

Structure Cristalline et Configuration Relative du Diastéréoisomère Racémique de Point de Fusion $F=228^{\circ}\text{C}$ de l'(α -Céto- γ -phényltriméthylène)-1,1' Méthyl-2' Ferrocène

PAR CLAUDE LECOMTE, YVES DUSAUSOY ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au CNRS no. 162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle no. 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET CLAUDE MOÏSE

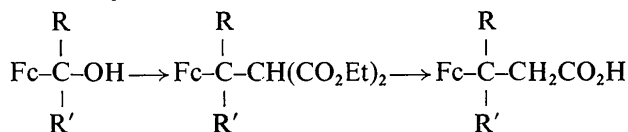
Laboratoire de Polarographie Organique, associé au CNRS, Faculté des Sciences de Dijon, 6 Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

(Reçu le 22 décembre 1972, accepté le 24 janvier 1973)

The structure of α -oxo- γ -phenyl-1,1'-trimethylene-2'-methylferrocene ($F=228^{\circ}\text{C}$) has been determined to explain a singular reaction of the ferrocenyl alcohol. This compound crystallizes in the orthorhombic system, space group $Aba2$ with eight molecules in the unit cell. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares calculations using the diagonal approximation. The final reliability index is 0.061. The dihedral angle between the best planes through the two nearly planar cyclopentadienyl rings is about 10° . The rings are nearly in the totally eclipsed conformation. The relative conformation of α -oxo- γ -phenyl-1,1'-trimethylene-2'-methylferrocene (m.p. 228°C) is $R_p S_c$ or $S_p R_c$; it is in agreement with that proposed from nuclear magnetic resonance spectra.

Introduction

On a montré récemment (Moïse & Tirouflet, 1970) que les ferrocénylcarbinols du type $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$ présentaient une réaction singulière qui n'a pu être observée sur aucun autre alcool: si on oppose ces alcools à l'action du malonate d'éthyle sodé dans le xylène, on observe une substitution du groupe hydroxyle par le groupe malonyl ester. Après hydrolyse et décarboxylation on accède finalement à un acide



Cette réaction constitue actuellement le seul exemple connu de substitution d'un groupe hydroxyle en milieu

alcalin. Il apparaît donc important d'en établir le mécanisme réactionnel.

Parmi les critères utilisables pour établir ce mécanisme, l'étude de la stéréochimie dynamique de la réaction apparaît essentielle. Il est en particulier indispensable d'établir si la réaction se fait avec inversion, avec rétention ou avec racémisation totale ou partielle. Cette recherche exige la connaissance de la configuration du centre fonctionnel du composé final relativement à celle du substrat de départ. Si on opère sur des substrats présentant un seul élément chiral il est obligatoire d'utiliser des composés optiquement actifs et d'établir la configuration absolue des deux entités. Mais si on utilise des substrats présentant un deuxième élément chiral (dans notre cas une chiralité métallocénique) et si cette deuxième chiralité reste invariante au cours de la transformation, il suffit de repérer la configuration des centres fonctionnels relativement à l'élément invariant.

L'alcool racémique I représenté sous une seule forme chirale présente les caractéristiques structurales requises puisque le carbone portant le groupe hydroxyle est un élément de structure dont la chiralité (de type centrée) peut être repérée relativement à la chiralité du reste métallocénique. La configuration de cet alcool est connue (Moïse, Sautrey & Tirouflet, 1971). Par réaction sur le malonate d'éthyle sodé il donne un seul diester. Il suffit donc d'établir la stéréochimie relative de cet ester (II) pour établir si, dans ce cas, la réaction se fait avec inversion ou avec rétention de configuration. Or aucune méthode spectroscopique d'analyse n'apparaît suffisamment sûre pour préciser avec certitude la stéréochimie relative du diester II. Seule une analyse radiocristallographique peut donner une réponse définitive. Cette analyse pouvait être faite soit

