- 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

Etudes 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 Cristallochimie, 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: $a=20.53\pm0.02$, $b=6.901\pm0.007$, $c=9.251\pm0.009$ 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 $K\bar{\alpha}$ du cuivre. Les extinctions systématiques (h00 avec h=2n+1, 0k0 avec k=2n+1, 00/ 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 $D_m = 1,42 \pm 0,02, Z = 4, D_c = 1,437; F(000) = 592, \mu = 31,1 \text{ cm}^{-1}$ pour $K\bar{\alpha}$ 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 $(\lambda K\bar{\alpha})$ 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 monccristal 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 tridimensionelle 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 $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_c|$, 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 anomale: $\Delta f' = -0.96$ pour le rayonnement Kā 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 $R\omega = |\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2|^{1/2}$ 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 e.Å⁻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 Å² 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 anomale de l'atome de brome. Pour la première solution représentée Fig. 2, le facteur $R\omega$ 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 $R\omega$ 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 desatomes de carbone et de brome dans le bromo-7 cyclo-[3:15]longifolane

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	X	Ŷ	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	7
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 $R\omega =$ 0,052. Les déplacements sur les coordonnées atomiques étaient alors inférieurs à 0,15 σ .

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.

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

	β_{11}	β22	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B (Ų)
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)	0.0024(10)	2,00
C(3)	0,0012 (3)	0.0130 (32)	0.0059(17)	-0.0003(7)	-0.00020(7)	0,0005(20)	2,50
C(4)	0,0011 (4)	0.0238 (38)	0.0116(20)	0,0005(8)	0,0002(0)	0,0001(25)	3 4 5
C(5)	0,0014 (4)	0.0194 (35)	0.0101 (18)	0.0014(9)	0,0001 (6)	0.0017(21)	3 1 5
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)	0,0001(6)	-0.0015(16)	1,51
C(9)	0,0021 (4)	0.0063 (24)	0.0079(16)	0.0003(8)	0,0000(0)	-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)	2,40
C(11)	0.0021 (4)	0.0122(31)	0.0101(28)	-0.0013(9)	0,0001(7)	-0.0015(20)	2,90
C(12)	0.0020 (3)	0.0189 (30)	0.0096(18)	0,0015(8)	0,0002(7)	-0.0015(21)	3,09
C(13)	0.0031 (4)	0.0151(30)	0,0000(10)	0,0003(0)	0,0010(0)	-0,0020(23)	2 80
C(14)	0.0038 (5)	0.0102(31)	0.0078(19)	0,0005(10)	-0.0003(9)	0,00+1(10)	2,07
C(15)	0.0014(3)	0.0134(31)	0.0082(17)	-0.0007(8)	-0,0007(8)	0,0033(17)	3,72
/	-,(-)	0,0104 (01)	0,0002(17)	0,0007 (0)	-0,0003 (0)	0,0000 (19)	2,39

Description et discussion de la structure

La	Fig.	2	réalisée	au	moy	en des	pro	grammes
OR?	TEP	de	Johnson	(196	5) re	présente	e le	bromo-7

