

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES DU CHROME(0)

III *. STRUCTURES CRISTALLINES ET MOLECULAIRES DES ISOMERES *exo* ET *endo* DU METHYL-2 INDANOL-1 CHROME TRICARBONYLE: CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION DES CETONES CYCLIQUES

E. GENTRIC, G. LE BORGNE et D. GRANDJEAN *

Laboratoire de Cristallogénie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 35042 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 30 janvier 1978)

Summary

The crystal and molecular structures of two isomeric compounds, *exo*- and *endo*- 2-methyl 1-indanolchromium tricarbonyl, have been determined by a single-crystal X-ray study, in order to obtain some information about the mechanism of reduction of cyclic ketones to alcohols (particularly the nature of the transition state).

In the two derivatives, the OH group is on the same side of the plane of the benzene ring as the Cr(CO)₃ group. The CH₃ substituent is also on this side in the *endo* isomer, at 2 Å from the benzene plane, but in the *exo* isomer the CH₃ substituent is in a pseudo-equatorial position, in the plane of the benzene ring. In both structures, the 5-membered ring is bent in the direction of the Cr(CO)₃ group.

A stereoelectronic interaction between the OH and CH₃ groups, displayed in the two molecular structures (stronger in the *endo* isomer), can be related to the problem of the above-mentioned mechanism.

Résumé

Les structures cristallines et moléculaires de deux composés isomères, le méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyle *exo* et *endo*, ont été déterminées par une étude aux rayons sur monocristal, dans le but d'obtenir certaines informations sur le mécanisme de réduction des cétones cycliques en alcools (particulièrement sur la nature de l'état de transition).

* Pour partie II, voir réf. 13.

Dans les deux dérivés, le groupement OH est du même côté du plan du cycle benzénique que le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Le substituant CH_3 est également de ce côté dans l'isomère *endo*, à 2 Å du plan benzénique, mais, dans l'isomère *exo*, le substituant CH_3 est dans une position pseudo-équatoriale, dans le plan du cycle benzénique. Dans les deux structures, le cycle pentacarboné présente un angle de torsion dans la direction du trépiéd.

Une interaction stéréoélectronique entre les groupements OH et CH_3 , observée dans les deux structures moléculaires (plus forte dans l'isomère *endo*), peut être reliée au problème de mécanisme mentionné plus haut.

Introduction

Les interprétations relatives à la position de l'état de transition dans l'étude des mécanismes de réaction de nucléophiles sur les carbonyles, et plus particulièrement dans l'étude des mécanismes de réduction des cétones cycliques en alcools, dépendent curieusement des bases de recherche. La plupart des auteurs, à partir des seuls résultats stéréochimiques, optent pour un état de transition proche des réactifs; par contre, Geneste et Lamaty [1,2] se fondant sur de nombreux résultats cinétiques, le situent près des produits. Récemment, Caro et Jaouen [3-5] mettant à profit la propriété des indanones, complexées par $\text{Cr}(\text{CO})_3$, d'induire totalement le sens de l'attaque de l'hydrure, ont apporté des arguments à l'hypothèse du déplacement de l'état de transition en fonction des effets stériques près du centre réactionnel. En effet, les résultats cinétiques concernant l'étude des cétones cycliques α -alcoylées, *exo* ou *endo*, complexées par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Fig. 1) montrent une variation de ces résultats en fonction du substituant alcoyle R, et des vitesses de réaction plus faibles pour les cétones *endo* que pour les cétones *exo*.

L'étude IR et l'examen des modèles moléculaires permettant de penser que le cycle indanone est peu modifié par rapport à la planéité par le substituant R, dans une série homogène de groupes R alcoyles (CH_3 , C_2H_5 , i-Pr, t-Bu), la face d'attaque présentée à l'approche de l'hydrure est quasi-identique pour les dérivés *endo*. De ce fait, la variation avec R des résultats relatifs aux cétones *endo* est peu compatible a priori avec un état de transition proche des réactifs; celui-ci serait donc plutôt proche des produits, ou quelque part à mi-chemin. Pour les cétones *exo*, il y aurait un déplacement de l'état de transition vers les

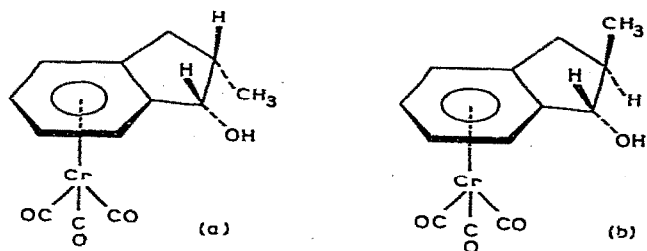
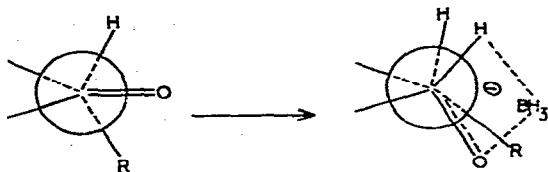
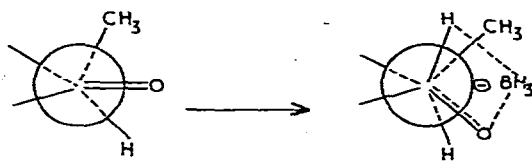


Fig. 1. (a) *endo*; (b) *exo*.

