

Références

- ABEL, E. W., BENNET, M. A., BURTON, R. & WILKINSON, G. (1958). *J. Chem. Soc.* pp. 4559–4563.
- DAVIS, R. E. & TULINSKY, A. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4583–4588.
- DOERING, W. VON E. & KNOX, L. M. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3203–3206.
- DUNITZ, J. D. & PAULING, P. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2188–2197.
- DUSAUSOY, Y., GUILARD, R., PROTAS, J. & TIROUFLET, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 2134–2136.
- DUSAUSOY, Y., GUILARD, R. & PROTAS, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 228–230.
- FISCHER, E. O. & OFELE, K. (1958). *Chem. Ber.* **91**, 2395–2399.
- GUILARD, R., TIROUFLET, J. & FOURNARI, P. (1971). *J. Organomet. Chem.* **33**, 195–213.
- GUILARD, R. (1971). Thèse. Université de Dijon.
- MUNRO, J. D. & PAUSON, P. L. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 3475–3479, 3479–3486.
- PAUSON, P. L., SMITH, G. H. & VALENTINE, J. H. (1967a). *J. Chem. Soc. (C)*, pp. 1057–1061.
- PAUSON, P. L., SMITH, G. M. & VALENTINE, J. H. (1967b). *J. Chem. Soc. (C)*, pp. 1061–1065.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 488

Structure Cristalline de la Forme $F=122^{\circ}\text{C}$ du Triméthylène-2,1' [α -Phényl, α -Hydroxypropyl]-1 Ferrocène

PAR C. LECOMTE, Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherches associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Case Officielle n° 72, 54-Nancy, France

ET C. MOÏSE ET J. TIROUFLET

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

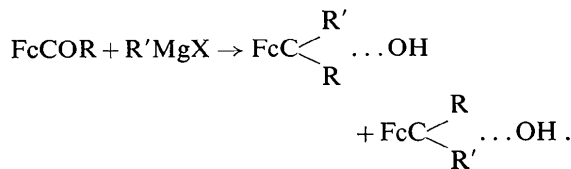
(Reçu le 26 septembre 1972, accepté le 26 octobre 1972)

The $F=122^{\circ}\text{C}$ form of 2,1'-trimethylene-1-[α -phenyl- α -hydroxypropyl]ferrocene ($\text{FeC}_{22}\text{OH}_{24}$) crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$ with four molecules in the unit cell of dimensions $a=11.42$, $b=13.25$, $c=11.48$ Å, $\beta=97.75^{\circ}$. The 1212 independent reflexions were collected on an automatic diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation; the structure was solved by the heavy-atom method and refined by the least-squares method to an R value of 0.071. The relative configuration of 2,1'-trimethylene-1-[α -phenyl- α -hydroxypropyl]ferrocene with fusion point 122°C , is: (R)-2,1'-trimethylene-1-[(S)- α -phenyl- α -hydroxypropyl]ferrocene or (S)-2,1'-trimethylene-1-[(R)- α -phenyl- α -hydroxypropyl]ferrocene. It is in agreement with that proposed by Moïse from infrared and n.m.r. spectra. The two five-membered rings are planar, the dihedral angle between the cyclopentadienyl rings being 10° . The mean bond distances are $\text{Fe}-\text{C}=2.056$, $\text{C}-\text{C}=1.453$ Å (in the cyclopentadienyl rings).

I. Introduction

Les cétones ferrocéniques I et II (Fig. 1) sont chirales et dédoublables en deux énantiomères. De plus, les deux faces de l'anneau cyclopentadiénique portant les fonctions cétones sont diastéréotopiques et toute synthèse qui introduit un carbone asymétrique sur ces chaînons latéraux est diastéréogène (Fig. 1).