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

22193 2797 2499 2797 2400 2797 21284 2797 21284 2797 21284 2797 21284 2797 21284 2797 2100 2707 2100 200 200 200 200 200 200 200 200 20	F 221237824040028767090184046729215268023376774378073131250180	255 217 4365 2699 2659 2650 1327 2956 1327 2956 1327 2956 1255
179.06 34.39 -71.69 25.18 25.18 178.13 25.18 178.13 27.18	57.535 197.454,594 197.454,59	40.67 134.47 -86.91 234.73 131.98 6.97 163.24 107.68 252.78 109.35 252.78 109.35 -77.63 -77.67 -78.77
222277301408557111110 850207722382751211508887224703837191118 87244703872171118888888	F 22633482631428131811054927134717223 97047754972341924044939262941467242269764226977467170678845940975466682294731	247 427 427 267 159 159 151 314 3214 303 127 303 127
よそそそそそそそそろろろろろろろろろろろんややややややややちちちちち	2 4444455555555555555555555555555555555	
**********************	民,各部委会委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委委	~~~~~~~~~~~~
09765432200273467890122397543210022345	H 901234321109ヵ1654321073234678901176437107345478901173	543230012340780
167 2130 227 171 257 2 A 49 177 227 207 2753 3010 214 1265 244 1519 1230 214 1265 244 1519 1230 2123 2118 227 244 244 257 244 244 257 2118 257 255 257 257 257 257 257 257 257 257	f 2320236294402299944202793440227324122341643372444439954420299944223734122273441223416437761233424444774444477413124	181 413 201 320 320 3110 215 222 201 313 201 301
-18,78 -42,24 11146 -42,24 12146 -42,24 12146 -42,24 12146 -42,24 12146 -42,24 12146 -42,24 -42,24 -42,24 -41,24 -	144.32 144.34 144.34	-9.15 -64.69 2.82 173.15 377.02 91.03 40.94 245.01 189.79 -70.49 -71.40 -47.47 -73.85
141114963789457 804775948735417354735411242773914183757 85477591222	F 20278852734、25547173553、222272917112111155235524、51151111552535244、515525455254552545525254552525255255255255	377 415 223 423 423 423 423 423 423 427 3210 407 3210 407
66668777770999990007111111111111222	L、12111121112222222222222233333333333333	
454784321042349031234507-111211111111	4 9870543213122345474471224545451221347803412712234547074884444444444444444444444444444444	7 5 3 7 1 1 2 3 7 5 1 4 5 1 7 5 1 7 5 1 4 5 1 7 5
144 4576 313 313 313 313 313 313 313 313 313 31	F 3328307784784787577575757575737781441212127272141572374147432274151412127724157434441212127224157434441227814454444122781445444412278144544441227814454444122781445444412278144544441227814454444122781445444412278144544441227814454444122781445444412278	306 487 336 139 664 224 647 517 724
199, 190 0, 00 0, 00	-2003.1.7.1.9.7.1.7.1.7.1.9.7.1.8.7.1.9.7.1.9.7.1.9.7.1.2.2.2.2.7.7.2.2.2.2.7.7.2.2.2.2.7.1.7.1	-89.20 182.94 -80.71 95.55 4.99 92.60 161.78 162.74 113.87 72.85 -82.53 -82.53 -25.25
1671 4030 2106 2110 2007 2107 2007 2007 2007 2007 2007	6 372494750875717137784537518530859885187351267376146857778486	282 454 5062 153 7450 495 496 341 496 7204
\$\$\$5\$5\$55555555555555555555555555555555	は、 ままよろちちちちろうろうちちろうち ようようようちょちろうちょうちゅうゆうゆうゆうゆうゆう ゆん ちちろうちち ろち むひむむひのべんのみ ひろさてさててててててて まちぬる れいろつべ ろべ さちっし しょうしししし	222242248822222
987054322012340709122310727054522012231	# 507 9012322199 7705 932222350749432235779512357704432235	110976542012345
2110 1270 1700 1700 1700 1700 1700 1700	60 0724 34724 361374772401497111195213747097577509759759759759759759759759759759759759759	270 208 421 518 290 234 393 384 123 144 94 113 209
183,03 -86,33 -86,35 22,36 23,37 24,36 23,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,36 24,37 24,37 24,36 24,37	21 44.47 13 15.47 13 15.47 4.45 13 15.47 4.45 13 15.47 4.45 13 15.47 13 15.47 10 15.75 10 15.75	-62.91 140.44 16.46 -2.08 156.35 231.83 145.75 6.17 2.20 #6.75 125.49 5.25 -52.08
2008 1935 1073 1073 1073 1073 1075 1074 1074 1075 1074 1074 1075 1074 1074 1075 1074 1074 1075 1074 1075 1076 10776 10777 10776 10776 107776 107777 10776 1077777 10776 107777777 107777777777777777777777777	F 1033327779441130493562104122030411824055457104513478 24072327794441130499562104122304118240182405571045157011454441223	268 224 463 548 303 231 347 405 111 136 42 117 226
ちちちろうちか つうら つうろうつ ひゆうえ さいん つちら つん うら つん うろへんい つ ヒロピロニュス しんしき ストレース しんしょうしん スティア ママア よて よくてる さまつち		59555555660
14554321109 #7 65 4 32 2 14 1 2 3 4 6 7 61 12211111111111	# 783432101245678012345878654321105432110875432011234	5 6 7 8 9 10 11 12 13 15 15 12 11

