

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

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

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

HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4895.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.

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

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

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

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

THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1969). *Tetrahedron Letters*, **31**, 2663.

THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3249.

VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3241

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

PAR J. C. THIERRY ET R. WEISS

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

(Reçu le 25 mai 1972)

The molecular structure and absolute configuration of 15-7 α H-longifolyl bromobenzoate, C₂₂H₂₉O₂Br, have been established by a three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The crystals are orthorhombic, space group *P*₂₁₂₁₂ 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 β H-longifolane series. Important transannular hydrogen-hydrogen proximity is proved.

Introduction

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

voisine de celle observée dans le bromo-3 α (7 β H)-longifolane (Thierry & Weiss, 1972*b*). La connaissance de la conformation de ce dérivé apporte des données structurales nouvelles pour expliquer la réaction transannulaire observée par Lhomme & Ourisson (1968) dans la série du (7 α 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.

Partie expérimentale

Les monocristaux nécessaires à l'étude du bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15 ont été préparés par recristallisation lente dans l'heptane. Le groupe d'espace et les paramètres ont été déterminés à partir de clichés de diffraction effectués sur une chambre de précession avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les extinctions systématiques, ($h00$ avec $h=2n+1$, $0k0$ avec $k=2n+1$, $00l$ avec $l=2n+1$), conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_12_12_1$ non centrosymétrique seul compatible avec l'activité optique du dérivé. La densité a été mesurée par flottaison dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre automatique Picker. La matrice d'orientation, les valeurs des paramètres de la maille cristalline avec leurs écarts-type ont été calculés à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles χ , ω et 2θ de 12 plans réflecteurs indépendants mesurés par le diffractomètre automatique.

Données cristallographiques

$C_{22}H_{29}O_2Br$, $M=305,4$, orthorhombique; $a=6,923$ (9), $b=13,268$ (15), $c=21,48$ (3) Å, $V=1973$ Å³, $D_m=1,38 \pm 0,02$, $Z=4$, $D_c=1,363$, $F(000)=848$; groupe spatial $P2_12_12_1$ (D_2^4 , no. 19), $\mu(Cu K\alpha)=23,5$ cm⁻¹.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée à la longueur d'onde du cuivre [$\lambda(Cu K\alpha)=1,54178$ Å], selon la technique de balayage $\theta/2\theta$. L'angle d'exploration 2θ de l'espace réciproque a varié de 4 à 110°. Trois taches de référence, d'indices 200; 040; 008, mesurées toutes les 30 réflexions ont permis de contrôler l'enregistrement et de déterminer, en calculant l'écart-type relatif sur la mesure des standards, le coefficient de stabilité des mesures de l'appareil. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Le temps de mesure, fonction de la valeur de l'angle 2θ de la réflexion, a varié de 60 sec à 90 secondes. La vitesse de balayage en 2θ utilisée lors de la mesure 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 ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée compte tenu des dimensions du cristal utilisé: 0,2 × 0,2 × 0,3 mm.

Pour la détermination et l'affinement de la structure nous avons utilisé toutes les intensités diffractées dont la valeur de l'écart-type relatif calculé suivant la loi de Poisson était inférieur à 0,2, soit 1547 réflexions représentant 83 % de l'espace réciproque enregistrable à la longueur d'onde du cuivre.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'atome de brome a été localisé à partir des

trois sections de Harker de la fonction de Patterson tridimensionnelle. L'indice de reliabilité, calculé alors avec l'atome de brome seul, était de 0,48. Cette valeur élevée était imputable au fait que la coordonnée x avait été trouvée nulle lors de l'étude de la fonction de Patterson. En fixant arbitrairement sa valeur à 0,04 l'indice de reliabilité est descendu à 0,38. Des sections de densité électronique calculées alors ont permis de déterminer la position de tous les atomes de carbone de la molécule; la valeur de l'indice R à ce stade de la résolution de la structure était de 0,28.

Les facteurs de diffusion sont identiques à ceux utilisés dans la structure du bromo- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane (Thierry & Weiss, 1972b). 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

La structure du bromobenzoate du ($7\alpha H$)longifolyle-15 a été affinée par moindres carrés. L'expression minimisée est $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ où ω est un coefficient de pondération affecté à chaque réflexion, calculé selon la méthode de Corfield, Doedens & Ibers (1967):

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

K = constante d'échelle,

L = facteur de Lorentz,

P = facteur de polarisation.

Les indices R et $R\omega$ sont définis comme suit:

$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$ et $R\omega = \frac{|\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2|^{1/2}}{|\sum \omega (F_o)^2|^{1/2}}$. Les facteurs de température sont de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{13}hl)]$. Les coefficients B_{eq} , facteurs de température isotrope équivalents en Å², sont calculés à partir des β_{ij} .

Quatre cycles d'affinement des positions atomiques avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, ont abaissé l'indice R à 0,15. Enfin, nous avons effectué trois cycles d'affinement par moindres carrés en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope. La valeur de l'indice R à ce stade de l'affinement était de 0,095.