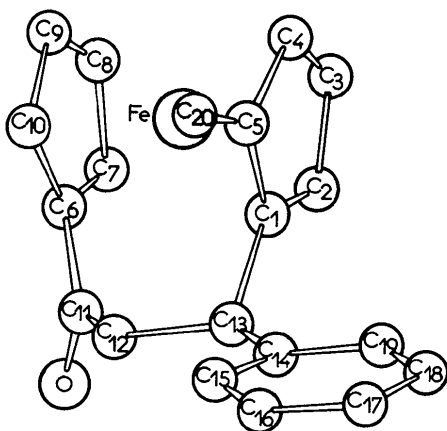
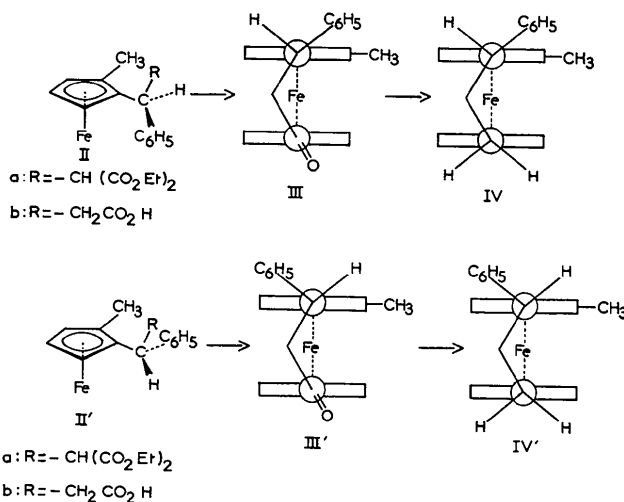
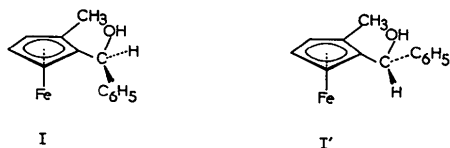


Fig. 1. Projection de la molécule sur le plan xOy .

sur le diester, soit sur le monoacide qui en dérive après hydrolyse et décarboxylation, soit sur tout autre composé relié à II par une filiation chimique présentant une stéréochimie dynamique indiscutable. Nous avons finalement retenu la cétone III pour deux raisons:



(1) Cette cétone dérive de II par filiation chimique univoque. En effet, l'hydrolyse et la décarboxylation ne peuvent entraîner une modification de la chiralité du carbone porteur des trois substituants, H, C₆H₅ et CH(CO₂Et)₂ et la cyclisation du monoacide en cétone III est, stériquement, imposée.

(2) La détermination de la structure de la cétone III présente un intérêt intrinsèque. Cette cétone porte en effet trois éléments structuraux essentiels: le pont triméthylénique, le groupe cétonique porté par ce pont et le groupe phényle. Il apparaît intéressant de déterminer les conformations de ces trois éléments et de connaître en outre l'influence du pont oxotriméthylène sur l'inclinaison relative des deux cycles cyclopentadiéniques.

Partie expérimentale

La forme racémique du diastéréoisomère III de point de fusion (228 °C) cristallise dans l'hémiédrie pyramidale *mm* du système orthorhombique avec les paramètres suivants: $a = 14,45 \pm 0,02$, $b = 25,08 \pm 0,03$, $c = 8,13 \pm 0,01$ Å; $d_{\text{cal}} = 1,45$ g cm⁻³, $Z = 8$.

La présence des réflexions sur hkl , $k+l=2n$; sur Ok_l , $k=2n$, $l=2n$; sur $h0l$, $h=2n$, $l=2n$ conduit aux groupes d'espace *Abam* ou *Aba2*. La morphologie du cristal et la densité de ce composé (de l'ordre de

1,5 g cm⁻³) ne sont compatibles qu'avec le groupe non-centrosymétrique *Aba2*.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à trois cercles, CAD 3 Nonius, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Sur les 1105 réflexions enregistrées dans un huitième de sphère de diffraction, 658 réflexions satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,20$ ont été conservées. 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.

