

## Etudes Cristallographiques en Série Sesquiterpénique. VI. Structures Cristallines et Moléculaires du Bromo-3 $\alpha$ Longifolène et de l' $\omega$ -Bromolongifolène.

PAR J. C. THIERRY ET R. WEISS

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

(Reçu le 25 mai 1972)

The molecular structures of 3 $\alpha$ -bromolongifolene, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>Br, and  $\omega$ -bromolongifolene, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>Br, have been established by two three-dimensional single-crystal X-ray analyses. The crystals are orthorhombic, space groups  $P2_12_12_1$  for both products and the constants of the cells are: for 3 $\alpha$ -bromolongifolene  $a=8.950 \pm 0.01$ ,  $b=10.21 \pm 0.01$ ,  $c=15.260 \pm 0.012$  Å with  $Z=4$ ; for  $\omega$ -bromolongifolene  $a=11.68 \pm 0.01$ ,  $b=18.87 \pm 0.01$ ,  $c=9.31 \pm 0.01$  Å, with  $Z=4$ . The structures were solved by the heavy-atom method and refined by Fourier and least-squares techniques to  $R=0.044$  (I) and  $R=0.049$  (II). The conformation of the skeleton is described. Transannular hydrogen-carbon proximity is proved; the solvolytic behaviour of these derivatives is correlated.

### Introduction

Des travaux chimiques récents effectués par Helmlinger & Ourisson (1996) ont montré que le longifolène et ses dérivés donnaient des réactions de transposition ou de cyclisation transannulaires. L'étude des mécanismes de ces réactions implique une connaissance aussi précise que possible des molécules. C'est pourquoi, nous avons entrepris, dans ce travail, l'étude radio-cristallographique de deux nouveaux dérivés du longifolène intéressant tant sur le plan d'une analyse structurale du squelette sesquiterpénique que sur le plan d'une meilleure compréhension des réactions observées. Le bromo-3 $\alpha$  longifolène (I, Fig. 1) donne par cyclisation transannulaire un dérivé tétracyclique nouveau, le bromo-7 cyclo[3:15]longifolène.

L' $\omega$ -bromolongifolène (II, Fig. 1) constitue un excellent modèle structural du longifolène. C'est à ce titre que, malgré les conditions cristallographiques d'enregistrement des données très défavorables (cristaux friables, température de fusion des cristaux basse  $F=39^\circ$ ), nous nous sommes attachés à déterminer cette structure apportant des précisions sur les conditions conformationnelles permettant la réaction de transposition homolytique originale observée lors de l'attaque du longifolène par le bromotrichlorométhane.



Fig. 1. Nomenclature des atomes dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène (I) l' $\omega$ -bromolongifolène (II). Nous utilisons une nomenclature systématique, le squelette étant celui du longifolène.

### Partie expérimentale

Les monocristaux nécessaires à la détermination des structures ont été obtenus par recristallisation lente 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 à la longueur d'onde du cuivre [ $\lambda(\text{Cu } K\bar{\alpha})=1,5418$  Å]. Les extinctions systématiques pour les deux dérivés, ( $h00$  avec  $h=2n+1$ ;  $0k0$  avec  $k=2n+1$ ;  $00l$  avec  $l=2n+1$ ) conduisent sans ambiguïté au groupe spatial  $P2_12_12_1$  (no. 19) non centrosymétrique.

#### Données cristallines

Bromo-3 $\alpha$  longifolène (I), C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>Br,  $M=283,3$ , orthorhombique,  $a=8,950 \pm 0,006$ ,  $b=10,21 \pm 0,01$ ,  $c=15,260 \pm 0,012$  Å,  $U=1395$  Å<sup>3</sup>,  $D_m=1,34 \pm 0,01$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1,35$ ,  $F(000)=592$ ,  $\mu=30,0$  cm<sup>-1</sup> pour  $K\bar{\alpha}$  du cuivre. ( $\lambda$  moyen = 1,54181 Å) groupe spatial  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ , no. 19).

$\omega$ -Bromolongifolène (II), C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>Br,  $M=283,3$ , orthorhombique,  $a=11,68 \pm 0,01$ ,  $b=12,87 \pm 0,01$ ,  $c=9,31 \pm 0,01$  Å,  $U=1399$  Å<sup>3</sup>,  $D_m=1,35 \pm 0,01$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1,35$ ,  $F(000)=592$ ,  $\mu=30,0$  cm<sup>-1</sup> pour  $K\bar{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda$  moyen = 1,5418 Å), groupe spatial  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ , no. 19).

Les mesures des intensités diffractées ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde du cuivre [ $\lambda(\text{Cu } K\bar{\alpha})=1,5417$  Å]. Les conditions d'enregistrement sont identiques à celles citées dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane (Thierry & Weiss, 1972a).

Les cristaux utilisés pour l'enregistrement des intensités diffractées avaient pour dimensions: (I)  $0,20 \times 0,25 \times 1,5$  mm (l'axe cristallographique  $[00l]$  coïncidant avec l'axe de l'appareil), et  $0,20 \times 0,22 \times 1,2$  mm et (II)  $0,18 \times 0,20 \times 1,00$  mm (l'axe cristallographique  $[00l]$  coïncidant avec l'axe  $\omega$  de l'appareil). Deux mo-

nocristaux ont été utilisés dans le cas de II. En effet, du fait de son point de fusion ( $F=39^\circ$ ) peu élevé, le cristal présentait rapidement des fissures et devait être remplacé par un cristal fraîchement préparé. Nous avons mesuré 980 réflexions appartenant aux strates d'indices variant de  $hk0$  à  $hk11$  pour I et 920 réflexions appartenant aux strates  $hk0$  à  $hk7$  pour II. Pour la détermination et l'affinement des structures, nous avons utilisé toutes les intensités diffractées dont la valeur de l'écart-type relatif, calculé suivant la loi de Poisson, était inférieure à 0,2 soit 664 réflexions pour I et 659 réflexions pour II. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

### Détermination des structures

Les structures ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées de l'atome de brome ont été déterminées à partir des trois sections de Harker de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les indices de reliabilité  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$ , calculés avec l'atome de brome seuls sont égaux à 0,36 I et 0,34 II. Les fonctions de densité électronique calculées ensuite ont révélé tous les atomes de carbone des deux molécules étudiées.