Fig. 2. Cétones *endo*.Fig. 3. Cétones *exo*.

réactifs lorsque l'encombrement stérique de R augmente. Ce résultat est confirmé par une étude de l'effet isotopique primaire avec NaBD_4 sur les mêmes substrats [6]. En effet, il est admis qu'un état de transition symétrique, c'est-à-dire situé à mi-chemin entre produits et réactifs, manifeste un effet cinétique isotopique $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ maximum, tandis que les états asymétriques tendent à avoir des valeurs plus faibles de ce rapport [7]. La valeur remarquablement élevée de l'effet isotopique des indanones *endo* (2.70) conforte l'idée d'un état de transition très symétrique, alors que sa valeur beaucoup plus faible, ainsi que son augmentation avec l'encombrement de R dans le cas des cétones *exo*, peuvent s'interpréter par un déplacement de l'état de transition des produits vers les réactifs.

Compte tenu de ces résultats, les Fig. 2 et 3 illustrent la géométrie de l'état de transition, pour les deux types de cétones, proposée par Caro et Jaouen. Dans le cas des cétones *endo*, la Fig. 2 montre que le passage cétone-alcool pourrait s'accompagner d'une interaction forte allant même jusqu'à l'éclipse entre les liaisons des carbones C(1) et C(2); une augmentation de l'énergie d'éclipse entre les liaisons C(1)=O et C(2)-R suivant l'encombrement du substituant R rendrait compte de la décroissance observée pour la vitesse. Dans le cas des cétones *exo*, du fait du glissement du méthyle en position pseudo-équatoriale, il n'y aurait pas éclipse totale entre les liaisons C(1)-H et C(2)-CH₃ d'une part, et C(1)=O et C(2)-H d'autre part (Fig. 3), ceci expliquant pourquoi la réduction du complexe *exo* s'effectue plus rapidement que celle de son homologue *endo*.

Il nous a semblé possible, dans ces conditions, d'apporter aux interprétations ci-dessus une précision que ne permettent pas les méthodes usuelles d'analyse des produits, en effectuant une analyse structurale, à l'état solide, de deux complexes *endo* et *exo*. En effet, la connaissance des structures cristallines de deux alcools présentant le même substituant R devrait permettre de distinguer, à partir des configurations moléculaires, des longueurs de liaison et des angles de valence, les différents types d'interaction envisagés précédemment, si du moins ils existent; ainsi serait apporté un élément non négligeable à l'interprétation des phénomènes cinétiques, et même au-delà à la compréhension du mécanisme de réaction.

Nous avons choisi comme substituant R = CH₃, et donc déterminé les structures cristallines et moléculaires des méthyl-2 indanol-1 chrome tricarbonyle *exo* et *endo*.

Partie expérimentale

Les cristaux de C₁₃O₄H₁₂Cr *exo* et *endo* nous ont été fournis par Caro et Jaouen; ils se présentent tous deux sous forme d'aiguilles jaunes stables à l'air.

Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique. L'enregistrement des intensités de 2948 réflexions indépendantes (intervalle de θ compris entre 2 et 30°) pour le dérivé *exo*, et 2620 réflexions indépendantes (intervalle de θ compris entre 2 et 35°) pour le dérivé *endo*, a été fait sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4, en utilisant des monocristaux de taille suffisamment faible pour que les corrections d'absorption puissent être négligées. Après rejet des réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$, 1617 réflexions indépendantes non nulles pour le complexe *exo*, et 1484 pour le complexe *endo* ont été conservées. Les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont indiquées ci-après.

$C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*. M 284.23; système orthorhombique: $a = 12.892(3)$, $b = 12.639(4)$, $c = 15.273(3)$ Å; $D_c = 1.52$; $Z = 8$; groupe spatial $Pbca$; radiation $Mo-K_{\alpha} = 0.71069$ Å; monochromateur graphite; balayage $\omega - 2\theta$; angle de balayage: $S = 0.85 + 0.35 \text{ tg } \theta$ (degrés); ouverture du compteur: $D = 2.50 + 0.30 \text{ tg } \theta$ (en mm).

$C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo*. M 284.23; système orthorhombique: $a = 17.845(9)$, $b = 6.585(2)$, $c = 10.607(3)$ Å; $D_c = 1.51$; $Z = 4$; groupe spatial $Pnam$; radiation $Mo-K_{\alpha} = 0.71069$ Å; monochromateur graphite; balayage $\omega - 2\theta$; angle de balayage: $S = 1.20 + 0.35 \text{ tg } \theta$ (degrés); ouverture du compteur: $D = 2.50 + 0.40 \text{ tg } \theta$ (mm).

Détermination et affinement des structures

La résolution des structures a été faite par les méthodes directes, au moyen du programme MULTAN [8]. Des essais préalables dans le groupe non-centrosymétrique $Pna2_1$ ne permettent pas, pour le complexe *endo*, d'aboutir à des résultats cohérents (valeur du facteur R élevée: 0.124; corrélations très importantes entre les coordonnées de certains atomes; distances et angles de liaison très médiocres). Ces difficultés ont été résolues en passant dans le groupe centrosymétrique correspondant $Pnam$, avec dans ce cas présence d'un miroir intramoléculaire, parallèle au plan (a , b) à la cote $z = 1/4$, ce qui implique pour l'atome d'oxygène O(4) du radical hydroxy une répartition statistique, avec un taux d'occupation égal à 1/2, sur les deux sites symétriques équivalents liés à chacun des atomes en α du carbone portant le radical méthyle. Les affinement par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [9], les facteurs de diffusion atomiques et les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ utilisés étant décrits dans un précédent mémoire [10]; le schéma de pondération employé est celui de Ibers, basé sur les statistiques de comptage. L'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes de tous les atomes indépendants (sauf l'hydrogène) conduit aux valeurs des facteurs $R = \Sigma(|F_o| - K|F_c|)/\Sigma|F_o|$ et $R'' = [\Sigma w(|F_o| - K|F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ respectivement de 0.072 et 0.081 pour le composé *exo*, et 0.080 et 0.083 pour le composé *endo*.

