

References

- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1366–1378.
- BRAUN, P. B., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. I. (1969*a,b*). *Philips Res. Rep.* **42**, 85–118, 427–474.
- DALLINGA, G. & TONEMAN, L. H. (1967). *J. Mol. Struct.* **1**, 11–23.
- FURBERG, S. & HASSEL, O. (1950). *Acta Chem Scand.* **4**, 1584–1596.
- GEISE, H. J., ALTONA, C. & ROMERS, C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 439–463.
- HORNSTRA, J. (1970). *Crystallographic Computing*. Edited by F. R. AHMED. p. 103. Copenhagen: Munksgaard.
- HODGKIN, D. & SAYRE, D. (1952). *J. Chem. Soc.* 4561–4566.
- IUPAC-IUB (1969). 1967, *Revised Tentative Rules for Steroid Nomenclature*, *Biochem. J.* **113**, 5–28; *Steroids*, **13**, 278–370.
- KNOBLER, C., ROMERS, V., BRAUN, P. B. & HORNSTRA, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2097–2103.
- PORTHEINE, J. C. & ROMERS, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1791–1799.
- RAE, A. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 683–684.
- ROMERS, C., ALTONA, C., BUYS, H. R. & HAVINGA, E. (1969). *Topics in Stereochemistry*. Edited by E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER. Col. IV, pp. 39–97. New York: Wiley-Interscience.
- STEITZ, T. A. & LIPSCOMB, W. N. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2488–2489.
- TRAEETTEBERG, M. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 2305–2312.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 469

Structures Cristallines et Conformations Moléculaires de l'*o*-Hydroxyacétylbenchrotrène et de l'*o*-Méthoxyacétylbenchrotrène

PAR YVES DUSAUSOY ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Équipe de Recherches associée au CNRS n° 162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle n° 72, 54-Nancy-01, France

ET JACK BESANCON ET JEAN TIROUFLET

Laboratoire de Chimie Organique Générale et de Polarographie Organique associé au CNRS, Faculté des Sciences, 6 Boulevard Gabriel, 21-Dijon, France

(Reçu le 7 juillet 1972, accepté le 26 octobre 1972)

The crystal structures of *o*-hydroxyacetylbenchrotrene (I) and *o*-methoxyacetylbenchrotrene (II) have been determined by X-ray diffraction. The enantiomorphic compound (I) crystallizes in the orthorhombic system with $a = 15.05 \pm 0.02$, $b = 7.60 \pm 0.01$, $c = 9.93 \pm 0.01$ Å; $Z = 4$; space group $P2_12_12_1$. The crystals of the racemic compound (II) are orthorhombic with $a = 16.25 \pm 0.02$, $b = 9.54 \pm 0.01$, $c = 7.94 \pm 0.01$ Å; $Z = 4$; space group $Pna2_1$. The molecular conformations of the two compounds explain the inversion and the difference of stereoselectivity of these ketones in the Grignard synthesis or the reduction by hydrides.

1. Introduction

Les formes racémiques ou actives de l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène 1 et de l'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène 2 (Fig. 1) ont joué un rôle important dans l'étude de divers problèmes stéréochimiques en série métallocénique (Besancon & Tirouflet, 1969).

Ces deux cétones ont servi, tout d'abord, de substrats pour l'étude de l'induction asymétrique en série du benzène chrome tricarbonyle. D'autre part, les propriétés chiroptiques de leurs formes actives ont été discutées.

L'interprétation des phénomènes observés dans ces deux domaines n'apparaît cohérente que si l'on admet, *a priori*, que l'orientation du groupe acétyle par rapport au groupe OR est différente dans la cétone 1 et dans la cétone 2.

En effet, si l'on envisage tout d'abord l'action d'un réactif achiral (KBH₄) sur ces cétones, on observe une

inversion de stéréosélectivité lorsqu'on passe de la cétone 1 à la cétone 2. La Fig. 1 indique par exemple les pourcentages relatifs des deux alcools diastéréoisomères que l'on obtient dans chacun des cas en série racémique (une seule chiralité a été représentée pour chacune des espèces).

D'autre part, les courbes de dichroïsme circulaire des formes actives des cétones 1 et 2 présentant la même chiralité ont des morphologies nettement différentes. Notons en particulier que les formes de la cétone 1 et de la cétone 2 qui correspondent à la chiralité représentée sur la Fig. 1 [chiralité 1*R* d'après la systématique de Cahn, Ingold & Prelog (1966), adaptée à la série métallocénique] sont respectivement dextrogyre et lévogyre pour la raie *D*.

L'inversion de stéréosélectivité indique indiscutablement que la configuration de l'état de transition privilégiée est différente dans les deux cas. On peut alors faire l'hypothèse que ceci résulte d'une différence con-

formationnelle des deux cétones (pour la cétone 1 le carbonyle est dirigé vers l'hydroxyle par suite de la liaison hydrogène, pour la cétone 2, le carbonyle s'éloigne au maximum du groupe méthoxy par répulsion dipolaire).

On peut également faire l'hypothèse que le contraste, qui apparaît dans les propriétés chiroptiques, a la même origine conformationnelle. En effet, si l'on prend uniquement en considération les deux éléments essentiels de la molécule du point de vue de ces propriétés, c'est-à-dire le groupe carbonyle et le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, les deux conformations privilégiées des deux cétones 1 et 2 de même chiralité apparaissent quasi-énantiomères (Fig. 2).