Dans un travail récent (Moïse, Monin & Tirouflet, 1972), nous avons montré que la stéréo-sélectivité de ces réactions varie considérablement avec la nature du groupe inducteur. En particulier, l'induction par un pont triméthylène apparaît très différenciée de celle observée par un groupe alcoyle. Le contraste apparaît immédiatement si on compare le résultat obtenu lors d'une synthèse magnésienne sur les cétones I et II (Fig. 1):



Si la cétone porte un inducteur méthyle (cétone I), la stéréochimie de l'alcool majoritaire obtenu est indépendante de l'ordre d'introduction des radicaux R et R', c'est-à-dire que l'on obtient le même alcool prépondérant si l'on utilise la séquence indiquée ou les séquences $\text{FcCOR}' + \text{RMgX}$.

Si la cétone porte l'inducteur 'pont triméthylène' (cétone II) la stéréochimie de l'alcool prépondérant obtenu dépend de la chronologie de l'introduction des deux radicaux R et R'.

Ce résultat apparaît fondamental pour proposer des modèles de transition aptes à rendre compte de l'induction asymétrique induite par les divers groupes.

Mais, pour que les conclusions soient cohérentes, il était indispensable de déterminer avec certitude la stéréochimie relative des alcools diastéréoisomères III et IV dérivés de la cétone pontée II (Fig. 1).

L'attribution d'une stéréochimie donnée à chacun des alcools peut être proposée sur des bases raisonnables par analyse critique des données infrarouges et r.m.n.

En effet, les deux alcools montrent tout d'abord une bande infrarouge à 3570 cm^{-1} et l'on admet généralement que cette bande traduit l'existence d'une liaison entre le fer et l'hydrogène du radical OH. La conformation des alcools doit donc être celle représentée sur la Fig. 1 (conformations III et IV).

D'autre part les spectres r.m.n. montrent un blindage appréciable pour l'un des protons ferrocéniques de l'un des alcools. Cette particularité s'interprète au mieux si l'on admet que cet alcool est le diastéréoisomère III. En effet, seule la structure III autorise le blindage sélectif de l'un des protons cyclopentadiéniques par effet d'anisotropie magnétique du groupe phényle. Toutefois les seules données spectroscopiques laissent subsister une certaine marge d'incertitude. En effet, on devrait s'attendre à trouver pour l'alcool IV un blindage de l'un des groupes CH_2 par le phényle. Or les groupes méthylènes ne se différencient pas.

Ceci montre la fragilité de l'hypothèse avancée pour étayer la configuration proposée pour l'alcool III. Cette hypothèse repose d'ailleurs en dernière analyse sur un postulat conformationnel du groupe phényle.

Seule une étude cristallographique pouvait apporter

une réponse définitive au problème de la configuration relative recherchée et définir sans ambiguïté les aspects conformationnels de la molécule: positions relatives des deux noyaux cyclopentadiéniques sous la contrainte du pont triméthylène et surtout inclinaison du groupe phényle supposé responsable du blindage observé en r.m.n.

L'étude cristallographique a été faite sur la forme racémique IV (Fig. 1) $F=122^\circ\text{C}$ (l'alcool diastéréoisomère III fond à 105°C).

II. Partie expérimentale

La forme racémique $F=122^\circ\text{C}$ cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants: $a=11,42 \pm 0,01$, $b=13,25 \pm 0,01$, $c=11,48 \pm 0,01$ Å, $\beta=97,75 \pm 0,20^\circ$, $D_c=1,42\text{ g cm}^{-3}$, $Z=4$.

L'examen de la présence des réflexions fait apparaître une loi de type $h+l=2n$ sur $h0l$ et sur $0k0$ une loi de type $k=2n$: le groupe d'espace est donc $P2_1/n$.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre; sur les 1800 réflexions enregistrées, 1212 satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,20$ ont été conservées pour résoudre la structure. Elles ont ensuite 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 fer a été déterminée à partir des deux sections de la fonction de Patterson ($\frac{1}{2}, v, \frac{1}{2}$ et $u, \frac{1}{2}, w$), les coordonnées de cet atome affinées par une méthode de moindres carrés conduisent au facteur résiduel $R=0,40$. Des sections de densité électronique font alors apparaître de manière très diffuse les deux cycles pentadiéniques; l'affinement des coordonnées fractionnaires des dix atomes de carbone et de l'atome de fer conduit à un indice résiduel $R=0,33$. Une deuxième série de sections fait alors apparaître clairement les atomes manquants.

