.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.

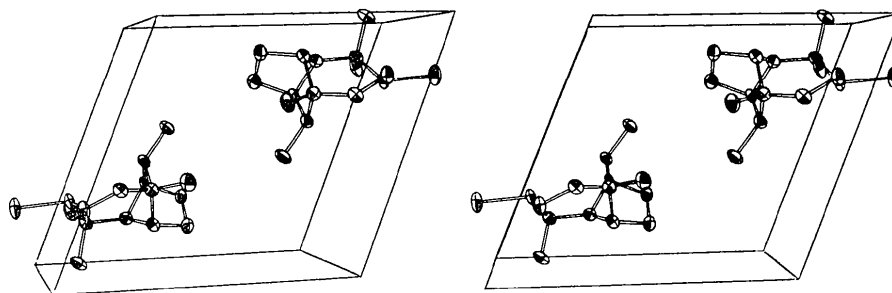


Fig. 5. Disposition des atomes dans la maille (vue stéréoscopique).

HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.

HEMLINGER, D. & OURISSON, G. (1969). *Tetrahedron*, **25**, 4895.

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.

MORINO, Y., KUCHITSU, K. & YOKOZEKI, A. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40** (6), 1552.

PREWITT, C. T. (1962). *SFLS 5, a Fortran Crystallographic Least Squares Program*, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

SIM, G. A. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 5974.

STHELIN, L., LHOMME, J. & OURISSON, G. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1650.

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**, 3241

## Etudes Cristallographiques en Série Sesquiterpénique. V. Structure Cristalline et Moléculaire du Bromobenzoate de (7 $\alpha$ H)longifolyle-15

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 15-7 $\alpha$ H-longifolyl bromobenzoate, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are orthorhombic, space group *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub> and the cell constants are: *a* = 6.923 (9), *b* = 13.268 (15), *c* = 21.48 (3) Å, with *Z* = 4. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares techniques to *R* = 0.081 for 1547 independent reflexions measured by diffractometry. The absolute configuration was established by taking into account the anomalous dispersion effect from bromine atoms. The conformation of the skeleton is described. The conformation of the bridged cyclooctane ring is shown to be very close to that observed in the 7 $\beta$ H-longifolane series. Important transannular hydrogen-hydrogen proximity is proved.

### Introduction

Le longifolane peut exister sous deux formes épimères: le (7 $\alpha$ H)longifolane et le (7 $\beta$ H)longifolane. Nous avons entrepris la détermination de la structure d'un nouveau dérivé du (7 $\alpha$ H)longifolane, le bromobenzoate de (7 $\alpha$ H)longifolyle-15 (Fig. 1.) (Tanahashi, 1972), afin de prouver que la présence du groupement méthyle en 7 $\beta$ , malgré les interactions intramoléculaires qu'elle implique, n'entraîne pas la modification de la conformation du 'grand pont C(2)/C(5)', celle-ci demeurant

voisine de celle observée dans le bromo-3 $\alpha$ (7 $\beta$ H)-longifolane (Thierry & Weiss, 1972*b*). La connaissance de la conformation de ce dérivé apporte des données structurales nouvelles pour expliquer la réaction transannulaire observée par Lhomme & Ourisson (1968) dans la série du (7 $\alpha$ H)longifolane. Ce travail s'insère dans le cadre plus général, d'une étude de la conformation de dérivés du longifolène présentant la particularité de donner des réactions de migrations transannulaires d'hydrogène afin de déterminer les paramètres structuraux favorisant ce type de réactions.