A ce stade, les positions des atomes d'hydrogène ont été recherchées sur des synthèses de Fourier-différence. A l'exception de l'atome d'hydrogène porté par l'oxygène O(4) de la fonction alcool dans le complexe *endo*, tous les autres atomes ont été localisés par des pics positifs compris entre 0.3 et 0.5 e Å⁻³.

TABLEAU 1

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$), $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	1650,6(0,6)	4737,0(0,6)	3162,3(0,5)	55,8(0,5)	47,9(0,5)	34,3(0,3)	3,5(0,5)	6,4(0,5)	-1,3(0,4)
C(1)	2276(4)	5698(4)	2441(4)	73(4)	69(4)	53(3)	13(4)	23(3)	14(3)
C(2)	2887(4)	4045(4)	3312(3)	57(4)	63(4)	48(3)	6(3)	14(3)	5(3)
C(3)	1431(5)	3928(5)	2200(4)	92(5)	88(5)	34(3)	23(4)	0(3)	-11(3)
C(4)	1551(4)	4997(3)	4589(3)	54(3)	66(4)	30(2)	-3(3)	5(2)	-8(2)
C(5)	1005(3)	4076(3)	4402(3)	46(3)	46(3)	29(2)	5(3)	8(2)	-2(2)
C(6)	231(4)	4067(4)	3767(3)	46(3)	49(3)	38(2)	0(3)	5(2)	-2(2)
C(7)	-31(4)	5007(4)	3317(3)	48(3)	59(4)	48(3)	9(2)	1(2)	0(2)
C(8)	494(4)	5937(4)	3527(3)	71(4)	49(4)	45(3)	11(3)	12(3)	0(2)
C(9)	1282(4)	5947(4)	4166(3)	65(4)	48(3)	47(3)	-5(3)	14(3)	-12(2)
C(10)	1098(4)	2979(4)	4781(3)	54(4)	57(4)	39(3)	16(3)	9(3)	4(2)
C(11)	638(4)	2267(4)	4081(3)	83(4)	47(4)	45(3)	1(3)	10(3)	0(3)
C(12)	-228(4)	2976(4)	3668(4)	75(4)	58(4)	54(4)	-18(4)	6(3)	-4(3)
C(13)	243(5)	1213(5)	4425(4)	152(6)	27(6)	86(4)	-26(5)	18(4)	12(4)
O(1)	2649(4)	6290(4)	1962(3)	128(5)	107(4)	104(4)	16(4)	57(3)	52(3)
O(2)	3661(3)	3591(3)	3407(3)	67(3)	106(4)	75(3)	27(3)	19(2)	17(3)
O(3)	1285(4)	3413(4)	1585(3)	167(6)	151(5)	54(3)	46(4)	-19(3)	-49(3)
O(4)	2136(3)	2704(3)	4996(3)	82(3)	94(3)	43(2)	33(3)	5(2)	12(2)

TABLEAU 2

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES ATOMES D'HYDROGENE. $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*

	x	y	z	B (\AA^2)
H(4)	2057(34)	4966(35)	4977(33)	3.5
H(7)	-529(34)	4939(33)	2913(29)	3.7
H(8)	297(37)	6473(33)	3204(30)	3.9
H(9)	1614(33)	6540(34)	4260(31)	3.8
H(10)	604(33)	2965(35)	5327(30)	3.6
H(11)	1169(35)	2117(38)	3608(32)	4.4
H(121)	-219(37)	2866(37)	2986(30)	4.8
H(122)	-912(37)	2870(37)	4116(33)	4.8
H(O4)	2147(38)	2672(27)	5580(31)	5.1
H(131)	-424(43)	1214(44)	4919(37)	6.5
H(132)	680(44)	739(44)	4624(38)	6.5
H(133)	-75(43)	857(43)	3946(40)	6.5

Chacun de ces atomes a été affecté d'un facteur de température isotrope, non affiné, égal à celui des atomes porteurs. Un dernier cycle d'affinement de tous les atomes a alors conduit aux valeurs finales de R et R'' égales respectivement à 0.058 et 0.053 pour le complexes *exo*, et 0.072 et 0.062 pour le complexe *endo*.

(suite à la p. 216)

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES. $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses

(a) Distances interatomiques (\AA)

Cr—C(1)	1.827(5)	Cr—cycle	1.714(1)
Cr—C(2)	1.832(5)	C(4)—C(5)	1.390(6)
Cr—C(3)	1.813(5)	C(5)—C(6)	1.392(6)
C(1)—O(1)	1.152(7)	C(6)—C(7)	1.414(6)
C(2)—O(2)	1.160(7)	C(7)—C(8)	1.394(6)
C(3)—O(3)	1.158(7)	C(8)—C(9)	1.409(7)
Cr—C(4)	2.208(4)	C(9)—C(4)	1.406(6)
Cr—C(5)	2.231(4)	C(5)—C(10)	1.508(6)
Cr—C(6)	2.218(4)	C(10)—C(11)	1.518(7)
Cr—C(7)	2.207(5)	C(11)—C(12)	1.564(7)
Cr—C(8)	2.199(5)	C(12)—C(6)	1.508(7)
Cr—C(9)	2.217(5)	C(10)—O(4)	1.421(6)
		C(11)—C(13)	1.520(8)

(b) Angles de liaisons ($^\circ$)