•			740			•	•	•				•••		-										
10	1	•	101	-88.25	290		2	•	153	92.60	139	12	2	•	338	91.93	32#	· ·	2	۰	180	6.47	144	
					7 84		5	÷.	745	141.73		1.5	,	•	1.25	40.94	116	n	2	7	594	183.24	338	
	÷.	2	471		1.7		•	*	116				•		1.44	245.01	216			,	775	100.68	267	
12	1	•	387	142.12	247				490	102.14	~		•	÷.			114		-	-				
11	1	5	405	6.17	364	•	2	1	695	193.36	647	- 15	2	,	229	-0.04				'	1.21		100	
	÷.	÷.	111	2.20	121	1	2	1	634	113.87	647	17	2		202	189.79	192	•	2	,	317	212,98	320	
		-					-		341	22.04	A1.		,		1.27	-20.49	11.1		,	7	214	22.76	197	
15	ι.	•	1 30	····	1.44		•														140	1		
13	1	۰	42	125.49	94	•	2	1	440	-82.33	517	1.	٠.	•		~1.10		2	4	4				
12	1	٠	112	15.25	113	•	2	۰.	720	-75.26	724	13	2	٠	210	-47.47	201			'	*	//.0/	140	
	÷	÷.	226	+52.68	209		2		144	-25.25	374	12	2	٠	149	-73.84	130		2	1	120	-72.93	126	
							-			104 00	440	11	•		107	141.53	104		,	7	367	-48.72	145	
.		•	1 1 1				•									334 41	3.7.	10		,	25.2	7.14	265	
۹	1	e	277	191.20	5.2	7	٠.	1	32.4	112.10		- 12	•		112	*****			•					
		۰	112	210.03	100		2		317	82.55	331		2	•	220	• • • • • •	~~~		•	•			112	
1	1	•	333	145.84	314		2		905	192.70	442		,	•	357	17.55	387		~		1.00		44	
	i.		197	44.42	\$77	10	2	÷.	145	-3.22	130	,	,	•	241	- 34. 75	277	•	2		200	64.61	193	
	:	1	100	-10 60	173			÷.	224	4.75	204		,		304	-78.71	320	3	2		325	87.27	313	
2			240										-								1.41	- 61 . 95	167	
۰.	1	6	240	-33,11	226				267	114.54	10.2	•		•	,,,,	1 / 2.03			۰.	5				
,	1	۰	72	3.01	74	13	2	1	\$25	194.34	36.2	•	2	•	202	242.37	010				<i>.</i>	221-22	~~	
,		٠	157	216.19	323	14	2	1	275	174.42	241	•	,	٠	244	77.TT	240	•	7	•	147	198.33	1.00	
÷.				116.15	***	15	,		209	249-61	148	,	,	4	747	1.10.94	123	14	۰.	۰	275	4.14	265	
											100		•		494	1 22	497	15	•	1	121	91.01	107	
0	÷.,	•	102	41.02		10	÷.				344		۰.						-	÷.		103.61	÷20	
	1	7	223	-16.15	214	1.	~		61	112.50	63		~	•	4.31			17						
2	1	7	AL1	141.00	210	14	2	2	108	114.10	151	- 3	2	•	280	· · · ·	2.0		•					
3	1	1	61	90.70	55	16	2	2	125	63.50	107	1	2	•	233	191.74	2 14	12	3	^	•0,	3.49	108	