Toutefois, ces hypothèses ne sont pas exemptes de critiques. On sait en effet que les pourcentages des isomères obtenus lors d'une réaction diastéréogène ne dépendent pas forcément des populations des différents conformères de la molécule substrat.

D'autre part, on ignore la nature des interactions possibles entre le groupement carbonyle de la fonction cétonique et les carbonyles du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Seule une étude radiocristallographique des deux espèces peut apporter des bases indiscutables aux hypothèses avancées.

Cette étude cristallographique a été faite sur la forme dextrogyre du composé 1 ($F=115^\circ\text{C}$; $\alpha_D^{25} = +238^\circ$) et sur la forme racémique du composé 2 ($F=86^\circ\text{C}$).

2. Partie expérimentale

L'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène racémique cristallise dans l'hémiédrie pyramidale $mm2$ du système orthorhombique. Les paramètres déterminés sur chambre de Weissenberg ($K\alpha$ Cu) sont:

$$a = 16,25 \pm 0,02 \quad b = 9,54 \pm 0,01 \quad c = 7,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Les conditions de présence des réflexions sur $0kl$: $k+l = 2n$ et sur $h0l$: $h = 2n$ conduisent aux groupes d'espace $Pna2_1$ avec quatre unités asymétriques par maille ou $Pnam$ avec huit unités asymétriques. Le calcul de la densité ne convient que si l'on retient le groupe dépourvu de centre de symétrie. La densité calculée est alors 1,53 et le nombre de molécules par maille $Z=4$.

La forme optiquement active de l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène cristallise dans l'hémiédrie holoaxe 222 du système orthorhombique.

$$a = 15,05 \pm 0,02 \quad b = 7,60 \pm 0,01 \quad c = 9,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$d_c = 1,58 \text{ g cm}^{-3} \quad Z = 4 \quad \text{Groupe de symétrie } P2_12_12_1$$

410 et 450 réflexions indépendantes ont été enregistrées respectivement pour la cétone hydroxylée et pour la cétone méthoxylée. Celles-ci ont été mesurées par méthode optique en les comparant à une échelle d'intensités connues puis corrigées des phénomènes de Lorentz de polarisation et d'absorption. La mise à l'échelle entre strates a été réalisée à l'aide de clichés de la strate principale du réseau réciproque normale à l'axe de rotation. Celle-ci est enregistrée en anti équi.

inclinaison simultanément avec la strate à étudier en utilisant deux caches hémi-cylindriques mobiles munis chacun d'une fente permettant d'isoler les deux strates.

3. Résolution des structures

L'analyse des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome. Celles-ci affinées par une méthode de moindres carrés conduisent aux valeurs résiduelles $R=0,35$ et $0,36$ pour chacune des cétones. Des sections de la fonction de densité électronique font apparaître d'une manière très diffuse avec de nombreux pics parasites le noyau

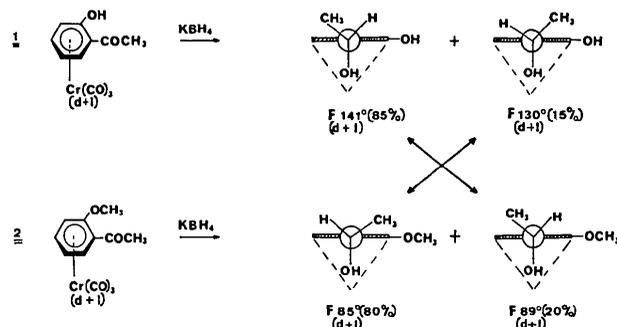


Fig. 1. Inversion de la stéréospécificité des deux cétones soumises à la réduction par un réactif achiral (KBH_4).

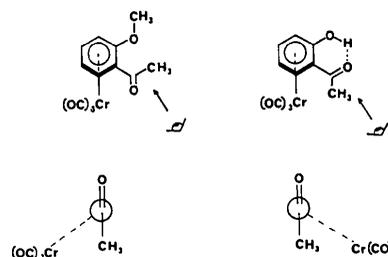


Fig. 2. 'Quasi-énantiomérisation' des deux cétones de même chiralité.

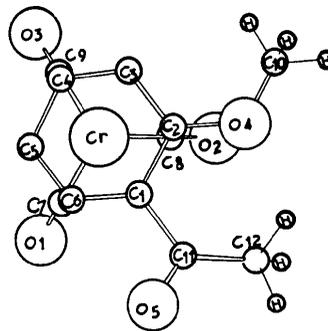


Fig. 3. Projection de la molécule de l'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène sur le plan moyen benzénique.

aromatique et le trépied. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit

alors aux valeurs résiduelles $R=0,087$ et $0,076$ respectivement pour la cétone hydroxylée et pour la cétone méthoxylée. Les Tableaux 1 et 2 donnent les co-