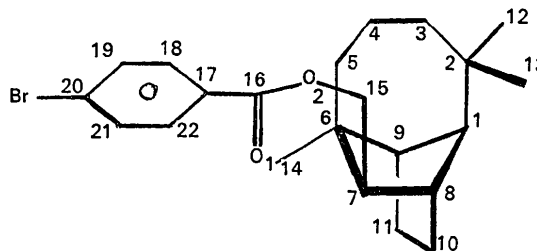


Fig. 1. Nomenclature des atomes dans le bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15. Nous utilisons une nomenclature systématique, le squelette étant celui du longifolane.

La fonction différence calculée ensuite a permis de déterminer les coordonnées atomiques de 19 atomes d'hydrogène attribués à des pics de densité électronique compris entre 0,15 et 0,48 e.Å⁻³. Nous n'avons pu placer les atomes d'hydrogène des groupements méthyles du fait de leur agitation thermique trop importante. L'introduction dans le calcul du facteur de

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires (atomes d'hydrogène exceptés) dans le bromobenzoate de (7αH)longifolyle-15*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z
Br	0,9578 (2)	0,6324 (1)	0,7258 (1)
C(1)	0,4843 (17)	-0,0909 (6)	0,5390 (4)
C(2)	0,5107 (18)	-0,1636 (6)	0,5948 (4)
C(3)	0,6150 (23)	-0,1225 (8)	0,6510 (5)
C(4)	0,8009 (19)	-0,0721 (10)	0,6378 (6)
C(5)	0,7951 (20)	0,0372 (9)	0,6131 (6)
C(6)	0,6716 (17)	0,0626 (7)	0,5568 (5)
C(7)	0,4575 (17)	0,0868 (6)	0,5681 (4)
C(8)	0,3438 (17)	-0,0011 (6)	0,5377 (5)
C(9)	0,6511 (19)	-0,0291 (7)	0,5111 (5)
C(10)	0,3405 (26)	0,0212 (8)	0,4678 (5)
C(11)	0,5533 (29)	0,0036 (8)	0,4494 (5)
C(12)	0,6113 (25)	-0,2565 (8)	0,5699 (6)
C(13)	0,2986 (25)	-0,1962 (10)	0,6140 (7)
C(14)	0,7719 (25)	0,1532 (8)	0,5246 (6)
C(15)	0,3854 (16)	0,1108 (8)	0,6337 (5)
C(16)	0,4096 (15)	0,2863 (7)	0,6601 (4)
C(17)	0,5415 (15)	0,3677 (7)	0,6776 (4)
C(18)	0,7399 (14)	0,3506 (7)	0,6856 (4)
C(19)	0,8637 (17)	0,4292 (8)	0,7005 (5)
C(20)	0,7835 (15)	0,5234 (7)	0,7074 (4)
C(21)	0,5943 (15)	0,5416 (8)	0,7008 (5)
C(22)	0,4723 (15)	0,4638 (7)	0,6852 (4)
O(1)	0,2413 (12)	0,2979 (5)	0,6486 (4)
O(2)	0,4951 (12)	0,1978 (4)	0,6577 (3)

Tableau 2. *Coordonnées atomiques relatives des atomes d'hydrogène dans le bromobenzoate de (7αH)longifolyle-15*

	x	y	z
H(1, 1)	0,4417	-0,1451	0,5078
H(3, 1)	0,5000	-0,0666	0,6833
H(3, 2)	0,6331	-0,2000	0,6834
H(4, 1)	0,8849	-0,1177	0,6102
H(4, 2)	0,8852	-0,0749	0,6792
H(5, 1)	0,7640	0,0868	0,6493
H(5, 2)	0,9357	0,0624	0,6062
H(7, 1)	0,4197	0,1540	0,5474
H(8, 1)	0,2071	-0,0051	0,5554
H(9, 1)	0,7944	-0,0576	0,5021
H(10, 1)	0,2494	-0,0342	0,4466
H(10, 2)	0,2995	0,0949	0,4605
H(11, 1)	0,5626	-0,0567	0,4168
H(11, 2)	0,6139	0,0695	0,4329
H(18, 1)	0,7987	0,2795	0,6697
H(19, 1)	0,9970	0,4125	0,7207
H(21, 1)	0,5440	0,6167	0,6934
H(15, 1)	0,4087	0,0490	0,6634
H(15, 2)	0,2389	0,1284	0,6331

structure des atomes d'hydrogène auxquels ont été affectés des facteurs d'agitation thermique isotrope égaux à celui de l'atome de carbone porteur plus 2 Å², a amené l'indice R à 0,088 ($R_w = 0,104$).

La structure absolue de la molécule a été déterminée 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 0,104 permet de rejeter la deuxième hypothèse ($R_w = 0,106$) au seuil de 95 % en utilisant le test d'Hamilton (1965).