Cr—C(1)—O(1)	177.6(0.4)	C(6)—C(5)—C(10)	108.4(0.4)
Cr—C(2)—O(2)	178.9(0.5)	C(5)—C(10)—C(11)	104.1(0.5)
Cr—C(3)—O(3)	179.7(0.5)	C(10)—C(11)—C(12)	102.9(0.5)
C(1)—Cr—C(2)	90.5(0.3)	C(11)—C(12)—C(6)	101.7(0.4)
C(1)—Cr—C(3)	87.4(0.3)	C(12)—C(6)—C(5)	111.0(0.4)
C(2)—Cr—C(3)	88.2(0.3)	C(4)—C(5)—C(10)	130.7(0.3)
C(4)—C(5)—C(6)	120.9(0.4)	C(7)—C(6)—C(12)	128.8(0.5)
C(5)—C(6)—C(7)	120.2(0.3)	C(5)—C(10)—O(4)	112.8(0.3)
C(6)—C(7)—C(8)	118.8(0.3)	C(11)—C(10)—O(4)	112.8(0.3)
C(7)—C(8)—C(9)	121.1(0.4)	C(10)—C(11)—C(13)	114.0(0.4)
C(8)—C(9)—C(4)	119.2(0.3)	C(12)—C(11)—C(13)	113.7(0.3)
C(9)—C(4)—C(5)	119.8(0.3)		

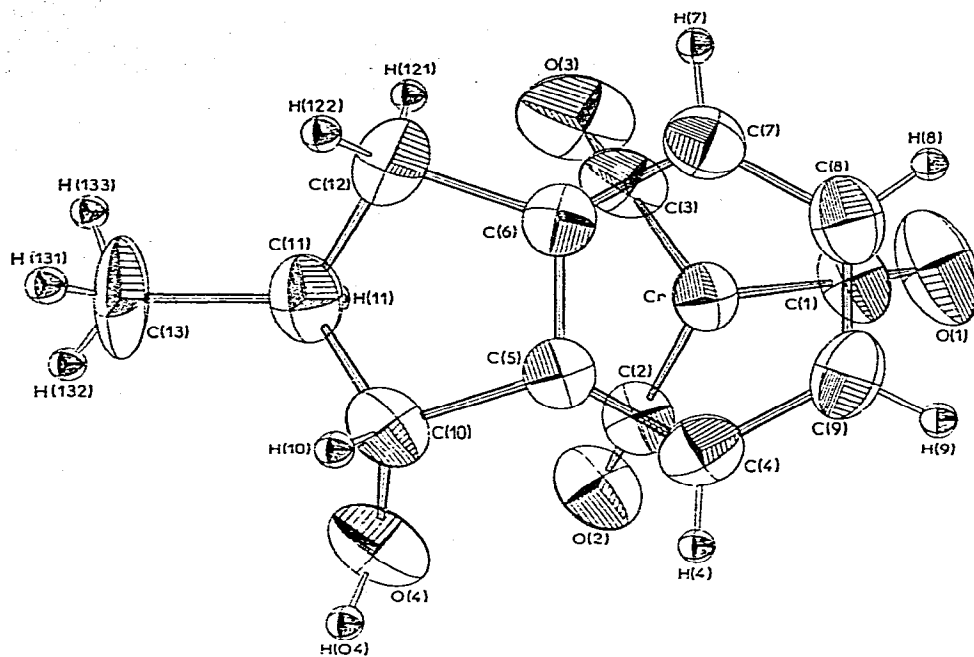


Fig. 4. Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo* perpendiculairement au plan du cycle benzénique.

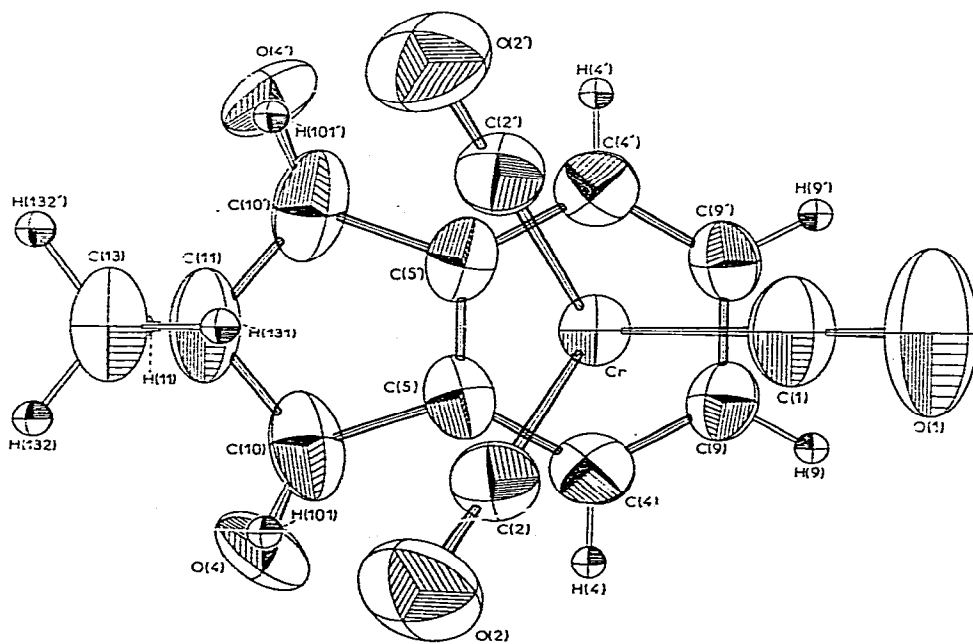


Fig. 5. Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo* perpendiculairement au plan du cycle benzénique.