Les facteurs de diffusion sont identiques à ceux utilisés dans la structure du bromo-7 cyclo[3:15]longifolane (Thierry & Weiss, 1972a).

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* (1959)).

### 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  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ,  $w$  étant une pondération affectée à chaque réflexion. Les schémas de pondération utilisés sont:

	I	II
$w=0,25$	pour $ F_o  < 5$	$ F_o  < 5$
$0,25 < w < 1$	pour $ F_o  < 10$ et $60 <  F_o  < 200$	$ F_o  < 18$ et $70 <  F_o  < 100$
$w=1$	pour $10 <  F_o  < 60$	$10 <  F_o  < 70$
$w=0,25$	pour $ F_o  > 200$	$ F_o  > 100$

Après quatre cycles d'affinements isotropes, le calcul de séries de densité électronique différence, nous a permis de placer les atomes d'hydrogène des deux molécules sur des pics de densité électronique compris entre 0,20 et 0,45 e.Å<sup>-3</sup>. L'introduction de ces atomes dans les calculs des facteurs de structure conduit à un abaissement significatif de l'indice  $R$  qui passe de 0,014 à 0,0125 pour I et de 0,015 à 0,013 pour II. Nous avons attribué arbitrairement aux atomes d'hydrogène

un facteur d'agitation thermique isotrope  $B$  égal à celui de l'atome de carbone porteur plus 2 Å<sup>2</sup>.

Dans le cas du dérivé I la structure absolue a été vérifiée par calcul de l'indice de reliabilité  $R_w$  pour les deux solutions énantiomorphes, 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. La valeur de l'indice  $R_w$  de 0,048 permet de rejeter l'hypothèse incorrecte ( $R_w = 0,051$ ) au seuil de 95% en utilisant le test de Hamilton (1965).

Enfin, les affinements anisotropes des deux dérivés dans le cas de l'hypothèse énantiomorphe correcte, les atomes d'hydrogène restent bloqués, conduisent aux valeurs finales des indices de reliabilité:  $R = 0,044$  et  $R_w = 0,046$  pour I et  $R = 0,049$  et  $R_w = 0,051$  pour II. Les déplacements sur les coordonnées atomiques étaient alors inférieurs à  $0,1\sigma$ .

Les coordonnées relatives des atomes de la molécule et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans les Tableaux 1, 2, et 3. Les écarts-type, indiqués entre parenthèses, portent sur les derniers chiffres significatifs des grandeurs auxquelles ils correspondent. Les facteurs de structure calculés et observés sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires des atomes de carbone et de brome dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène et dans l' $\omega$ -bromolongifolène

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

#### (a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène

	x	y	z
Br	0,1748 (2)	0,1279 (1)	0,8476 (1)
C(1)	0,1374 (12)	0,5367 (11)	0,9232 (8)
C(2)	0,1026 (13)	0,3903 (12)	0,9147 (7)
C(3)	0,2155 (11)	0,3221 (9)	0,8524 (9)
C(4)	0,2073 (13)	0,3711 (13)	0,7539 (7)
C(5)	0,3085 (16)	0,4884 (11)	0,7382 (8)
C(6)	0,3142 (13)	0,6004 (9)	0,8059 (7)
C(7)	0,3964 (14)	0,5649 (10)	0,8898 (8)
C(8)	0,2879 (14)	0,5818 (10)	0,9646 (8)
C(9)	0,1523 (12)	0,6311 (11)	0,8431 (8)
C(10)	0,2598 (17)	0,7315 (13)	0,9736 (10)
C(11)	0,1571 (16)	0,7649 (11)	0,8941 (9)
C(12)	-0,0614 (12)	0,3806 (15)	0,8822 (8)
C(13)	0,1147 (15)	0,3283 (11)	1,0067 (8)
C(14)	0,3865 (14)	0,7167 (12)	0,7609 (9)
C(15)	0,5421 (15)	0,5293 (11)	0,8943 (10)

#### (b) $\omega$ -Bromolongifolène

	x	y	z
Br	0,0462 (1)	0,0219 (1)	0,1611 (2)
C(1)	0,3641 (8)	0,1934 (8)	0,3483 (19)
C(2)	0,2952 (9)	0,2710 (9)	0,4321 (17)
C(3)	0,2101 (12)	0,3394 (11)	0,3480 (28)
C(4)	0,2585 (15)	0,3966 (12)	0,2218 (31)
C(5)	0,2754 (19)	0,3387 (18)	0,0782 (27)
C(6)	0,3330 (13)	0,2277 (13)	0,0880 (22)
C(7)	0,2418 (11)	0,1466 (9)	0,1460 (21)
C(8)	0,3000 (8)	0,1001 (7)	0,2791 (15)
C(9)	0,4266 (8)	0,2217 (8)	0,2041 (16)
C(10)	0,4070 (10)	0,0294 (10)	0,2228 (16)
C(11)	0,4953 (9)	0,1212 (10)	0,1799 (19)
C(12)	0,3859 (13)	0,3404 (10)	0,5158 (21)
C(13)	0,2219 (12)	0,2110 (12)	0,5486 (23)
C(14)	0,3713 (17)	0,1973 (17)	-0,0610 (26)
C(15)	0,1456 (11)	0,1250 (11)	0,0839 (18)

Tableau 2. Coordonnées atomiques fractionnaires des atomes d'hydrogène dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène et dans l' $\omega$ -bromolongifolène