Tableau 3. *Facteurs d'agitation thermique anisotrope et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents dans le bromobenzoate de (7αH)longifolyle-15*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq} (Å ²)
Br	0,0479 (4)	0,0070 (7)	0,0034 (3)	-0,0034 (15)	0,0002 (10)	0,0008 (4)	6,81
C(1)	0,0392 (33)	0,0041 (4)	0,0021 (2)	0,0002 (10)	0,0005 (7)	0,0000 (2)	4,75
C(2)	0,0384 (35)	0,0045 (5)	0,0022 (2)	0,0015 (10)	-0,0004 (7)	-0,0002 (2)	4,87
C(3)	0,0536 (48)	0,0064 (6)	0,0026 (3)	0,0054 (15)	0,0024 (9)	0,0000 (3)	6,51
C(4)	0,0321 (34)	0,0111 (10)	0,0039 (4)	0,0067 (17)	0,0039 (10)	0,0019 (5)	7,07
C(5)	0,0295 (29)	0,0088 (8)	0,0039 (3)	0,0005 (13)	0,0020 (9)	0,0021 (4)	6,36
C(6)	0,0289 (29)	0,0045 (5)	0,0031 (3)	-0,0015 (10)	0,0004 (8)	0,0006 (3)	4,84
C(7)	0,0335 (27)	0,0041 (4)	0,0023 (2)	-0,0019 (10)	0,0003 (7)	0,0003 (2)	4,53
C(8)	0,0345 (30)	0,0049 (5)	0,0025 (3)	-0,0009 (10)	0,0016 (7)	-0,0002 (3)	4,91
C(9)	0,0375 (33)	0,0059 (6)	0,0021 (2)	-0,0010 (12)	-0,0016 (7)	0,0005 (3)	5,09
C(10)	0,0584 (55)	0,0056 (6)	0,0027 (3)	-0,0023 (15)	0,0041 (10)	-0,0007 (3)	6,69
C(11)	0,0576 (52)	0,0072 (7)	0,0021 (2)	-0,0037 (17)	0,0003 (10)	-0,0002 (3)	6,67
C(12)	0,0611 (57)	0,0051 (5)	0,0033 (3)	0,0048 (15)	-0,0014 (11)	-0,0001 (3)	7,16
C(13)	0,0426 (40)	0,0099 (10)	0,0048 (4)	0,0018 (18)	-0,0040 (12)	-0,0022 (5)	8,03
C(14)	0,0606 (55)	0,0057 (6)	0,0039 (3)	-0,0058 (16)	-0,0033 (12)	0,0007 (4)	7,64
C(15)	0,0427 (40)	0,0050 (5)	0,0032 (4)	0,0003 (13)	-0,0009 (8)	0,0007 (4)	5,08
O(1)	0,0363 (26)	0,0044 (4)	0,0050 (3)	0,0006 (8)	0,0007 (7)	0,0001 (3)	6,44
O(2)	0,0415 (26)	0,0043 (3)	0,0035 (2)	0,0021 (7)	0,0003 (6)	0,0017 (2)	5,80
C(16)	0,0272 (27)	0,0039 (5)	0,0027 (2)	0,0040 (8)	-0,0008 (6)	-0,0002 (2)	4,04
C(17)	0,0334 (25)	0,0065 (5)	0,0019 (2)	-0,0013 (12)	-0,0006 (6)	0,0003 (2)	4,22
C(18)	0,0358 (31)	0,0056 (6)	0,0028 (2)	-0,0002 (11)	0,0001 (7)	0,0003 (2)	4,64
C(19)	0,0452 (35)	0,0069 (6)	0,0024 (2)	0,0008 (13)	-0,0002 (8)	0,0007 (3)	5,37
C(20)	0,0371 (33)	0,0051 (5)	0,0024 (2)	-0,0010 (10)	-0,0004 (7)	0,0002 (3)	4,53
C(21)	0,0349 (34)	0,0063 (6)	0,0028 (2)	0,0009 (11)	-0,0004 (7)	0,0000 (3)	4,84
C(22)	0,0320 (27)	0,0044 (4)	0,0030 (2)	0,0000 (10)	-0,0007 (7)	0,0000 (2)	4,39

L'affinement final, effectué avec la partie imaginaire du facteur de dispersion anormale, a été arrêté lorsque tous les déplacements sur les coordonnées

atomiques ont été inférieurs à 0,2 σ. L'estimation des écarts-type a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés. Les

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés dans le bromobenzoate de (7αH)longifolyle-15

Table with multiple columns (h, k, l, Fo, Fc) and rows of numerical data representing structure factors. The table is organized into several sections, likely corresponding to different reflections or symmetry-equivalent positions.

Tableau 4 (suite)