Résolution de la structure

La position de l'atome de fer dans la maille, a été déterminée à partir des droites $(u, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, v, 0)$ de la fonction de Patterson. Le groupe étant glissile, la valeur de la coordonnée z a été fixée arbitrairement. Les coordonnées de cet atome, affinées par une méthode de moindres carrés conduisent à l'indice résiduel $R = 0,392$. Des sections de densité électronique font apparaître d'une manière très diffuse les cycles cyclopentadiéniques. Il a fallu procéder à de nombreux essais avant de localiser la molécule. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope conduit à $R = 0,067$ (en tenant compte de la diffusion anormale de l'atome de fer). Une série de sections de la densité électronique 'différence' révèle alors d'une manière très incertaine la position des atomes d'hy-

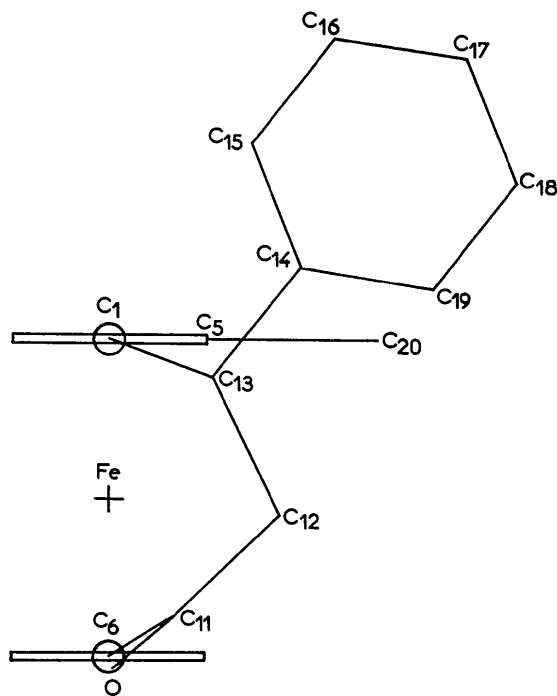


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan défini par C(5), Fe, C(10).

drogène. Nous avons préféré calculer leurs positions en fixant la longueur de liaison C...H égale à 1,08 Å. Seuls les protons du méthyle n'ont pas été placés. En affectant aux hydrogènes un coefficient d'agitation thermique isotrope $B_{\text{H}} = 1,6 B_{\text{C}} - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968) où B_{C} est le facteur d'agitation thermique du carbone auquel est lié l'hydrogène, et en fixant leurs positions dans la maille, l'indice résiduel est descendu à $R = 0,061$. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et des écarts-type du fer, de l'oxygène et des carbones; le Tableau 2 donne les composantes β_{ij} du tenseur d'agitation thermique de ces atomes selon l'expression

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

Le Tableau 3 donne les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique des atomes d'hydrogène placés dans la molécule.*

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts-type

	x	y	z
Fe	40466 (15)	35453 (9)	-24523 (0)
C(1)	49132 (114)	40029 (84)	-10801 (213)
C(2)	46617 (119)	42682 (89)	-25148 (259)
C(3)	36439 (87)	43345 (86)	-25412 (252)
C(4)	33025 (125)	41108 (91)	-11014 (191)
C(5)	40780 (120)	38829 (85)	-1549 (183)
C(6)	48832 (108)	29283 (83)	-29082 (198)
C(7)	45405 (152)	31362 (111)	-44619 (258)
C(8)	35275 (115)	30869 (95)	-44191 (221)
C(9)	33014 (134)	28386 (87)	-28784 (204)
C(10)	41446 (118)	27399 (80)	-19808 (235)
C(11)	58648 (118)	30209 (77)	-24139 (319)
C(12)	60515 (113)	32042 (85)	-6747 (281)
C(13)	58966 (120)	38181 (65)	-6187 (224)
C(14)	61819 (103)	40756 (82)	10995 (237)
C(15)	64247 (99)	37522 (76)	23855 (296)
C(16)	67073 (143)	39924 (104)	38320 (285)
C(17)	66346 (151)	45519 (127)	40400 (306)
C(18)	63401 (122)	48624 (82)	26378 (494)
C(19)	60987 (116)	46264 (76)	11857 (277)
C(20)	40004 (146)	36065 (95)	14972 (240)
O	65071 (88)	29545 (84)	33942 (170)

Description de la structure

La conformation et la configuration relative de la molécule sont représentées sur les Figs. 1 et 2, qui sont les projections de la molécule sur le plan xOy et sur un plan défini par les atomes C(5), Fe, C(10).

