

- BASTIANSEN, O., FRITSCH, F. N. & HEDBERG, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 538–543.
- BAUER, S. H. (1972). Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure.
- BEAGLEY, B., CRUICKSHANK, D. W. J., PINDER, P. M., ROBIETTE, A. G. & SHELDRIK, G. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 737–744.
- BEAGLEY, B., MONAGHAN, J. J. & HEWITT, T. G. (1971). *J. Mol. Struct.* **8**, 401–411.
- BOHN, R. K. & HAALAND, A. (1966). *J. Organomet. Chem.* **5**, 470–476.
- BOMBIERI, G., FORSELLINI, E., PANATTONI, C., GRAZIANI, R. & BANDOLI, G. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1313–1318.
- BRIGHT, D. & MILLS, O. S. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1979–1986.
- BRIGHT, D. & MILLS, O. S. (1972). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2465–2469.
- BRUNVOLL, J. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1390–1391.
- CHIANG, J. F. & BERNETT, W. A. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 975–980.
- CHURCHILL, M. R. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 185–190.
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1966). *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd Ed. p. 775. London: John Wiley.
- DAVIS, M. I. & SPEED, C. S. (1970). *J. Organomet. Chem.* **21**, 401–413.
- EVANS, J. A. & RUSSELL, D. R. (1971). *Chem. Commun.* pp. 197–198.
- FIELDS, R., GERMAIN, M. M., HASZELDINE, R. N. & WIGGANS, P. W. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1964–1969, 1969–1974.
- HAALAND, A. & NILSSON, J. E. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 2653–2670.
- HJORTAAS, K. E. & STRØMME, K. O. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 2965–2971.
- KUCHITSU, K. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 906–911.
- MCADAM, A., FRANCIS, J. N. & IBERS, J. A. (1971). *J. Organomet. Chem.* **29**, 131–147, 149–161.
- SEIP, H. M. & SEIP, R. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3431–3433.
- STALICK, J. K. & IBERS, J. A. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5333–5338.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1504

## Structure et Configuration Absolue de la Ferrocéno-2,3 Méthyl-5 (*exo*) Cyclohexène-2 One-1 Lévogyre

PAR CLAUDE LECOMTE, YVES DUSAUSOY ET JEAN PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no 162, Faculté des Sciences, Centre de 2e cycle, Case Officielle no 140, 54037 Nancy Cedex, France*

ET BERNARD GAUTHERON ET ROLAND BROUSSIER

*Laboratoire de Polarographie Organique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Dijon, 6 Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France*

(Reçu le 12 février 1973, accepté le 13 mars 1973)

The structure of (–)-2,3-ferroceno-5-*exo*-methylcyclohex-2-en-1-one has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. This compound crystallizes in the orthorhombic system with cell constants  $a = 9.97$ ,  $b = 19.5$ ,  $c = 6.54$  Å, space group  $P2_12_12_1$ . The structure was solved by a direct method of phase determination and was refined by block-diagonal least-squares methods. The final reliability index is 0.063. The absolute configuration is  $2R_p 5 S_c$ .

### Introduction

Les ferrocénocyclohexénones homopontées  $\alpha$  et  $\beta$  méthylées et les alcools qui en dérivent posent des problèmes d'ordre stéréochimique. Ceux-ci ont déjà fait l'objet d'une publication récente (Gautheron & Broussier, 1971) et ce mémoire étudie plus spécialement la famille des cétones. L'accès aux cétones est possible par cyclisation homoannulaire des acides  $\gamma$ -ferrocényl- $\beta$ -méthylbutyrique et  $\gamma$ -ferrocényl- $\alpha$ -méthylbutyrique; elles présentent deux éléments d'asymétrie: un carbone asymétrique dans le cycle orthocondensé et une asymétrie métalloccénique qui dépend du sens de l'enroulement du cycle. La structure d'une cétone optiquement active sera donc parfaitement connue si l'on sait déterminer la configura-

tion respective de ces deux asymétries. Or, si l'on connaît l'une des chiralités et la nature *endo* ou *exo* du substituant, on peut en déduire la structure exacte de l'énantiomère étudié. Le premier problème qui se pose est donc la détermination de la nature *endo* ou *exo* du substituant méthyle porté par le cycle orthocondensé. Il peut être résolu en série racémique.