TABLEAU 4

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$), $C_{13}O_4H_{12}Cr$ endo

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	571.8(0.4)	4270(1)	2500 ^a	22.4(0.4)	151(2)	76.3(0.7)	0.6(0.7)	0 ^a	0 ^a
C(1)	-292(3)	5799(9)	2500 ^a	29(2)	184(13)	155(7)	8(5)	0 ^a	0 ^a
C(2)	957(2)	5932(6)	1296(4)	30(1)	181(9)	87(3)	1(3)	0(2)	21(5)
C(4)	618(2)	1682(6)	1168(4)	40(1)	195(10)	96(4)	-15(4)	1(2)	-49(6)
C(5)	1307(2)	1734(5)	1840(4)	28(1)	157(8)	130(4)	0(8)	11(2)	-38(5)
C(9)	-49(2)	1566(6)	1832(3)	28(1)	191(10)	116(4)	-21(3)	-7(2)	-20(5)
C(10)	2098(3)	1695(8)	1353(5)	30(2)	280(15)	224(6)	5(5)	28(3)	-115(8)
C(11)	2591(4)	2272(11)	2500 ^a	20(3)	266(22)	238(8)	25(6)	0 ^a	0 ^a
C(13)	2803(4)	4511(11)	2500 ^a	26(3)	350(22)	195(8)	-20(7)	0 ^a	0 ^a
O(1)	-831(2)	6749(8)	2500 ^a	33(2)	312(14)	325(10)	41(4)	0 ^a	0 ^a
O(2)	1211(2)	7019(5)	531(3)	53(1)	310(9)	128(3)	-14(3)	12(2)	75(5)
O(4)	2236(3)	2668(10)	412(6)	43(2)	523(19)	98(7)	-4(6)	38(4)	-20(11)

^a Ces valeurs sont fixées par la symétrie.

PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES ATOMES D'HYDROGENE. $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo*

	x	y	z	B (\AA^2)
H(4)	627(21)	1728(69)	268(37)	4.3
H(9)	-508(21)	1651(66)	1396(39)	4.0
H(101)	2215(53)	2797(155)	591(89)	6.3
H(102)	2182(26)	290(79)	1108(46)	6.3
H(11)	3009(38)	1622(110)	2500 ^a	5.9
H(131)	2218(37)	5192(104)	2500 ^a	6.1
H(132)	3100(24)	4895(70)	1711(39)	6.1

^a Ces valeurs sont fixées par la symétrie.

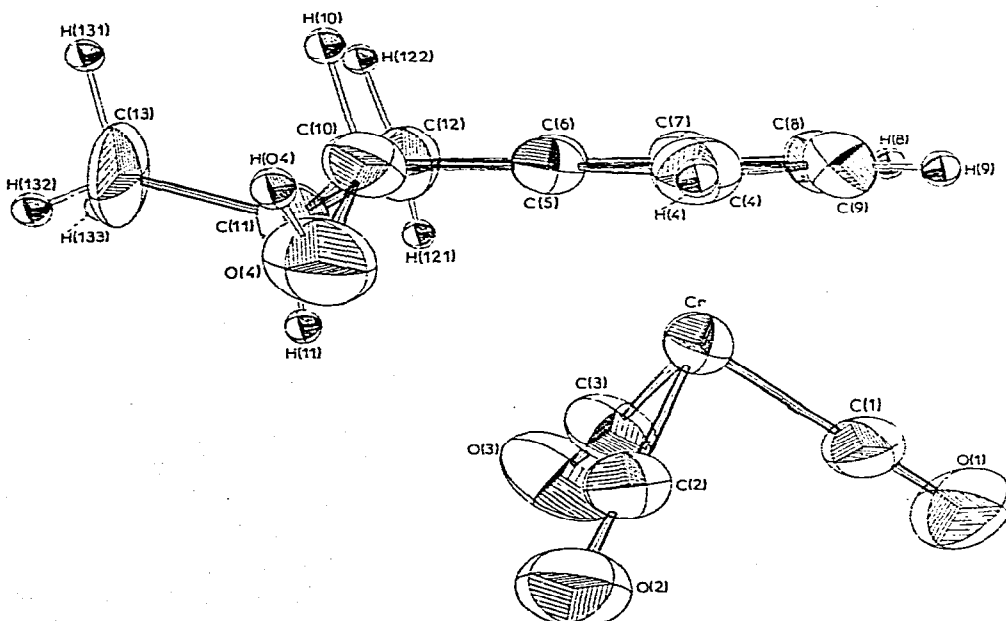
TABLEAU 6

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES. $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo*(a) Distances interatomiques (\AA)

Cr—C(1)	1.842(4)	C(4)—C(5)	1.425(5)
Cr—C(2)	1.828(3)	C(5)—C(5')	1.388(5)
C(1)—O(1)	1.146(7)	C(9)—C(9')	1.418(5)
C(2)—O(2)	1.162(4)	C(9)—C(4)	1.385(5)
Cr—C(4)	2.215(4)	C(5)—C(10)	1.506(6)
Cr—C(5)	2.234(3)	C(10)—C(11)	1.539(6)
Cr—C(9)	2.214(3)	C(10)—O(4)	1.211(8)
		C(11)—C(13)	1.526(10)

(b) Angles de liaison ($^\circ$)

Cr—C(1)—O(1)	179.9(0.3)	C(5)—C(10)—C(11)	104.2(0.4)
Cr—C(2)—O(2)	179.0(0.3)	C(10)—C(11)—C(10')	104.6(0.4)
C(1)—Cr—C(2)	88.9(0.2)	C(10)—C(5)—C(5')	110.3(0.4)
C(2)—Cr—C(2')	88.6(0.2)	C(4)—C(5)—C(10)	129.3(0.4)
C(9)—C(4)—C(5)	119.1(0.2)	C(5)—C(10)—O(4)	117.9(0.4)
C(4)—C(5)—C(5')	120.3(0.3)	C(11)—C(10)—O(4)	114.0(0.4)
C(4)—C(9)—C(9')	120.6(0.3)	C(10)—C(11)—C(13)	112.6(0.3)

Fig. 6. Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo* suivant une direction parallèle au plan du cycle benzénique.