Compte tenu de la diffusion anormale de l'atome de fer, l'affinement de chaque atome affecté du facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit à l'indice résiduel $R=0,071$. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires de chaque atome et leur écart-type; le Tableau 2 donne les composantes β_{ij} du tenseur d'agitation thermique de chaque atome selon l'expression

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

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à The National Lending Library, England (Publication Supplémentaire No. SUP 30035). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CHI 1 NZ, England.

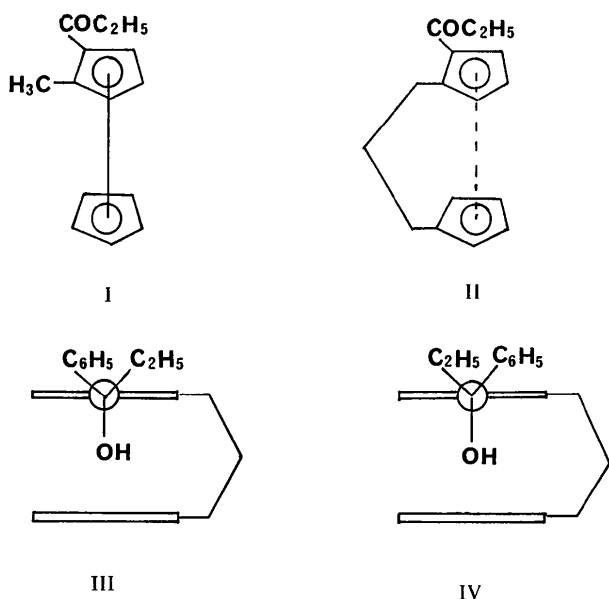


Fig. 1. Formules des composés étudiés.

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

	x	y	z
Fe	9108 (13)	17718 (16)	16200 (20)
C(1)	-6607 (78)	12118 (90)	19345 (104)
C(2)	-5346 (90)	22627 (100)	22692 (106)
C(3)	-3890 (94)	28304 (97)	12220 (162)
C(4)	-3977 (96)	21358 (81)	2656 (117)
C(5)	-5851 (84)	11278 (90)	7060 (115)
C(6)	21832 (111)	10361 (155)	27775 (158)
C(7)	21226 (109)	20601 (164)	30258 (177)
C(8)	23623 (105)	26719 (159)	20153 (168)
C(9)	25567 (100)	19691 (138)	11051 (237)
C(10)	24491 (110)	9552 (170)	15041 (227)
C(11)	-9310 (77)	3496 (104)	27215 (100)
C(12)	-21938 (82)	4558 (85)	30023 (110)
C(13)	-31101 (110)	5367 (105)	20517 (126)
C(14)	-42967 (105)	6443 (106)	22273 (140)
C(15)	-45266 (121)	7034 (108)	34256 (223)
C(16)	-36361 (114)	6353 (97)	43530 (166)
C(17)	-24514 (106)	5267 (92)	41422 (143)
C(18)	-7559 (125)	-6753 (92)	20992 (141)
C(19)	-9724 (149)	-15714 (115)	29483 (161)
C(20)	-5256 (126)	27360 (127)	34913 (197)
C(21)	6836 (142)	32542 (157)	39255 (234)
C(22)	17416 (157)	25233 (171)	41627 (219)
O	-1269 (70)	4244 (72)	38303 (94)