La cyclisation des acides  $\gamma$ -ferrocényl  $\beta$  ou  $\alpha$ -méthylbutyrique racémiques (composés 1 ou 2 de la Fig. 1) conduit, dans chaque cas, à deux cétones diastéréoisomères racémiques, respectivement les composés ( $\pm 5$ ) et ( $\pm 6$ ) pour l'acide  $\alpha$ -méthylé, et les composés ( $\pm 3$ ) et ( $\pm 4$ ) pour l'acide  $\beta$ -méthylé.

La structure de ces cétones peut être établie par l'ensemble des transformations de la Fig. 1: la réduction par  $LiAlH_4$  des deux cétones ( $\pm 5$ ) et ( $\pm 6$ ) conduit

à un mélange d'alcools respectivement  $(\pm 12) + (\pm 13)$  et  $(\pm 10) + (\pm 11)$ . Dans chaque cas, le mélange obtenu est déshydraté et l'on obtient le même carbure  $(\pm 7)$  dans lequel ne subsiste que la chiralité métallocénique. La réduction catalytique sur palladium conduit à un carbure  $(\pm 8)$ . Ce dérivé  $(\pm 8)$  doit obligatoirement présenter le substituant, porté par le carbone asymétrique, en position *endo*, compte tenu de la stéréospécificité de la réduction, admise par Falk & Schlögl (1965) dans des cas analogues. L'identification de ce composé à des échantillons obtenus respectivement par réduction des cétones  $(\pm 3)$  et  $(\pm 5)$  par le couple  $\text{AlLiH}_4$ -

$\text{AlCl}_3$  permet d'affirmer la nature *endo* du substituant méthyle dans  $(\pm 3)$  et  $(\pm 5)$ . Par suite, les cétones isomères  $(\pm 4)$  et  $(\pm 6)$  présentent leur substituant en position *exo*.

Si l'on s'adresse maintenant à la série optiquement active, la cyclisation de l'acide  $(-2)$  de configuration connue *Rc*, doit s'opérer de manière à créer une chiralité métallocénique *2Rp* pour obtenir le méthyle en position *exo*. L'indice *c* est relatif à la chiralité centrée sur un carbone, l'indice *p* est relatif à la chiralité plane (ou ferrocénique) et les sigles, *Rp* ou *Sp* définissent le sens d'enroulement du cycle orthocondensé. La configuration absolue de la cétone  $(-6)$  sera donc *2Rp 6Rc* dans la nomenclature (*R.S.*) de Cahn, Ingold & Prelog (1966) adaptée en série métallocénique par Schlögl (1966) et systématisée par Gautheron & Broussier (1971). L'isomère *endo* dans la cyclisation de  $(-2)$  s'obtenant en créant une chiralité métallocénique *Sp*, la configuration absolue de la cétone  $(+5)$  sera donc *2Sp 6Rc*.

Par filiation chimique (fig. 2), on déduit alors la configuration absolue de la cétone  $(-4)$  qui se trouve être *2Rp 5Sc*.

Le raisonnement utilisé permet de déterminer la configuration absolue de tous les énantiomères des cétones 3 à 6.

Il faut cependant remarquer que l'ensemble du raisonnement qui nous a conduit à attribuer la configuration *2Rp 6Rc* à la cétone  $(-6)$  repose sur l'hypothèse d'une attaque stéréospécifique lors de l'hydrogénation du carbure 7 entraînant le méthyle en position *endo* dans le composé 8 (Fig. 1). Cette hypothèse raisonnable n'est toutefois pas, a priori, exempte de toute critique.

Pour recouper l'ensemble de ces résultats, la chiralité métallocénique proposée pour toutes ces cétones a été vérifiée par l'étude de leurs propriétés chiroptiques :

- le sens du glissement optique, observé lors de la transformation en carbure éthylénique par l'intermédiaire des alcools, est conforme à la règle de Freudenberg (Eliel, 1962; Falk & Schlögl, 1965);