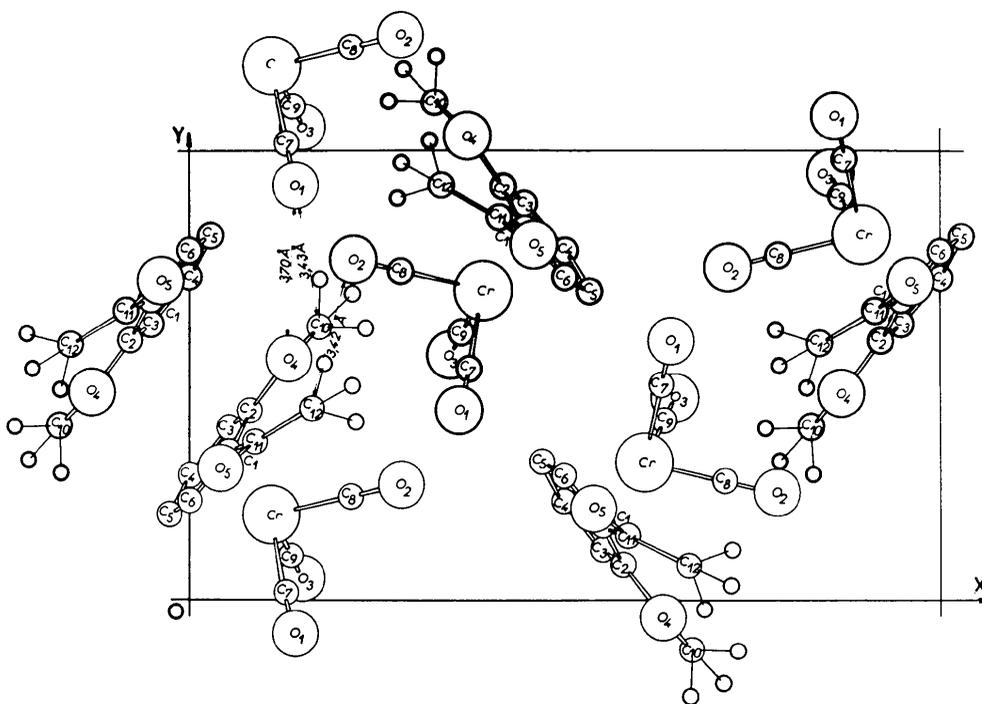


Fig. 4. Projection de la structure de l'*o*-méthoxyacétylbenchrène sur le plan xOy .

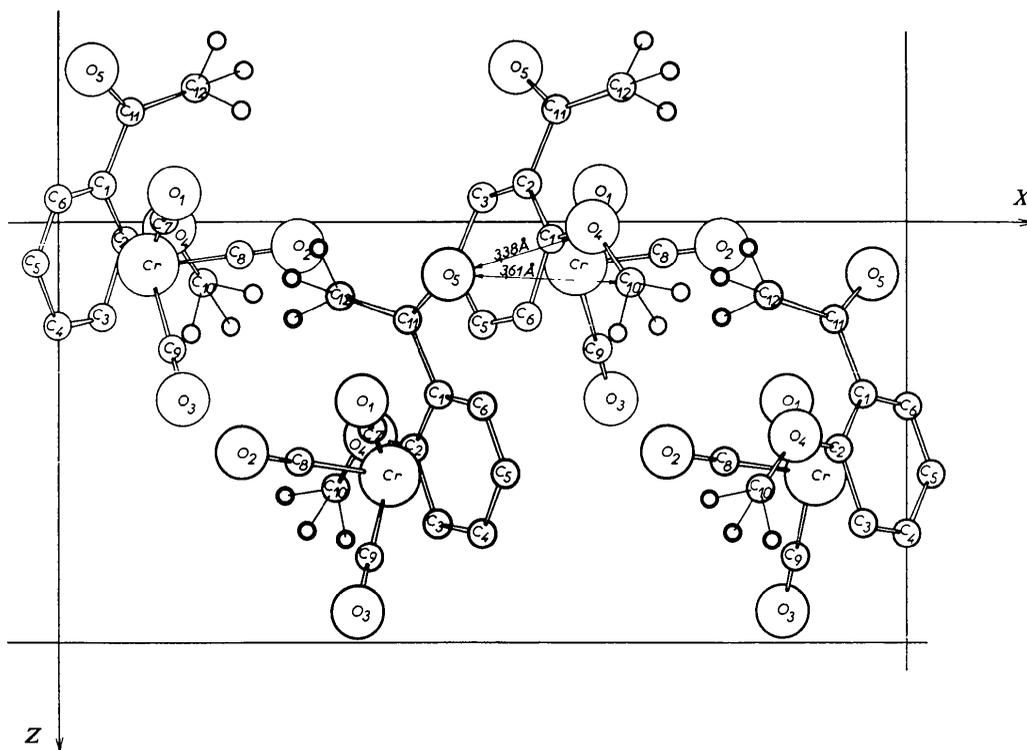


Fig. 5. Projection de la structure de l'*o*-méthoxyacétylbenchrène sur le plan xOz .

ordonnées fractionnaires et l'agitation thermique de chacun des atomes.*

Tableau 1. *Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de l'o-hydroxyacétylbenchrène*

	x	y	z	B(Å ²)
Cr	0,0777 (3)	0,4016 (5)	0,0153 (4)	4,16 (6)
C(1)	0,1941 (15)	0,2364 (33)	0,0126 (22)	3,94 (44)
C(2)	0,1993 (18)	0,3305 (34)	-0,1187 (39)	4,81 (39)
C(3)	0,1203 (23)	0,3495 (33)	-0,2031 (31)	5,32 (58)
C(4)	0,0464 (23)	0,2433 (48)	-0,1727 (40)	5,43 (62)
C(5)	0,0460 (24)	0,1277 (40)	-0,0608 (35)	5,93 (69)
C(6)	0,1180 (21)	0,1304 (26)	0,0343 (24)	4,29 (46)
C(7)	-0,0277 (24)	0,5202 (39)	-0,0136 (32)	6,15 (65)
C(8)	0,0461 (19)	0,3932 (45)	0,1955 (30)	5,24 (55)
C(9)	0,1316 (27)	0,6095 (38)	0,0488 (32)	6,25 (65)
C(10)	0,2692 (28)	0,2218 (48)	0,1214 (47)	5,99 (60)
C(11)	0,2579 (21)	0,1147 (48)	0,2388 (25)	5,94 (66)
O(1)	-0,0962 (16)	0,5949 (29)	-0,0211 (19)	7,48 (47)
O(2)	0,0272 (15)	0,3863 (36)	0,3016 (22)	7,15 (52)
O(3)	0,1726 (18)	0,7306 (36)	0,0715 (27)	7,79 (55)
O(4)	0,3309 (15)	0,3220 (22)	0,0855 (23)	5,36 (40)
O(5)	0,2714 (14)	0,4377 (26)	-0,1449 (23)	5,29 (36)

