

## Structure Cristalline et Configuration Absolue de l'Enantiomère Dextrogyre de la Forme $F=70^{\circ}\text{C}$ du Méthoxy-2(hydroxy-1' éthyl) Benchrétrène

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 2e cycle, Case Officielle n° 72, 54-Nancy-01, France

ET JACK BESANCON ET JEAN TIROUFLET

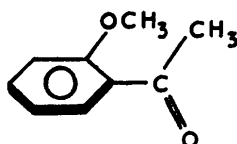
Laboratoire de Chimie Organique Générale et de Polarographie Organique, associé au CNRS, Faculté des Sciences, 6 Boulevard Gabriel, 21-Dijon, France

(Reçu le 29 mai 1972)

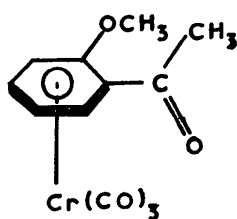
(+) *o*-Méthoxy-(1'-hydroxyéthyl)benzène chrome tricarbonyl  $F=70^{\circ}\text{C}$  crystallizes in the hexagonal system. Unit-cell dimensions are  $a=7.26$ ,  $b=39.65$  Å. The two possible space groups are  $P6_1$  and  $P6_3$  with six molecules in the unit cell. The 520 independent data were collected on an automatic diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation. The structure was solved by heavy-atom techniques and was refined by least-squares methods to an  $R$  value of 0.071. The absolute configuration was determined from the anomalous scattering of chromium; the correct space group was found to be  $P6_3$ . The result is in agreement with that proposed by Besancon from optical rotatory dispersion for the metallocenic chirality and from Horeau's method for asymmetric carbon. The absolute configuration of the (+)-*o*-méthoxy-(1'-hydroxyéthyl) benchrétrène for which the fusion point is  $70^{\circ}\text{C}$  is: (1*R*)2-méthoxy-[(*S*)1'-hydroxyéthyl]-benchrétrène.

### I. Introduction

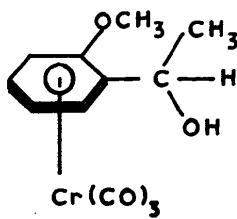
La complexation des dérivés dissymétriques *o* ou *m* disubstitués du benzène par le groupe chrome tricarbonyl introduit une chiralité moléculaire. Un complexe qui dérive d'une cétone aromatique disubstituée telle que (1) peut en effet exister théoriquement sous deux formes: la forme (2) et la forme énantiomère. Le dédoublement de composés analogues a déjà été réalisé (Dabard & Meyer, 1967).



1



2



3

Le 'marquage stéréochimique' par complexation entraîne une autre conséquence immédiate: si l'on soumet l'un des énantiomères de la cétone (2) à une réduction par les hydrures doubles, la réaction est diastéréogène et on isole deux diastéréoisomères de type (3) qui se différencient par la configuration du carbone asymétrique.

La configuration du carbone asymétrique peut être, en principe, déterminée par la méthode de Horeau (1961) et la chiralité métallocénique peut être définie par la comparaison des courbes de dispersion rotatoire ou des courbes de dichroïsme circulaire avec celles de composés analogues de chiralité métallocénique connue.

En utilisant ces approches empiriques, Besancon & Tirouflet (1969) ont déterminé les configurations absolues des deux éléments d'asymétrie des deux alcools (3) (+)  $F=70^{\circ}\text{C}$  et (+)  $F=62^{\circ}\text{C}$ .

Dans la systématique *R-S* de Cahn, Ingold & Prelog (1966), généralisée à la série métallocénique par Schlögl (1966) ces deux formes correspondent respectivement à:

- (+)  $F=70^{\circ}\text{C}$ : (1*R*) méthoxy-2[(*S*) hydroxy-1' éthyl] benzène chrome tricarbonyl  
 (+)  $F=62^{\circ}\text{C}$ : (1*R*) méthoxy-2[(*R*) hydroxy-1' éthyl] benzène chrome tricarbonyl.