- les courbes de dichroïsme circulaire des cétones de configuration métallocénique *Rp* présentent une morphologie très voisine et symétrique de celle de la ferrocénocyclohexénone *Sp* (14) (Fig. 3) confirmant donc la configuration *Rp* des cétones étudiées. Cependant, la configuration absolue de cette dernière cétone (14) a été établie par des méthodes empiriques (Falk & Schlögl, 1965) et actuellement seule la chiralité de la cétone  $(+15)$  peut être considérée comme indiscutable. Elle a en effet été reliée par filiation chimique non équivoque (Falk & Schlögl, 1971) à l'acide  $(+)$  diméthyl-3,1' ferrocène carboxylique-1 dont la configuration absolue a été établie par analyse radiocristallographique selon la méthode de Bijvoet (Carter, MacPhail & Sim, 1967). Mais la légitimité des arguments qui relient le composé 15 à la cétone 14 n'apparaît pas absolue et la chiralité de la cétone 14 ne peut alors être connue avec certitude.

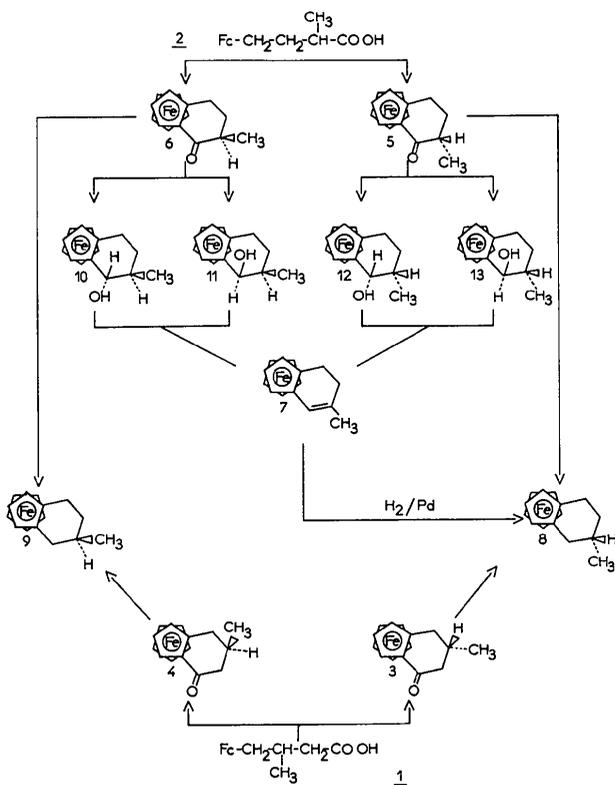


Fig. 1. Schémas réactionnels.

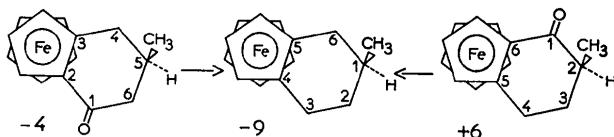


Fig. 2. Formules.

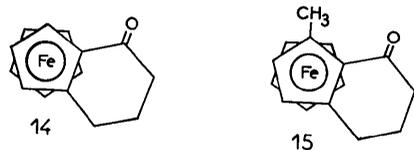


Fig. 3. Formules.

Il résulte de cette discussion critique que la détermination des configurations absolues des quatre ferrocénocyclohexénones exige au moins une référence absolue pour arriver à des conclusions indiscutables. Nous avons donc soumis arbitrairement la ferrocéno-2,3 méthyl-5 (*exo*) cyclohexène-2 one-1 lévogyre (composé -4) à une étude radiocristallographique (Fig. 4).

### Détermination de la structure de la (-) ferrocéno-2,3 méthyl-5 (*exo*) cyclohexène-2 one-1 lévogyre

Le composé cristallise dans la classe énantiomorphe 222 du système orthorhombique avec les caractéristiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 9,97 \pm 0,01 \text{ \AA} & Z &= 4 \\ b &= 19,05 \pm 0,02 & d_{\text{calc}} &= 1,45 \text{ g cm}^{-3} \\ c &= 6,545 \pm 0,01 \end{aligned}$$

La présence des taches de diffraction est régie par les lois suivantes:  $h=2n$  sur  $h00$ ,  $k=2n$  sur  $0k0$  et  $l=2n$  sur  $00l$ . Elles conduisent au groupe d'espace  $P2_12_12_1$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur diffractomètre automatique à 3 cercles avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Sur 945 taches de diffraction enregistrées dans le huitième de la sphère de réflexion, 615 réflexions, satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,40$  ont été retenues pour déterminer la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

La structure a été résolue par une méthode directe de détermination de phases automatisée (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971).