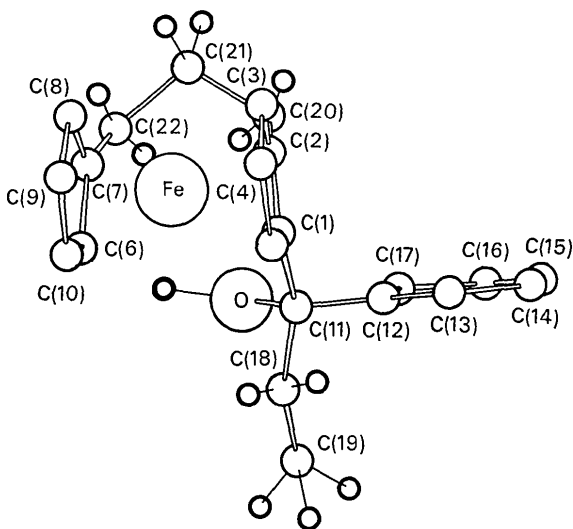
IV. Description de la structure moléculaire

La conformation moléculaire est représentée sur les Fig. 2 et 3, qui sont respectivement les projections de la molécule sur les plans xOy et yOz .

IV. 1. Conformation moléculaire

Les deux cycles pentadiéniques sont en position éclipsée (Fig. 3). La géométrie des cycles pentadiéniques apparaît normale: la distance moyenne des liaisons C-C est de 1,45 Å (Tableau 3) ($\sigma=0,02$ Å); les valeurs des angles C-C-C (Tableau 4) sont comprises

entre 106 et 111° ($\sigma=1^\circ$) avec une valeur moyenne de 108° conforme à la valeur de l'angle du pentagone régulier. Si l'on détermine les équations des plans moyens des deux cycles par méthode de moindres carrés, l'écart des atomes au plan moyen montre la rigoureuse planéité de ces cycles (Tableau 5) et le calcul de l'angle entre les deux plans montre un écart au parallélisme de 10° (Fig. 2), valeur voisine de celle trouvée dans l' α -cétone-1,1' triméthylène ferrocène (8,8°) (Jones, Marsh & Richards, 1965). Il en résulte une variation sensible des distances fer-carbone (Tableau 3). En effet, les distances Fe-C(7) et Fe-C(2) sont de 2,02 Å ($\sigma=0,01$ Å) alors que Fe-C(5) et Fe-C(10) sont de 2,09 Å ($\sigma=0,01$ Å).

Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan xOy .Tableau 2. *Coefficient du tenseur d'anisotropie thermique* ($\times 10^6$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	5254	8594	8670	-400	3076	-883
C(1)	4787	6120	7331	66	343	-3365
C(2)	5605	5323	7997	1414	229	632
C(3)	5703	8206	10246	-1347	2526	-3940
C(4)	6569	5935	8930	-3840	3967	743
C(5)	5390	5649	5855	-551	2587	1303
C(6)	6602	10706	11507	-287	-2230	3171
C(7)	5662	19468	14820	-3430	-1515	-9230
C(8)	4022	13992	14364	3617	1942	2039
C(9)	4905	11572	16566	2935	2882	447
C(10)	6538	14298	14353	831	3296	-1781
C(11)	5629	7021	8472	1278	2736	-2781
C(12)	6098	3298	8793	787	4456	1126
C(13)	7285	4650	9442	-123	2753	5251
C(14)	7431	8456	17490	-2292	4756	-9146
C(15)	10369	6909	17539	657	5343	-4698
C(16)	9510	6117	12123	-2632	8610	2546
C(17)	9161	7102	9352	-1692	5807	-2606
C(18)	13696	5466	15430	-675	10420	-6342
C(19)	18492	6441	17488	-517	11064	-7985
C(20)	8287	10054	13284	-1422	4159	-5997
C(21)	10281	14100	16739	-2635	1186	-7843
C(22)	9784	19330	11546	-1592	-771	-3941
O	6591	11292	8376	-191	111	-4388

Tableau 3. Distances interatomiques

Distances fer-carbone des cycles pentadiéniques

C(1)—Fe	2,028 (10) Å	C(6)—Fe	2,083 (16) Å
C(2)—Fe	2,017 (12)	C(7)—Fe	2,021 (17)
C(3)—Fe	2,059 (12)	C(8)—Fe	2,053 (16)
C(4)—Fe	2,069 (11)	C(9)—Fe	2,070 (16)
C(5)—Fe	2,073 (10)	C(10)—Fe	2,093 (17)

Distance moyenne = 2,06 (14) Å.