Dans chacun des cas, la détermination des configurations absolues des deux éléments d'asymétrie définit évidemment la configuration relative. Mais la conclu-

sion finale suppose que les deux configurations absolues proposées soient exactes. Or on sait que la méthode de Horeau est une méthode empirique et que l'analogie des courbes de dichroïsme circulaire de deux molécules analogues n'autorise pas toujours à conclure à une identité de la chiralité.

Les deux arguments envisagés laissent donc subsister une marge d'incertitude car ils ne peuvent être utilisés comme référence absolue que si l'on connaît au départ la topologie globale de la molécule.

L'analyse radio-cristallographique de l'une des formes actives d'un diastéréoisomère du méthoxy-2(hydroxy-1' éthyl)benchrotène nous a permis d'établir sans ambiguïté la configuration relative puis la configuration absolue de ce composé qui apparaît être un élément de référence essentiel de cette série.

## II. Partie expérimentale

L'énantiomère dextrogyre de la forme  $F=70^{\circ}\text{C}$  du méthoxy-2 (hydroxy-1' éthyl) benchrotène cristallise dans la tétrartoèdrie énantiomorphe du système hexagonal. Les paramètres cristallins déterminés sur diffractomètre automatique sont

$$a = 7,26 \pm 0,01 \quad c = 39,65 \pm 0,04 \text{ \AA};$$

$$D_c = 1,55; \quad Z = 6; \quad \text{groupe de symétrie } P6_1 \text{ ou } P6_5.$$

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Sur les 850 réflexions indépendantes enregistrées, 520 ont été retenues pour la résolution de la structure, satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,15$ . Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

## III. Résolution de la structure

La position de l'atome de chrome dans la maille a été déterminée à partir de la section de la fonction de Patterson ( $u, v, \frac{1}{6}$ ). Les coordonnées de cet atome, affinées par méthode de moindres carrés, conduisent à l'indice résiduel  $R=0,33$ . Des sections de densité électronique font apparaître de manière très diffuse avec de nombreux pics parasites le cycle benzénique et le trépied carbonyle. Il a fallu procéder à de nombreux essais avant de les localiser. Après avoir déterminé les positions approchées de tous les atomes, l'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope conduit à l'indice résiduel  $R=0,071$ .\* Le Tableau 1

donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et leurs écarts type. Le Tableau 2 donne les composantes  $\beta_{ij}$  du tenseur d'agitation thermique de chaque atome selon l'expression

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

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts-type de l'*o*-méthoxy (hydroxy-1' éthyl) benzène chrome tricarbonyle (groupe  $P6_5$ )

	x	y	z
Cr	0,10386 (44)	0,31083 (39)	-0,16660 (0)
C(1)	0,96344 (191)	0,47271 (206)	-0,19391 (51)
C(2)	0,01270 (245)	0,57276 (243)	-0,16070 (64)
C(3)	0,22069 (222)	0,64408 (219)	-0,15052 (53)
C(4)	0,37512 (242)	0,63647 (249)	-0,17117 (76)
C(5)	0,32239 (285)	0,54366 (273)	-0,20370 (58)
C(6)	0,10897 (263)	0,46996 (286)	-0,21550 (66)
C(7)	0,00944 (277)	0,05772 (277)	-0,19067 (67)
C(8)	0,91361 (270)	0,16181 (260)	-0,13768 (69)
C(9)	0,26111 (259)	0,24092 (253)	-0,14236 (59)
C(10)	0,73511 (302)	0,39794 (307)	-0,20481 (55)
C(11)	0,58864 (277)	0,16290 (274)	-0,20079 (67)
C(12)	0,91667 (286)	0,65327 (307)	-0,11003 (65)
O(1)	0,95503 (186)	0,91470 (165)	-0,20666 (44)
O(2)	0,77306 (204)	0,06504 (209)	-0,11684 (49)
O(3)	0,37483 (196)	0,19299 (208)	-0,12713 (42)
O(4)	0,73020 (188)	0,45455 (173)	-0,23859 (39)
O(5)	0,86167 (186)	0,58055 (179)	-0,14347 (37)

Tableau 2. Tenseurs d'agitation thermique ( $\times 10^6$ ) de l'*o*-méthoxy (hydroxy-1' éthyl) benzène chrome tricarbonyle