	÷.	•	201	24.11	235	14		2	198	132.49	104	,	2	5	331	110.47	315	10	٦	•	7h9	7.40	292	
							-	5	3 74	744 . 79	211		5	۰.	37-1	178.19	117	-		.1	663	143.57	647	
,			344	130.22	240								•									02 08		
•			199	10.44	1.48		•	~	~ ~ ~		10						1.1							
,	1	7	201	-89.96	272	12	- 2	2	344	131.25	250		,	•	447	- 1.14	401	•		1		24.11	120	
	1	7	396	192.25	369	11	2	2	314	25.88	320	۰	2	•	317	-13.34	100	•	•	· ·	212	8.12	200	
10	- i -		1 24	-14.47	129	10	•	,	201	21.25	214	,	2	•	414	210.14	110	1	- 3	3	494	- 41.70	703	
							÷.	-	100	174.04	402		,	•	162	89.67	105	,	۰.	1	141	-61.20	422	
					124		- 1	•					÷.	÷		11/ .0	11.5		i	÷.	423	220.91		
7			11.2	224.15	195		- 5	•	310				- 5		20.					:	121			
	١.		177	112.55	163		2	2		260.44	464	- 11	- 6	2	384	1.4.00								
	١.		372	96.05	340		2	2	571	157.42	617	- 11	2	•	370	11.69	54.8	•	- 2		202	47.44		
			216	255.67	206	•	,	2	411	-11.77	432	12	~	•	155	-11.97	131	•	٦	۱.	578	1	220	
÷.			1.1	140.4.	101	· ·	- 5		411	94.77		- 11	•	•	192	-22.49	241	,	•	1	212	-41.23	712	
		- 2					- 2	- 1		- 75 .00	400	- 11	•	- 6		34 35	194		۰.	÷.	381	248.43	373	
			~~	-41+14	214	-	•						•											
1	1		365	268. 37	343	- 4	- 2	2	301	220.04	394	- 15	- 2	•	774	1/6.51		- 17			102			
۰	1		124	95.99	110	•	- 2	- 2	471	102.54	477	- 13	2	6	207	1.00.14	143	- 11			• • • •	15		
16	ż	c	50	-3-03	66	2	ž	- ì	251	2.11	262	12	2	٠	238	47.08	231	12	•	1	*5	65. 77	73	
12	;	à		+85.07	1 34	ī	•	- 1	481	19.20	648	- 11	,	6	149	- 34. 62	158	13	3		166	267.53	169	
:: ·	÷.					•	- 1	- 6	74.5		74.4		;		314	100.77	116	- 14	i	÷.	160	91.22	199	
10			200				- 1						- 1								10.0		241	
	- 2	÷.	127	44.82	4.30	,	- Z		184	112+13	104							- 12	- 2	- 11				
14	2	· *	[91	2.54	192	•	- 2	3	394	93.10	437		- 2	e	2711	2044-11	~ ~ ~	10				-0//		
13	,	٤	471	94,04	407	5	- 2	•	532	167.65	543	,	2	٠	440	110.70	420	17	•	1	227	100.45	<i>(</i>)	
12	- 2	ò	191		204		ž	- i	486	112.49	509	•	2	٠	395	12.14	184		•	2	380	-1.49	414	
	-					-							-	-										