Les sections de la densité électronique effectuées avec les facteurs de structures normalisés comme coefficients des séries de Fourier ont fait apparaître parmi de nombreux pics parasites, de densité relativement grande, la totalité de la structure.

L'affinement par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale, des coordonnées fractionnaires des atomes affectés d'un coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope conduit à l'indice résiduel  $R=0,080$  si l'on tient compte de la diffusion anormale de l'atome de fer.

Nous avons alors calculé les positions des atomes d'hydrogène sur les anneaux cyclopentadiéniques et sur les carbones tétraédriques du cycle cyclohexène en fixant la longueur de liaison C-H à 1 Å. La dernière série d'affinement a été conduite en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes de fer, carbone et oxygène. En fixant les positions des atomes d'hydrogène et en leur affectant un coefficient d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{H}}=1,6 \times B_{\text{JC}}-2,0$  (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968) où  $B_{\text{JC}}$  est le facteur d'agitation thermique isotrope du carbone auquel est lié l'hydrogène, l'indice résiduel s'abaisse à  $R=0,063$ .

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires des atomes et leurs écarts-type, le

Tableau 2 les valeurs des coefficients du tenseur d'agitation thermique de chaque atome et le Tableau

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts-type ( $\times 10^5$ )

	x	y	z
C(1)	7521 (165)	42497 (65)	17179 (243)
C(2)	13795 (178)	43450 (59)	37208 (280)
C(3)	23354 (207)	37996 (63)	39526 (322)
C(4)	22962 (195)	33547 (74)	22049 (301)
C(5)	13945 (269)	36412 (69)	8060 (309)
C(1')	-16186 (217)	32593 (83)	41403 (308)
C(2')	-8785 (203)	32467 (69)	59623 (266)
C(3')	4733 (132)	26848 (94)	59049 (338)
C(4')	-8838 (149)	23583 (90)	39912 (402)
C(5')	-11115 (282)	26956 (78)	28505 (368)
C(6)	-3617 (161)	46947 (85)	10084 (230)
C(7)	-7068 (218)	53353 (89)	23388 (237)
C(8)	-4494 (163)	52297 (89)	46564 (312)
C(9)	10222 (174)	49643 (89)	50997 (292)
C(10)	-7245 (241)	59251 (67)	57449 (300)
O	-9551 (167)	45883 (76)	-5836 (197)
Fe	4270 (20)	33824 (10)	35098 (41)

Tableau 2. Coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^5$ )

Les coefficients sont définis par

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

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe	920	212	2698	29	102	31
C(1)	740	231	1755	-202	472	-212
C(2)	1001	168	3466	23	1456	-60
C(3)	667	320	3475	52	-64	422
C(4)	750	268	2448	-172	-82	1060
C(5)	924	365	4075	-656	957	-869
C(1')	1143	498	3429	296	-298	-199
C(2')	1781	296	1518	493	-285	478
C(3')	1519	189	1740	70	-265	1192
C(4')	2305	260	4242	699	-951	-61
C(5')	1681	294	4707	-234	1060	-203
C(6)	1361	329	1114	325	-745	6
C(7)	1522	274	4305	128	-17	-757
C(8)	959	259	1240	137	-943	628
C(9)	754	271	2666	59	-811	652
C(10)	1981	224	1454	382	193	974
O	1665	520	2080	-162	-199	-491

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^3$ ) et coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène

	x	y	z	$B_J(\text{\AA})^2$
H(C3)	295	374	515	5,0
H(C4)	281	291	201	5,0
H(C5)	122	346	-61	6,1
H(C1')	-236	360	379	7,9
H(C2')	-99	358	703	4,0
H(C3')	68	255	711	6,6
H(C4')	45	195	350	5,1
H(C5')	-151	255	134	6,6
H(C7)	-16	574	185	4,9
H(C7)	-168	544	213	4,9
H(C8)	-110	487	520	5,2
H(C9)	108	482	658	4,5
H(C9)	166	537	485	4,5

3 les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène.\*

### Description de la structure

#### 1. Conformation moléculaire

Les Figs. 5 et 6, projections de la molécule sur le plan  $xOy$  et sur un plan moyen défini par les atomes C(1')

\* La liste des facteurs de structure est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No SUP 30093). On peut obtenir des copies en s'adressant à : The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH 1NZ, Angleterre.