H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC						
4	7	2	235	141,46	158	4	13	1	81	100,47	85	5	8	4	122	-24,36	123	5	4	7	125	91,25	155						
4	7	3	191	188,08	111	4	11	1	139	-46,46	131	5	8	5	88	167,41	33	5	4	2	182	-42,60	146						
4	7	4	105	-169,72	156	4	11	2	51	232,23	38	5	8	6	124	151,41	128	4	4	4	66	64,65	31						
4	7	5	205	211,23	247	4	11	3	81	165,29	68	5	8	7	71	2,36	95	4	4	4	188	179,76	164						
4	7	6	139	-169,72	156	4	11	4	6	115,93	51	5	8	8	68	-152,47	72	5	4	7	170	63,33	16						
4	7	7	62	-28,44	72	4	11	5	79	22,44	01	5	8	9	61	136,71	73	5	4	8	170	41,76	137						
4	7	8	35	219,97	60	4	11	6	6	201,41	89	5	8	10	65	7,15	10	5	4	9	67	116,28	65						
4	7	9	5	-17,10	72	4	11	7	6	210,41	89	5	8	11	63	23,14	56	5	4	10	119	210,32	134						
4	7	10	11	111,62	82	4	11	8	37	132,06	37	5	8	12	67	10,42	72	5	4	11	45	64,40	106						
4	7	11	38	291,87	60	4	11	9	6	115,93	51	5	8	13	35	710,10	13	5	4	12	73	166,94	76						
4	7	12	13	-94,79	32	4	11	10	3	-27,74	35	5	8	14	65	55,36	71	5	4	13	61	17,04	90						
4	7	13	15	167,87	60	4	11	11	7	251,16	48	5	8	15	7	67	194,18	41	5	4	14	67	194,18	41					
4	7	14	6	-13,04	01	4	11	12	8	-92,47	03	5	8	16	41	156,41	42	5	4	15	87	14,34	95						
4	7	15	40	191,13	44	4	11	13	8	67,38	44	5	8	17	6	125,33	41	5	4	16	24	111,40	96						
4	7	16	14	-77,98	01	4	11	14	9	265,74	55	5	8	18	67	94,42	45	5	4	17	67	276,77	05						
4	7	17	86	63,73	90	4	11	15	6	240,76	71	5	8	19	64	33,33	41	5	4	18	24	111,40	96						
4	7	18	87	170,93	131	4	11	16	9	27,52	86	5	8	20	67	-58,25	67	5	4	19	67	-17,78	65						
4	7	19	195	262,76	159	4	11	17	1	196,48	97	5	8	21	268	-98,43	267	5	4	20	113	172,00	72						
4	7	20	95	-274,29	123	4	11	18	4	65	08	5	8	22	6	184,16	76	5	4	21	78	92,04	76						
4	7	21	9	263	117,73	251	4	11	19	273,95	174	5	8	23	158	94,45	156	5	4	22	78	94,87	66						
4	7	22	7	-90	-116,72	90	4	11	20	62	159,77	46	5	8	24	7	80	82,06	67	5	4	78	82,06	67					
4	7	23	6	91	292,83	90	4	11	21	5	139,13	70	5	8	25	1	26	237,39	68	5	4	78	82,06	67					
4	7	24	8	181	181,66	90	4	11	22	81	-58,76	61	5	8	26	2	67	172,39	69	5	4	78	82,06	67					
4	7	25	12	245,63	154	4	11	23	3	-34,77	41	5	8	27	138	195,41	117	5	4	27	63	227	-66,36	190					
4	7	26	181	181,66	90	4	11	24	4	115,93	51	5	8	28	3	128	193,37	118	5	4	28	63	227	-66,36	190				
4	7	27	10	-31,72	70	4	11	25	5	6	82,44	61	5	8	29	4	67	-74,46	62	5	4	28	63	227	-66,36	190			
4	7	28	260	163,19	449	4	11	26	6	101,11	59	5	8	30	5	128	31,58	119	5	4	29	73	187,93	96					
4	7	29	1	81	-133,62	69	4	11	27	6	204,55	69	5	8	31	6	111	141,38	120	5	4	29	73	187,93	96				
4	7	30	111	-66,07	106	4	11	28	7	32	-17,04	34	5	8	32	7	155	168,09	157	5	4	29	73	187,93	96				
4	7	31	9	204,41	127	4	11	29	8	172,17	41	5	8	33	8	13	68	-43,33	159	5	4	30	1	81	-178,41	26			
4	7	32	52	167,66	43	4	11	30	9	271,9	41	5	8	34	9	28	-49,26	159	5	4	31	61	136,41	84					
4	7	33	81	304,41	71	4	11	31	10	1	124	07	5	8	35	10	15	144,78	159	5	4	32	32	251,66	55				
4	7	34	9	99	218,72	147	4	11	32	2	196,92	74	5	8	36	11	17	236,47	159	5	4	33	1	207	270,64	195			
4	7	35	52	167,66	43	4	11	33	3	67	-24,19	41	5	8	37	12	28	-60,26	159	5	4	34	98	-56,66	170				
4	7	36	11	83	94,43	72	4	11	34	7	139,10	34	5	8	38	13	61	-66,99	61	5	4	35	2	281	142,64	252			
4	7	37	13	97	183,97	10	4	11	35	8	68	99,58	46	5	8	39	14	101	141,37	170	5	4	36	1	107	190	196		
4	7	38	12	47	183,97	33	4	11	36	9	6	210,77	53	5	8	40	15	119	16,86	89	5	4	37	2	117	20,25	227		
4	7	39	10	83	87,97	61	4	11	37	10	112	-81,78	119	5	8	41	16	67	20,08	89	5	4	38	3	96	-62,51	90		
4	7	40	10	70	221,25	81	4	11	38	11	36	279,57	33	5	8	42	17	70	-159,38	113	5	4	39	4	135	95,21	62		
4	7	41	7	87	42,25	102	4	11	39	12	94	-72,85	61	5	8	43	18	94	258,72	98	5	4	40	5	110	62	130,34	62	
4	7	42	6	82	-89,75	51	4	11	40	13	9	167	210,45	77	5	8	44	10	61	111,40	96	5	4	41	6	110	62	130,34	62
4	7	43	6	82	-89,75	51	4	11	41	14	0	17	12,05	96	5	8	45	11	78	751,78	77	5	4	42	7	110	62	130,34	62
4	7	44	6	82	-89,75	51	4	11	42	15	0	17	12,05	96	5	8	46	12	94	156,72	53	5	4	43	8	110	62	130,34	62
4	7	45	6	82	-89,75	51	4	11	43	16	0	17	12,05	96	5	8	47	13	101	298,47	127	5	4	44	9	110	62	130,34	62
4	7	46	3	35	-13,37	37	4	11	44	17	0	18	104,41	43	5	8	48	14	111	-87,49	229	5	4	45	10	110	62	130,34	62