10

									T	aure	au	-	6	o u	ue)							
н		٠	FC			•	*	L	• c		•0	-	ĸ	L	**		FO	н	•	L	۴¢		
2	c	٥	491	G2.00	363	,	ø	3	275	-27.98	314	\$	c	1	250	91,50	249	10	1	2	491	-89,59	447
÷	Ó	0	430	7.33	433	٠	٥	3	242	24.95	242	•	0	1	52	91.43	51	9	1	,	661	-57.20	463
10	۰	c	593	184.15	539	,	۰	3	105	-95.57	115	3	r	1	677	-10.40	6 19		1	2	121	44.60	174
12	0	۰	364	4.12	327	•	ა	3	,,,	92.41	701	2	•	7	125	-89.35	170	,	1	2	609	244.59	595
14	0	۰	185	4.96	182	3	•	3	77	200.42	43	ı	c	?	210	96.53	293		1	2	561	1 37.67	- 511
16	۰	•	452	183.70	412	2	•	3	1113	-87.47	324	,	2	8	407	184.51	429	- 5	1	2	658	110.16	796
14	ą		183	97.85	108	- 1	0		. 71	84.02	10	1	- 2	2		191.50		•		2	270	259.15	215
18			120	-05.22	131				247	182.00	314	~ ~	2		127	e-17	174			- ?	343	31.52	178
			230	-06.01					1003					•						- 1			
		- 1		200.02				7		1		2		-	~~~	140.14	~~~			- 6		1	
12	ž	- 1	114	45 15	1.24		ž	- 2	144	1.98	170	- 12		2	74	. 10			-	-		201 43	
	ä	- 1		95. 22	142	12	ň	- 2		2.13	211	- 17	÷	2	16.1	-83.47	153	;			126	117.76	114
15	ö	- i	224	-86.65	222	- 11	ň	- 2	109	140.41	445	15		•	35.	91.96	14.2		÷.			1.14	
11	'n	i	241	-87.65	247	14	c		100	-2.29		14	i	r	2 17	143.41	214		i	j,	224	201.47	227
10	0	i	315	-88.91	323	15	ò	4	280	5.04	767	13	-i	•	74	247.26	93	•	-i	3	\$7.	-51.41	410
9	a.	- 1	310	-61.Tt	296	11	0	٠	219	184.81	213	11	1	2	797	-97. 38	7.0	,	1	,	537	149,44	***
	c	1	327	93.74	304	15	•	•	91	94.77	7*		1	^	242	95.95	206		1	١,	214	AZ. 19	234
1	r	1	659	93.49	603	14	0	•	354	93.47	137	•	L	^	473	182.73	444	٩	1	,	454	1.75	1
	e	1	487	-84.84	4 4 4	13	•	•	371	-87.73	175	,	۰.	n.	,,,,	72.16	546	10	1	١	111	07.13	130
•	0	1	154	93.10	1+4	12	0	5	234	-85.77	273	•	1	2	22"	2.65	2?3	11	1	3	104	- * 4 - 1 4	123
•	r	1	219	-85.62	210	11	0	5	157	42.5	1 **	٠	1	^	190	4.13	140	12	,	•	271	241.15	274
2	0	1	796	263.31	675	1.5	9		533	-87. 19	202	,	1	÷.	361	71.73	144	13	1		301	100.24	340
1	2		551	97.13	202		2		429	97.51	÷ 10		1	1	44.3		429	14			151		153
0	0	- 2	442	104.73	344			2	476	44+17	44.5		1	1	441	2.1.15	424	14	1		- 235	25.75	- 222
1			268	187.44	<u></u>		ς.	2	672		577	,		1	597	141,45		12	1		221	122415	211
		- ;	146	1	205			2	134						2/2	-21.1		12		- 2	122		1.2
		- 5		102.68	207	- 2		2				`			2.5		11	10				100.10	21
- 2	ž	5	1045	2.70	4,7		÷.	2	100					- 1					-	2	111		
	÷	;	402	184.14	406	:		- 2		42.43				-		107.07				2		240 47	
ž	â	2	.79	141.20	672		0	- 6	124	-80.93	11.5		÷	í		14.1.71	140		÷	-	125		117
	0	- 2	233	187.27	241	ñ	•	٠	449	5.41	408	11	i	i	1744	-17.77	341	- i)	i.	•	107	74.49	114
9	۰	2	320	183.95	295	1	•	٠	243	144.01	251	11	1	i	15.6	127.41	338	12		٠	421	240.50	420
10	٥	2	432	3.48	422	2	r	۰	232	183.74	.25	- 12	1	1	4C 7	11.40	340	11	1	4	171	144.72	184
11	٥	2	662	2.49	6 35	3	•	6	203	1=1.15	221	13	1	۱	21º	1.47	211	10		4	171	91.74	171
12	0	- 2	235	184.03	228	•	ņ	٠	904	183.00	521	14	ι	1	34+	120.24	243	٩	1	٠	1 75	219.57	170
15	0	2	241	165.10	235	•	<u> </u>	٠	361	3.71	100	15	1	1	214	226.45	217			٠	100	-14.71	161
16	•	- 2	210	4.14	206	•	2	٠	506	3.91	491	12	1	1	194	244.37	140	,		٠	244	2,01	705
		- 5	143		196		2	٠	134	1,94	128				113	100.40	172	•			674	219.17	212
	2	- 1		101.1	122		5	•	110	1		14	1		226	14.12							
	×	- 3	350	73.51	222	10		•		103.40	202			4	1.01.		1/3	:					242
14	Ň				1	- 11	č							÷.	127					2	213	144.18	
1.		- 1	501	-85.74		- 11		2	141	1.00		14		5	1.11	254.04	274		-	1	745		202
- 11	õ	í	160	-87.03	159	- 17	ŏ	,		+41.57		17		;	300		112	à	;		47.0	91.77	
iž.	ĩ	ś	397	99.05	390	10	č	÷		267.30		1.	÷	2	1.11		121		÷.	÷	295	41.49	2.61
ü	ň	5	66	268.62	13	- ş	ن	,	564	-87.10	521	i.	í	ź	248	174.20	250	÷	i	5			418
	r	3	342	91.53	364	÷	÷	7	101	96.24	297	12	i.	2	221	134.36	214	;	ï	5	49 e	109.74	557
	0	,	622	-03.70	603		•		219	89.64	203	11	•	,	655	84.44			1	×.		211.66	