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cr	21944	24153	804	23844	- 851	- 1137
C(1)	0	13809	855	29527	-4320	- 1359
C(2)	54280	41603	1039	21263	6195	-4288
C(3)	5980	25586	1344	42409	-3736	-7473
C(4)	48277	53915	1768	-55456	6753	-11239
C(5)	8935	23263	115	14743	12567	4160
C(6)	32009	15892	0	39782	4917	9892
C(7)	0	10196	0	117200	- 369	15024
C(8)	31457	20116	577	- 6161	11032	3483
C(9)	0	35233	2276	112190	-6825	-15485
C(10)	28110	22858	0	62038	7733	2973
C(11)	11716	19491	947	76750	4547	- 163
C(12)	55224	21985	0	-10021	4255	11791
O(1)	15474	33149	1239	49442	- 633	1700
O(2)	49276	44510	1316	22949	-2826	1368
O(3)	48991	60195	1955	41648	855	-14481
O(4)	36649	28807	485	35038	4687	27
O(5)	54254	32427	344	-10756	-1029	2780

## IV. Conformation et empilement moléculaire

La conformation moléculaire est représentée sur la Fig. 1 qui est une projection de la molécule sur le plan moyen du noyau benzénique.

### 1. Le trépied carbonyle

Le trépied carbonyle correspond à une coordination octaédrique du chrome. Les angles entre les trois vecteurs O-C-Cr sont en effet de 88, 89 et 82° (Tableau 4).

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire N° SUP30014). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

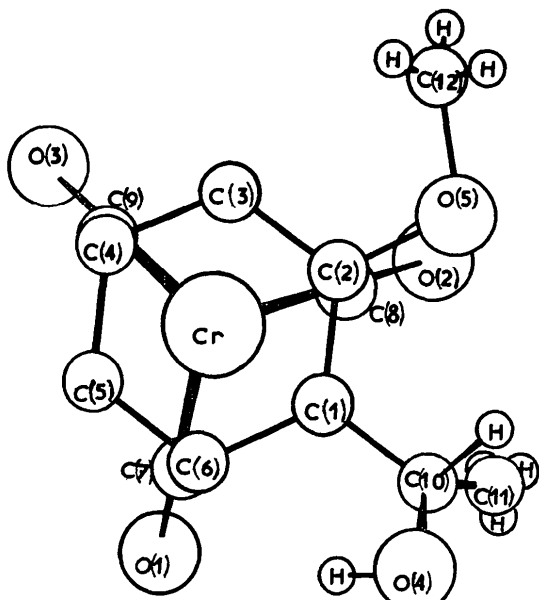


Fig. 1. Une projection de la molécule sur le plan moyen du noyau benzénique.

Les distances Cr-C (carbonyle) sont comprises entre 1,82 et 1,89 Å, celles des liaisons C-O entre 1,13 et 1,18 Å, mais les distances Cr-O restent sensiblement constantes et égales à 2,99 Å (Tableau 3). Ce résultat montre qu'il existe une complémentarité des liaisons

Tableau 3. Distances interatomiques et écarts-type

C(1)—C(2)	1,454 (30) Å	C(7)—O(1)	1,133 (37) Å
C(2)—C(3)	1,389 (24)	C(8)—O(2)	1,166 (34)
C(3)—C(4)	1,409 (30)	C(9)—O(3)	1,179 (41)
C(4)—C(5)	1,411 (27)	Cr—O(1)	3,022 (22)
C(5)—C(6)	1,441 (27)	Cr—O(2)	2,984 (18)
C(6)—C(1)	1,365 (29)	Cr—O(3)	2,991 (25)
C(2)—O(5)	1,388 (32)	Cr—C(1)	2,187 (32)
O(5)—C(12)	1,545 (32)	Cr—C(2)	2,318 (32)
C(1)—C(10)	1,480 (37)	Cr—C(3)	2,220 (29)
C(10)—O(4)	1,466 (31)	Cr—C(4)	2,203 (18)
C(11)—C(10)	1,549 (34)	Cr—C(5)	2,199 (23)
Cr—C(7)	1,894 (29)	Cr—C(6)	2,240 (34)
Cr—C(8)	1,824 (28)	O(5)—O(2)	3,662 (33)
Cr—C(9)	1,815 (31)	O(2)—C(12)	3,873 (43)