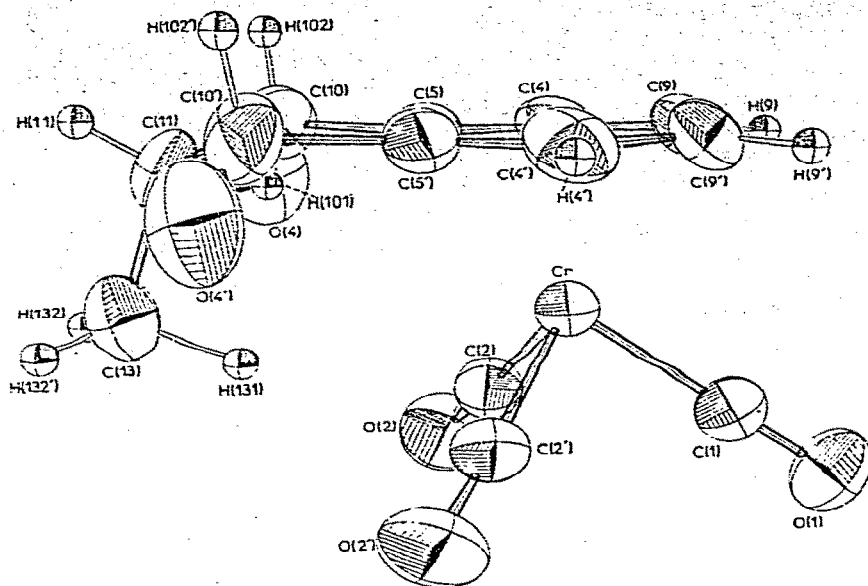


Fig. 7. Vue de la molécule de $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo* suivant une direction parallèle au plan du cycle benzénique.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de chrome, carbone et oxygène, relatifs au complexe *exo* sont données dans le Tableau 1, le Tableau 2 indiquant les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène, avec les facteurs d'agitation thermique isotropes des carbones porteurs. La numérotation des atomes correspond à celle des Fig. 4 et 6, vues de la molécule suivant deux directions quasiment perpendiculaires, dessinées à l'aide du programme ORTEP [11]. Les distances interatomiques et les angles de liaison principaux sont donnés dans le Tableau 3. Les résultats correspondants pour le complexe *endo* sont donnés dans les Tableaux 4, 5 et 6, les Fig. 5 et 7 représentant les vues de la molécule. Les listes des facteurs de structure calculés et observés sont disponibles auprès des auteurs.

Description des structures

Les distances et angles de liaison du trépied $Cr(CO)_3$, ainsi que les distances du chrome au cycle benzénique sont identiques dans les deux isomères (Cr —cycle 1.714 et 1.72 Å; Cr —C(cycle) 2.213 et 2.221 Å; Cr —C(O) 1.824 et 1.835 Å; C—O 1.157 et 1.154 Å respectivement pour les isomères *exo* et *endo*). L'orientation du trépied est légèrement différente: dans l'isomère *endo*, la conformation du trépied est strictement décalée par rapport au cycle benzénique, ainsi que l'impose le plan de symétrie cristallographique intramoléculaire; dans l'isomère *exo*, la conformation est intermédiaire entre décalée et éclipsée, mais cependant beaucoup plus proche de la conformation décalée (cf. Fig. 4).

Les atomes du cycle benzénique sont coplanaires et les valeurs moyennes des distances carbone—carbone sont égales (1.401 et 1.404 Å respectivement pour les complexes *exo* et *endo*); il en est de même pour les angles du cycle dont

TABLEAU 7

DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*

Plan moyen défini par C(5), C(6), C(10), C(12).					
Equation du plan: $0.6848 X - 0.2245 Y - 0.6933 Z + 4.9323 = 0^a$					
C(5)	0.004	C(4)	0.027	C(11)	0.533
C(6)	-0.005	C(7)	-0.027	C(13)	0.119
C(10)	-0.003	C(8)	-0.050	O(4)	0.764
C(12)	0.004	C(9)	-0.032		
Plan moyen défini par C(10), C(11), C(12)					
Equation du plan: $0.6585 X + 0.3544 Y - 0.6639 Z + 2.5790 = 0^a$					
C(10)	0.000	C(5)	0.797	O(4)	0.542
C(11)	0.000	C(6)	0.779	Cr	2.898
C(12)	0.000	C(13)	-1.156		

^a X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthonormés a, c*Λa, c*.

les deux valeurs moyennes sont égales strictement à 120°.

En ce qui concerne le cycle pentacarboné, la moyenne des liaisons simples carbone-carbone est de 1.523 Å dans les deux isomères; la moyenne des angles du cycle est de 105.6° pour l'isomère *exo* et 105.4° pour l'isomère *endo*, valeurs significativement inférieures à celle de 108° caractéristique d'un pentagone régulier et plan. Il faut d'ailleurs noter que les angles adjacents au cycle benzénique ont des valeurs significativement supérieures aux autres. Dans les deux structures, ce cycle s'écarte nettement de la planéité; le carbone C(11) porteur du radical méthyle s'écarte du plan des autres atomes de 0.492 Å pour l'isomère *exo*, de 0.41 Å pour l'isomère *endo*, dans les deux cas du côté du trépied $Cr(CO)_3$. L'angle dièdre entre les plans moyens I et II des atomes C(5), C(6), C(10), C(12) et C(10), C(11), C(12) pour l'isomère *exo* est 33.7° (Tableau 7); pour l'isomère *endo*, cet angle n'est que de 26°. Du fait de ces angles de torsion, le carbone méthylique C(13) se trouve, dans l'isomère *exo*, pratiquement dans le plan du cycle benzénique; il s'en écarte par contre, dans l'isomère *endo*, de 1.92 Å du côté du trépied $Cr(CO)_3$.