(1) Conformation de la molécule

Le squelette ferrocénique

Les cycles cyclopentadiéniques sont plans et réguliers. Les distances carbone-carbone sont comprises entre 1,39 et 1,48 Å (Tableau 4) avec une valeur

Tableau 2. Coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	3839	1067	13584	419	-1938	-52
C(1)	2424	556	8867	5339	-4729	501
C(2)	4346	1870	6549	-1700	13890	-6149
C(3)	3412	1758	9391	245	3811	-3893
C(4)	5072	1087	8334	1044	-9552	5471
C(5)	3940	49	3403	1514	-1952	6030
C(6)	3938	1460	33632	2604	-7584	-14853
C(7)	5815	377	4834	1587	977	10404
C(8)	4632	748	5055	-307	2769	4271
C(9)	5683	1015	32748	1895	-11576	-4632
C(10)	5174	1477	25076	-791	-1599	-1214
C(11)	5705	1361	26832	1907	-10937	-2918
C(12)	5765	654	17972	667	141	1498
C(13)	4471	1444	16590	-1444	-7724	183
C(14)	7878	1683	16413	-2296	-11882	1569
C(15)	3434	2339	24165	-927	-2609	-2534
C(16)	3486	2021	35291	1834	9569	1586
C(17)	4176	1509	33612	2941	-1950	694
C(18)	6383	1778	22986	3951	4974	-3673
C(19)	5900	389	22255	1932	-11976	1220
C(20)	10640	4724	24042	-5971	-11220	-5226
O	6137	2419	16910	340	-8856	5018

Tableau 3. Coordonnées calculées des atomes d'hydrogène

	Lié à	x	y	z	B_j (Å) ²
H(2)	C(2)	515	443	-341	3,426
H(3)	C(3)	323	452	-356	3,407
H(4)	C(4)	258	407	-074	4,102
H(7)	C(7)	497	330	-547	5,646
H(8)	C(8)	305	321	-541	3,466
H(9)	C(9)	260	275	-245	5,197
H(10)	C(10)	418	255	-80	4,573
H'(12)	C(12)	677	313	-33	4,984
H(12)	C(12)	562	302	-22	4,984
H(13)	C(13)	636	402	-145	3,288
H(15)	C(15)	648	333	216	5,083
H(16)	C(15)	689	374	489	7,583
H(17)	C(17)	682	475	518	7,954
H(18)	C(18)	638	529	263	8,799
H(19)	C(19)	585	486	14	4,267

moyenne de 1,435 Å ($\sigma_m = 0,026$ Å). Les angles des cycles (Tableau 4) sont compris entre 106°3 et 109°4 avec une valeur moyenne de 107°8 ($\sigma_m = 1,6^\circ$). Ces résultats sont en excellent accord avec les distances et angles déjà connus dans les composés ferrocéniques. La distance des carbones aux plans moyens des cycles calculés par une méthode de moindres carrés (Tableau 6) montre leur bonne planéité, la distance maximale au plan moyen étant de 0,014 Å. Par ailleurs l'angle que forme ces deux cycles est de 10°6. Cet écart au parallélisme vient confirmer les résultats déjà trouvés dans l'(α -cétotriméthylène)-1,1' ferrocène (Jones, Marsh & Richards, 1965) et dans le triméthylène-2,1' (α -phényl α -hydroxypropyl)-1 ferrocène (Lecomte, Dusauso, Protas, Moïse & Tiroufflet, 1973). Le pont carboné est évidemment l'élément structural responsable de l'écart au parallélisme des deux noyaux. Enfin on note l'éclipse presque parfaite des deux cycles cyclopentadiéniques.