(a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène				(b) $\omega$ -Bromolongifolène			
	x	y	z		x	y	z
H(1,1)	0,0494	0,5706	0,9641	H(1,1)	0,4245	0,1642	0,4241
H(3,1)	0,3205	0,3406	0,8771	H(3,1)	0,1406	0,2919	0,3131
H(4,1)	0,0998	0,3931	0,7370	H(3,2)	0,1675	0,3914	0,4222
H(4,2)	0,2395	0,2932	0,7131	H(4,1)	0,2146	0,4677	0,2117
H(5,1)	0,2834	0,5251	0,6749	H(4,2)	0,3349	0,4331	0,2615
H(5,2)	0,4167	0,4543	0,7235	H(5,1)	0,2028	0,3460	0,0238
H(8,1)	0,3180	0,5180	1,0169	H(5,2)	0,3265	0,3931	0,0164
H(9,1)	0,0755	0,6358	0,7932	H(8,1)	0,2348	0,0735	0,3462
H(10,1)	0,3585	0,7819	0,9671	H(9,1)	0,4677	0,2957	0,2159
H(10,2)	0,2002	0,7504	1,0301	H(10,1)	0,4377	-0,0104	0,2990
H(11,1)	0,2085	0,8308	0,8518	H(10,2)	0,3906	-0,0091	0,1427
H(11,2)	0,0496	0,7855	0,9127	H(11,1)	0,5185	0,1139	0,0916
H(12,1)	-0,1214	0,3164	0,9216	H(11,2)	0,5569	0,1183	0,2438
H(12,2)	-0,1119	0,4733	0,8853	H(12,1)	0,4189	0,3978	0,4493
H(12,3)	-0,0675	0,3432	0,8171	H(12,2)	0,4539	0,2933	0,5516
H(13,1)	0,0522	0,3832	1,0505	H(12,3)	0,3488	0,3755	0,6061
H(13,2)	0,0730	0,2323	1,0055	H(13,1)	0,1446	0,1842	0,5014
H(13,3)	0,2256	0,3250	1,0280	H(13,2)	0,1871	0,2600	0,6342
H(14,1)	0,4197	0,7878	0,8095	H(13,3)	0,2660	0,1476	0,5881
H(14,2)	0,4726	0,6945	0,7228	H(14,1)	0,3028	0,2015	-0,1407
H(14,3)	0,3029	0,7686	0,7228	H(14,2)	0,3925	0,1141	-0,0634
H(15,1)	0,5976	0,5054	0,9464	H(14,3)	0,4398	0,2356	-0,1021
H(15,2)	0,6153	0,5179	0,8438	H(15,1)	0,1079	0,1553	-0,0024

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique anisotrope et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène et dans l' $\omega$ -bromolongifolène

(a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène							
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Br	0,0227 (2)	0,0065 (1)	0,0071 (1)	-0,0028 (2)	0,00233 (1)	0,0004 (1)	5,56
C(1)	0,0057 (20)	0,0087 (14)	0,0030 (6)	-0,0005 (13)	-0,00012 (8)	-0,0002 (7)	2,76
C(2)	0,0091 (17)	0,0063 (13)	0,0043 (7)	-0,0032 (16)	0,0016 (8)	-0,0013 (8)	3,20
C(3)	0,0100 (18)	0,0028 (10)	0,0047 (6)	-0,0015 (11)	0,0003 (10)	-0,0007 (7)	2,94
C(4)	0,0162 (23)	0,0093 (13)	0,0031 (6)	-0,0013 (20)	0,0007 (88)	-0,0013 (8)	4,01
C(5)	0,0127 (20)	0,0092 (14)	0,0035 (6)	0,0018 (17)	-0,0004 (10)	0,0006 (7)	3,73
C(6)	0,0063 (14)	0,0048 (11)	0,0040 (6)	-0,0005 (15)	-0,0020 (9)	-0,0002 (6)	2,61
C(7)	0,0086 (20)	0,0047 (12)	0,0040 (7)	-0,0001 (13)	0,0001 (9)	-0,0004 (7)	2,82
C(8)	0,0096 (20)	0,0058 (12)	0,0041 (6)	0,0009 (13)	0,0014 (10)	0,0000 (7)	3,11
C(9)	0,0122 (18)	0,0055 (10)	0,0041 (5)	0,0028 (18)	0,0000 (10)	-0,0002 (8)	3,33
C(10)	0,0195 (26)	0,0092 (16)	0,0062 (9)	0,0000 (17)	0,0005 (12)	0,0029 (10)	5,28
C(11)	0,0127 (22)	0,0079 (14)	0,0056 (7)	-0,0005 (17)	0,0008 (11)	-0,0002 (8)	4,25
C(12)	0,0080 (17)	0,0129 (15)	0,0067 (8)	-0,0019 (18)	-0,0006 (9)	-0,0021 (11)	4,73
C(13)	0,0181 (24)	0,0103 (15)	0,0032 (7)	-0,0025 (15)	-0,0013 (10)	-0,0024 (7)	4,39
C(14)	0,0118 (22)	0,0100 (16)	0,0058 (8)	0,0000 (15)	-0,0002 (10)	-0,0020 (9)	4,45
C(15)	0,0119 (23)	0,0054 (14)	0,0087 (10)	0,0003 (15)	0,0025 (11)	-0,0008 (9)	4,72

(b) $\omega$ -Bromolongifolène							
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Br	0,0084 (1)	0,0097 (1)	0,0237 (5)	-0,0026 (1)	-0,0007 (2)	-0,0040 (2)	6,42
C(1)	0,0061 (8)	0,0054 (8)	0,0090 (33)	0,0001 (6)	-0,0044 (17)	0,0006 (17)	3,35
C(2)	0,0010 (9)	0,0060 (9)	0,0124 (35)	0,0000 (8)	0,0027 (15)	-0,0053 (14)	4,03
C(3)	0,0135 (15)	0,0077 (11)	0,0314 (47)	0,0030 (11)	-0,0001 (28)	-0,0012 (25)	7,81
C(4)	0,0141 (15)	0,0073 (13)	0,0400 (66)	0,0007 (12)	0,0000 (27)	0,0116 (23)	8,80
C(5)	0,0212 (26)	0,0137 (22)	0,0193 (54)	-0,0055 (19)	-0,0062 (30)	0,0091 (26)	9,11
C(6)	0,0102 (14)	0,0126 (16)	0,0082 (46)	-0,0048 (13)	-0,0019 (19)	0,0035 (19)	5,61
C(7)	0,0101 (13)	0,0098 (11)	0,0101 (36)	-0,0024 (9)	0,0039 (22)	-0,0031 (19)	4,99
C(8)	0,0053 (8)	0,0055 (8)	0,0109 (35)	-0,0003 (7)	0,0006 (12)	-0,0013 (12)	3,46
C(9)	0,0071 (10)	0,0063 (9)	0,0092 (36)	-0,0021 (7)	0,0017 (14)	-0,0018 (12)	3,76
C(10)	0,0114 (10)	0,0121 (10)	0,0174 (37)	-0,0086 (9)	-0,0014 (17)	-0,0008 (19)	6,66
C(11)	0,0093 (9)	0,0118 (11)	0,0113 (33)	-0,0009 (8)	0,0039 (17)	-0,0049 (18)	5,61
C(12)	0,0155 (16)	0,0104 (13)	0,0263 (48)	0,0006 (12)	-0,0040 (23)	-0,0124 (21)	8,15
C(13)	0,0097 (15)	0,0116 (15)	0,0252 (50)	0,0002 (12)	0,0048 (21)	-0,0035 (21)	7,26
C(14)	0,0205 (25)	0,0206 (22)	0,0097 (45)	-0,0067 (19)	-0,0013 (27)	0,0059 (25)	9,42
C(15)	0,0085 (11)	0,140 (14)	0,0208 (47)	-0,0042 (11)	-0,0010 (17)	-0,0020 (18)	7,05

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés

(a) Bromo-3 $\alpha$  longifolène

Table with columns H, K, L, FC, FO for Bromo-3α longifolène. It contains multiple rows of numerical data representing structure factors.