L'atome d'oxygène O(4) de la fonction alcool se trouve dans les deux structures en *cis* du trépied $Cr(CO)_3$, respectivement à 0.69 et 0.66 Å du plan moyen du cycle benzénique pour les isomères *exo* et *endo*.

Les liaisons C(11)-C(13) égales respectivement à 1.520 et 1.526 Å sont parfaitement normales pour des liaisons simples carbone-carbone; quant à la liaison C(10)-O(4), sa faible valeur dans l'isomère *endo* (1.211 Å) provient du fait que l'atome d'oxygène O(4) a un taux d'occupation de 1/2; par conséquent, elle ne peut être comparée à la valeur correspondante trouvée dans l'isomère *endo* (1.421 Å), valeur normale pour une liaison C-O-H.

Les distances C-H présentent une dispersion assez importante, mais compatible avec les résultats obtenus à partir des données de diffraction X [12]. Leur valeur moyenne est de 1.00 Å.

Les empilements moléculaires dans les deux isomères résultent d'interactions normales de Van der Waals, et les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans les Tableaux 8 et 9. Il faut plus particulièrement noter, pour l'isomère *exo*, certaines interactions relativement fortes, notamment entre

TABLEAU 8

DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE (x, y, z). C₁₃O₄H₁₂Cr *exo*

O(1)---O(3 ^V)	3.07	O(4)---H(9 ^{VI})	2.46
O(1)---C(7 ^X)	3.43	C(1)---H(7 ^{IX})	3.04
O(1)---H(O4 ^{II})	2.50	C(2)---H(7 ^{IX})	2.99
O(2)---H(7 ^{IX})	2.84	C(4)---C(6 ^{IV})	3.60
O(2)---H(121 ^{IX})	2.73	C(8)---C(10 ^{IV})	3.57
O(2)---H(131 ^{XI})	2.83	C(8)---H(10 ^{IV})	2.64
O(3)---O(4 ^{VIII})	3.01	C(9)---H(10 ^{IV})	2.90
O(3)---C(10 ^{VII})	3.28	C(9)---H(122 ^{IV})	3.06
O(3)---H(10 ^{VIII})	2.74	C(13)---C(13 ^{III})	3.59
O(3)---H(O4 ^{VIII})	2.34	C(13)---H(132 ^{III})	3.10
O(4)---C(9 ^V)	3.27		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

II	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + 1, z - \frac{1}{2}$	VII	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
III	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$	VIII	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$
IV	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$	IX	$x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$
V	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$	X	$x - \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$
VI	$x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$	XI	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + 1$

TABLEAU 9

DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE (x, y, z). C₁₃O₄H₁₂Cr *endo*

O(1)---C(13 ^{IX})	3.47	O(4)---H(102 ^{VI})	2.58
O(2)---O(4 ^{VI})	2.98	O(4)---H(132 ^{VII})	2.96
O(2)---C(4 ^{III})	3.32	C(1)---C(9 ^{II})	3.89
O(2)---C(5 ^{III})	3.41	C(2)---C(4 ^{II})	3.82
O(2)---C(9 ^V)	3.38	C(2)---C(5 ^{II})	3.90
O(2)---H(9 ^V)	2.55	C(2)---H(9 ^V)	3.36
O(2)---H(102 ^{II})	2.83	C(9)---H(4 ^{IV})	3.36
O(4)---C(10 ^{VII})	3.46	C(13)---H(9 ^{VIII})	3.32

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

II	$x, y + 1, z$	VI	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$
III	$x, y - 1, z$	VII	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \bar{z}$
IV	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	VIII	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$
V	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z}$	IX	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{3}{2}, z$

atomes d'oxygène et d'hydrogène, avec des distances intermoléculaires assez sensiblement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes correspondants.

Conclusion

Afin d'essayer d'apporter une certaine contribution à l'étude du mécanisme de la réduction des cétones cycliques, nous avons représenté Fig. 8 et 9 les projections de Newman suivant la liaison C(10)—C(11) pour les deux isomères *exo* et *endo*. L'examen de ces deux projections montre que pour l'isomère *exo*

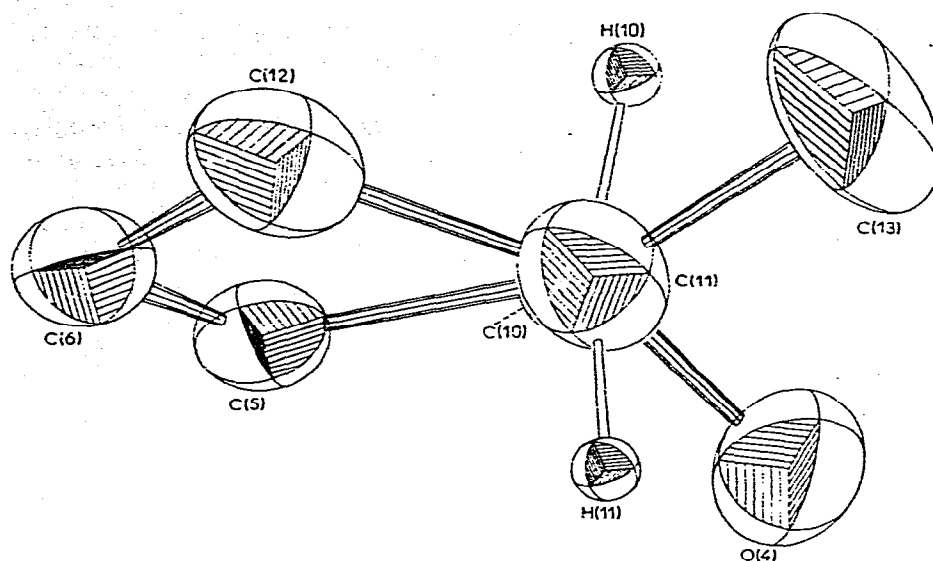


Fig. 8. Projection de Newman suivant la liaison C(11)—C(10) dans $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *exo*.