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30063). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1, 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Distances et angles du squelette ferrocénique

Les cycles cyclopentadiéniques

C(1)—C(2)	1,391 (28) Å	C(5)—C(1)—C(2)	108,4 (1,6)°
C(2)—C(3)	1,480 (21)	C(1)—C(2)—C(3)	109,0 (1,7)
C(3)—C(4)	1,389 (26)	C(2)—C(3)—C(4)	107,2 (1,6)
C(4)—C(5)	1,475 (25)	C(3)—C(4)—C(5)	109,1 (1,6)
C(5)—C(1)	1,454 (24)	C(4)—C(5)—C(1)	106,3 (1,5)
C(6)—C(7)	1,454 (28)	C(10)—C(6)—C(7)	109,4 (1,7)
C(7)—C(8)	1,470 (28)	C(6)—C(7)—C(8)	106,8 (1,8)
C(8)—C(9)	1,437 (26)	C(7)—C(8)—C(9)	106,5 (1,7)
C(9)—C(10)	1,442 (26)	C(8)—C(9)—C(10)	108,9 (1,6)
C(10)—C(6)	1,390 (24)	C(9)—C(10)—C(6)	108,4 (1,6)

Distances fer-carbone

C(1)—Fe	2,033 (18) Å	C(6)—Fe	1,999 (19) Å
C(2)—Fe	2,020 (21)	C(7)—Fe	2,057 (23)
C(3)—Fe	2,064 (21)	C(8)—Fe	2,108 (20)
C(4)—Fe	2,091 (20)	C(9)—Fe	2,102 (21)
C(5)—Fe	2,052 (16)	C(10)—Fe	2,061 (20)
C(13)—Fe	3,137 (18)	C(11)—Fe	2,939 (18)

Distances entre carbones homologues des cycles

C(1)—C(6)	3,079 (28) Å	C(2)—C(7)	3,256 (34) Å
C(3)—C(8)	3,486 (31)	C(4)—C(9)	3,503 (30)
C(5)—C(10)	3,230 (28)		

Le pont oxotriméthylène et ses substituants

Le pont oxotriméthylène présente les mêmes valeurs d'angle et de longueur de liaison (Tableau 5) que celles trouvées dans l' α -cétotriméthylène-1,1' ferrocène: (Tableau 7) (Jones *et al.*, 1965).

Tableau 5. Le pont oxotriméthylène et ses substituants

Distances interatomiques

C(6)—C(11)	1,493 (24) Å	C(14)—C(15)	1,379 (29) Å
C(11)—O	1,235 (25)	C(15)—C(16)	1,383 (33)
C(11)—C(12)	1,512 (34)	C(16)—C(17)	1,418 (41)
C(12)—C(13)	1,557 (27)	C(17)—C(18)	1,445 (45)
C(13)—C(1)	1,541 (24)	C(18)—C(19)	1,366 (42)
C(13)—C(14)	1,594 (26)	C(19)—C(14)	1,389 (28)
C(5)—C(20)	1,516 (26)		

Angles de liaison

C(10)—C(6)—C(11)	129,5 (1,7)°
C(7)—C(6)—C(11)	120,1 (1,7)
C(6)—C(11)—O	121,3 (1,8)
C(6)—C(11)—C(12)	117,9 (1,7)
C(11)—C(12)—C(13)	107,6 (1,6)
C(12)—C(13)—C(1)	115,0 (1,5)
C(12)—C(13)—C(14)	112,9 (1,4)
C(14)—C(13)—C(1)	109,3 (1,4)
C(5)—C(1)—C(13)	125,3 (1,6)
C(2)—C(1)—C(13)	126,1 (1,7)
C(4)—C(5)—C(20)	125,7 (1,6)°
C(1)—C(5)—C(20)	124,9 (1,6)
C(13)—C(14)—C(15)	119,7 (1,6)
C(13)—C(14)—C(19)	115,2 (1,6)
C(14)—C(15)—C(16)	117,8 (1,8)
C(15)—C(16)—C(17)	120,7 (2,1)
C(16)—C(17)—C(18)	117,4 (2,3)
C(17)—C(18)—C(19)	121,6 (2,3)
C(18)—C(19)—C(14)	116,9 (1,9)

Tableau 6. Equations des plans moyens

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

$$0,1872x + 1,7027y + 0,9277z = 17,5948$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

