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

de Lindemann. La mesure des intensités diffractées a été effectuée à la longueur d'onde du cuivre [λ (Cu K α = 1,54178 Å] 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 2θ de la réflexion, a varié de 60 à 90 sec. La vitesse de balayage en 2θ des taches de diffraction était de 2°. 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.

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 zalors 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):

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

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 anomale: $\Delta F' = -0.96$ pour le rayonnement $K\bar{\alpha}$ 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: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, ω étant un coefficient de pondération affecté à chaque réflexion et calculé selon la méthode de Corfield, Doedens & Ibers (1967):

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

K: constante d'échelle, L: facteur de Lorentz,

P: facteur de polarisation.



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

Les indices R et $R\omega$ sont définis comme suit: $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ et $R\omega = [\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}/ [\sum \omega(F_o)^2]^{1/2}$. 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 Å², sont calculés à partir des β_{ij} .

Après quatre cycles d'affinement isotrope, l'indice Rest 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⁻³. Nous leur avons affecté arbitrairement des facteurs d'agitation thermique isotrope égaux à celui de l'atome auquel ils sont rattachés plus 2 Å². L'affinement anisotrope des atomes lourds de la molécule, les atomes d'hydrogène étant bloqués, a été arrête lorsque les déplacements sur les coordonnées atomiques ont tous été inférieurs à 0,1 σ : 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 anomale 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 brome- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	У	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'hydrogéne

 dans le bromo-3α(7βH)longifolane

		()) 05	
	x	У	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- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	β_{11}	β_{22}	β ₃₃	β_{12}	β_{23}	β_{13}	Ben (Å2)
Bt	0,0093 (1)	0,0225 (2)	0.0252(2)	0.0010(1)	0.0100(1)	0.0052(2)	513
C(1)	0,0154 (12)	0,0134 (12)	0.0219 (13)	0.0033 (11)	0.0129(11)	0,00002(2)	4 56
C(2)	0,0131 (11)	0.0164 (15)	0.0194 (11)	0.0043(12)	0.0084(10)	-0.0025(13)	4,50
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)	4,04
C(7)	0,0104 (11)	0,0112 (12)	0.0111 (9)	0.0008 (11)	0.0044(9)	0,0019(12)	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)	2,00
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)	0,0004(0)	3,01
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)	0,0010(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

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 réalisée au moyen du programme ORTEP de Johnson (1965) représente le bromo- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane. Les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres calculés sont rassemblés avec leurs écarts-type dans les Tableaux 5, 6 et 7. La valeur moyenne de la liaison carbone-carbone de 1,539 Å avec

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés dans le bromo- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane

 	1418 448 449 41 41 41 41 41 41 41 41 41 41 41 41 41	- d. 01 - d	14842282200114476504704754477972274773162553111111		- \222222222222222222222222222222222222	114 001221100020000000000000000000000000	96.87 192.17 -11.43 100.76 184.33 -767.27 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 179.74 183.77 144.52 124.53 1.07 107.05 107.02 10.02 107.02 100.0	C. 7 147 8 139 8 113 169 171 175 177 175 127 175 127 175 127 175 127 127 127 127 127 127 127 127 127 127	,	- 44332711110000000111111270000011111128 8	144 141 171 172 109 171 172 109 171 171 172 172 172 172 172 172	14.43 194.46 -41.28 -44.27 196.78 -46.78 -46.78 -46.78 -46.78 -46.78 -46.78 -46.78 -47.23	10 140971143409744100 4007107460097107440071617743571377174887102	·	「 えててえてきまする」までする ももももも ちょうてきましししししょう うう ちじ しょうちょうしゅうしょう しゅうしょうしょう しょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうしょうし	r 4677661275564677113171768466704769107123 FC	-4,515 -4,515 10,117	
K GCOOOO1111111177227233333337444444454554541123456111111111111111111111111111111111111	FL 7144 303 303 304 403 304 403 103 304 403 103 304 403 204 403 204 403 204 403 204 403 204 403 104 404 204 204 204 204 204 204 204 204 2	172.22 3.52 3.07 -1.24 9.54 9.54 113.40 9.54 113.40 9.54 113.40 113	20 3237715704427710284042774649111214622486632248667822736011212222404474649111214625248643248678227360111111111111111111111111111111111111		、	FC 1163 34 117 117 117 117 117 117 117 117 117 11	18.05 28.25 28.25 10.15 10	11009991 127233452 1111167251 1111167251 1111167251 1112746607953279522999 20111279334922999 201112155276934922999 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 20111215522099 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 201112155200 2011121550000000000	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	x 3333333333322222222222222222222222222	2 73422444811244910444910449104349127337118711871381244481122411242255423711277337118711871383323110788774248877444887744491221107887742333332281107887742488774488877424912211078877449122110788774491221107887742491221107887744912210788774491220000000000000000000000000000000000	-76.15 -89.10 91.05 91.0	2 8 8 9 8 9 8 9 8 9 8 9 8 9 8 9 8 9 8 9		CONTOCIONESSES 7 8547 L03000 7 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 8 7 8 7 8 7 8 7	201271494228543625555512226145141707122228143524123 38281422	5.73 197.31 197.31 197.67 192.77 192.	2 9963 523 48 4 215 9 5 5 6 5 5 1 22 5 9 29 7 1 4 6 4 5 7 5 1 5 5 5 5 5 5 5 5 7 2 5 5 9 7 7 5 4 5 4 5 7 5 5 5 5 5 7 2 5 5 9 7 7 5 4 6 4 5 7 7 5 5 5 5 5 7 2 5 5 9 7 7 5 4 6 4 5 7 7 5 5 7 5 7 5 7 5 7 5 7 5 7 5 7 5
4.5.6.7.8.9.9.8.5.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2	2 19 ya 2 24 198 2 24 198 2 24 198 2 24 198 2 24 105 2 24 105 2 24 2	$ \begin{bmatrix} 0 & J & \\ 0 & J & J & \\ 0 & J & J & J \\ 0 & J \\ 0$	0011132295533004757003445241533132455296112571097173324519641125510771733245120511227100344524511212101212101222111251097173324513960112330	***************************************	\$ \$ \$ 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 6 6 6 6 6	1703273814044517477541737414424133744445314407227381729321414321139445775447754173775417377541737754173775417377541737754173775417377541737754173775417377541737754173775417377541737754173775417377547477278444511377547754775477277547727754772775477277547775775	105,744 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	10100000000000000000000000000000000000	***************************************	666657555555555555555555555555555555555	[n2] 120 469 467 467 467 467 467 467 478 478 478 478 478 478 478 47	$\begin{array}{c} 18.18 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.149 \\ 27.141$	97 10 44 10 64 11 10 10 10 10 10 10 10 10 10	***************************************	22222222222211111111111111111111111000000	871778872475717909999010172417111453967224557449116559277449529177371	2,549 2,247	817 688 678 948 2111 14 415 91 14 14 17 11 14 4 31 97 74 57 657 764 73 14 71 74 49 75 91 97 342