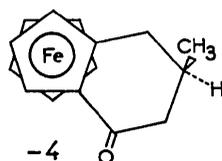


Fig. 4. Formule du composé étudié.

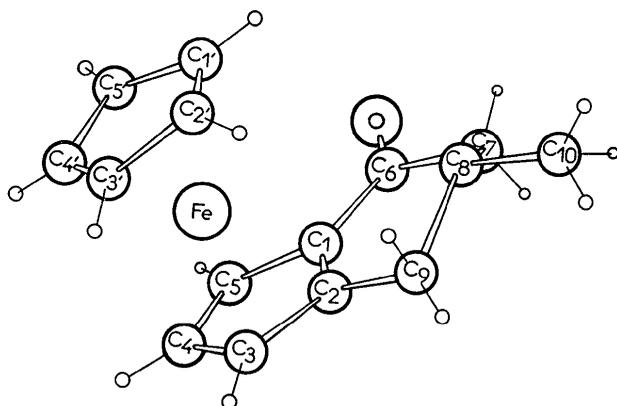


Fig. 5. Projection de la molécule sur le plan  $xOy$

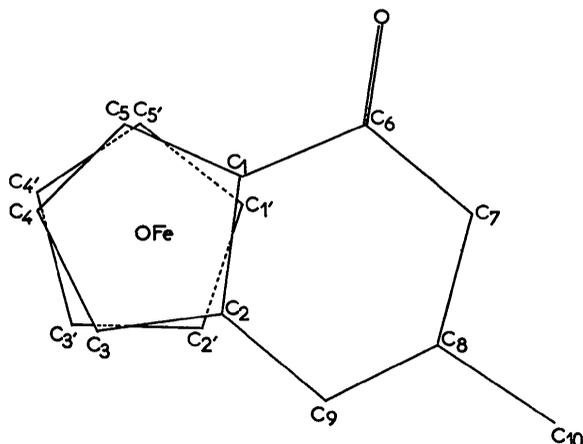


Fig. 6. Projection de la molécule sur un plan moyen défini par les atomes C(1')C(2')C(3')C(4')C(5').

C(2')C(3')C(4')C(5') représentent la conformation moléculaire et la configuration relative des centres d'asymétrie.

#### (a) Les cycles cyclopentadiéniques

Le calcul des distances et des angles entre atomes de carbone des cycles pentadiéniques donne une valeur moyenne de 1,43 Å pour C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) ( $\bar{\sigma} = 0,025$  Å) et de 1,42 Å pour C(1')C(2')C(3')C(4')C(5') ( $\bar{\sigma} = 0,026$  Å) (Tableau 4). Les distances des atomes de carbone aux plans moyens cyclopentadiéniques montrent la planité des cycles (Tableau 5) et l'angle entre ces plans (de  $3^\circ$ ) leur quasi parallélisme. Il en résulte que les distances Fe-C sont sensiblement identiques, de valeur moyenne 2,07 Å. Enfin la Fig. 6, qui est une projection de la molécule sur le plan moyen pentadiénique C(1')C(2')C(3')C(4')C(5'), fait apparaître une éclipse parfaite, valeur identique à celle trouvée dans la structure de la ferrocénocyclohexénone (Fleischer & Hawkinson, 1967).

#### (b) Conformation du cycle à six carbones

Les distances C-C ont une valeur proche de 1,55 Å correspondant à des simples liaisons (Tableau 4). L'angle C(6)C(7)C(8) a une valeur de  $114^\circ$  ( $\sigma = 1,3^\circ$ ), valeur légèrement supérieure à celle attendue pour un carbone tétraédrique. Le plan moyen défini par C(1)C(6)C(7)O fait un angle de  $6,2^\circ$  avec le cycle pentadié-