Tableau 1 (suite)

cyclo[3:15]longifolane. Les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres observés sont rassemblés avec leurs écarts-type dans les Tableaux 5, 6 et 7. La valeur moyenne de la liaison carbonecarbone est de 1,550 Å. Les liaisons C(6):C(7) et C(6):C(9) avec $1,580 \pm 0.016$ Å sont supérieures à la valeur moyenne observée dans ce dérivé. Bien que les augmentations des longueurs de ces liaisons carbonecarbone ne soient pas hautement significatives, compte tenu de la valeur de l'écart-type, elles peuvent contribuer à diminuer les tensions dans ce système tétracyclique. En outre, des distances carbone-carbone comparables, de 1.591 ± 0.017 Å et 1.586 ± 0.015 Å ont été trouvées dans le groupement bicyclo[2,2,1]heptanique du chlorure de longibornyle par Cesur & Grant (1965). Ces résultats sont également à rapprocher de ceux trouvés par Alden, Kraut & Traylor (1968) dans le 1-biapocamphane; ces auteurs montrant la possibilité d'une augmentation importante des longueurs des liaisons du fait de fortes interactions intramoléculaires. La liaison carbone-brome, de 1,969 Å ($\sigma = 0,010$ Å), n'est pas significativement différente de celles observées dans ce type de dérivés sesquiterpéniques.

Tableau 5. Longueurs de liaison et angles de valence dans le bromo-7 cyclo[3:15]longifolane

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs d	e liaison (Å)		
BrC(7)	1,969 (10)	C(10) - C(11)	1,554 (19)
C(1) - C(2)	1,543 (16)	C(9) - C(11)	1,556 (18)
C(2) - C(3)	1,549 (16)	C(6)—C(9)	1,580 (16)
C(3) - C(4)	1,537 (18)	C(1) - C(9)	1,556 (15)
C(4) - C(5)	1,552 (19)	C(1) - C(8)	1,544 (16)
C(5) - C(6)	1,538 (17)	C(2) - C(12)	1,539 (19)
C(6)-C(7)	1,580 (16)	C(2) - C(13)	1,567 (17)
C(7) - C(8)	1,544 (15)	C(6) - C(14)	1,521 (17)
C(8) - C(10)	1,554 (16)	C(3) - C(15)	1,552 (17)
C(7) - C(15)	1,534 (16)		

Tableau 5 (suite)

Angles de valence (°)

Br - C(7) - C(6)	115.1 (0.7)
Br - C(7) - C(15)	106.3 (0.7)
Br - C(7) - C(8)	111,1 (0,7)
C(1) - C(2) - C(3)	110,7 (0,9)
C(2) - C(3) - C(4)	113,2 (1,0)
C(3) - C(4) - C(5)	112,0 (1,1)
C(4) - C(5) - C(6)	114,4 (1,0)
C(5) - C(6) - C(9)	112,6 (1,0)
C(6) - C(9) - C(1)	105,3 (0,9)
C(9) - C(1) - C(2)	119,3 (0,9)
C(5) - C(6) - C(7)	111,4 (0,9)
C(6) - C(7) - C(8)	103,7 (0,8)
C(7) - C(8) - C(1)	98,5 (0,8)
C(8) - C(1) - C(2)	116,1 (0,9)
C(6) - C(9) - C(11)	109,3 (0,9)
C(9) - C(11) - C(10)	101,7 (1,0)
C(11)-C(10)-C(8)	103,6 (1,0)
C(15)-C(7)-C(6)	111,4 (0,9)

