

graphiques de Cambridge ainsi que M. Vermeire pour son assistance technique très efficace.

Références

- COGHI, L. & PELIZZI, G. (1975). *Acta Cryst.* B31, 131–134.
 DELARGE, J. & LAPIÈRE, C. L. (1978). *Ann. Pharm. Fr.* 36, 369–380.
 DELARGE, J., LAPIÈRE, C. L., DE RIDDER, E. & GHYS, A. (1980). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* Sous presse.
 DUPONT, L., DIDEBERG, O. & LAMOTTE, J. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2817–2820.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data.* Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO.* Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.

SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76.* Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1980). B36, 2173–2175

Preuve Structurale d'une Entrée Axiale des Organométalliques sur la Hexahydro-1,4,5,6,7,7a Méthyl-3 2H-Indénone-4. Structure de l'Hexahydro-1,4,5,6,7,7a Diméthyl-3,4β 2H-Indénol-4α

PAR CLAUDE RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif s/ Yvette, France

ET FEIGA WEISBUCH ET GILBERT DANA

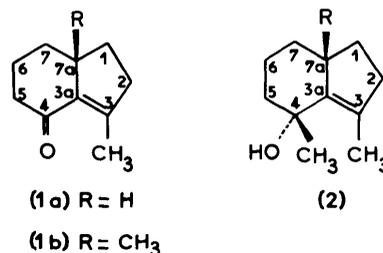
Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie, ERA 557, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 20 septembre 1979, accepté le 8 avril 1980)

Abstract. C₁₁H₁₈O, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.605$ (5), $b = 10.892$ (5), $c = 8.664$ (6) Å, $\alpha = 91.1$ (1), $\beta = 105.9$ (1), $\gamma = 104.5$ (2)°, $Z = 4$. Selective β nucleophilic attack of an organometallic compound on 1,4,5,6,7,7a-hexahydro-3-methyl-2H-inden-4-one leading to only one allylic alcohol has been observed. The stereochemistry of the title compound has been established by its crystal structure determination. The methyl group at C(4) and the H atom at C(7a) are *cis*. (The final R value is 0.055.)

Introduction. Nous avons pu mettre en évidence, lors de l'attaque des organomagnésiens (CH₃MgI, C₂H₅MgBr) sur les hexahydro-1,4,5,6,7,7a indénones-4 diversement substituées, l'existence de réactions régio-spécifiques en C(3) (addition 1–4), en C(4) (addition 1–2) ou en C(5) (énolisation) (Weisbuch & Dana, 1980).

En particulier pour l'hexahydroindénone (1a) ($R = H$), l'attaque a lieu suivant l'addition 1–2 sur le carbonyle et l'expérience montre qu'on obtient après hydrolyse un seul isomère de l'alcool allylique (2).



Dans les mêmes conditions, lorsque $R = CH_3$, on récupère après hydrolyse 90% de l'hexahydroindénone (1b) de départ, correspondant dans ce cas à une attaque sélective en C(5) (énolisation).

Ce résultat suggère que pour l'addition 1–2 l'organométallique approche de l'hexahydroindénone (1a) par la face portant le substituant angulaire $R = H$ (face β). Lorsque ce substituant est un méthyle (1b) ($R = CH_3$) cette approche est empêchée et on voit que les facteurs stériques jouent alors un rôle important dans l'approche des réactifs. Il en résulte alors une autre évolution du système vers la réaction d'énolisation: ce

changement d'orientation montre que si la face β est encombrée, la réaction ne peut pas avoir lieu par la face α .

Une telle dissymétrie entre les deux faces du système bicyclique est très probablement due à la dissymétrie des orbitales π du carbonyle (notamment la LUMO). On peut dire que la réaction est soumise à un contrôle d'approche du type orbitalaire très sévère, limitant l'attaque à la face β (Klein, 1973, 1974; Liotta, 1975; Nguyen Trong Anh, Eisenstein, Lefour & Tran Huu Dau, 1973; Agami, Kazakos & Levisalles, 1977).

Les méthodes spectroscopiques classiques (IR, RMN ^1H et ^{13}C) ne nous ayant pas permis d'établir la stéréochimie de cet alcool et donc de prouver que l'attaque a bien lieu par la face β , nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de ce composé.

Le composé (2a) a été obtenu par condensation de CH_3MgI sur (1a) (rendement 87%). Il répond à la formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (analyse spectrométrie de masse $M^+ = 166$). Spectrométrie IR dans KBr donne: $\nu(\text{OH}) = 3315$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ et RMN dans Me_2SO : $\text{CH}_3(3)$ 1,78, $\text{CH}_3(4)$ 1,18 (s), OH 4,27 p.p.m. (s).