Tableau 4. Distances et angles du squelette ferrocénique

Les cycles cyclopentadiéniques			
C(1)-C(2)	1,464 (24) Å	C(1)-C(2)-C(3)	107,0 (1,4)
C(2)-C(3)	1,418 (22)	C(2)-C(3)-C(4)	109,4 (1,5)
C(3)-C(4)	1,424 (26)	C(3)-C(4)-C(5)	108,2 (1,6)
C(4)-C(5)	1,397 (29)	C(4)-C(5)-C(1)	109,1 (1,6)
C(5)-C(1)	1,452 (22)	C(3)-C(1)-C(2)	106,2 (1,4)
C(1')-C(2')	1,403 (27)	C(1')-C(2')-C(3')	109,5 (1,6)
C(2')-C(3')	1,414 (23)	C(2')-C(3')-C(4')	107,2 (1,6)
C(3')-C(4')	1,405 (32)	C(3')-C(4')-C(5')	109,8 (1,8)
C(4')-C(5')	1,418 (32)	C(4')-C(5')-C(1')	106,2 (1,9)
C(5')-C(1')	1,456 (29)	C(5')-C(1')-C(2')	107,3 (1,7)
Fe-C(1)	2,052 (14) Å	Fe-C(1')	2,094 (21) Å
Fe-C(2)	2,069 (13)	Fe-C(2')	2,082 (19)
Fe-C(3)	2,082 (20)	Fe-C(3')	2,090 (20)
Fe-C(4)	2,050 (19)	Fe-C(4')	2,041 (18)
Fe-C(5)	2,075 (21)	Fe-C(5')	2,061 (25)
Distances C-C entre les deux cycles cyclopentadiéniques			
C(1)-C(1')	3,413 (23) Å	C(4)-C(4')	3,258 (26) Å
C(2)-C(2')	3,402 (24)	C(5)-C(5')	3,361 (34)
C(3)-C(3')	3,371 (25)		
Distances et angles du radical cyclohexène			
C(1)-C(6)	1,472 (22) Å	C(9)-C(2)	1,549 (23) Å
C(6)-C(7)	1,538 (23)	C(6)-O	1,215 (21)
C(7)-C(8)	1,551 (26)	C(8)-C(10)	1,529 (23)
C(8)-C(9)	1,578 (24)		
C(5)-C(1)-C(6)	131,8 (1,5) $^\circ$	C(6)-C(7)-C(8)	114,4 (1,4) $^\circ$
C(2)-C(1)-C(6)	122,2 (1,4)	C(7)-C(8)-C(9)	112,0 (1,4)
C(1)-C(6)-O	122,8 (1,5)	C(7)-C(8)-C(10)	108,3 (1,5)
C(1)-C(6)-C(7)	116,6 (1,4)	C(10)-C(8)-C(9)	111,0 (1,5)
O-C(6)-C(7)	120,6 (1,5)	C(1)-C(2)-C(9)	121,7 (1,4)
C(8)-C(9)-C(2)	110,8 (1,4)	C(3)-C(2)-C(9)	131,2 (1,5)

Tableau 5. *Equations des plans moyens*

Equation du plan moyen cyclopentadiénique C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)

$$1,409x + 1,136y - 0,814z = 9,363$$

Distances des atomes au plan moyen

C(1)	-0,012 Å	C(6)	-0,125 Å
C(2)	-0,002	C(7)	-0,027
C(3)	0,017	C(8)	-0,582
C(4)	-0,026	C(9)	0,050
C(5)	0,023	C(10)	-0,311
Fe	-1,669	O	-0,233

Equation du plan moyen cyclopentadiénique C(1')C(2')C(3')C(4')C(5')

$$1,270x + 1,157y - 0,733z = 3,166$$

Distances des atomes au plan moyen

C(1')	-0,008 Å	C(4')	0,004 Å
C(2')	0,011	C(5')	0,002
C(3')	-0,010	Fe	1,686

Angle formé par les deux plans moyens cyclopentadiéniques = 3,3°

Equation du plan moyen défini par C(1)C(6)OC(7)

$$1,331x + 1,136y - 1,019z = 9,0137$$

Distances des atomes au plan moyen

C(6)	-0,012 Å	O	0,004 Å
C(1)	0,004	C(7)	0,004

Angles formé par ce plan avec le plan C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) = 6,2°

que C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) (Tableau 5). L'oxygène de la fonction cétone se trouve alors en position légèrement *endo*, à une distance de 0,23 Å du plan moyen cyclopentadiénique.