(b) ω-Bromolongifolène

Table with columns H, K, L, FC, FO for ω-Bromolongifolène. It contains multiple rows of numerical data representing structure factors.

Table with columns H, K, L, FC, FO for Bromo-3α longifolène. It contains multiple rows of numerical data representing structure factors.

Table with columns H, K, L, FC, FO for ω-Bromolongifolène. It contains multiple rows of numerical data representing structure factors.

## Description et discussion de la structure

Les structures moléculaires de I et de II sont représentées sur la Fig. 2.\* Nous avons rassemblé dans les Tableaux 5 et 6 les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence. Les angles dièdres observés sont rassemblés dans le Tableau 7.

\* Les vues stéréoscopiques ont été réalisées avec le programme ORTEP de Johnson (1965).

Tableau 5. Longueurs de liaison et angles de valence

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

(a) Bromo-3 $\alpha$  longifolène

## Longueurs de liaison (Å)

C(1)—C(2)	1,533 (17)	C(7)—C(15)	1,356 (18)
C(2)—C(3)	1,554 (16)	C(8)—C(1)	1,558 (16)
C(3)—C(4)	1,586 (17)	C(8)—C(10)	1,556 (16)
C(4)—C(5)	1,521 (17)	C(9)—C(1)	1,563 (16)
C(5)—C(6)	1,543 (15)	C(9)—C(11)	1,573 (16)
C(6)—C(7)	1,521 (16)	C(10)—C(11)	1,560 (20)
C(6)—C(9)	1,588 (15)	C(2)—C(12)	1,554 (15)
C(6)—C(14)	1,517 (16)	C(2)—C(13)	1,543 (16)
C(7)—C(8)	1,510 (17)	C(3)—Br	2,019 (8)

Tableau 5 (suite)

## Angles de valence (°)

C(1)—C(2)—C(3)	110,87 (61)	C(8)—C(1)—C(2)	119,88 (65)
C(2)—C(3)—C(4)	114,16 (63)	C(1)—C(9)—C(11)	98,69 (63)
C(3)—C(4)—C(5)	111,76 (63)	C(6)—C(9)—C(11)	108,87 (62)
C(4)—C(5)—C(6)	119,90 (63)	C(1)—C(8)—C(7)	102,42 (62)
C(5)—C(6)—C(9)	110,82 (63)	C(1)—C(8)—C(10)	100,72 (69)
C(6)—C(9)—C(1)	103,62 (57)	C(7)—C(8)—C(10)	106,41 (71)
C(9)—C(1)—C(2)	123,62 (65)	C(15)—C(7)—C(8)	127,63 (76)
Br—C(3)—C(4)	105,52 (36)	C(15)—C(7)—C(6)	124,91 (73)
Br—C(3)—C(2)	110,20 (37)	C(8)—C(7)—C(6)	107,42 (61)
C(12)—C(2)—C(3)	112,99 (64)	C(14)—C(6)—C(5)	106,99 (68)
C(12)—C(2)—C(1)	106,38 (64)	C(14)—C(6)—C(7)	111,20 (67)
C(12)—C(2)—C(13)	109,31 (66)	C(14)—C(6)—C(9)	113,35 (65)
C(13)—C(2)—C(1)	108,04 (63)	C(5)—C(6)—C(7)	113,79 (65)
C(13)—C(2)—C(3)	109,11 (62)	C(7)—C(6)—C(9)	100,80 (61)
C(9)—C(1)—C(8)	93,55 (60)	C(8)—C(10)—C(11)	103,99 (65)
		C(9)—C(11)—C(10)	102,22 (69)

(b)  $\omega$ -Bromolongifolène

## Longueurs de liaison (Å)

C(1)—C(2)	1,502 (17)	C(7)—C(15)	1,294 (20)
C(2)—C(3)	1,542 (22)	C(8)—C(1)	1,555 (16)
C(3)—C(4)	1,497 (33)	C(8)—C(10)	1,633 (16)
C(4)—C(5)	1,543 (35)	C(9)—C(1)	1,571 (21)
C(5)—C(6)	1,581 (28)	C(9)—C(11)	1,539 (16)
C(6)—C(7)	1,587 (22)	C(10)—C(11)	1,617 (17)
C(6)—C(9)	1,539 (22)	C(2)—C(12)	1,591 (20)
C(6)—C(14)	1,510 (31)	C(2)—C(13)	1,583 (22)
C(7)—C(8)	1,535 (21)	C(15)—Br	1,904 (14)