Tableau 2. *Coordonnées fractionnaires et agitation thermique des atomes de l'o-méthoxyacétylbenchrène*

	x	y	z	B(Å ²)
Cr	0,1074 (3)	0,1918 (4)	0,4000 (0)	4,12 (5)
C(1)	0,0520 (14)	0,3316 (28)	0,5955 (26)	3,56 (44)
C(2)	0,0818 (15)	0,4217 (32)	0,4586 (29)	3,54 (44)
C(3)	0,0519 (16)	0,3877 (33)	0,2861 (29)	4,08 (47)
C(4)	0,0005 (17)	0,2796 (32)	0,2609 (29)	3,71 (40)
C(5)	-0,0282 (14)	0,1926 (36)	0,4056 (44)	4,52 (41)
C(6)	-0,0021 (16)	0,2212 (25)	0,5633 (29)	3,95 (39)
C(7)	0,1285 (20)	0,0158 (43)	0,5104 (42)	6,36 (72)
C(8)	0,2151 (18)	0,2332 (31)	0,4188 (44)	6,77 (76)
C(9)	0,1350 (17)	0,1026 (34)	0,2077 (35)	5,77 (68)
C(10)	0,1732 (17)	0,6091 (36)	0,3650 (38)	7,17 (72)
C(11)	0,0867 (20)	0,3523 (35)	0,7706 (36)	5,45 (59)
C(12)	0,1653 (18)	0,4246 (39)	0,8254 (35)	5,55 (62)
O(1)	0,1435 (11)	-0,0809 (24)	0,5772 (31)	8,59 (58)
O(2)	0,2831 (13)	0,2565 (23)	0,4531 (30)	8,41 (67)
O(3)	0,1488 (12)	0,0464 (26)	0,0792 (32)	8,12 (52)
O(4)	0,1338 (12)	0,5380 (26)	0,4915 (28)	6,48 (47)
O(5)	0,0419 (9)	0,2963 (23)	0,8764 (24)	6,78 (40)

4. Conformation moléculaire de l'o-méthoxyacétylbenchrène

La Fig. 3 représente la conformation moléculaire projetée sur le plan moyen du noyau benzénique. Les Figs. 4 et 5 sont les projections de la structure suivant les plans *xy* et *xz*.

4. 1. Le trépied carbonyle

Les trois vecteurs Cr-C-O forment entre eux des angles proches de 90° (86, 86, 86°). Les angles définis

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30033). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

par les trois carbones ou les trois oxygènes avec le plan moyen benzénique sont de 177 et 177°. On remarque dans les longueurs de liaison du trépied une distance chrome-carbone très longue associée à une courte distance C-O=1,09 Å. Les deux autres ligands carbonyles ont des longueurs de liaison de 1,80 pour Cr-C et 1,17 Å

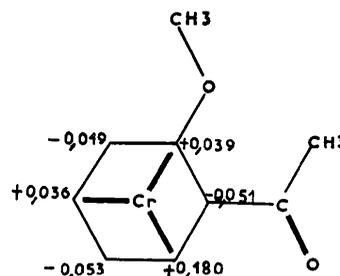


Fig. 6. Distribution de charges électroniques sur les atomes de carbone du noyau benzénique.

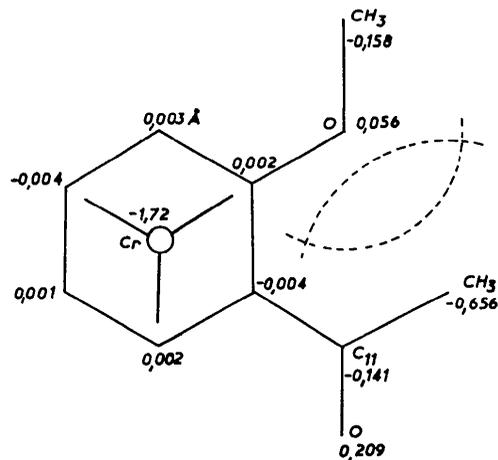


Fig. 7. Distance (Å) des atomes au plan moyen benzénique (*o*-méthoxyacétylbenchrène).

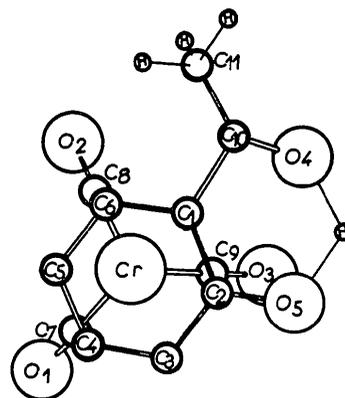


Fig. 8. Projection de la molécule de l'o-hydroxyacétylbenchrène sur le plan moyen benzénique.

pour C—O valeurs proches de la moyenne trouvée dans les benchrotrènes. Toutefois les trois distances chrome-oxygène restent constantes et sensiblement égales à 2,97 Å dans les trois directions (Tableaux 3 et 4). Le trépied carbonyle est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone C(2) porteur du substituant méthoxylé. Un calcul de répartition de charges sur les carbones du noyau benzénique dans le ligand libre, par la méthode des orbitales moléculaires dans l'hypothèse CNDO, montre que les trois vecteurs O—C—Cr pointent vers les carbones porteurs d'un excédent de charge négative (Fig. 6). Le signe—désigne l'excédent de charge négative par rapport à l'atome neutre; le trépied carbonyle est symbolisé par trois segments de droite représentant les projections des trois directions Cr—C—O sur le cycle.