Tableau 5 (suite)

Angles de liaison (°)			
C(1)-C(2)-C(3)	116,75 (61)	C(14)-C(6)-C(5)	105,95 (72)
C(2)-C(3)-C(4)	115,22 (67)	C(14)-C(6)-C(7)	109,86 (64)
C(3)-C(4)-C(5)	117,91 (72)	C(14)-C(6)-C(9)	111,19 (66)
C(4)-C(5)-C(6)	119,72 (69)	C(5)-C(6)-C(7)	117,67 (63)
C(5)-C(6)-C(9)	112,20 (64)	C(7)-C(6)-C(9)	100,01 (55)
C(6)-C(9)-C(1)	103,65 (53)	C(8)-C(10)-C(11)	102,03 (65)
C(9)-C(1)-C(2)	123,07 (58)	C(9)-C(11)-C(10)	103,84 (65)
C(12)-C(2)-C(3)	110,91 (71)	C(7)-C(15)-O(2)	108,55 (48)
C(12)-C(2)-C(1)	106,74 (62)	C(15)-O(2)-C(16)	118,69 (61)
C(12)-C(2)-C(13)	107,21 (78)	O(2)-C(16)-C(17)	112,80 (52)
C(13)-C(2)-C(1)	105,24 (68)	O(2)-C(16)-O(1)	122,90 (54)
C(13)-C(2)-C(3)	109,47 (76)	C(16)-C(17)-C(18)	121,58 (58)
C(9)-C(1)-C(8)	93,15 (56)	C(16)-C(17)-C(22)	119,90 (58)
C(8)-C(1)-C(2)	124,83 (56)	C(17)-C(16)-O(1)	124,30 (60)
C(1)-C(9)-C(11)	98,93 (62)	C(17)-C(16)-C(19)	120,81 (63)
C(6)-C(9)-C(11)	111,00 (65)	C(18)-C(19)-C(20)	117,30 (61)
C(1)-C(8)-C(7)	104,69 (51)	C(19)-C(20)-C(21)	123,12 (68)
C(1)-C(8)-C(10)	100,25 (61)	C(20)-C(21)-C(22)	119,44 (61)
C(7)-C(8)-C(10)	105,92 (62)	C(21)-C(22)-C(17)	120,81 (62)
C(15)-C(7)-C(8)	112,25 (57)	C(22)-C(17)-C(18)	118,51 (60)
C(15)-C(7)-C(6)	120,26 (59)	Br-C(20)-C(19)	116,88 (39)
		Br-C(20)-C(21)	119,99 (38)

indices de reliabilité R et $R\omega$, en fin d'affinement, sont égaux à 0,081 et 0,095.

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.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 réalisée au moyen du programme ORTEP de Johnson (1965) représente la structure du bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15. Les longueurs de liaison et les angles de valence observés sont rassemblés dans les Tableaux 5 et 6, les angles dièdres dans le Tableau 7. Les distances et leurs écarts-type sont exprimés en Å, les angles et leurs écarts-type en degrés.

Tableau 5. Longueurs et angles de liaison dans le bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses			
Longueurs de liaison (Å)			
C(1)-C(8)	1,538 (14)	C(8)-C(10)	1,531 (15)
C(1)-C(9)	1,538 (15)	C(9)-C(11)	1,551 (16)
C(1)-C(2)	1,549 (12)	C(10)-C(11)	1,544 (26)
C(2)-C(3)	1,510 (15)	C(17)-C(16)	1,463 (13)
C(2)-C(12)	1,514 (15)	C(17)-C(18)	1,403 (14)
C(2)-C(13)	1,585 (20)	C(18)-C(19)	1,387 (14)
C(3)-C(4)	1,478 (20)	C(19)-C(20)	1,377 (14)
C(4)-C(5)	1,545 (18)	C(20)-C(21)	1,340 (14)
C(5)-C(6)	1,519 (17)	C(21)-C(22)	1,376 (14)
C(6)-C(14)	1,552 (16)	C(22)-C(17)	1,372 (13)
C(6)-C(7)	1,536 (16)	C(16)-O(1)	1,201 (13)
C(6)-C(9)	1,570 (13)	C(16)-O(2)	1,316 (11)
C(7)-C(15)	1,529 (14)	C(15)-O(2)	1,476 (12)
C(7)-C(8)	1,552 (13)	Br-C(20)	1,925 (9)

Tableau 6. Longueurs des liaisons carbone-hydrogène dans le bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15

C(1)-H(1, 1)	1,03 Å	C(10)-H(10, 1)	1,07 Å
C(3)-H(3, 1)	1,29	C(10)-H(10, 2)	1,03
C(3)-H(3, 2)	1,25	C(11)-H(11, 1)	1,06
C(4)-H(4, 1)	1,03	C(11)-H(11, 2)	1,03
C(4)-H(4, 2)	1,06	C(18)-H(18, 1)	1,08
C(5)-H(5, 1)	1,04	C(19)-H(19, 1)	1,04
C(5)-H(5, 2)	1,04	C(21)-H(21, 1)	1,07
C(7)-H(7, 1)	1,03	C(22)-H(22, 1)	1,14
C(8)-H(8,			

position moyenne. Il en résulte ici, du fait de l'orientation des axes de vibration des ellipsoïdes des atomes C(3) et C(4), un raccourcissement significatif de la liaison