il y a bien, pour le radical méthyle, une position pseudo-équatoriale et absence d'éclipse totale entre les liaisons C(10)—H(10) et C(11)—C(13) d'une part, et les liaisons C(10)—O(4) et C(11)—H(11) d'autre part, ce qui est compatible avec la géométrie de l'état de transition représentée Fig. 3.

Par contre, dans le cas de l'isomère *endo*, la projection de Newman (Fig. 9) ne s'accorde plus au schéma réactionnel envisagé dans l'introduction (Fig. 2). En effet, la liaison C(11)—C(13) se situe nettement au-dessous de la liaison

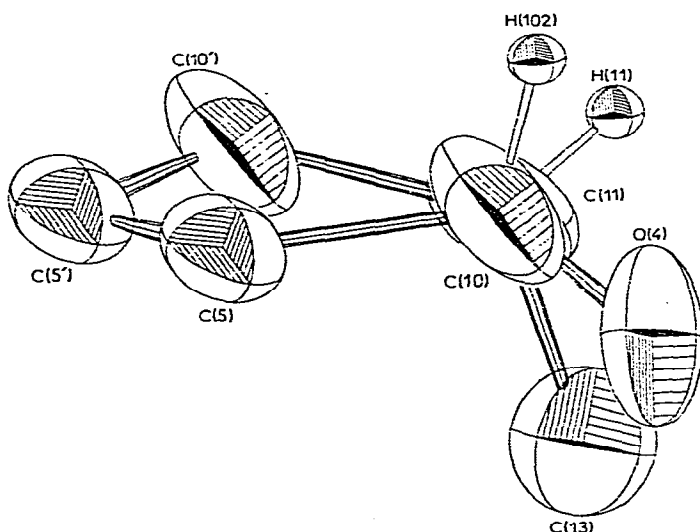


Fig. 9. Projection de Newman suivant la liaison C(10)—C(11) dans $C_{13}O_4H_{12}Cr$ *endo*.

C(10)—O(4) et non au-dessus comme envisagé; il ne peut donc y avoir dans l'état transitoire éclipse entre les liaisons des carbone C(10) et C(11). Toutefois, l'examen détaillé des interactions intramoléculaires permet de proposer un effet stéréoelectronique pour expliquer la différence de vitesse observée lors de la réduction entre les cétones α méthylées *exo* et *endo*. En effet, la distance O(4)---C(13) qui est de 3.21 Å dans l'isomère *exo*, n'est que de 2.72 Å dans l'isomère *endo*, ce qui correspond, dans ce dernier cas, à une interaction beaucoup plus grande entre l'oxygène de la fonction alcool et le carbone du radical méthyle. Cette différence de longueur est à rapprocher de la différence observée dans les spectres IR des deux composés à l'état solide; ceux-ci présentent en effet une seule bande pour les vibrations de valence O—H, située à 3605 cm⁻¹ pour l'isomère *exo* et à 3585 cm⁻¹ pour l'isomère *endo*; ainsi, à la plus courte distance O(4)—C(13) correspond bien la plus faible fréquence de vibration.

En conclusion, notre étude structurale de deux alcools complexés par Cr(CO) produits de la réduction des cétones correspondantes (dans le cas où R = CH₃), est compatible avec l'hypothèse d'un état de transition proche des produits pour l'isomère *exo*; elle permet également d'expliquer la décroissance des vitesses observées pour les cétones *endo* par un effet stéréoelectronique; toutefois, il est indéniable que l'étude structurale des cétones initiales, donnant la conformation du cycle pentacarboné, permettrait de donner une réponse encore plus complète à ce problème de l'état de transition.

Remerciements

Nous remercions Messieurs B. Caro et G. Jaouen pour les discussions que nous avons eues avec eux.

Bibliographie

- 1 P. Geneste et G. Lamaty, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 669.
- 2 P. Geneste, G. Lamaty et J.P. Roque, Tetrahedron Lett., (1970) 5007.
- 3 B. Caro et G. Jaouen, Tetrahedron Lett., (1974) 1229.
- 4 B. Caro et G. Jaouen, Tetrahedron Lett., (1974) 2061.
- 5 B. Caro et G. Jaouen, Tetrahedron Lett., (1974) 3539.
- 6 B. Caro et G. Jaouen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1976) 655.
- 7 K.B. Wiberg, Chem. Rev., 55 (1955) 713.
- 8 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, Acta Cryst. A, 27 (1971) 368.
- 9 C.T. Prewitt, Fortran IV full-matrix crystallographic least squares program. SFSL-5, 1966.
- 10 G. Le Borgne et D. Grandjean, Acta Cryst. B, 29 (1973) 1040.
- 11 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory 1965.
- 12 M.R. Churchill, Inorg. Chem., 12 (1973) 1213.
- 13 J.Y. Saillard et D. Grandjean, Acta Cryst. B, 32 (1975) 2285.