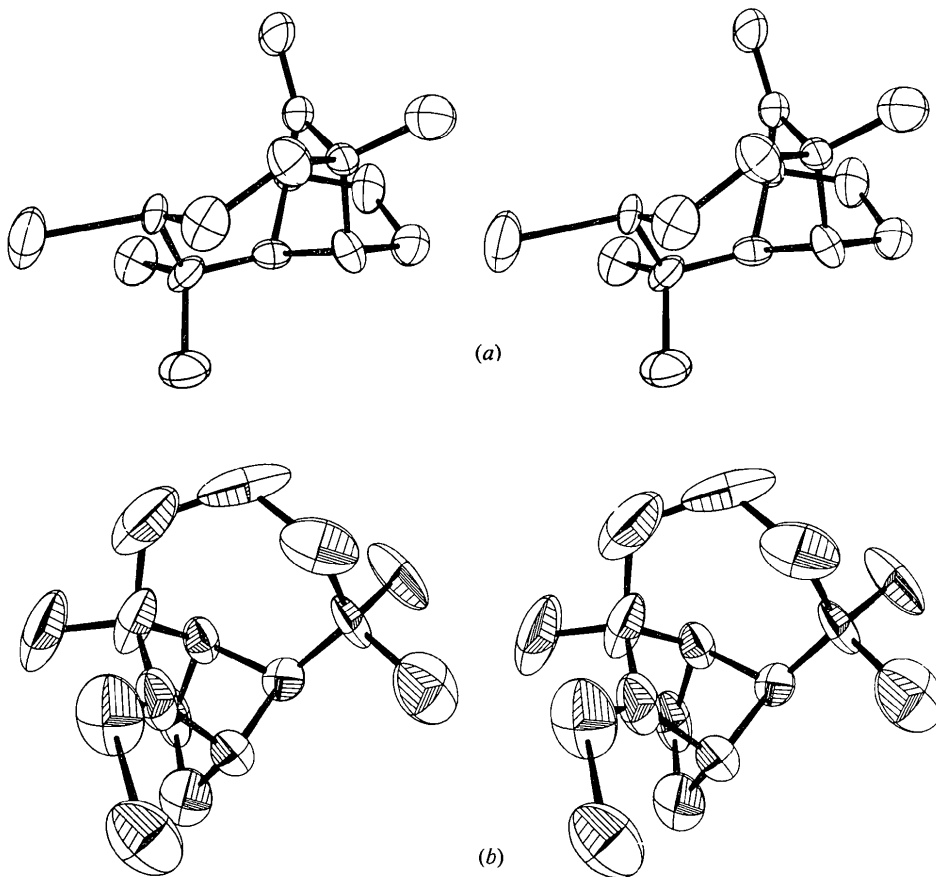
Fig. 2. Structures moléculaires (vue stéréoscopique). (a) Bromo-3 $\alpha$  longifolène. (b)  $\omega$ -Bromolongifolène.

Tableau 5 (suite)

Angles valence (°)			
C(1)—C(2)—C(3)	117,5 (0,8)	C(8)—C(1)—C(2)	118,0 (0,6)
C(2)—C(3)—C(4)	115,8 (0,9)	C(1)—C(9)—C(11)	99,9 (0,7)
C(3)—C(4)—C(5)	119,4 (1,2)	C(6)—C(9)—C(11)	108,1 (0,8)
C(4)—C(5)—C(6)	116,1 (1,0)	C(1)—C(8)—C(7)	104,3 (0,7)
C(5)—C(6)—C(9)	112,8 (1,0)	C(1)—C(8)—C(10)	101,2 (0,7)
C(6)—C(9)—C(1)	106,4 (0,8)	C(7)—C(8)—C(10)	107,3 (0,8)
C(9)—C(1)—C(2)	122,6 (0,7)	C(15)—C(7)—C(8)	131,4 (0,8)
C(12)—C(2)—C(3)	110,9 (0,9)	C(15)—C(7)—C(6)	124,9 (1,0)
C(12)—C(2)—C(1)	105,7 (0,7)	C(8)—C(7)—C(6)	103,5 (0,8)
C(12)—C(2)—C(13)	107,3 (0,8)	C(14)—C(6)—C(5)	107,9 (1,2)
C(13)—C(2)—C(1)	108,7 (0,8)	C(14)—C(6)—C(7)	109,9 (1,0)
C(13)—C(2)—C(3)	106,1 (0,9)	C(14)—C(6)—C(9)	115,0 (1,0)
C(9)—C(1)—C(8)	92,8 (0,6)	C(5)—C(6)—C(7)	109,1 (1,0)
C(9)—C(11)—C(10)	104,2 (0,7)	C(7)—C(6)—C(9)	101,8 (0,7)
Br—C(15)—C(7)	120,7 (0,6)	C(8)—C(10)—C(11)	99,3 (0,6)

Tableau 6. Longueurs des liaisons carbone-hydrogène dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène et dans l' $\omega$ -bromolongifolène

(a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène				(b) $\omega$ -Bromolongifolène			
C(1)—H(1,1)	1,06 Å	C(11)—H(11,2)	1,03 Å	C(1)—H(1,1)	1,07 Å	C(11)—H(11,1) Å	0,87 Å
C(3)—H(3,1)	1,03	C(12)—H(12,1)	1,04	C(3)—H(3,1)	1,07	C(11)—H(11,2)	0,93
C(4)—H(4,1)	1,02	C(12)—H(12,2)	1,05	C(3)—H(3,2)	1,08	C(12)—H(12,1)	1,03
C(4)—H(4,2)	1,05	C(12)—H(12,3)	1,05	C(4)—H(4,1)	1,05	C(12)—H(12,2)	1,05
C(5)—H(5,1)	1,06	C(13)—H(13,1)	1,04	C(4)—H(4,2)	1,07	C(12)—H(12,3)	1,05
C(5)—H(5,2)	1,05	C(13)—H(13,2)	1,05	C(5)—H(5,1)	0,99	C(13)—H(13,1)	1,06
C(8)—H(8,1)	1,06	C(13)—H(13,3)	1,04	C(5)—H(5,2)	1,08	C(13)—H(13,2)	1,09
C(9)—H(9,1)	1,03	C(14)—H(14,1)	1,08	C(8)—H(8,1)	1,04	C(13)—H(13,3)	1,03
C(10)—H(10,1)	1,03	C(14)—H(14,2)	0,99	C(9)—H(9,1)	1,07	C(14)—H(14,1)	1,09
C(10)—H(10,2)	1,03	C(14)—H(14,3)	1,09	C(10)—H(10,1)	0,95	C(14)—H(14,2)	1,10
C(11)—H(11,1)	1,04	C(15)—H(15,1)	1,03	C(10)—H(10,2)	0,92	C(14)—H(14,3)	1,01
		C(15)—H(15,2)	1,04			C(15)—H(15,1)	1,01

La valeur moyenne de la liaison carbone-carbone, 1,548 Å (écart-type moyen: 0,017 Å) pour I et 1,557 Å (écart-type moyen 0,022 Å) pour II, ne s'écarte pas significativement de la moyenne admise: 1,539 Å (Chem. Soc. Spec. Publ., no. 18, 1965), exception

faite pour deux liaisons C(8)—C(10) et C(10)—C(11) dans l' $\omega$ -bromolongifolène II qui sont trop longues. Ces anomalies ont pour origine le manque de précision de la structure du fait de l'importance de l'agitation thermique observée dans ce dérivé dont le point de