Distances C—C des cycles pentadiéniques

C(1)—C(2)	1,456 (18) Å	C(6)—C(7)	1,399 (30) Å
C(2)—C(3)	1,451 (21)	C(7)—C(8)	1,476 (29)
C(3)—C(4)	1,437 (21)	C(8)—C(9)	1,445 (31)
C(4)—C(5)	1,463 (17)	C(9)—C(10)	1,439 (30)
C(5)—C(1)	1,431 (18)	C(10)—C(6)	1,539 (32)

Distance moyenne = 1,45 (24) Å.

Distances C—C entre les cycles pentadiéniques

C(1)—C(6)	3,283 (15) Å	C(4)—C(9)	3,427 (16) Å
C(2)—C(7)	3,066 (16)	C(5)—C(10)	3,484 (16)
C(3)—C(8)	3,171 (16)		

Distance moyenne = 3,28 (16) Å.

Distances C—C du radical phényle

C(12)—C(13)	1,414 (16) Å	C(15)—C(16)	1,376 (24) Å
C(13)—C(14)	1,439 (18)	C(16)—C(17)	1,419 (19)
C(14)—C(15)	1,409 (30)	C(17)—C(12)	1,385 (20)

Distance moyenne = 1,407 (22) Å.

Distances C—C du pont triméthylène

C(2)—C(20)	1,539 (25) Å	C(21)—C(22)	1,552 (26) Å
C(20)—C(21)	1,569 (22)	C(22)—C(7)	1,560 (32)

Distances de liaisons du carbone tétraédrique C(11)

C(11)—C(1)	1,521 (17) Å	C(11)—O	1,472 (13) Å
C(11)—C(12)	1,532 (13)	C(11)—C(18)	1,568 (19)

Distance de liaison du radical éthyle

C(18)—C(19)	1,584 (22) Å
-------------	--------------

Distance fer-oxygène et fer-pont triméthylène

Fe—O	3,452 (11) Å	Fe—C(21)	3,345 (25) Å
Fe—C(20)	3,154 (20)	Fe—C(22)	3,115 (24)

Par ailleurs, les angles C—C—C du pont triméthylène qui devraient théoriquement être proches de 109°, étant donné le caractère sp^3 des liaisons sont, en fait de 112, 114, 114°; les longueurs de liaison sont par contre celles attendues pour de simples liaisons C—C. Enfin, les carbones C(20) et C(22) s'écartent des plans moyens des cycles pentadiéniques [0,04 Å pour C(20)

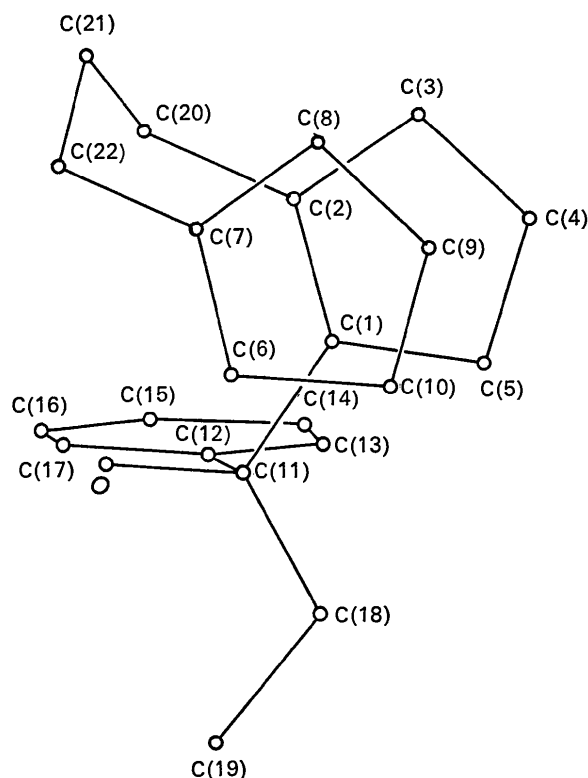
Fig. 3. Projection de la molécule sur le plan $y0z$.