C(1)	0,008	C(5)	-0,012
C(2)	-0,001	C(13)	-0,082
C(3)	-0,007	C(20)	-0,010
C(4)	0,013		

Equation du plan moyen cyclopentadiénique C(6)—C(7)—C(8)—C(9)—C(10)

$$-0,1610x + 1,8458y + 0,8664z = 10,3438$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

C(6)	0,014	C(9)	0,001
C(7)	-0,012	C(10)	-0,009
C(8)	0,006	C(11)	0,282

Angle entre les normales des deux plans moyens 10,6°

Equation du plan moyen benzénique

$$1,5792x + 0,1307y - 0,5220z = 14,9448$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

C(14)	0,022	C(15)	-0,036
C(16)	0,029	C(17)	-0,013
C(18)	0,002	C(19)	-0,005
C(13)	0,019		

Angle entre le plan benzénique et le plan C(6)—C(7)—C(8)—C(9)—C(10) = 89,5°

Equation du plan moyen formé par C(6)—C(11)—O—C(12)

$$-0,1513x + 1,8996y - 0,58378z = 14,263$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

C(6)	0,001	O	0,001
C(11)	-0,003	C(12)	0,001

Angle entre ce plan et le plan C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5) = 42,1°

Seuls les angles C(11)—C(12)—C(13) et C(12)—C(13)—C(1) diffèrent légèrement. L'introduction du radical phényle ne modifie pas la conformation du pont. L'angle C(1)—C(13)—C(12) a une valeur plus élevée que celle attendue pour un carbone tétraédrique. Les distances C—C correspondent à des liaisons simples σ , la distance C(6)—C(11) est toutefois légèrement plus courte (1,49 Å, $\sigma = 0,024$ Å) à cause de la conjugaison des électrons π du cycle cyclopentadiénique C(6)—C(7)—C(8)—C(9)—C(10) avec ceux de la fonction cétone.

Le Tableau 6 montre par ailleurs que les carbones C(11) et C(13) s'éloignent très sensiblement des plans moyens cyclopentadiéniques [0,28 Å pour C(13) et 0,09 Å pour C(11)]. Ces valeurs sont suffisamment grandes par rapport à l'écart-type moyen ($\sigma_m = 0,025$ Å) pour les considérer comme significatives. Les carbones C(1) et C(6) des cycles auraient donc perdu légèrement leur caractère aromatique. Par contre le carbone C(20) est rigoureusement dans le plan du cycle cyclopentadiénique puisque sa distance au plan moyen est de 0,01 Å.