C(3):C(4): 1,478 (20) Å. Ce phénomène n'est observé ni dans le bromo-3 α (7 β H)longifolane ni dans le bromo-3 α longifolène où l'atome de brome bloque la

Tableau 7. Angles dièdres dans le bromobenzoate de (7 α H)longifolyle-15

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

A	B	C	D		A	B	C	D	
1	2	3	4	-49,72 (0,84)°	5	6	7	8	-111,73 (0,61)°
2	3	4	5	78,23 (0,88)	5	6	9	11	158,87 (0,67)
3	4	5	6	-50,98 (1,02)	3	2	1	8	-72,95 (0,76)
4	5	6	9	-30,53 (0,88)	2	1	8	10	-164,85 (0,57)
5	6	9	1	84,80 (0,60)	2	1	8	7	85,61 (0,65)
6	9	1	2	-81,50 (0,65)	2	1	9	11	166,35 (0,57)
9	1	2	3	49,90 (0,79)	12	2	3	4	72,34 (0,81)
6	9	1	8	54,64 (0,53)	12	2	1	9	-74,55 (0,71)
9	1	8	7	-48,89 (0,53)	12	2	1	8	162,60 (0,59)
1	8	7	6	26,42 (0,59)	13	2	3	4	-168,93 (0,67)
A	B	C	D		A	B	C	D	
8	7	6	9	7,72 (0,59)°	13	2	1	9	170,74 (0,60)°
7	6	9	1	-39,94 (0,57)	13	2	1	8	47,89 (0,76)
11	9	1	8	-57,51 (0,55)	14	6	5	4	-151,78 (0,69)
9	1	8	10	60,65 (0,55)	14	6	9	1	-156,60 (0,55)
1	8	10	11	-38,53 (0,66)	14	6	9	11	-53,23 (0,74)
8	10	11	9	2,06 (0,75)	14	6	7	8	125,36 (0,57)
10	11	9	1	35,27 (0,68)	15	7	8	1	-106,59 (0,55)
6	9	11	10	-71,87 (0,71)	15	7	8	10	148,92 (0,55)
11	10	8	7	69,14 (0,67)	15	7	6	9	137,21 (0,55)
10	8	7	6	-78,08 (0,61)	15	7	6	5	17,75 (0,83)
7	6	9	11	63,44 (0,63)	15	7	6	14	-105,16 (0,66)
4	5	6	7	83,78 (0,82)	6	7	15	O(2)	56,63 (0,70)
					8	7	15	O(2)	-177,20 (0,48)

Tableau 8. Contacts intramoléculaires dans le bromobenzoate de (7 α H)longifolyle-15

L'écart-type moyen sur les interactions carbone-carbone est de 0,017 Å.

C(3)···C(7)	3,475	C(4)···C(9)	2,968	C(5)···C(15)	3,032
C(3)···C(15)	3,500			C(5)···C(2)	3,336
C(3)···C(9)	3,261				
C(3)···C(8)	3,471				
C(8)···H(15,2)	2,77	C(15)···H(3,1)	2,70	C(4)···H(9,1)	2,92
C(3)···H(15,1)	2,70	C(15)···H(5,1)	2,66	C(9)···H(5,2)	3,09
C(5)···H(15,1)	2,89	C(12)···H(4,2)	2,78	H(3,1)···H(15,1)	1,72
C(8)···H(15,1)	2,82	C(9)···H(4,2)	2,92	H(9,1)···H(4,2)	2,54

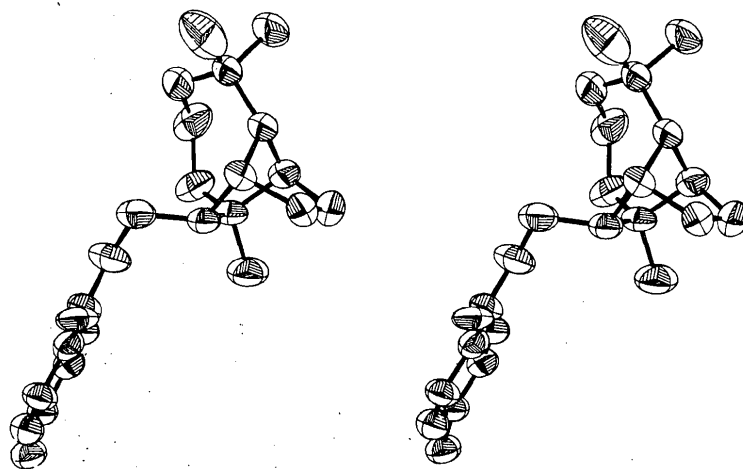


Fig. 2. Structure du bromobenzoate de (7 α H)longifolyle-15 (vue stéréoscopique).

conformation par des interactions stériques avec le groupement gem-diméthylé. Il se retrouve dans la structure de l' ω -bromolongifolène avec 1,497 (33) Å (Thierry & Weiss, 1972c) et dans celle du chlorure de longibornyle [1,498 (23) Å par Cesur & Grant, 1965].