Tableau 4. Angles de liaison

Cycles pentadiéniques

C(1)—C(2)—C(3)	107,6 (1,0)°	C(6)—C(7)—C(8)	111,1 (1,5)°
C(2)—C(3)—C(4)	108,0 (1,1)	C(7)—C(8)—C(9)	106,0 (1,5)
C(3)—C(4)—C(5)	108,3 (1,1)	C(8)—C(9)—C(10)	111,5 (1,6)
C(4)—C(5)—C(1)	107,5 (1,0)	C(9)—C(10)—C(6)	105,9 (1,6)
C(5)—C(1)—C(2)	108,6 (1,1)	C(10)—C(6)—C(7)	106,9 (1,5)

Radical benzénique

C(17)—C(12)—C(13)	119,7 (1,2)°	C(14)—C(15)—C(16)	121,7 (1,5)°
C(12)—C(13)—C(14)	121,1 (1,2)	C(15)—C(16)—C(17)	120,1 (1,4)
C(13)—C(14)—C(15)	116,6 (1,3)	C(16)—C(17)—C(12)	120,0 (1,2)

Carbone asymétrique C11

C(12)—C(11)—O	108,1 (0,9)°	C(1)—C(11)—C(12)	109,3 (0,9)°
C(12)—C(11)—C(18)	111,1 (1,0)	C(1)—C(11)—O	108,0 (0,9)
O—C(11)—C(18)	110,5 (1,0)	C(1)—C(11)—C(18)	109,8 (1,0)

Pont triméthylène

C(2)—C(20)—C(21)	111,6 (1,4)°	C(21)—C(22)—C(7)	113,4 (1,7)°
C(20)—C(21)—C(22)	114,5 (1,7)		

Radical éthyle

C(11)—C(18)—C(19)	109,7 (1,1)°
-------------------	--------------

Tableau 5. Equations des plans moyens

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)

$$-3,136x + 0,377y - 0,665z = 2,463$$

C(6)–C(7)–C(8)–C(9)–C(10)

$$1,831x - 0,016y + 0,657z = 5,836$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

	Plan					Plan				
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)
C(1)	-0,000					C(6)	0,009			
C(2)	-0,005					C(7)	-0,008			
C(3)	-0,009					C(8)	0,003			
C(4)	-0,009					C(9)	0,003			
C(5)	0,005					C(10)	-0,009			
C(11)	0,100					C(22)	-0,152			
C(20)	0,044					Fe	-1,648			
Fe	-1,637									

Radical benzénique

$$0,226x + 2,039y - 0,028z = -0,500$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(12)	-0,014	C(15)	0,005
C(13)	0,008	C(16)	0,003
C(14)	0,005	C(17)	0,009

Angle entre le plan moyen benzénique et le plan moyen défini par C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) = 89,3°.

et 0,15 Å pour C(22)] malgré le caractère sp^2 des liaisons relatives aux carbones C(2) et C(7).

L'introduction d'un pont triméthylène se traduirait donc par une déformation angulaire du pont et un écart au parallélisme des deux cycles. Il déterminerait de plus la position éclipsée des cycles pentadiéniques.

Le carbone asymétrique C(11) porteur de la fonction alcool est parfaitement tétraédrique; les angles de liaisons C–C–C et C–C–O sont compris entre 108 et 111° (Tableau 4), les distances de liaisons entre 1,52 et 1,56 Å ($\sigma=0,02$ Å) et la distance C–O du radical hydroxyle est de 1,47 Å (Tableau 3). Le carbone C(18) du radical éthyle est également nettement tétraédrique puisque l'angle C(11)–C(18)–C(19) est de 109°. Enfin le noyau benzénique est plan et régulier avec une distance de liaison moyenne de 1,41 Å et un angle moyen de 120°.