Tableau 4. Angles de liaison de l'*o*-méthoxy (hydroxy-1'éthyl) benchrotrène

C(1)—C(2)—C(3)	113,4 (1,7)°	Cr—C(8)—O(2)	172,7 (2,8)°
C(2)—C(3)—C(4)	123,8 (1,7)	Cr—C(9)—O(3)	173,9 (2,4)
C(3)—C(4)—C(5)	120,4 (1,9)	C(7)—Cr—C(8)	87,7 (1,3)
C(4)—C(5)—C(6)	117,3 (1,9)	C(7)—Cr—C(9)	89,6 (1,2)
C(5)—C(6)—C(1)	119,3 (1,8)	C(8)—Cr—C(9)	81,6 (1,3)
C(6)—C(1)—C(2)	116,7 (2,4)	O(1)—Cr—O(2)	90,2 (0,6)
C(1)—C(2)—O(5)	108,6 (2,1)	O(1)—Cr—O(3)	87,2 (0,6)
C(3)—C(2)—O(5)	123,6 (2,3)	O(2)—Cr—O(3)	86,1 (0,6)
C(2)—O(5)—C(12)	116,5 (1,9)	C(1)—Cr—C(2)	37,8 (0,9)
C(6)—C(1)—C(10)	120,6 (2,5)	C(2)—Cr—C(3)	34,6 (1,0)
C(2)—C(1)—C(10)	122,7 (2,3)	C(3)—Cr—C(4)	38,5 (1,0)
C(1)—C(10)—O(4)	109,0 (2,2)	C(4)—Cr—C(5)	37,9 (1,0)
C(11)—C(10)—O(4)	107,4 (2,2)	C(5)—Cr—C(6)	35,5 (1,1)
Cr—C(7)—O(1)	173,1 (2,6)	C(6)—Cr—C(1)	36,7 (1,0)

Cr-C et C-O qui se traduit par une variation compensée de leur longueur. Les angles entre les trois plans définis par les trois atomes de carbone ou les trois atomes d'oxygène avec le plan moyen du noyau benzénique (Tableau 5) sont de 178 et 179°. Ces plans sont donc bien parallèles. Enfin le trépied carbonyle est en position parfaitement éclipsée par rapport au carbone C(2) porteur du substituant méthoxy et aux carbones C(4) et C(6). Cette orientation du trépied est en accord avec la systématique de conformation observée dans les dérivés benchrotréniques, qui résulte uniquement de la répartition de charges sur les six atomes du cycle.

Tableau 5. Distances des atomes au plan moyen

Equation du plan moyen benzénique:

$$0,41664x + 1,42711y + 0,58627z = 9,72634.$$

C(1)	-0,006 Å	C(7)	-2,903 Å	C(12)	-0,161 Å
C(2)	0,011	C(8)	-2,945	O(1)	-3,522
C(3)	-0,011	C(9)	-2,881	O(2)	-3,605
C(4)	0,005	Cr	-1,778	O(3)	-3,596
C(5)	0,000	C(10)	-0,036	O(4)	0,845
C(6)	0,000	C(11)	-1,433	O(5)	0,036

On peut en effet prévoir empiriquement que l'effet donneur du groupe -OCH<sub>3</sub> l'emportera sur l'effet du groupe -CH(OH)CH<sub>3</sub>. Il en résulte que l'excédent de charge électronique apparaîtra sur les sommets qui se trouvent en *o* ou *p* du groupe -OCH<sub>3</sub>.

Cette prévision est d'ailleurs confirmée par les calculs théoriques. Les charges portées par les différents atomes du ligand libre ont été calculées par la méthode des orbitales moléculaires dans l'hypothèse CNDO.

Le diagramme moléculaire obtenu montre que les deux sommets situés en *o* et le sommet situé en *p* du groupe -OCH<sub>3</sub> portent effectivement un excédent de charge électronique (Fig. 2). On voit que le trépied carbonyle, symbolisé sur la Figure par trois traits représentant les projections des trois directions Cr-C-O sur le cycle présente une conformation qui correspond à une orientation des vecteurs O-C-Cr vers les sommets portant l'excédent de la charge électronique.