4 & L FC FD	H K K FC FO	нкцис бр	H K L FC FO
3 5 -5 65 97.26 67	4 2 2 197 1.99 196	• 7 -2 -01 66+82 88	5 3 -1 124 252,59 145
3 5 -8 45 -79.26 40	4 2 3 110 178-89 131	• 7 -3 78 267,71 78	5 3 9 333 -89,24 333
3 4 -6 24 205.5H 27	• 7 4 00 102.00 107	4 7 -6 21 267.06 80	5 3 1 156 97.62 152
3 3-10 2H 145.36 24	• 2 5 41 -27.00 46	4 0-10 28 4.43 25	5 3 2 185 74.17 193
3 2-10 32 12.36 2A	• 3 • 76 -80.68 71	4 1-17 41 73.01 45	5 3 7 12 266.43 73
3 1-10 42 44.21 45	• 3 278 12.29 207	4 2-10 32 -13.45 31	5 3 4 192 245.94 106
3 L E 85 181.91 s4	 3 2 70 111 76 3 1 727 - 70 9 104 4 3 -1 227 247 213 4 3 -1 223 91 251 11 251 	• 3-1" • • 127.71 56	5 2 4 48 25.99 51
3 n-10 57 4.72 53		• • • • • • • 1 7",47 58	4 7 3 186 169.74 190
4 7 -9 56 186.46 57		• 5 • 8 88 -4.4,83 46	5 2 2 124 174.68 150
4 7 -8 107 182.85 97		• 5 • • 85 5,74 36	5 7 1 537 -0.37 328
4 0 -7 171 3.61 148	4 3 -7 210 A0.57 193	5 6 -8 14 121.30 14	5 2 6 54 -57.65 65
4 0 -6 12 121.51 13	4 3 -1 207 243.76 207	6 6 -7 70 41.45 70	5 2 -1 270 143.08 268
4 0 -5 297 183.05 270	4 3 -4 222 767.25 215	6 7 -5 35 60.37 35	5 2 -2 60 143.03 61
 0 235 153.80 254 0 -3 404 2.21 54 0 -2 262 4.35 1/8 	- 3 -5 F1 79.31 75	4 7 -0 63 327.11 62	5 7 -5 123 14.17 318
	- 3 -0 200 114.84 204	4 8 -6 34 216.85 35	5 7 -6 166 26.94 100
	- 3 -7 84 204.18 87	4 8 -3 35 23.64 32	5 2 -5 129 188.98 110
4 0 -1 604 181.70 624	4 3 - 5 144 - 63, 77 130	4 8 -7 35 73.76 14	5 2 -7 114 -5.42 140
4 0 7 351 183.26 337	- 1 - 9 44 111, 77 40	5 7 -2 1/5 101.40 107	5 2 -7 114 -5.42 140
4 0 1 304 2.64 736	- 4 - 8 63 179, 77 64	5 6 -7 45 -66.33 57	5 2 -0 65 17.00 45
4 0 3 187 1-2.75 173	4 -5 51 -10.39 51	5 6 -9 51 57.20 77	5 1 -0 15 -60.71 36
4 1 4 124 184.98 194	4 -5 20A 202.02 197	5 6 -9 133 163.62 137	5 1 -8 103 263.60 107
4 7 5 58 4.28 u. 4 7 6 4 35.57 17 4 1 5 42 247.21 40	• • -3 106 17.26 191 • • -2 142 3.01 139	5 5 -6 130 80.74 130 5 5 -6 130 80.74 130 5 5 -5 76 -73-58 101	5 1 -7 143 134,75 134 5 1 -6 364 98,60 355 5 1 -5 163 -50,46 140
4 1 3 210 84.89 210 4 1 2 200 97.35 191	4 4 0 156 295.60 147 4 4 1 173 37.70 112	5 5 -1 167 254.00 165 5 5 -1 48 174.37 50 5 5 -2 174 95.41 170	5 1 -1 20 168.10 17 5 1 -2 451 90.57 422
4 1 1 1 1 4 243.97 210 4 1 0 471 -77.28 465 4 1 -1 411 91.87 340	4 4 3 102 196.72 95 4 4 4 167 215.02 167	5 5 -1 20 200,14 40 5 5 0 237 -50,14 222 5 5 1 42 2.07 34	5 1 -1 202 140.42 233 5 1 7 324 269.75 799 5 1 1 103 14.47 106
4 1 -2 500 103.26 520	4 5 3 81 120.05 79	5 4 3 110 104,37 102	5 1 7 262 95,92 262
4 1 -3 285 -88.40 276	4 5 2 86 116.70 81	5 4 2 114 154,18 114	5 1 3 77 174,73 26
4 1 -4 266 257.27 256	4 5 1 78 247.80 79	5 4 1 257 7.43 239	5 1 4 191 -93,36 185
4 1 -5 184 41.04 15 4 1 -6 244 73.44 244 4 1 -7 125 243.86 124	4 5 -1 123 98.05 132 4 5 -2 141 172.10 147	5 4 -1 325 190.42 321 5 4 -2 105 145.40 104	5 0 6 53 0.47 54 5 0 5 157 7.77 156 5 7 4 43 181,14 47
4 1 -0 84 227.42 V4	4 5 -3 204 -68,44 221	5 4 -3 325 17.64 312	5 7 3 164 184.89 143
4 1 -V 62 52.33 55	4 5 -4 141 206,21 134	5 4 -4 90 62.78 93	5 7 1 167 1.33 154
4 2 -9 70 200.47 72	4 5 -5 135 124.41 143	5 4 -5 274 189.52 259	5 7 7 167 170.39 154
4 2 -8 40 102.01 90 4 2 -7 154 -4.35 157 4 2 -6 115 -27.56 115	4 5 -6 141 107.17 135 4 5 -7 87 -64.08 d5 4 6 -6 64 13.12 69	5 4 -6 8, -47,30 85 5 4 -7 112 -8,44 109 5 4 -8 34 122,55 34	5 0 -2 164 -1.37 204 5 0 -3 595 2.41 613
4 2 158 169.80 157 4 2 -4 351 180.87 Jo5 4 2 -3 310 -18.82 J17	4 0 -5 53 105.47 45 4 0 -4 151 149.50 102 4 0 -3 100 -18.01 154	5 3 -7 33 275,34 170 5 3 -7 33 275,02 34 5 3 -0 247 102,48 240	5 7 -5 526 182.19 513 5 7 -5 81 183.66 84
• 2 • 2 333 • 14.12 341 • 2 • 1 395 176.78 375 • 2 C 204 169.43 205	• 0 -2 156 0.27 158 • 0 -1 197 169.64 192 • 0 3 72 143.23 60	5 3 -4 340 -76.13 335 5 3 -4 340 -76.13 335 5 3 -3 91 116.71 87	5 0 -8 118 1.60 112 5 0 -9 09 184.03 05
un écart-type	e moven de 0.0	12 Å, est en a	ccord avec la