Tableau 3. Distances interatomiques de l'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène

C(1)—C(2)	1,468 (35) Å	Cr—C(9)	1,804 (29) Å
C(2)—C(3)	1,489 (33)	C(7)—O(1)	1,091 (45)
C(3)—C(4)	1,342 (41)	C(8)—O(2)	1,160 (36)
C(4)—C(5)	1,492 (43)	C(9)—O(3)	1,174 (38)
C(5)—C(6)	1,350 (41)	Cr—O(1)	3,015 (23)
C(6)—C(1)	1,395 (35)	Cr—O(2)	2,951 (22)
Cr—C(1)	2,236 (23)	Cr—O(3)	2,977 (25)
Cr—C(2)	2,280 (30)	C(2)—O(4)	1,419 (36)
Cr—C(3)	2,263 (30)	O(4)—C(10)	1,371 (38)
Cr—C(4)	2,222 (27)	C(1)—C(11)	1,513 (36)
Cr—C(5)	2,204 (23)	C(11)—C(12)	1,515 (45)
Cr—C(6)	2,219 (25)	C(11)—O(5)	1,233 (36)
Cr—C(7)	1,925 (39)	O(5)—O(1)	4,617 (31)
Cr—C(8)	1,800 (30)		

4. 2. Les substituants acétyle et méthoxy

L'examen du Tableau 5 donnant les distances des atomes au plan moyen benzénique fait apparaître les points suivants.

- Le plan benzène ne subit aucune distorsion due à la présence des substituants puisque l'écart maximum au plan est de 4/1000 Å.
- Les atomes du radical acétyle s'écartent d'une manière significative du plan moyen benzénique. Le carbone C(11) en est distant de 0,14 Å et l'on observe une rotation de ce radical autour de la liaison C(1)—C(11) plaçant l'oxygène de la fonction cétone et le méthyle respectivement à +0,21 Å et -0,65 Å de part et d'autre du plan moyen benzénique, le méthyle se trouvant du même côté que le trépied carbonyle. L'angle formé par le plan acétyle défini par les quatre atomes C(2), C(11), C(12), O(5) et le plan benzénique a pour valeur 21°.

- Le substituant OCH₃ n'est pas placé dans le plan moyen du noyau benzénique. L'oxygène O(4) en est distant de 0,06 Å et le méthyle de -0,16 Å.

Cet écart à la planéité des substituants par rapport au noyau peut résulter *a priori* de trois effets principaux : les interactions stériques (ou dipolaires) entre les radicaux acétyle et méthoxylé, la cohésion intermoléculaire et les interactions entre le trépied et les substituants.

La cohésion intermoléculaire ne semble jouer aucun rôle. En effet, les molécules se disposent entre elles (Fig. 4) de façon à réaliser le parallélisme entre les plans benzènes à une distance de 3,44 Å valeur identique à celle mesurée entre les plans des couches de carbone

Tableau 4. Angles de liaison de l'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène

C(1)—C(2)—C(3)	116,5 (2,2)°	Cr—C(9)—O(3)	176,3 (2,6)°
C(2)—C(3)—C(4)	120,5 (2,4)	C(7)—Cr—C(8)	88,9 (1,5)
C(3)—C(4)—C(5)	120,5 (2,5)	C(7)—Cr—C(9)	86,0 (1,4)
C(4)—C(5)—C(6)	120,2 (2,6)	C(8)—Cr—C(9)	86,1 (1,4)
C(5)—C(6)—C(1)	121,4 (2,4)	O(1)—Cr—O(2)	85,7 (0,6)
C(6)—C(1)—C(2)	120,9 (2,2)	O(1)—Cr—O(3)	87,3 (0,6)
C(1)—Cr—C(2)	37,9 (0,9)	O(2)—Cr—O(3)	90,1 (0,6)
C(2)—Cr—C(3)	38,3 (0,9)	C(1)—C(2)—O(4)	121,2 (2,2)
C(3)—Cr—C(4)	34,8 (1,0)	C(3)—C(2)—O(4)	122,3 (2,2)
C(4)—Cr—C(5)	39,4 (1,1)	C(2)—O(4)—C(10)	122,0 (2,3)
C(5)—Cr—C(6)	35,5 (1,0)	C(2)—C(1)—C(11)	118,7 (2,2)
C(6)—Cr—C(1)	36,5 (0,9)	C(6)—C(1)—C(11)	120,1 (2,2)
Cr—C(7)—O(1)	176,5 (3,1)	C(1)—C(11)—C(12)	129,6 (2,6)
Cr—C(8)—O(2)	171,1 (2,8)	C(1)—C(11)—O(5)	110,4 (2,5)

Tableau 5. Equations des plans de l'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène

Equation du plan moyen benzénique

$$-1,52491x + 1,19811y + 0,25664z = 3,72276$$

Distances des atomes au plan moyen

C(1)	-0,004	C(4)	-0,004	C(7)	-2,906	C(10)	-0,158	O(1)	-3,594	O(4)	0,056
C(2)	0,002	C(5)	0,001	C(8)	-2,830	C(11)	-0,141	O(2)	-3,519	O(5)	0,209
C(3)	0,003	C(6)	0,002	C(9)	-2,798	C(12)	-0,656	O(3)	-3,435	Cr	-1,728

Equation du plan moyen acétyle

$$-0,89224x + 1,51614y + 0,16308z = 4,81801$$

C(1)	-0,003	C(11)	0,010	O(5)	-0,003	C(12)	-0,003
------	--------	-------	-------	------	--------	-------	--------

Angle entre les plans moyens benzène et acétyle: 21°35'.

dans la structure du graphite. Mise à part cette liaison de type van der Waals, les autres distances interatomiques entre molécules voisines sont trop longues pour

Tableau 6. Distances interatomiques de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène

C(1)—C(2)	1,489 (43) Å	Cr—C(9)	1,806 (32) Å
C(2)—C(3)	1,462 (46)	C(7)—O(1)	1,179 (42)
C(3)—C(4)	1,407 (47)	C(8)—O(2)	1,093 (37)
C(4)—C(5)	1,416 (51)	C(9)—O(3)	1,131 (43)
C(5)—C(6)	1,438 (46)	Cr—C(1)	2,156 (24)
C(6)—C(1)	1,417 (37)	Cr—C(2)	2,327 (32)
C(1)—C(10)	1,568 (50)	Cr—C(3)	2,296 (31)
C(10)—O(4)	1,253 (45)	Cr—C(4)	2,270 (39)
C(11)—C(10)	1,432 (52)	Cr—C(5)	2,265 (31)
C(2)—O(5)	1,382 (34)	Cr—C(6)	2,156 (21)
Cr—C(7)	1,847 (35)	O(5)—O(4)	2,609 (31)
Cr—C(8)	1,852 (30)		

permettre l'établissement de liaison de ce type (Figs. 4 et 5; Tableaux 6 et 7).

Le trépièd carbonyle n'a également pas d'effet notable sur la conformation du substrat aromatique. Si cet effet existait on devrait retrouver dans les structures de benchrotènes monosubstitués où se trouvent des substituants de type COCH₃, COOH, COOCH₃, OCH₃ un écart à la coplanéité du substituant par rapport au plan moyen benzénique (Tableau 8). Or dans l'acétylbenchrène (Dusaosoy, Protas, Besancon & Tiroufflet, 1970) le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle (Carter, McPhail & Sim, 1967), le méthoxybenchrène (Huttner *et al.*, 1966) les substituants et le noyau sont bien coplanaires. Les distances entre les oxygènes du trépièd carbonyle et les atomes du substituant sont en effet supérieures à 3,4 Å, plus grandes que la somme des

Tableau 7. Angles de liaison de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène

C(1)—C(2)—C(3)	120,4 (2,5)°	Cr—C(9)—O(3)	173,4 (3,1)°
C(2)—C(3)—C(4)	117,6 (2,8)	O(1)—Cr—O(2)	84,9 (0,6)
C(3)—C(4)—C(5)	121,8 (3,2)	O(2)—Cr—O(3)	88,6 (0,7)
C(4)—C(5)—C(6)	120,2 (3,0)	O(1)—Cr—O(3)	91,8 (0,7)
C(5)—C(6)—C(1)	121,2 (2,4)	C(7)—Cr—C(8)	86,9 (1,4)
C(6)—C(1)—C(2)	116,6 (2,2)	C(7)—Cr—C(9)	89,3 (1,5)
C(6)—C(1)—C(10)	116,0 (2,4)	C(8)—Cr—C(9)	88,2 (1,4)
C(2)—C(1)—C(10)	126,8 (2,5)	C(1)—Cr—C(2)	38,6 (1,0)
C(1)—C(10)—C(11)	121,0 (3,2)	C(2)—Cr—C(3)	36,9 (1,1)
C(1)—C(10)—O(4)	107,2 (3,0)	C(3)—Cr—C(4)	35,9 (1,2)
C(11)—C(10)—O(4)	131,7 (3,6)	C(4)—Cr—C(5)	36,4 (1,3)
C(1)—C(2)—O(5)	119,3 (2,4)	C(5)—Cr—C(6)	37,9 (1,1)
C(3)—C(2)—O(5)	118,2 (2,6)	C(6)—Cr—C(1)	38,4 (0,9)
Cr—C(7)—O(1)	174,6 (2,8)	C(2)—O(5)—O(4)	84,6 (1,6)
Cr—C(8)—O(2)	179,2 (2,9)	O(5)—O(4)—C(10)	101,5 (2,3)