## 2. Les substituants du noyau benzénique

Les atomes O(5) et C(12) s'écartent du plan moyen benzénique respectivement de 0,03 et 0,01 Å. Le substituant méthoxylé est donc situé dans le plan moyen du noyau benzénique. La répulsion dipolaire entre l'oxygène O(2) du trépied carbonyle et O(5) doit être négligeable, la distance entre ces deux atomes étant de 3,67 Å.

Le groupe méthyle se trouve en position *endo*, c'est-à-dire du même côté que le trépied carbonyle par rapport au plan moyen benzénique. La fonction alcool est en position *exo*. L'angle entre les plans définis par C(1)–C(10)–O(4) et le noyau est de  $99^{\circ}$ ; celui défini par C(1)–C(10)–C(11) avec le noyau est de  $144^{\circ}$ . Une telle disposition place l'hydrogène du carbone  $\alpha$  en position *endo*. L'angle entre les plans définis par C(1)–C(10)–H avec le plan benzène est de  $20^{\circ}$ .

Les longueurs des liaisons C–C du noyau sont comprises entre 1,36 et 1,45 Å. Les écarts-type élevés ne permettent pas de tirer de conclusions concernant en particulier l'influence jouée par les deux substituants méthoxy et alcool secondaire.

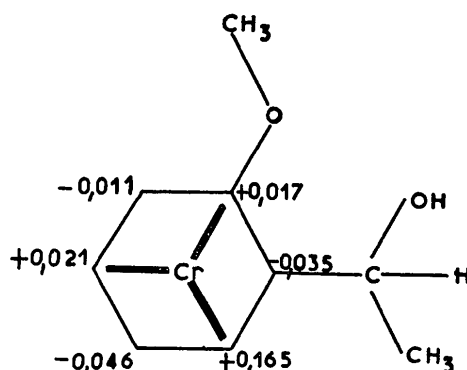


Fig. 2. Les charges portées par les différents atomes du ligand libre.

## 3. Empilement moléculaire

L'empilement moléculaire est représenté sur la projection  $xy$  (Fig. 3) où nous n'avons reproduit que deux des six molécules générées par les axes hélicoïdaux.