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de données diffractométriques. Le composé se sublimate lentement à l'air, les cristaux ont été scellés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann. L'enregistrement des données a été réalisé sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 équipé d'un monochromateur au graphite en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et la méthode de

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents (Å^2)

| | x | y | z | B_{eq} |
|--------|-----------|----------|-----------|-----------------|
| C(1) | 2210 (4) | 962 (4) | 8919 (5) | 5,9 |
| C(2) | 2066 (3) | 833 (3) | 7131 (5) | 4,5 |
| C(3) | 1171 (3) | 1613 (3) | 6428 (4) | 3,5 |
| C(4) | -340 (3) | 2625 (3) | 7363 (4) | 3,5 |
| C(5) | -79 (3) | 3447 (3) | 8938 (4) | 4,5 |
| C(6) | 193 (4) | 2768 (4) | 10444 (4) | 5,6 |
| C(7) | 1300 (4) | 2235 (4) | 10559 (4) | 5,3 |
| C(7a) | 1066 (3) | 1349 (3) | 9077 (4) | 4,2 |
| C(3a) | 643 (3) | 1909 (3) | 7515 (4) | 3,0 |
| C(10) | 969 (3) | 1861 (3) | 4695 (4) | 4,9 |
| C(11) | -1627 (3) | 1684 (3) | 6940 (4) | 4,4 |
| O | -380 (2) | 3437 (2) | 6078 (3) | 4,1 |
| C(1') | 5469 (4) | 8334 (4) | 5844 (7) | 7,8 |
| C(2') | 5076 (4) | 7306 (5) | 4473 (6) | 6,7 |
| C(3') | 3979 (3) | 6368 (3) | 4749 (5) | 4,3 |
| C(4') | 2944 (3) | 5932 (3) | 7034 (4) | 3,9 |
| C(5') | 2600 (4) | 6885 (4) | 8031 (5) | 5,6 |
| C(6') | 3717 (5) | 7886 (5) | 9102 (6) | 7,8 |
| C(7') | 4470 (4) | 8627 (4) | 8077 (6) | 7,2 |
| C(7a') | 4899 (3) | 7735 (3) | 7131 (5) | 5,2 |
| C(3a') | 3857 (3) | 6626 (3) | 6189 (4) | 3,5 |
| C(10') | 3249 (4) | 5318 (4) | 3463 (4) | 6,1 |
| C(11') | 3473 (3) | 4980 (3) | 8073 (4) | 5,0 |
| O' | 1814 (2) | 5190 (2) | 5903 (3) | 4,3 |

balayage $\omega-2\theta$. Sur un total de 3363 réflexions mesurées, 1910 répondant au critère $I > 3\sigma(I)$ ont été considérées comme observées.

La structure a été résolue par les méthodes directes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression $\sum w(F_o - F_c)^2$ où $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une densité électronique différence. A l'exception de ceux liés aux hydroxyles et aux méthyles ils ont été relocalisés en position idéale ($d_{\text{C-H}} = 1 \text{ \AA}$ et facteur de température isotrope égal à celui de l'atome porteur). Le facteur résiduel final est de 0,055.* Les facteurs de diffusion atomiques ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1.

Discussion. La stéréochimie de la molécule est représentée en perspective sur la Fig. 1. L'atome d'hydrogène en C(7a) et le méthyle en C(4) sont en position relative *cis*. Ce résultat prouve l'entrée du nucléophile du même côté que l'hydrogène de jonction 7a.

Le cycle à cinq chaînons est dans une conformation enveloppée. Le cycle à six chaînons adopte une conformation chaise très légèrement déformée où l'hydroxyle et le méthyle en C(4) sont respectivement en position équatoriale et axiale.

Il y a deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. La comparaison de ces molécules par la méthode de comparaison des écarts à une loi de Gauss (Abrahams & Keve, 1972; De Camp, 1973) prouve d'une part que les déviations à la valeur moyenne sont sans signification et, par conséquent, que les molécules sont identiques et, d'autre part, que les erreurs sur les distances interatomiques sont sous estimées par un facteur 1,3. Ces dernières sont reportées dans le

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs de température des atomes de C, N et O, et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35268: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

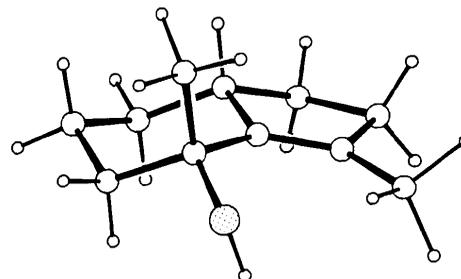


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

Tableau 2. Comparaison des distances inter-atomiques (Å)