Enfin la conformation du cycle à six carbones place le carbone asymétrique C(8) en position *endo*. Le radical méthyle se trouve donc en position équatoriale et l'hydrogène associé à C(8) en position axiale. Une telle conformation correspond à un minimum de l'énergie moléculaire.

## 2. Configuration absolue des centres d'asymétrie

La configuration absolue des centres d'asymétrie a été déterminée par la méthode de Peerdeman, van Bommel & Bijvoet (1951) en utilisant la diffusion anormale de l'atome de fer pour le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Cette méthode a permis de choisir entre les deux isomères de la (-) ferrocéno-2,3 méthyl-5 (*exo*) cyclohexène-2 one-1, *A*: 2*Rp* 5*Sc* ou *B*: 5*Sp* 2*Rc*.

Pour mesurer la différence d'intensité entre  $I_{hkl}$  et  $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , il suffit de faire l'enregistrement du réseau réciproque dans deux octants de la sphère de diffraction qui ne se déduisent pas l'un de l'autre par un élément de symétrie de la classe (222). Nous avons donc mesuré les réflexions entre les limites:

$$\begin{array}{l} \bar{h} \rightarrow 0 \quad 0 \rightarrow +k \quad 0 \rightarrow +l \\ \text{et} \quad 0 \rightarrow +h \quad 0 \rightarrow +k \quad 0 \rightarrow +l \end{array}$$

Le choix de l'énantiomère qui détermine la structure réelle du cristal (*xyz*) ou (*xy $\bar{z}$* ) se fait alors:

- en comparant les indices résiduels *R* lorsque l'on affine les structures *A* ou *B*; le meilleur *R* obtenu dans

les secteurs *hkl* et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  correspond à la structure 2*Rp* 5*Sc*;

Structure	2 <i>Rp</i> 5 <i>Sc</i>	2 <i>Sp</i> 5 <i>Rc</i>	Sans diffusion anormale
$R(hkl)$	0,080	0,097	0,088
$R(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$	0,080	0,104	0,088

- en vérifiant que les inégalités entre les facteurs de structure calculés *hkl* et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  et les inégalités entre les facteurs de structure observés *hkl* et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  sont de même sens pour la configuration 2*Rp* 5*Sc*. En ne prenant en considération que les facteurs de structure pour lesquels la contribution de la diffusion anormale est importante ( $||F_{o_{hkl}}| - |F_{c_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}}| || / |F_{o_{hkl}}| > 0,15$ ), nous avons trouvé un accord de 95% entre les signes des différences. Pour la configuration 2*Sp* 5*Rc* nous avons trouvé un désaccord de 70% dans les signes de ces mêmes différences. Nous pouvons donc affirmer que la configuration absolue de l'énantiomère lévogyre de la cétone étudiée est 2*Rp* 5*Sc*.

## Conclusion

La configuration obtenue est en parfait accord avec celle proposée par Broussier & Gautheron. Ce résultat permet donc d'attribuer d'une manière certaine une configuration absolue aux quatre cétones et par suite aux seize alcools qui apparaissent dans la Fig. 1 en séries optiquement active. De plus, il est possible de valider les comparaisons des courbes de dichroïsme circulaire des cétones 14 et 15 et de confirmer la stéréosélectivité de la réduction catalytique sur palladium du carbure 7 pour accéder au carbure ferrocéni-que 8.

## Références

- CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, No. 4, 385-415.
- CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 365-373.
- ELIEL, E. L. (1962). *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 110. New York: McGraw Hill.
- FALK, H. & SCHLÖGL, K. (1965). *Mh. Chem.* **96**, 1065-1080.
- FALK, H. & SCHLÖGL, K. (1971). *Mh. Chem.* **102**, 33.
- FLEISCHER, E. B. & HAWKINSON, S. W. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 376-381.
- GAUTHERON, B. & BROUSSIER, R. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3636-3642.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778-791.
- PEERDEMAN, A. F., VAN BOMMEL, A. J. & BIJVOET, J. M. (1951). *Proc. Koninkl. Ned Akad. Wetenschap.* **54**, 16-19.
- SCHLÖGL, K. (1966). *Fortschr. Chem. Forsch.* **6**, 479-514.