La valeur moyenne de la liaison simple carbone-carbone de 1,538 Å avec un écart-type moyen de 0,016 Å, est en accord avec la valeur moyenne admise: 1,539 Å (Chem. Soc. Spec. Publ. no. 18, 1965). La valeur moyenne de la liaison carbone-carbone dans le cycle benzénique est de 1,376 Å avec un écart-type moyen de 0,014 Å.

La conformation du cycle à sept chaînons se rapproche de celle trouvée pour la forme chaise croisée du cycle libre décrite par Hendrickson (1961), l'axe deux passant par C(5) et le milieu de la liaison C(1):C(2). Elle est bloquée dans la forme observée par de très fortes interactions intramoléculaires. Nous avons rassemblé dans le Tableau 8 les interactions les plus significatives.

La valeur moyenne des angles de valence dans le cycle est de 115,5°, compte tenu de la valeur de l'angle C(6)-C(9)-C(1) de 103,65° imposée par le groupement bicyclique, elle est significativement supérieure à 113°, valeur admise pour les angles de valence du cycle à sept chaînons de conformation chaise croisée. Elle implique de fortes tensions de Baeyer dans le cycle.

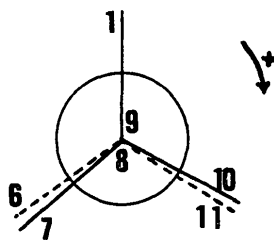


Fig. 3. Projection selon C(8), C(1) montrant une torsion synchro $S(+, +)$ dans le bromobenzoate de $(7\alpha H)$ longifolyle-15.

L'angle dièdre C(9)-C(1)-C(2)-C(3) est de 49,90° ($\sigma=0,79$) et 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 étudiés jusqu'à ce jour (Thierry & Weiss, 1972a, b, c).

L'angle de valence C(9)-C(1)-C(8) est de 93,15° ($\sigma=0,56^\circ$). Cette valeur est caractéristique de l'angle de tête de pont d'un groupement bicyclo[2,2,1]heptanique. La valeur observée est en accord avec les résultats observés pour de tels dérivés: $94 \pm 1^\circ$ (Allen & Rogers, 1971). Elle n'est pas significativement différente de la valeur moyenne de 92,80° calculée avec cinq structures cristallines de dérivés du longifolène (Thierry & Weiss, 1972a, b, c).

La structure 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(8), C(10), C(11) et C(9) (plan II). Ces plans moyens ont été calculés après transformation des coordonnées atomiques de la molécule dans un repère d'axe ortho-normé x, y, z , défini comme suit: x coïncide avec a , y avec $c^* \wedge a$ et z avec c^* . Nous donnons dans le Tableau 9 les distances des atomes aux plans moyens ainsi que les équations des plans.

Les atomes C(9), C(6), C(7), C(8) s'écartent significativement du plan moyen I. Ce plan constitue néanmoins une bonne approximation pour décrire le système bicyclique. L'angle dièdre formé par les plans I et II est de 112,63°. Les plans I et II font avec le plan III passant par C(1), C(8), C(9) des angles de 127,97 et 119,40°.

La projection selon le vecteur C(8)···C(9) (Fig. 3) correspond à une torsion synchro, $S(+, +)$, en utilisant la définition d'Altona & Sundaralingam (1970).

La conformation éclipsée autour de la liaison C(6):C(7) est perturbée par les interactions stériques existant entre l'atome C(15) et les atomes du 'grand pont'. L'angle de valence C(6)-C(7)-C(15) de 120,26° ($\sigma=0,59^\circ$) contribue, avec le décalage de 17,75° de C(15) et C(5) autour de la liaison C(6):C(7), à mini-

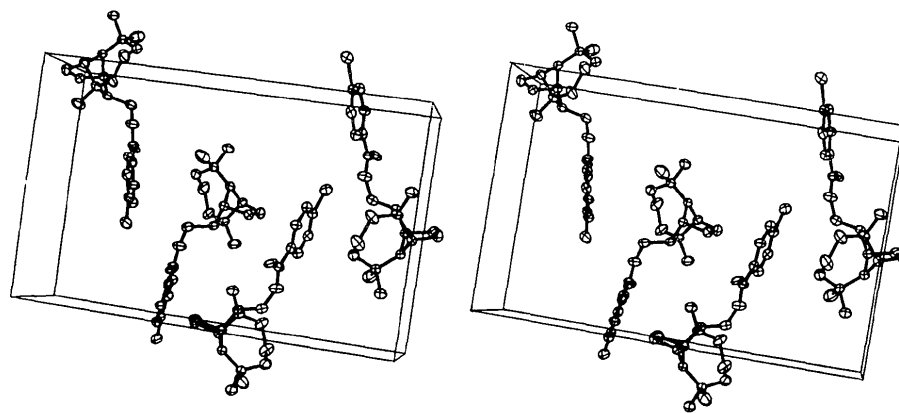


Fig. 4. Disposition des atomes dans la maille (vue stéréoscopique).

miser les interactions de van der Waals dans le système.

L'angle dièdre C(8), C(7), C(15), O(2) est de $177,20^\circ$ ce qui correspond pour la conformation autour de la liaison C(7):C(15) à une forme strictement décalée impliquant des interactions maximales entre les atomes H(3,1) et H(15,1); la distance entre ces deux atomes, placés à partir de la section différence de densité électronique tridimensionnelle mais non affinés, est de $1,72 \text{ \AA}$.