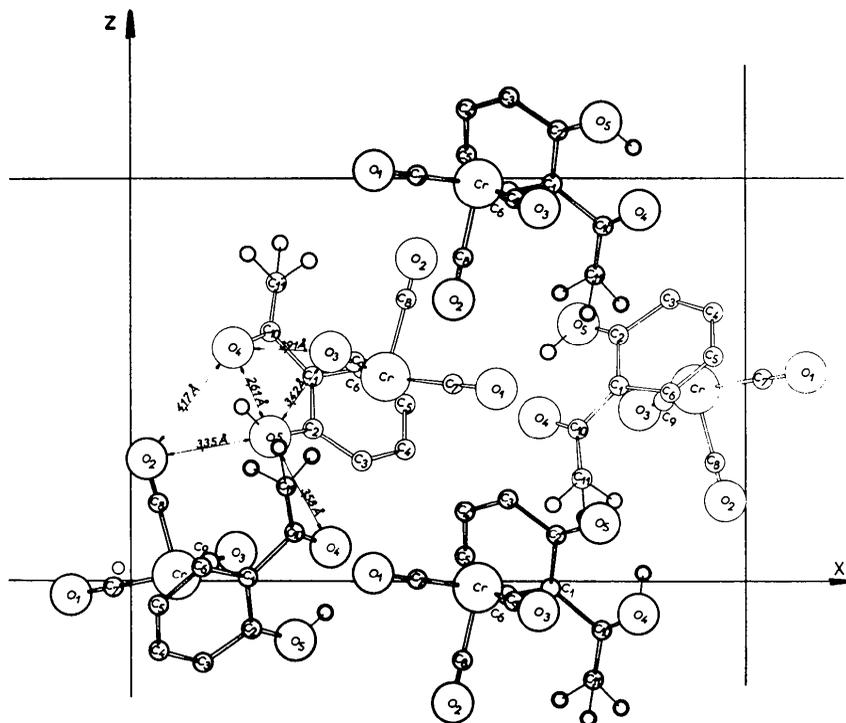


Fig. 9. Projection de la structure de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène sur le plan *xOz*.

rayons de van der Waals; leur interaction peut être considérée comme négligeable en première approximation.

Tableau 8. Equation du plan moyen benzénique de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène

Equation du plan

$$-0,67174x + 1,45441y + 0,92656z = -0,61082$$

Distances des atomes au plan moyen

C(1)	0,083	C(7)	2,859	O(2)	3,327
C(2)	-0,036	C(8)	2,738	O(3)	3,443
C(3)	0,089	C(9)	2,833	O(4)	0,208
C(4)	0,011	C(10)	0,126	O(5)	0,079
C(5)	-0,121	C(11)	0,131	Cr	1,719
C(6)	-0,025	O(1)	3,643		

La conformation du substrat aromatique semble donc être le résultat des seules interactions intramoléculaires: la répulsion dipolaire entre l'atome d'oxygène du substituant méthoxylé et l'atome d'oxygène de la fonction cétone fixe d'abord la position respective de ces deux oxygènes. Les interactions stériques entre l'oxygène du groupe méthoxy et le méthyle du substituant acétyle détermine ensuite l'écart à la coplanéité des deux substituants avec le plan benzène. La Fig. 7, montre la pénétration des sphères de van der Waals ayant pour rayons respectifs 2 Å pour le méthyle et 1,40 Å pour l'oxygène. Cet empêchement fait basculer le CH₃ du côté du trépied (-0,65 Å) et l'oxygène de la fonction cétone de l'autre côté. Cette position est énergétiquement favorable puisqu'elle écarte davantage les oxygènes du trépied carbonyle et celui de la fonction cétone.

La conformation moléculaire de l'*o*-méthoxyacétylbenchrène à l'état cristallin ne semble donc refléter que des forces intramoléculaires. On peut en déduire raisonnablement qu'elle conserve cette conformation privilégiée à l'état dissous. On peut également avancer l'hypothèse que la rotation du groupe acétyle, par rapport au plan moyen benzénique qui contraste avec la planéité observée plus loin pour la cétone hydroxylée, est en partie responsable de la différence de stéréosélectivité observée dans les deux cas.

5. Conformation moléculaire de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène

La conformation moléculaire est représentée sur la Fig. 8 qui est une projection de la molécule sur le plan moyen du noyau benzénique. Les Figs. 9 et 10 sont les projections de la structure sur les plans *xz* et *xy*.

5. 1. Le trépied carbonyle

Le trépied carbonyle correspond à une coordination octaédrique du chrome avec des angles C-Cr-C égaux à 87, 89 et 88°. Il est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone benzénique porteur de la fonction alcool. L'orientation du trépied est déterminée par la répartition de charges sur le cycle benzénique. Celle-ci calculée par la méthode des orbitales moléculaires dans l'hypothèse CNDO est indiquée sur la Fig. 11. Les vecteurs O-Cr pointent vers les carbones porteurs d'un excédent de charge électronique.

5. 2. Les substituants acétyle et hydroxyle

La distance O-O entre l'oxygène de la fonction cétone et celui de la fonction phénol est de 2,61 Å, dis-