Tableau 4 (suite)

moyenne admise: 1,539 Å (Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, 1965). La liaison carbone-brome de 2,013 (7) Å est significativement supérieure à la moyenne admise pour ce type de dérivé: 1,96 Å. Ce résultat, expliqué par l'importante agitation thermique de l'atome de brome placé sur le cycle à sept chaînons, est comparable à celui obtenu dans le cas du bromo-3a longifolène -2,019 (8) Å – dérivé pour lequel le même phénomène est observé (Thierry & Weiss, 1972).

Tableau 5. Longueurs et angles de liaison dans le bromo- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs d	e liaison (Å)		
C(1) - C(2)	1,542 (13)	C(7) - C(15)	1,539 (10)
C(2) - C(3)	1,508 (10)	C(8) - C(1)	1,538 (12)
C(3) - C(4)	1,545 (12)	C(8)—C(10)	1,543 (11)
C(4) - C(5)	1,520 (14)	C(9)C(1)	1,543 (11)
C(5) - C(6)	1,519 (12)	C(9) - C(11)	1,548 (11)
C(6) - C(7)	1,575 (11)	C(10) - C(11)	1,534 (12)
C(6) - C(9)	1,549 (12)	C(2) - C(12)	1,560 (11)
C(6) - C(14)	1,552 (14)	C(2) - C(13)	1,535 (11)
C(7) - C(8)	1,509 (11)	C(3)—Br	2,013 (7)

Tableau 5 (suite)

C(8) - C(1) - C(2)

C(1) - C(9) - C(11)

C(6) - C(9) - C(11) C(1) - C(8) - C(7)C(1) - C(8) - C(10)

C(7) - C(8) - C(10)

 $\begin{array}{c} C(15)-C(7)-C(8)\\ C(15)-C(7)-C(6)\\ C(8)--C(7)-C(6)\\ \end{array}$

C(14)-C(6)--C(5)

C(14) - C(6) - C(7)

C(14)-C(6)--C(9)

C(5) - C(6) - C(7)

C(7) - C(6) - C(9)

C(8) - C(10) - C(11)

ringies de valence ()
C(1) - C(2) - C(3)	113,53 (40)
C(2) - C(3) - C(4)	116,85 (44)
C(3) - C(4) - C(5)	113,72 (41)
C(4) - C(5) - C(6)	120,89 (48)
C(5) - C(6) - C(9)	112,79 (41)
C(6) - C(9) - C(1)	104,72 (42)
C(9) - C(1) - C(2)	122,17 (41)
Br - C(3) - C(4)	105,06 (26)
Br C(3) C(2)	111,41 (24)
C(12)-C(2)-C(3)	112,15 (44)
C(12)-C(2)-C(1)	106,15 (43)
C(12)-C(2)-C(13)	107,25 (49)
C(13)-C(2)C(1)	106,26 (45)
C(13)-C(2)-C(3)	111,16 (46)
C(9) - C(1) - C(8)	91,75 (41)
C(9) - C(11) - C(10)	102,70 (41)

 Δ ngles de valence (°)

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	e deux	passant	par l'a	tome	C(5) e

123,68 (44)

98,72 (41)

111,28 (45) 104,87 (38) 100,28 (41)

110.87 (42)

115,50 (46) 119,40 (46) 102,80 (45)

105,72 (44)

113,00 (42)

112,19 (44)

112,13 (39)

101,22 (37)

102,59 (44)

(1901) (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°, les écarts à ces valeurs restant toujours inférieurs à 2σ .

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 Dlorsqu'ils sont regardés selon la liai $_{2}$ on B-C.