Tableau 7. Angles dièdres

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) Bromo-3 $\alpha$ longifolène					(b) $\omega$ -Bromolongifolène				
A	B	C	D		A	B	C	D	
1	2	3	4	−64,67 (70)°	5	6	9	11	−158,10 (75)°
2	3	4	5	88,61 (68)	3	2	1	8	−63,72 (75)
3	4	5	6	−43,18 (81)	2	1	8	10	−170,61 (60)
4	5	6	9	−39,91 (80)	2	1	8	7	79,74 (62)
5	6	9	1	88,71 (60)	2	1	9	11	169,99 (60)
6	9	1	2	−78,07 (71)	12	2	3	4	54,63 (74)
9	1	2	3	54,18 (80)	12	2	1	9	−69,02 (77)
6	9	1	8	51,77 (55)	12	2	1	8	173,08 (57)
9	1	8	7	−52,75 (56)	13	2	3	4	176,45 (54)
1	8	7	6	35,95 (64)	13	2	1	9	173,70 (58)
8	7	6	9	−2,31 (64)	13	2	1	8	55,80 (76)
7	6	9	1	−32,08 (60)	14	6	5	4	−163,93 (60)
11	9	1	8	−60,17 (55)	14	6	9	1	−150,98 (54)
9	1	8	10	56,89 (58)	14	6	9	11	−46,67 (71)
1	8	10	11	−32,29 (69)	14	6	7	8	118,13 (60)
8	10	11	9	−5,64 (71)	15	7	8	1	146,13 (73)
10	11	9	1	41,36 (64)	15	7	8	10	108,61 (82)
6	9	11	10	−66,34 (66)	15	7	6	9	179,69 (68)
11	10	8	7	74,20 (69)	15	7	6	5	61,04 (89)
10	8	7	6	−69,31 (67)	15	7	6	14	−59,86 (88)
7	6	9	11	72,23 (61)	Br	3	4	5	−150,24 (47)
4	5	6	7	72,84 (77)	Br	3	2	12	−63,89 (62)
5	6	7	8	−120,97 (59)	Br	3	2	13	57,95 (60)
					Br	3	2	1	176,81 (43)

Tableau 7 (suite)

(b) $\omega$ -Bromolongifolène				
A	B	C	D	
1	2	3	4	-52,6 (1,2) <sup>o</sup>
2	3	4	5	80,3 (1,3)
3	4	5	6	-45,9 (1,5)
4	5	6	9	-36,6 (1,3)
5	6	9	1	86,8 (0,9)
6	9	1	2	-75,6 (0,8)
9	1	2	3	46,4 (1,0)
6	9	1	8	50,6 (0,7)
9	1	8	7	-52,7 (0,6)
1	8	7	6	37,4 (0,7)
8	7	6	9	-4,2 (0,8)
7	6	9	1	-30,0 (0,8)
11	9	1	8	-61,7 (0,6)
9	1	8	10	58,6 (0,6)
1	8	10	11	-34,3 (0,6)
8	10	11	9	-4,3 (0,7)
10	11	9	1	41,2 (0,7)
6	9	11	10	-69,8 (0,7)
11	10	8	7	74,6 (0,7)
10	8	7	6	-69,4 (0,7)
7	6	9	11	76,6 (0,8)
4	5	6	7	75,8 (1,2)
5	6	7	8	-123,8 (0,8)

A	B	C	D	
5	6	9	11	-166,6 (0,8) <sup>o</sup>
3	2	1	8	-67,7 (0,9)
2	1	8	10	-171,8 (0,6)
2	1	8	7	76,9 (0,8)
2	1	9	11	172,1 (0,7)
12	2	3	4	69,2 (1,0)
12	2	1	9	-78,1 (0,8)
12	2	1	8	167,9 (0,6)
13	2	3	4	-174,5 (0,9)
13	2	1	9	166,9 (0,7)
13	2	1	8	52,8 (0,9)
14	6	5	4	-164,7 (1,0)
14	6	9	1	-148,8 (0,8)
14	6	9	11	-42,3 (1,1)
14	6	7	8	118,1 (0,8)
15	7	8	1	-146,6 (0,9)
15	7	8	10	106,6 (1,1)
15	7	6	9	179,4 (0,9)
15	7	6	5	59,8 (1,3)
15	7	6	14	-58,3 (1,3)
Br	15	7	6	177,5 (0,7)
Br	15	7	8	2,2 (1,4)

fusion est de 39°. Il faut noter également, que la position de l'atome C(10) commun à ces deux liaisons, est perturbée par les interactions observées (Tableau 8) avec les molécules voisines. La longueur de la liaison carbone-brome (I) de 2,019 (8) Å est voisine de celle observée dans le bromo-3 $\alpha$  (7 $\beta$ H)longifolane 2,013 (7) Å (Thierry et Weiss, 1972 *b*). Elle est significativement supérieure à la moyenne admise pour ce type de dérivé terpénique: 1,96 Å. Ce résultat a pour origine d'une part l'importante agitation thermique (*B* équivalent: 5,56 Å<sup>2</sup>) et d'autre part l'orientation de l'ellipsoïde de vibration par rapport à la liaison C-Br de l'atome de brome. La liaison carbone brome de 1,904 (14) (II) n'est pas significativement différente de la valeur moyenne admise: 1,89  $\pm$  0,01 Å (Chem. Soc. Spec. Publ., no. 18, 1965).

Dans la série du longifolène, la partie de la molécule correspondant au bicyclic est rigide et de conformation unique, seule l'unité isoprénique C(2), C(3), C(4), C(12) et C(13) est susceptible d'adopter plusieurs conformations. En fait les atomes sont bloqués par de très fortes interactions intramoléculaires (type interactions de Pitzer) rassemblées dans le Tableau 9. Le cycle à sept chaînons C(1)/C(6), C(9) adopte dans les deux dérivés étudiés, une conformation voisine d'une forme chaise croisée (Hendrickson, 1961), d'axe deux passant par C(5) et le milieu de la liaison C(1):C(2). Les différences observées entre I et II au niveau du 'grand pont' C(2)/C(5) sont dues à la présence dans I de l'atome de brome en C(3) qui tend, en se plaçant en position décalée par rapport au groupement gem-diméthyles, à faire basculer les atomes C(3) et C(4) vers C(7), augmentant ainsi les contacts sur la face  $\alpha$  du squelette; les atomes Br, C(3), C(2) et C(1) admettent un plan moyen (plan VI, Tableau 10) et les liaisons Br:C(3) et C(1):C(2) sont antiparallèles.