C(10)-C(8)-C(7)	112,3 (0,9)
C(7) - C(6) - C(9)	99,8 (0,9)
C(9) - C(1) - C(8)	93,1 (0,8)
C(1) - C(8) - C(10)	102,1 (0,9)
C(1) - C(9) - C(11)	98,9 (0,9)
C(7) - C(15) - C(3)	109,9 (0,9)
C(15)-C(3)-C(2)	109,8 (0,9)
C(15)-C(3)-C(4)	108,8 (1,0)
C(14)-C(6)-C(5)	106,6 (1,0)
C(14)-C(6)-C(9)	113,5 (1,0)
C(14)-C(6)-C(7)	113,2 (1,0)
C(12)-C(2)-C(13)	106,0 (1,0)
C(12)-C(2)-C(3)	112,6 (1,0)
C(12)-C(2)-C(1)	110,3 (1,0)
C(13)-C(2)-C(3)	108,3 (1,0)
C(13)-C(2)-C(1)	108,7 (1,0)
C(15)-C(7)-C(8)	109,2 (0,9)

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

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13, 1) 13, 2) 13, 3) 14, 1) 14, 2) 14, 3) 15, 1)	0,84 0,96 0,97 1,30 0,98 0,64 1,10
--	--	--

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 Dlorsqu'ils sont regardés sclon la liaison B-C.

				• • • • •	- 0		·	··	
Α	В	С	D		Α	B	С	D	
1	2	3	4	- 76,67 (75)°	12	2	3	4	47 38 (83)°
2	3	4	5	90,91 (77)	12	2	ĭ	9	-7077(79)
3	4	5	6	-29.67(92)	12	2	i	Ŕ	179 11 (50)
4	5	6	9	-55.04(84)	13	2	2	1	1/2, 11 (32) 164 22 (62)
5	6	9	1	94.91 (66)	13	2	ĩ	q	104,23(02) 173 41 (50)
6	9	1	2	-70.31(73)	13	2	i	ś	63 31 (77)
9	1	2	3	54.57 (80)	14	6	5	1	170.03 (65)
6	9	1	8	52 08 (59)	14	6	ő	1	1/9,93 (03)
9	1	8	7	-60.25(55)	14	6	á	11	- 143,50 (01)
1	8	7	6	48 86 (59)	14	6	7	11	-30,49(01)
8	7	6	9	-15,29(62)	14	7	é	0	103,38 (64)
7	6	9	1	-23,23 (62)	15	4	0	10	-70,01(62)
11	9	1	8	-60.85(59)	15	4	6	10	-177,12(57)
	ź	_	_	00,05 (57)	15	/	0	9	102,33 (60)
A	В	С	D		А	В	С	D	
9	1	8	10	54,84 (60)°	15	7	6	5	$-17.00(77)^{\circ}$
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	ĩ	173 05 (42)
7	6	9	11	82,18 (63)	Br	7	15	3	-16979(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)	Ŕ	7	15	ż	70,26 (68)
2	1	8	10	179,92 (58)	7	15	ĩ	2	-53.45(73)
2	1	8	7	64.68 (69)	15	ĩ	2	1	- 35,45 (75)
2	1	9	11	176.04 (61)	12	2	3	15	160 11 (50)
13	2	3	15	-74.04(72)	14	-	5	15	107,11 (37)

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, v, z défini comme suit: x coïncide avec **a**, y avec $c^* \wedge a$ et z avec 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/o
*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:

Plan I: -0.5631X - 0.3644Y + 0.7417Z - 0.4323 = 0

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° 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 Å. 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 Å 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	001	3,968
Br	C(12)	ī	001	4.000
C(3)	C(12)	4	0 1 1	3,950
C(8)	C(13)	2	001	3,970
C(9)	C(15)	1	010	4,000
C(10)	C(13)	2	001	3,619

Les positions équivalentes sont:

1:	x	У	z	L'atome A est en position 1
2:	$\frac{1}{2} - x$	-y	$\frac{1}{2} + z$	dans la maille
3:	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	-z	(000).
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-3α(7βH)longifolane

PAR J.C. THIERRY ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallochimie, 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 3α -bromo- $7\beta H$ -longifolane, $C_{15}H_{25}Br$, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$ and cell constants are = 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 solvolyse 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 P2₁ 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

 $C_{15}H_{25}Br$, M = 285,28, monoclinique; a = 10,0804(16), b = 7,7871 (12), c = 9,412 (16) Å, $\beta = 112,31$ (2)°; 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 $K\bar{\alpha}$ du cuivre (λ moyen = 1,54178 Å), groupe spatial $P2_1$ (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