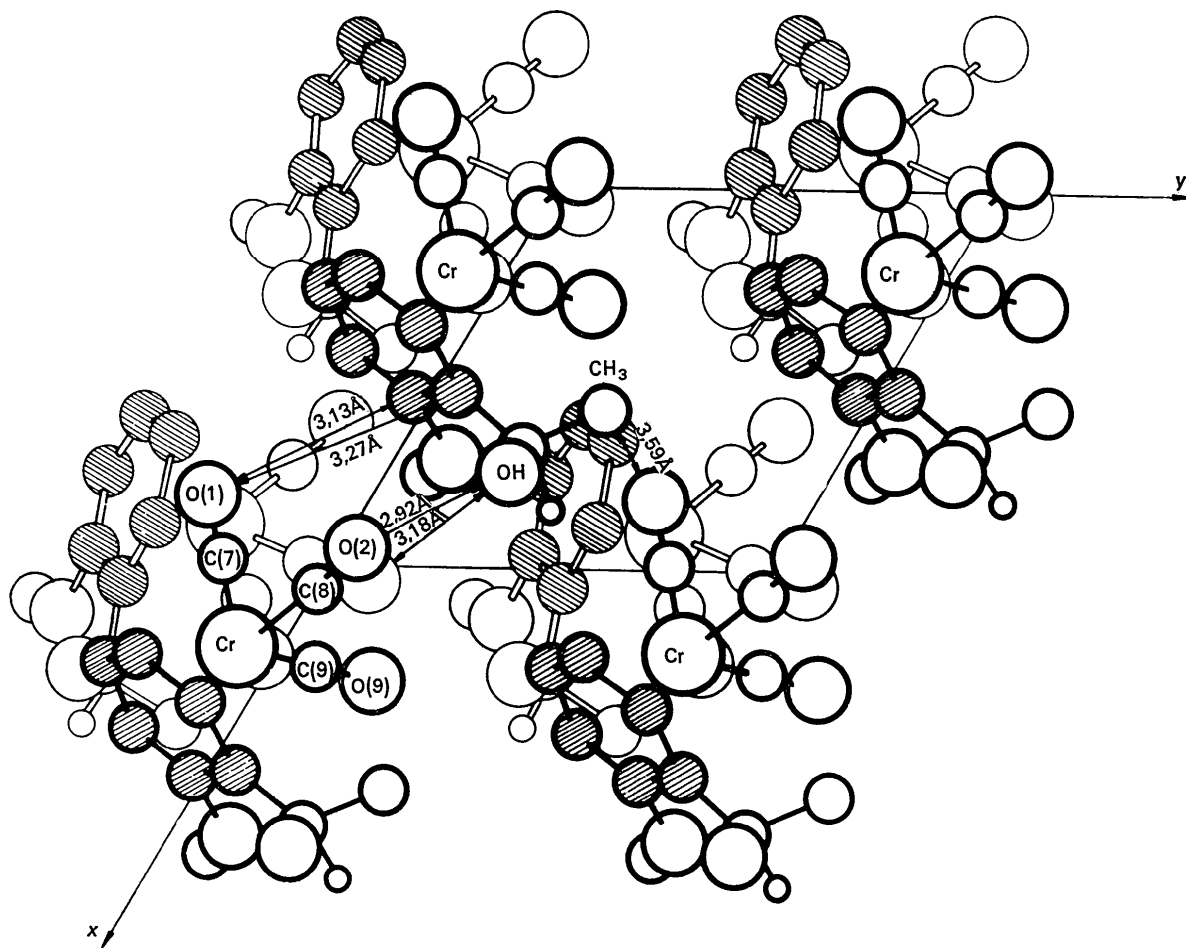


Fig. 3. L'empilement moléculaire sur la projection  $xy$ .

L'analyse des distances intermoléculaires montre que l'une d'elles entre l'oxygène de la fonction alcool d'une molécule et l'oxygène du trépied carbonyle d'une molécule voisine peut correspondre à une liaison hydrogène faible (2,92 Å). On remarque par ailleurs des liaisons de type van der Waals entre l'oxygène d'un trépied carbonyle et le noyau benzénique d'une autre molécule (3,13 et 3,17 Å). Le rayon de van der Waals pour l'oxygène est en effet de 1,4 Å et la demi-épaisseur d'un noyau benzénique de 1,7 Å (Pauling, 1960). Les autres distances interatomiques entre molécules sont supérieures à 3,50 Å.

## V. Configurations des centres d'asymétrie

### 1. Configuration relative

Si l'on se réfère aux conventions adoptées par Schlögl (1966) pour décrire la chiralité métallo-cénique, la configuration relative de la molécule de l'alcool est alors dans la notation *R-S* de Cahn *et al.* (1966):

(1*S*) méthoxy-2[(*R*) hydroxy-1' éthyl]  
benchrotrène (groupe *P*6<sub>1</sub>)

(1*R*) méthoxy-2[(*S*) hydroxy-1' éthyl]  
benchrotrène (groupe *P*6<sub>5</sub>).

La configuration relative des deux éléments chiraux (Dusauso, Protas, Besancon & Tirouflet, 1970) est précisément celle proposée par Besancon & Tirouflet (1969). Il en résulte que les configurations absolues qui ont servi de support à ces auteurs pour établir la configuration relative, sont ensemble justes ou ensemble fausses. Mais étant donné que la chiralité carbonée semble indiscutable, il en résulte que les configurations absolues des deux éléments d'asymétrie présentent une très grande probabilité d'exactitude. Nous avons éliminé ce dernier doute en établissant par étude aux rayons X la configuration absolue de l'un des isomères de cet alcool.

### 2. Configuration absolue

La configuration absolue de l'énantiomère dextrogyre de la forme *F*=70°C de l'alcool étudié a été

établie en mesurant les paires de Bijvoet, Peerdeman & Bommel (1951) *hkl* et *hk̄l̄* à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles permettant d'enregistrer en une fois une demi-sphère de réflexion. Les différences d'intensités entre ces deux réflexions sont dues à la diffusion anormale de l'atome de chrome, les termes de correction au facteur de diffusion normale ayant pour valeur  $\Delta f' = -0,1$  et  $\Delta f'' = 2,6$ .