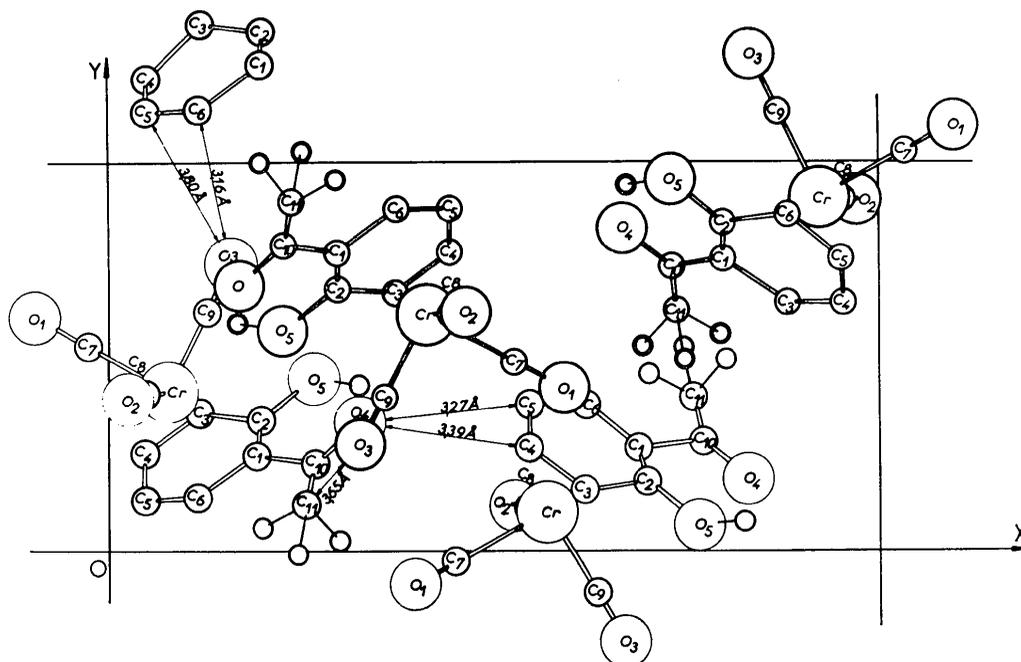


Fig. 10. Projection de la structure de l'*o*-hydroxyacétylbenchrène sur le plan *xOy*.

tance qui correspond bien à l'existence d'une liaison hydrogène. La conformation de la molécule est donc bien imposée par la chélation. Les substituants sont sensiblement placés dans le plan moyen benzénique car aucun atome ne s'en écarte de plus de 0,15 Å. Compte tenu de la valeur de l'écart type moyen sur les coordonnées atomiques (0,035 Å), cet écart n'est pas très significatif. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Cochran (1953) dans l'acide salicylique où on observe une liaison intramoléculaire de même type. Les longueurs des liaisons C–OH de la fonction phénol, C=O de la fonction cétone et le pont hydrogène ont les mêmes valeurs dans les deux structures (Fig. 12).

Dans la molécule de l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène, il semble donc à la précision des résultats près, qu'il n'existe pas d'interaction entre le trépied carbonyle, les fonctions alcool et acétyle.

6. Conclusion

L'analyse cristallographique montre que les conformations des molécules d'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène et d'*o*-méthoxyacétylbenchrotrène sont celles que l'on peut prévoir en considérant respectivement :

1 – l'influence de la liaison hydrogène et de la répulsion dipolaire pour ce qui intéresse la conformation relative des deux substituants ;

2 – l'indice de charge sur les différents sommets pour ce qui intéresse la conformation du trépied chrome tricarbonyle.

Il apparaît, d'autre part, un effet particulier dans le cas du dérivé méthoxylé pour ce qui concerne les 'attaches' de coordination de l'atome métallique : si l'on considère idéalement ces attaches dans un schéma octaédrique autour de l'atome de chrome, celles qui correspondent à l'axe qui pointe sensiblement vers le carbone en *ortho* du groupe méthoxy sont les plus longues. Ceci est particulièrement net pour la distance chrome-carbone du carbonyle. On doit normalement en déduire que les électrons sont les plus concentrés dans le plan défini par les deux autres axes. Il existe donc une déformation globale qui est une conséquence de la destruction de la symétrie C_{3v} par les deux substituants à effet concordant. Ce résultat est cohérent avec les charges portées par les sommets intéressés du ligand aromatique.

Pour le dérivé hydroxylé par contre, les longueurs des liaisons apparaissent plus aléatoires et la précision des données n'autorise pas une analyse critique détaillée. Ces données structurales doivent être mises en parallèle avec les données infrarouges relatives aux

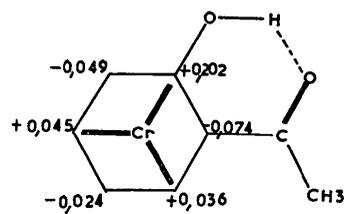


Fig. 11. Distribution des charges électroniques sur les atomes de carbone du noyau benzénique.

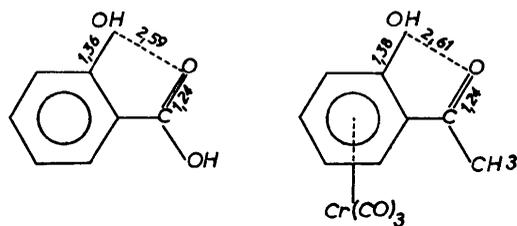


Fig. 12. Longueur de liaison de la chélation dans l'acide salicylique et dans l'*o*-hydroxyacétylbenchrotrène.

fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ des carbonyles du trépied. On observe en effet une dispersion plus grande pour le massif du dérivé méthoxylé ($\nu_{C=O}$: 1879–1921, 1975 cm^{-1}) que pour le massif du dérivé hydroxylé ($\nu_{C=O}$ = 1895–1924 et 1971 cm^{-1}).

La discussion des données cristallographiques globales autorise enfin à penser qu'à l'état liquide, ou dissous, ces molécules conservent vraisemblablement les mêmes conformations privilégiées.

Cette dernière conclusion permet d'interpréter immédiatement les propriétés chiroptiques des molécules. Elle permet également d'affirmer que la conformation de l'état de transition qui conduit à l'alcool prépondérant par réduction est analogue à la conformation privilégiée de la molécule de départ.

Références

- BESANCON, J. & TIROUFLET, J. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 861–870.
 CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 385.
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1967). *J. Chem. Soc.* pp. 1619–1626.
 COCHRAN, W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 260–268.
 DUSAUSOY, Y., PROTAS, J., BESANCON, J. & TIROUFLET, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 1792–1794.
 HUTTNER, G., FISCHER, E. O., FISCHER, R. D., CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Organometal. Chem.* **6**, 288–291.