Tableau 8. Contacts intermoléculaires inférieurs à 4,00 Å dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène et dans l' $\omega$ -bromolongifolène(a) Bromo-3 $\alpha$  longifolène

Atome A	Atome B	Position équivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (Å)
Br	C(11)	1	0 1 0	3,78
C(4)	C(14)	4	1 0 0	3,97
C(5)	C(14)	4	1 0 0	3,89
C(10)	C(15)	3	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	3,72
C(11)	C(15)	3	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	3,99
C(12)	C(15)	1	$\bar{1}$ 0 0	3,89
C(12)	C(13)	3	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	3,98
C(12)	C(14)	4	0 0 0	4,00

Les positions équivalentes sont:

- 1:  $x, y, z$   
 2:  $\frac{1}{2} + x, -y, \frac{1}{2} + z$   
 3:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$   
 4:  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

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

(b)  $\omega$ -Bromolongifolène

Atome A	Atome B	Position équivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (Å)
Br	C(3)	4	0 $\bar{1}$ 0	3,81
Br	C(14)	2	0 0 0	3,95
Br	C(12)	3	$\bar{1}$ 0 1	3,96
C(10)	C(13)	2	0 0 $\bar{1}$	3,81
C(10)	C(15)	2	0 0 0	3,96
C(14)	C(15)	3	0 0 0	3,94

- 1:  $x, y, z$   
 2:  $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$   
 3:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$   
 4:  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

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

Tableau 9. Interactions intramoléculeaires

L'écart-type moyen sur les distances carbone-carbone est de 0,017 Å(I) et 0,022 Å(II).

(a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène (I)					
C(3)···C(7)	3,016	C(4)···C(9)	3,025	C(4)···H(9,1)	3,01
C(3)···C(8)	3,223	C(4)···C(7)	3,329	C(7)···H(3,1)	2,40
C(3)···C(9)	3,210	C(4)···C(1)	3,151	C(9)···H(4,1)	2,96
C(3)···C(6)	3,060				
		H(4,1)···H(9,1)	2,63		
$\omega$ -Bromolongifolène (II)					
C(3)···C(7)	3,135	C(4)···C(9)	2,992	C(4)···H(9,1)	2,77
C(3)···C(8)	3,317	C(4)···C(7)	3,299	C(7)···H(3,1)	2,70
C(3)···C(9)	3,239	C(4)···C(1)	3,122	C(9)···H(4,1)	2,97
C(3)···C(6)	3,161				
		H(4,1)···H(9,1)	2,39		

Tableau 10. Détails des plans moyens

Les plans sont calculés après transformation des coordonnées atomiques des molécules dans un repère d'axe orthonormé  $x, y, z$  défini comme suit:  $x$  coïncide avec  $a$ ,  $y$  avec  $c^* \wedge a$  et  $z$  avec  $c^*$ .

(a) Bromo-3 $\alpha$ longifolène (I)					
Plan I			Plan II		
	$d(\text{Å})$	$d/\sigma$		$d(\text{Å})$	$d/\sigma$
C(9)	-0,009	0,9	C(9)	0,018	1,3
C(6)	0,012	1,0	C(8)	0,019	1,3
C(7)	-0,015	1,2	C(11)	0,033	3,0
C(8)	0,010	0,9	C(10)	0,044	4,1
Plan IV			Plan V		
C(15)	-0,006	0,4	Br	-0,001	0,1
C(7)	-0,010	0,9	C(3)	0,091	8,0
C(6)	0,014	1,3	C(7)	-0,076	7,2
C(9)	-0,013	1,2	C(15)	0,048	4,4
C(8)	0,011	1,0	*H(3,1)	-0,117	
Plan VI					
Br	-0,001	0,0			
C(3)	-0,030	2,8			
C(2)	0,032	3,0			
C(1)	0,022	2,0			

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

Equations des plans:

Plan I:  $0,2617X + 0,9599Y - 0,1003Z - 6,3152 = 0$

Plan II:  $0,8338X + 0,2235Y + 0,5048Z - 3,7691 = 0$

Plan III:  $-0,4826X + 0,7124Y - 0,5094Z - 2,7149 = 0$

Plan IV:  $0,2654X + 0,9589Y - 1,0000Z - 6,3183 = 0$

Plan V:  $0,1632X + 0,0526Y + 0,9852Z - 2,6167 = 0$

Plan VI:  $-0,6215X + 0,1541Y + 0,7652Z - 1,0003 = 0$

 $\omega$ -Bromolongifolène (II)

Plan I			Plan II		
	$d(\text{Å})$	$d/\sigma$		$d(\text{Å})$	$d/\sigma$
C(9)	0,012	0,8	C(9)	0,023	1,1
C(6)	0,036	1,8	C(8)	0,043	2,0
C(7)	0,031	1,6	C(11)	0,036	1,8
C(8)	0,012	0,9	C(10)	0,020	1,0
Plan IV					
C(15)	0,009	0,5			
C(7)	0,019	1,0			
C(6)	-0,044	2,1			
C(9)	0,018	1,1			
C(8)	-0,013	0,9			
Br	0,013	1,4			

Equations des plans

Plan I:  $-0,4952X + 0,7522Y + 0,4346Z - 0,8072 = 0$

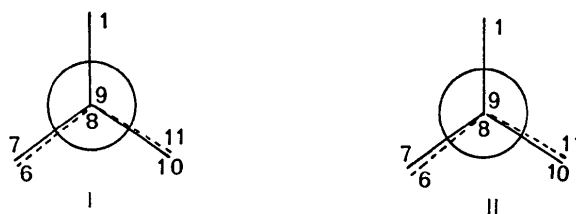
Plan II:  $0,4915X + 0,0444Y + 0,8697Z - 4,8852 = 0$