Le cristal présente les formes dominantes  $\frac{1}{2} \{0001\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$ , l'axe des angles  $\varphi$  coïncide avec la rangée directe  $[01\bar{1}0]$ . Cette orientation a permis d'enregistrer directement la demi-sphère:

$$\bar{h} \rightarrow 0 \rightarrow \bar{h} \quad 0 \rightarrow \bar{k} \quad \bar{l} \rightarrow 0 \rightarrow \bar{l}$$

et par conséquent les deux couples de trois réflexions équivalentes *hkl*;  $-k, (h+k), l$ ;  $-(h+k), h, l$  obtenus par les éléments de la symétrie ponctuelle 6 et *hk̄l̄*;  $-k, (h+k), -l$ ;  $-(h+k), h, -l$ .

L'interprétation des pics lourds Cr-Cr de la fonction de Patterson conduit indifféremment aux deux groupes d'espace *P*6<sub>1</sub> ou *P*6<sub>5</sub>. Le choix arbitraire du groupe et donc de l'énantiomère se fait lorsque l'on décide d'affiner les coordonnées de l'atome de chrome soit dans le groupe *P*6<sub>1</sub> soit dans le groupe *P*6<sub>5</sub>. L'énantiomère correspondant à la structure vraie (donc au groupe d'espace exact du cristal) se fait alors

- en comparant les indices résiduels *R* lorsque l'on affine dans les groupes *P*6<sub>1</sub> ou *P*6<sub>5</sub>. Le meilleur *R* correspond à la configuration absolue exacte. Nous avons toujours trouvé dans les six secteurs de réflexions indépendantes un indice résiduel *R* meilleur pour le groupe *P*6<sub>5</sub> que pour le groupe *P*6<sub>1</sub> (0,070 contre 0,079 en moyenne);

- en constatant que les inégalités entre les facteurs de structure calculés *hkl* et *hk̄l̄* et les inégalités entre les facteurs de structure observés *hkl* et *hk̄l̄* sont toujours de même sens dans le groupe *P*6<sub>5</sub> et sont en désaccord dans le groupe *P*6<sub>1</sub>. Le Tableau 6 donne quatre triplets de facteurs de structure équivalents où *F<sub>c</sub>hkl* et *F<sub>c</sub>hk̄l̄* représentent les facteurs de structure calculés, *F<sub>o</sub>hkl* et *F<sub>o</sub>hk̄l̄* les facteurs de structure observés.

Tableau 6. Quatre triplets de facteurs de structure équivalents

Indices	<i>P</i> 6 <sub>5</sub>				<i>P</i> 6 <sub>1</sub>			
	<i>F<sub>c</sub>hkl</i>	<i>F<sub>c</sub>hk̄l̄</i>	<i>F<sub>o</sub>hkl</i>	<i>F<sub>o</sub>hk̄l̄</i>	<i>F<sub>c</sub>hkl</i>	<i>F<sub>c</sub>hk̄l̄</i>	<i>F<sub>o</sub>hkl</i>	<i>F<sub>o</sub>hk̄l̄</i>
0 2 6	95,4	> 88,9	100,4	> 82,0	92,9	> 80,8	74,5	< 97,4
2 2 6	96,9	> 84,8	97,9	> 84,1	95,6	> 83,6	82,8	< 96,4
2 0 6	93,4	> 81,4	92,0	> 83,7	91,1	> 78,9	82,2	< 90,3
1 1 6	115,2	< 125,1	112,9	< 128,0	122,7	> 112,9	109,4	< 124,1
1 2 6	113,4	< 123,8	104,8	< 126,0	121,2	> 111,4	103,2	< 124,2
2 1 6	115,4	< 125,2	110,9	< 121,6	123,5	> 113,6	108,9	< 119,4
1 1 2	86,3	> 74,4	86,8	> 76,7	74,5	< 86,2	84,1	> 74,4
1 2 2	85,5	> 75,5	81,6	> 77,9	74,4	< 86,1	80,4	> 76,7
2 1 2	85,1	> 73,3	82,0	> 70,2	74,0	< 85,5	80,5	> 68,9
0 2 2	65,1	< 72,6	63,7	< 75,8	70,3	> 62,9	61,8	< 73,5
2 2 2	63,5	< 71,3	67,7	< 73,8	69,9	> 62,2	66,6	< 72,7
2 0 2	64,1	< 71,5	65,3	< 70,7	69,8	> 62,6	64,1	< 69,4