A	B	C	D		A	B	С	D	
1	2	3	4	- 59,45 (50)°	5	6	9	11	$-159.35(46)^{\circ}$
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	В	С	D		A	В	С	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(3)-C(8) 3,320 C(3)-C(9) 3,200 C(3)-C(6) 3,103	C(4)-C(9) 3,014 C(4)-C(7) 3,387 C(4)-C(1) 3,144	C(3)-H(7,1) C(4)-H(9,1) C(4)-H(7,1) C(7)-H(3,1) C(9)-H(4,1)	2,50* 2,77* 2,88* 2,70* 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 conventionelle de la forme chaise croisée du cycle à sept chaînons C(1)/C(6), C(9) dans le bromo- 3α -($7\beta H$)longifolane.



Fig. 4. Projection selon $C(8) \cdots C(9)$ montrant une torsion synchro S(-, -) dans le bromo- $3\alpha(7\beta H)$ 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 ($94 \pm 1^{\circ}$) 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 $2,2\sigma$. 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 $C(14) \cdots C(11)$ $[2,947 \text{ Å } (\sigma = 0,018)], C(15) \cdots C(10) [3,080 \text{ Å } (\sigma =$ (0,009)], $C(7) \cdots H(10,1)$ [2,76 Å] $C(6) \cdots H(11,1)$ $[2,75 \text{ Å}], C(14) \cdots H(11,1) [2,38 \text{ Å}], C(15) \cdots H(10,1)$ [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 $C(8) \cdots C(9)$ 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/σ		d (Å)	d/σ
- 0.006	1.0	C(9)	-0,010	1,4
0.012	1.5	C(11)	0,018	2,1
-0.008	1.0	$\mathbf{C}(10)$	0,018	2,1
0.008	1.0	C(8)	0,014	1,5
-0.862*	,	C(1)	0,946*	
Plan III		.,	Plan IV	
d (Å)	d/σ		d (Å)	d/σ
-0.000	0.1	Br	0,000	0,0
0.001	0.1	C(3)	0,057	6,0
0.002	0.2	C(7)	-0,051	5,5
-0.002	0.2	C(15)	0,040	5,0
0,002	-,-	H(3.1)	-0,115*	
		H(7,1)	0,081*	
	Plan I d (Å) -0,006 0,012 -0,008 0,008 -0.862* Plan III d (Å) -0,000 0,001 0,002 -0,002	Plan I d (Å) d/σ -0,006 1,0 0,012 1,5 -0,008 1,0 0,008 1,0 -0,862* Plan III d (Å) d/σ -0,000 0,1 0,001 0,1 0,002 0,2 -0,002 0,2	Plan I d (Å) d/σ -0,006 1,0 C(9) 0,012 1,5 C(11) -0,008 1,0 C(10) 0,008 1,0 C(8) -0,862* C(1) Plan III d (Å) d/σ -0,000 0,1 Br 0,001 0,1 C(3) 0,002 0,2 C(7) -0,002 0,2 C(7) -0,002 0,2 C(7) H(3,1) H(7,1)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Equations des plans

Plan I: 0,9955X+0,0420Y-0,0852Z-0,0040=0Plan II: -0,3412X-0,6123Y+0,7132Z-7,1931=0Plan III: 0,0341X+0,6870Y+0,7259Z-1,9726=0Plan 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 (σ =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 3α à l'atome de brome. Nous confirmons ici cette hypothèse.

D'autre part, l'étude chimique avait montré que la solvolyse du bromure de longifolane donnant le longifolène et la solvolyse 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 favora de 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

mises 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 solvolyse 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	intermo	léculaires	inférieures
		à	4 00 Å		U U

Atome A	Atome B	Position équivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (Å)
Br	C(11)	1	<u>100</u>	3,78
Br	C(10)	1	100	3,90
Br	C(12)	2	002	3,94
C(13)	C(5)	1	0 T O	3,87
C(13)	C(4)	1	010	3,88
C(14)	C(15)	2	101	3,67
C(12)	C(15)	1	001	3,77
Les position	ns équivalent	tes sont:		
$\begin{array}{ccc} 1: & x \\ 2: & -x \end{array}$	$\frac{y}{\frac{1}{2}+y} - \frac{z}{z}$	z L' z éq (0,	atome A es uivalente 1 d 0, 0).	t en position dans la maille

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.

HELMLINGER, 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.
- STEHELIN, 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 (7α*H*)longifolyle-15

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 $15-7\alpha H$ -longifolyl bromobenzoate, $C_{22}H_{29}O_2Br$, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are orthorhombic, space group $P_{2_12_12_1}$ 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 7β , malgré les interactions intramoléculaires qu'elle implique, n'entraîne pas la mofidication 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, 1972b). 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.