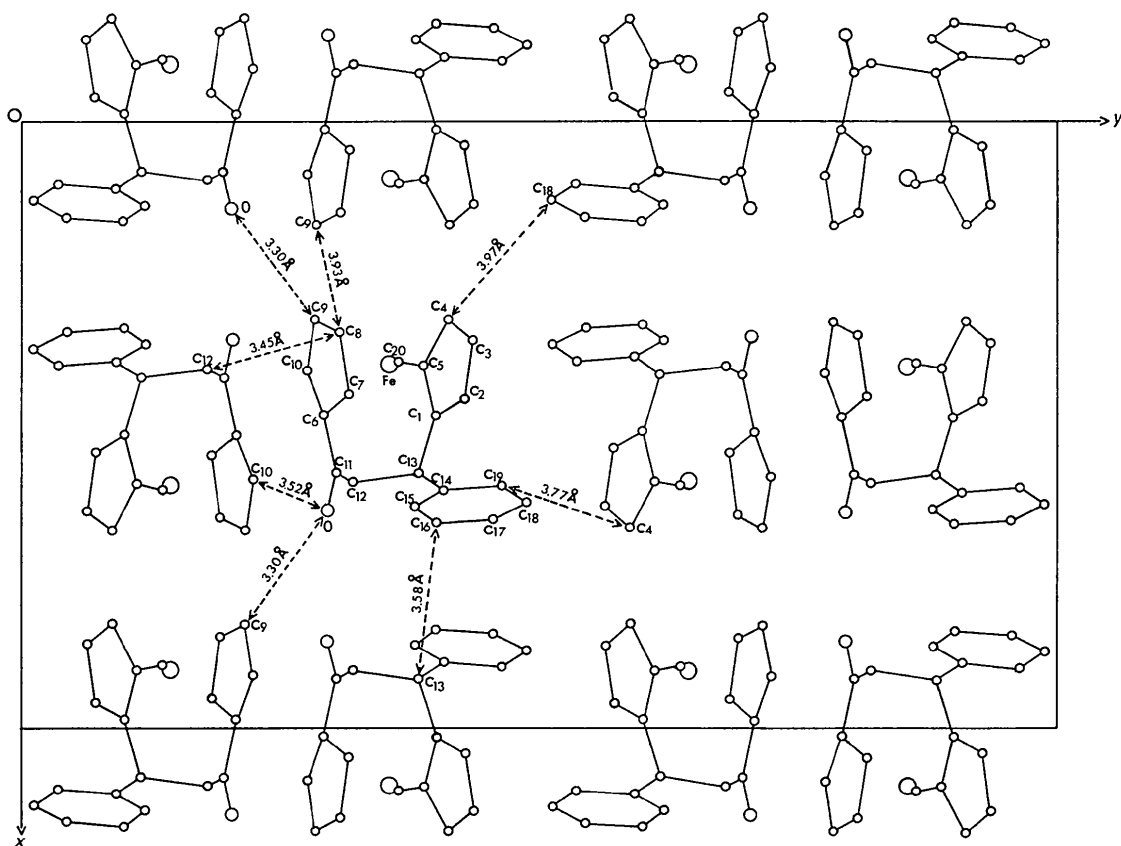
L'oxygène de la fonction cétone se trouve parfaitement dans le plan défini par C(6)—C(11)—C(12)—O (Tableau 6). L'angle entre ce plan et le plan cyclopentadiénique C(6)—C(7)—C(8)—C(9)—C(10) est de 42°.

Tableau 7. Distances et angles interatomiques de (a) l' α -cétotriméthylène-1,1' ferrocène, (b) l' α -cétotriméthylène-1,1' méthyl-2' ferrocène

	(a)	(b)		(a)	(b)
C(6)—C(11)	1,493 Å	1,493 Å	C(6)—C(11)—O	120,6°	121,3°
C(11)—O	1,211	1,235	C(6)—C(11)—C(12)	117,7	117,9
C(11)—C(12)	1,508	1,512	O—C(11)—C(12)	121,3	120,7
C(12)—C(13)	1,529	1,557	C(11)—C(12)—C(13)	110,1	107,6
C(13)—C(1)	1,532	1,541	C(12)—C(13)—C(1)	112,4	115,0

Tableau 8. Caractéristiques r.m.n. des composés III, III', IV et IV' du Tableau 1

	III	III'	IV	IV'
CH ₃	<i>s</i> 1,80 (3)	<i>s</i> 2,10 (3)	<i>s</i> 1,78 (3)	<i>s</i> 2,00 (3)
Protons ferrocéniques	<i>m</i> 4,68 (1)	<i>m</i> 4,98 (1)	<i>m</i> 4,20–3,85 (6)	<i>m</i> 4,00 (6)
C ₆ H ₅	<i>s</i> 7,15 (5)	<i>s</i> 7,20 (5)	<i>m</i> 3,52 (1)	<i>m</i> 3,58 (1)
Chaîne carbonée	>CH—CH ₂ —: <i>m</i> 4,5–3,85 (2); <i>2d</i> 2,93 (1) <i>J</i> = 3 et 9,5Hz	>CH—CH ₂ —: <i>m</i> 4,72–3,90 (2); <i>2d</i> 2,75 (1) <i>J</i> = 3,7 et 10Hz	>CH—(CH ₂) ₂ —: <i>m</i> 3,25 (1)	>CH—(CH ₂) ₂ —: <i>m</i> 3,30 (1)
			<i>m</i> 2,85–1,85 (4)	<i>m</i> 2,70–2,20 (4)


 Fig. 3. Projection de la structure sur le plan xOy .