Les valeurs se rapportant à la molécule étiquetée avec des primes (Tableau 1) sont à droite.

| | Molécule (I) | Molécule (II) |
|-------------|--------------|---------------|
| C(1)–C(2) | 1,512 (6) | 1,507 (7) |
| C(1)–C(7a) | 1,528 (6) | 1,524 (7) |
| C(2)–C(3) | 1,512 (5) | 1,499 (6) |
| C(3)–C(3a) | 1,331 (5) | 1,326 (5) |
| C(3)–C(10) | 1,495 (5) | 1,489 (5) |
| C(4)–C(5) | 1,533 (5) | 1,531 (5) |
| C(4)–C(3a) | 1,513 (5) | 1,509 (5) |
| C(4)–C(11) | 1,529 (5) | 1,521 (5) |
| C(4)–O | 1,432 (4) | 1,439 (4) |
| C(5)–C(6) | 1,510 (5) | 1,526 (7) |
| C(6)–C(7) | 1,517 (6) | 1,517 (7) |
| C(7)–C(7a) | 1,512 (5) | 1,517 (6) |
| C(7a)–C(3a) | 1,504 (4) | 1,511 (5) |

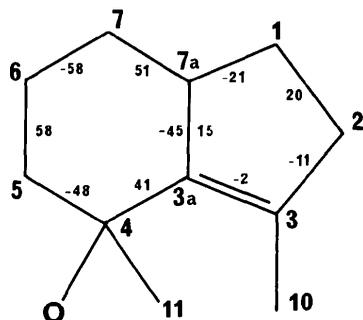


Fig. 2. Valeurs moyennes des angles de torsion ($^{\circ}$). L'erreur moyenne est de 1° .

Tableau 2, les angles de valence dans le Tableau 3 et les valeurs moyennes des angles de torsion sur la Fig. 2.

Dans le cristal les molécules s'assemblent par liaisons hydrogène autour d'un centre de symétrie,

Tableau 3. Comparaison des angles de valence ($^{\circ}$)

| | Molécule (I) | Molécule (II) |
|------------------|--------------|---------------|
| C(2)–C(1)–C(7a) | 105,6 (3) | 105,6 (4) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 104,0 (3) | 104,5 (4) |
| C(2)–C(3)–C(3a) | 110,5 (3) | 110,9 (3) |
| C(2)–C(3)–C(10) | 118,2 (3) | 118,1 (3) |
| C(3a)–C(3)–C(10) | 131,2 (3) | 130,9 (4) |
| C(5)–C(4)–C(3a) | 109,9 (3) | 110,3 (3) |
| C(5)–C(4)–C(11) | 110,9 (3) | 111,5 (3) |
| C(5)–C(4)–O | 108,4 (3) | 107,7 (3) |
| C(3a)–C(4)–C(11) | 109,9 (3) | 110,3 (3) |
| C(3a)–C(4)–O | 112,2 (3) | 111,5 (3) |
| C(11)–C(4)–O | 105,5 (3) | 105,4 (3) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 114,8 (3) | 113,9 (4) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 110,4 (3) | 109,9 (4) |
| C(6)–C(7)–C(7a) | 110,4 (3) | 110,4 (4) |
| C(1)–C(7a)–C(7) | 114,5 (3) | 115,0 (4) |
| C(1)–C(7a)–C(3a) | 102,9 (3) | 103,0 (3) |
| C(7)–C(7a)–C(3a) | 113,9 (3) | 113,2 (3) |
| C(3)–C(3a)–C(4) | 130,1 (3) | 130,7 (3) |
| C(3)–C(3a)–C(7a) | 111,9 (3) | 111,4 (3) |
| C(4)–C(3a)–C(7a) | 117,9 (3) | 117,7 (3) |

formant ainsi un tétramère avec OH...O' 2,819 (3), O'H...O 2,780 (3) Å.

Références

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* A27, 157–165.
- AGAMI, C., KAZAKOS, A. & LEVISALLES, J. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 4073–4074.
- DE CAMP, W. H. (1973). *Acta Cryst.* A29, 148–150.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KLEIN, J. (1973). *Tetrahedron Lett.* pp. 4307–4310.
- KLEIN, J. (1974). *Tetrahedron*, 30, 3349–3353.
- LIOTTA, C. L. (1975). *Tetrahedron Lett.* pp. 519–522.
- NGUYEN TRONG ANH, EISENSTEIN, O., LEFOUR, J. M. & TRAN HUU DAU, M. E. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* 87, 6146–6147.
- WEISBUCH, F. & DANA, G. (1980). Publication en cours.