Plan III:  $0,2800X + 0,7140Y - 0,6417Z - 0,9326 = 0$

Plan IV:  $0,4717X + 0,7651Y + 0,4384Z - 0,9118 = 0$

Ces études structurales en définissant les interactions intramoléculeaires présentes au niveau des atomes C(3) et C(7) montrent l'analogie de conformation existant entre le système du méthylène-7 bicyclo[3,3,1]nonane et le système du longifolène. Cette analogie apparaît nettement dans la structure I, où les atomes Br, C(3), C(7), C(15), et H(3,1) ne s'écartent pas de plus de 0,10 Å d'un même plan moyen (plan V, Tableau 10). Les interactions transannulaires au niveau des atomes C(3) et C(7) (Tableau 9) confirment ce résultat. En se référant à la réaction de cyclisation transannulaire observée par Eakin, Martin & Parker (1965), dans la série du bicyclo[3,3,1]nonane, cette similitude structurale démontrée par rayons X entre les deux systèmes, avait été un argument important pour Helmlinger & Ourisson (1969) en faveur d'une structure tétracyclique du bromo-7 cyclo[3:15]longifolane avant sa détermination par rayons X. De même les contacts transannulaires observés dans l' $\omega$ -bromolongifolène II, comparables à ceux devant exister dans le longifolène permettent de définir les conditions stériques rendant possible un transfert d'hydrogène entre C(3) et C(7) lors de l'attaque du longifolène par le bromotrichlorométhane:  $C(3) \cdots C(7) = 3,02 \text{ Å}$  et  $C(7) \cdots H(3,1) = 2,40 \text{ Å}$ , cette dernière distance étant calculée à partir d'un atome d'hydrogène placé sur une série de densité électronique différence.

La géométrie idéale d'un groupement bicyclo[2,2,1]-heptanique implique l'existence de deux plans moyens passant par les atomes C(9), C(6), C(7) et C(8) plan I et C(9), C(11), C(10) et C(8) plan II. Les détails relatifs à ces plans sont rassemblés dans le Tableau 10.

Fig. 3. Projection selon C(8)···C(9) montrant une torsion synchro  $S(-, -)$  dans le bromo-3 $\alpha$  longifolène (I) et l' $\omega$ -bromolongifolène (II).



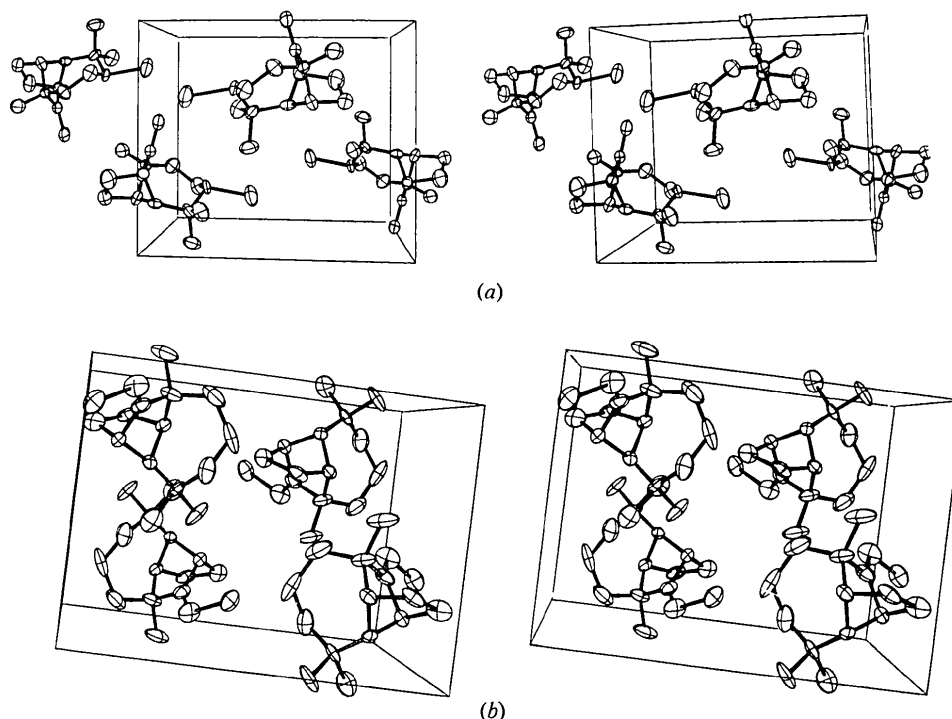


Fig. 4. Empilements des atomes dans la maille cristalline. (a) Bromo-3 $\alpha$  longifolène. (b)  $\omega$ -Bromolongifolène.

Les plans I et II forment avec le plan III passant par C(9), C(1), C(8) des angles dièdres respectivement égaux à 127,5° I ou 130,6° II et 120,0° I ou 120,5° II. Nous retrouvons en outre, dans ces dérivés la faible valeur pour l'angle de valence en tête de pont qui est une caractéristique commune à tous les dérivés possédant un groupement bicyclo[2,2,1]heptanique: C(8)–C(1)–C(9) = 93,5 (0,6)° (I) et 92,8 (0,6)° (II), la distance entre les atomes non liés C(8)···C(9) étant de 2,274 (0,017) Å (I) et 2,263 (0,016) Å (II). Nous donnons Fig. 3 une représentation conventionnelle du système bicyclique en utilisant la définition d'Altona & Sundaralingam (1970).

Les atomes C(15), C(7), C(6) et C(8) (I) et Br, C(15), C(7), C(6) et C(8) (II) admettent deux plans moyens (Plans IV, Tableau 10) pratiquement confondus avec le plan I des groupements bicyclique: l'angle du plan IV avec le plan I est égal à 0,5° dérivé I et 1,5° dérivé II. La conformation selon C(1):C(2) est bloquée pour les deux dérivés par le groupement gem-diméthyles dans la forme décalée la plus stable commune à tous les dérivés du longifolène que nous avons étudiés. Les valeurs des angles de valence en C(1) compris entre 118,0 et 123,0° rendent compte des tensions existant dans ce système sesquiterpénique.

#### Empilement, cohésion cristalline

La cohésion des édifices cristallins est assurée par des contacts de van der Waals classiques. Nous indiquons

dans le Tableau 8 toutes les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. L'empilement des molécules dans le cristal est représenté Fig. 4.

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

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1995.  
 EAKIN, M. B., MARTIN, J. & PARKER, W. (1965). *Chem. Commun.*, p. 206.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.  
 HELMLINGER, D. & OURISSON, G. (1969). *Liebigs Ann.* **686**, 19.  
 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.  
 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. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 3228.  
 THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 3234.