Le cycle benzénique est plan et régulier, la distance moyenne de liaison est de 1,39 Å et les angles de liaison ont une valeur moyenne de 120°. Ce noyau est perpendiculaire au cycle C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5), l'angle formé entre les deux plans moyens est de 89°. Cette orientation résulte d'un empêchement stérique dû à la présence du méthyle et du pont oxotriméthylène.

Enfin la Fig. 3 montre les distances intermoléculaires les plus courtes. La cohésion cristalline est donc assurée uniquement par des liaisons de type van der Waals.

Configuration relative de la molécule

La configuration relative de la forme racémique de point de fusion $F=228^{\circ}\text{C}$ du composé étudié est représentée sur la Fig. 2.

Cette configuration est précisément celle qui a été proposée par Moïse & Tirouflet (1970) à partir des résultats de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (Tableau 8).

Le noyau phényle se trouve situé du côté du radical méthyle et son orientation sensiblement perpendiculaire au plan cyclopentadiénique C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) (89°) est favorable au blindage des protons du groupe CH_3 et explique donc la valeur du déplacement chimique du radical méthyle (Tableau 8).

Dans la nomenclature (*R.S.*) de Cahn, Ingold & Prelog (1966) adaptée en série métallocénique par

Schlögl (1966) et systématisée par Gautheron & Broussier (1971) la configuration relative de la cétone racémique correspond aux deux possibilités énantiomères R_pS_c ou S_pR_c .

Cette étude apporte donc un élément sûr, indispensable pour établir la stéréochimie dynamique de la réaction: celle-ci se fait avec rétention de la configuration. Elle permet par ailleurs de vérifier l'ensemble des configurations des composés I, II, III, IV *etc.* et apporte d'autres données strictement conformationnelles qui viennent étayer les hypothèses formulées dans l'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Références

- CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 385–415.
 GAUTHERON, B. & BROUSSIER, R. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3636–3642.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
 JONES, N. D., MARSH, R. E. & RICHARDS, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 330–336.
 LECOMTE, C., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J., MOÏSE, C. & TIROUFLET, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 488–493.
 MOÏSE, C. & TIROUFLET, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2656–2665.
 MOÏSE, C., SAUTREY, D. & TIROUFLET, J. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4562–4576.
 SCHLÖGL, K. (1966). *Fortschr. Chem. Forsch.* **6**, 479–514.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1132

The Crystal Structure of a Homolog of Acetylcholine: 3-Acetoxypropyltrimethylammonium Bromide

BY B. M. CRAVEN AND G. HITE

Crystallography Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa 15260, U.S.A.

(Received 8 November 1972; accepted 31 January 1973)

The crystal structure of 3-acetoxypropyltrimethylammonium bromide, $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$, is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$ and $a=10.62$, $b=15.06$, $c=7.050$ Å. There are four formula units per cell. The molecular ion is nearly in the extended conformation except for the acetoxy group. There is a *synclinal* conformation about the C(2)–C(3) bond so that the C(1) and O(ether) atoms are separated by only 2.78 Å.

Introduction

The preferred conformation of the choline moiety $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ is known to be *synclinal* with respect to the C–C bond. The consistently short intramolecular $\text{N}\cdots\text{O}$ and $\text{NCH}_3\cdots\text{O}$ distances (3.2 and 3.0 Å) which have been observed in crystal structures containing glycerylphosphorylcholine (Abrahamsen & Pascher, 1965; Sundaralingam & Jensen, 1965, acetylcholine (Herdklotz & Sass, 1970; Canepa, Pauling & Sørnum, 1966), most cholinergic ligands (Shefter,

1971) and choline itself (Hjortås & Sørnum, 1971) are evidence of an attractive interaction.

It has been suggested that this is primarily Coulombic in nature, involving the positively charged quaternary ammonium group and the electron distribution about the oxygen atom (Sundaralingam, 1968). There have been extensive molecular orbital calculations on the energy and electronic structure of acetylcholine over a range of different conformations (Kier, 1967; Liquori, Damiani & deCoen, 1968). More recent studies (Beveridge & Radna, 1971; Ajo, Bossa, Damiani,