IV. 2. Configuration relative de la molécule

La configuration relative de la forme étudiée correspond donc à la structure IV.

Cette configuration est précisément celle qui a été proposée antérieurement à partir des seules données spectroscopiques.

Le noyau phényle se trouve situé du côté du pont mais son orientation n'est pas très favorable au blindage des protons méthyléniques du carbone 20 car l'angle que fait le plan moyen de ce noyau avec le plan moyen défini par C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) est de 89° (Tableau 5). Le carbone C(20) est donc assez éloigné de l'axe du cône d'anisotropie magnétique du noyau benzénique (Fig. 4).

On s'explique donc l'absence de blindage magnétique de ces protons.

Dans la systématique (R,S) de Cahn, Ingold & Prelog (1966) adaptée par Schlögl (1966) à la série métallocénique la configuration relative de l'alcool

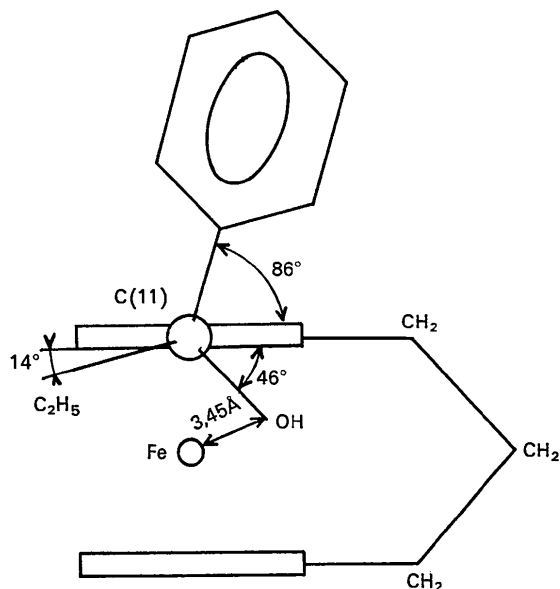
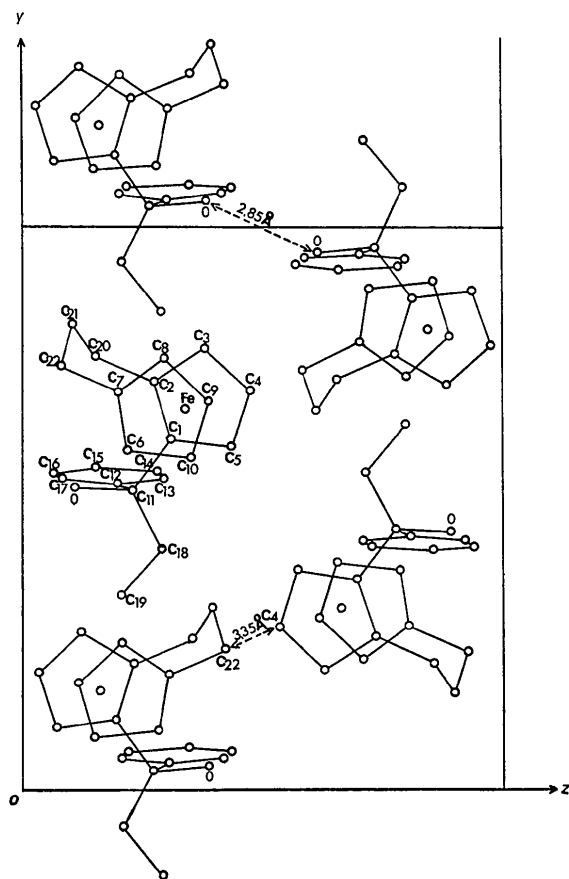


Fig. 4. Conformation du carbone asymétrique C(11).

Fig. 5. Projection de la structure sur le plan yOz .