Il faut noter que malgré la présence d'un groupement méthylène en 7β la conformation du grand pont dans ce dérivé est la même que celle mise en évidence lors de l'étude par rayons X du bromo- $3\alpha(7\beta H)$ longifolane. Ce résultat permet d'expliquer d'un point de vue conformationnel la réaction transannulaire observée par Lhomme & Ourisson dans la série du ($7\alpha H$)-longifolane impliquant une migration d'hydrogène de C(3) vers C(15).

Nous avons déterminé l'équation du meilleur plan (III) passant par les six atomes de carbone du cycle benzénique. Le plan moyen (IV) passant par les atomes C(17), C(16), O(1), O(2) fait avec le plan (III) un angle de $4,58^\circ$. Nous avons rassemblé dans le Tableau 9 les écarts des différents atomes à ces 2 plans.

Tableau 9. Plans moyens dans le bromobenzoate de ($7\alpha H$)longifolyle-15

Les distances des atomes aux plans sont exprimés en \AA .

Plan I			Plan II		
	$d \text{ (\AA)}$	d/σ		$d \text{ (\AA)}$	d/σ
C(9)*	-0,0433	2,8	C(9)*	-0,0036	2,1
C(6)*	0,0542	3,4	C(11)*	0,0092	0,5
C(7)*	-0,0521	3,3	C(10)*	-0,0076	0,4
C(8)*	0,0392	2,3	C(8)*	0,0032	0,2
C(1)	0,8312				

Plan III			Plan IV		
	$d \text{ (\AA)}$	d/σ		$d \text{ (\AA)}$	d/σ
C(17)*	0,000	0,01	C(17)*	-0,001	0,1
C(18)*	0,003	0,4	C(16)*	0,002	0,3
C(19)*	-0,002	0,2	O(1)*	-0,001	0,1
C(20)*	0,003	0,4	O(2)*	0,001	0,1
C(21)*	0,007	0,8			
C(22)*	0,004	0,2			
Br	0,061				
C(16)	-0,034				

Equations des plans

$$\text{Plan I: } 0,0773X - 0,5827Y + 0,8090Z - 9,4986 = 0$$

$$\text{Plan II: } 0,2155X + 0,9572Y + 0,1931Z - 2,7255 = 0$$

$$\text{Plan III: } -0,1479X - 0,1824Y + 0,9720Z - 12,7062 = 0$$

$$\text{Plan IV: } -0,2217X - 0,1512Y + 0,9633Z - 12,4554 = 0$$

* Atomes intervenant dans le calcul de l'équation de plan moyen.

Autour de la liaison O(2):C(16), la double liaison C(16):O(1) est éclipsée par la liaison O(2):C(15).

Empilement, cohésion cristalline

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des contacts de van der Waals classiques. Nous indiquons dans le Tableau 10 toutes les distances intermoléculaires inférieures à $4,00 \text{ \AA}$. L'empilement des molécules dans le cristal est représenté Fig. 4.

Tableau 10. Distances intermoléculaires inférieures à $4,00 \text{ \AA}$

Atome A	Atome B	Position Equivalente de l'atome B	Maille de l'atome B	Distance (\AA)
C(3)	C(22)	4	1 $\bar{1}$ 1	3,75
C(3)	C(17)	4	1 $\bar{1}$ 1	3,84
C(4)	C(13)	1	1 0 0	3,85
C(10)	C(19)	3	$\bar{1}$ 0 1	3,68
C(10)	C(18)	3	$\bar{1}$ 0 1	3,77
C(10)	C(20)	3	$\bar{1}$ 0 1	3,83
C(10)	C(12)	3	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	3,94
C(11)	C(19)	3	1 0 1	3,59
C(11)	O(1)	3	0 0 1	3,61
C(11)	C(20)	3	$\bar{1}$ 0 1	3,87
C(12)	C(21)	1	0 1 0	3,88
C(14)	O(1)	3	0 0 1	3,78
C(15)	C(21)	4	1 $\bar{1}$ 1	3,68
C(15)	C(20)	4	1 $\bar{1}$ 1	3,79
C(15)	Br	4	1 $\bar{1}$ 1	3,85
C(18)	O(1)	1	1 0 0	3,63
C(19)	O(1)	1	1 0 0	3,33
C(21)	O(2)	4	1 0 1	3,73
Br	O(1)	4	1 0 1	3,74

Les positions équivalentes sont:

1:	x	y	z	L'atome A est en position équivalente 1 dans la maille (0, 0, 0)
2:	$\frac{1}{2}-x$	$-y$	$\frac{1}{2}+z$	
3:	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$	
4:	$-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	

Nous remercions le Professeur Ourisson et le Docteur Tanahashi du laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles de Strasbourg, qui nous ont fourni le produit nécessaire 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.
- CESUR, A. F. & GRANT, P. F. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 55.
- CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6** (2), 197.
- HAMILTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- 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.
- LHOMME, J. & OURISSON, G. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 167, 201.
- TANAHASHI, Y. (1972). A paraître.
- THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 3228.
- THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 3234.
- THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1972c). *Acta Cryst.* **B28**, 3249.