Ce résultat permet de conclure que l'énantiomère dextrogyre de la forme  $F=70^{\circ}\text{C}$  de l'*o*-méthoxy (hydroxy-1' éthyl) benzène chrome tricarbonyle a pour configuration absolue:

(1*R*) méthoxy-2[(*S*) hydroxy-1' éthyl]benchrotène.  
On peut enfin en déduire immédiatement la configuration absolue de tous les composés qui ont pu être reliés par filiation chimique à cet énantiomère.

En particulier les configurations absolues suivantes correspondent respectivement aux formes dextrogyres (+) ou lévogyres (–) indiquées:

acide (1*R*) méthoxy-2 benzoïque chrome tricarbonyle:  
(–),

(1*R*) méthoxy-2 acétyl benchrotène: (–),

(1*R*) hydroxy-2 acétyl benchrotène: (+),

(1*R*) hydroxy-2 [(*R*) hydroxy-1' éthyl] benchrotène  
( $F=184^{\circ}$ ): (+).

#### Références

- BESANCON, J. & TIROUFLET, J. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 861.  
BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.  
CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, n° 4, 385.  
DABARD, R. & MEYER, A. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **264**, 903.  
DUSAUSOY, Y., PROTAS, J., BESANCON, J. & TIROUFLET, J. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **271**, 1070.  
HOREAU, A. (1961). *Tetrahedron Letters*, n° 15, 506.  
PAULING, L. (1960). *The Nature of Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
SCHÖGL, K. (1966). *Fortschr. Chem. Forsch.* **6**, 479.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 3188

## A Proton Magnetic Resonance Study of Lithium Acetate Dihydrate, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BY A. C. PADMANABHAN AND R. SRINIVASAN

*Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12, India*

(Received 5 July 1972)

A proton magnetic resonance study of single crystals of  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is reported. It confirms the earlier X-ray studies on the crystal by Galigné, Mouvet & Falgueirettes [*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 368] and suggests a more probable location for the protons of the water molecules.

### Introduction

The structure of  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was first studied by Amirthalingam & Padmanabhan (1958). The space group was fixed as *Cmm2*, purely on the packing considerations of the four acetate ions. Clark (1964) pointed out that this structure was not satisfactory and needed refinement on the grounds that (i) the lithium coordination is sixfold and (ii) the bond-lengths are not consistent. Galigné, Mouvet & Falgueirettes (1970) have since carried out a refinement and conclude that the crystals are orthorhombic, space group *Cmmm* (not *Cmm2*), with  $Z=4$ , and cell dimensions  $a=6.820 \pm 0.007$ ,  $b=10.88 \pm 0.01$ ,  $c=6.620 \pm 0.007$  Å. The coordination number of the lithium ion is 4 (not 6). They proposed two different types of water molecules, confirming the observation of Cadene (1969), who noted a splitting of certain absorption bands in IR spectra at low temperatures.

Galigné *et al.* (1970) have also tried to fix the positions of the protons. The O–H distances in the water molecules, so obtained, are very short. The inaccuracy in the proton positions is to be expected in their sort of

study, the electronic cloud being strongly asymmetric in an O–H bond. However, the positions found require too short a distance between the protons of the water molecule. Hence the present p.m.r. study was carried out to locate the water protons more precisely, using the magnitudes of the  $p$ – $p$  vectors obtained from the p.m.r. data, in conjunction with the X-ray results.

### Experimental

Crystals of  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were grown by slow evaporation of an aqueous solution of the salt at room temperature. Most of the crystals tended to twin on [110]. Rejecting these, and selecting the proper seeds, 'single crystals' were finally obtained. These had a tendency to grow in one of two habits: (a) in the form of thin plates with six sides, the *ab* face being well developed, the *c* axis being dwarfed; (b) in the form of bigger crystals with a well-developed *bc* face and a retardation in the direction of the *a* axis. The crystals were verified to be 'single', by using a polarizing microscope. Crystals of dimensions  $1.5 \times 1.5 \times 0.5$  cm were used in the experiment.