étudié correspond donc à celle des deux formes énantiomères possibles :

(*R*) triméthylène-2,1'

[(*S*) α -phényl- α -hydroxypropyl]-1 ferrocène

ou

(*S*) triméthylène-2,1

[(*R*) α -phényl- α -hydroxypropyl]-1 ferrocène .

V. Empilement moléculaire

Nous avons reporté sur la Fig. 5 les distances intermoléculaires les plus courtes. On remarque une distance de 2,85 Å entre les oxygènes de deux molécules proches voisines mais étant donné que les spectres infrarouges montrent que le proton de la fonction alcool dans chaque molécule est lié à l'atome de fer, il ne peut y avoir de liaison hydrogène intermoléculaire. Par ailleurs on remarque une distance de 3,35 Å entre les carbones C(22) et C(4). Toutes les autres distances sont supérieures à 3,50 Å.

Conclusion

Connaissant la configuration relative de la forme $F=122^\circ\text{C}$, on en déduit immédiatement celle de l'alcool diastéréoisomère $F=105^\circ\text{C}$ obtenu concurremment lors de l'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur la cétone II.

Or c'est l'isomère $F=122^\circ\text{C}$ qui se forme en majorité dans cette réaction. D'autre part nous avons signalé, dans l'introduction, qu'il y a inversion de la configuration de l'alcool prépondérant lorsqu'on change la chronologie de l'introduction des deux radicaux portés sur le carbone alcoolique (l'action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ sur la cétone benzoylée donne un excédent de l'alcool $F=105^\circ\text{C}$).

On peut interpréter l'ensemble de ces phénomènes en supposant que l'encombrement par un pont triméthylène est suffisamment important pour imposer une inclinaison spécifique du groupe cétonique dans l'état de transition. Cette inclinaison doit être toujours la même quel que soit le radical alcoyle porté par la cétone.

Par contre, si l'induction est imposée par un groupe méthyle cette inclinaison varie avec l'encombrement du radical *R* porté par la cétone substrat.

Nous avons indiqué ailleurs les modèles proposés dans chacun des cas pour les états de transition (Moïse *et al.*, 1972).

Références

- CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 385-415.
 JONES, N. D., MARSH, R. E. & RICHARDS, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 330-336.
 MOÏSE, C., MONIN, J. P. & TIROUFLET, J. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 2048-2054.
 SCHLÖGL, K. (1966). *Fortschr. Chem. Forsch.* **6**, 479-514.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 493

The Crystal Structure of Ammonium Tartrate

BY V. S. YADAVA AND V. M. PADMANABHAN

Nuclear Physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay-85(AS) India

(Received 7 November 1972; accepted 7 November 1972)

Piezoelectric ammonium tartrate, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with $a=7.083$ (1), $b=6.128$ (3), $c=8.808$ (1) Å; $\beta=92.42$ (1)° and $Z=2$. The crystal structure has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data by the symbolic addition method and refined by full-matrix least squares to an *R* index of 0.086. The tartrate ion consists of two planar halves, each having a carboxyl group, a tetrahedral carbon atom and a hydroxyl oxygen atom. The two parts are found to be identical within experimental error, with an interplanar angle of 62°. The structure is stabilized by a three-dimensional network of hydrogen bonds.

Introduction

The conformation of the tartrate ion has been determined in a number of structures (Beever & Hughes, 1941; Sadanaga, 1950; van Bommel & Bijvoet, 1958; Ambady & Kartha, 1968; Ambady, 1968). The ion consists of two planar halves, each containing a carboxyl group, a tetrahedral carbon atom and a hydroxyl oxygen atom. It has been observed by Okaya, Stemple

& Kay (1966) that although the two parts are similar in overall shape, there exist slight differences in certain equivalent bond lengths, bond angles or planarity. Whether such an asymmetry in these seemingly equivalent groups is due to packing forces or is inherent in the tartrate ion itself is not clear. To establish the conformation of the tartrate ion and to study the intermolecular hydrogen bonds, the present structure investigation was undertaken.