

ETUDE DE PHOSPHONATES CYCLANIQUES

3. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLÉCULAIRE DE L'HYDROXY-1 CYCLODÉCYLPHOSPHONATE DIMÉTHYLIQUE

G. SAMUEL et R. WEISS

Equipe de Recherche Associée No. 8
Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie, BP 296/R8
1, rue Blaise Pascal, 67—Strasbourg—France

(Received in France 17 February 1970; Received in the UK 11 March 1970)

Résumé—L'hydroxy-1 cyclodécyphosphonate diméthylique cristallise dans le système triclinique; le groupe spatial est PI avec $Z = 2$. Les dimensions de la maille élémentaire sont $a = 10\cdot86 \text{ \AA}$; $b = 13\cdot15 \text{ \AA}$; $c = 8\cdot467 \text{ \AA}$; $\alpha = 111\cdot65^\circ$; $\beta = 76\cdot09^\circ$; $\gamma = 141\cdot41^\circ$. La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique et affinée par moindres carrés en utilisant des facteurs de température anisotropes jusqu'à un facteur R de 0·057 ($R_{\text{w}} = 0\cdot066$). La conformation du cycle est de type bateau chaise bateau. Une étude comparative des conformations de la cyclodécanone et de l'hydroxy-1 cyclodécyphosphonate diméthylique a permis de montrer que très probablement c'était une forme instable de la cyclodécanone qui réagissait lors de la formation du produit étudié. Chaque molécule est liée à son homologue centrosymétrique par deux liaisons hydrogène (2·719 Å).

Abstract—Crystals of 1-hydroxycyclodecyl dimethyl phosphonate are triclinic with space group PI. The unit cell dimensions are $a = 10\cdot86$; $b = 13\cdot15$; $c = 8\cdot467 \text{ \AA}$; $\alpha = 111\cdot65^\circ$; $\beta = 76\cdot09^\circ$; $\gamma = 141\cdot41^\circ$. The structure was solved by the symbolic addition procedure and refined with anisotropic temperature factors by the least-squares method to a conventional R index of 0·057 ($R_{\text{w}} = 0\cdot066$). The ring conformation is boat chair boat. A comparative study of the conformations of cyclohexanone and 1-hydroxy cyclodecyl dimethyl phosphonate has shown that it is probably a less stable form of cyclohexanone which reacts during the addition of dimethyl phosphite. Each molecule is bonded to its centrosymmetric homologue through two hydrogen bonds (2·719 Å).

LA CONFORMATION des alcanes cycliques et macrocycliques a fait l'objet de nombreux travaux.¹ Certaines ont été établies par analyse conformationnelle, d'autres par radiocristallographie. En étudiant les hydroxy-1 cycloalcanyl phosphonates diméthyliques, nous avons cherché à mettre en évidence de nouvelles conformations soit en étudiant des cycles dont aucune conformation n'était connue (c'est le cas du cyclotridécane), soit en étudiant des cycles dont les conformations connues ne correspondaient pas aux formes les plus stables (c'est le cas du cyclononane). De plus, ce type de dérivé étant obtenu par addition sur une cyclohexanone, nous pouvions espérer expliquer de façon précise le mécanisme de cette réaction et notamment l'inertie de la cyclodécanone vis-à-vis de ce type de réaction. Le présent article rend notamment compte de la structure cristalline et moléculaire de l'hydroxy-1 cyclodécyphosphonate diméthylique.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique⁴ après mise à l'échelle absolue de l'ensemble des réflexions mesurées par une courbe $K(s)^5$. Nous

avons pris pour hypothèse de départ le groupe d'espace PI; hypothèse qui s'est trouvée vérifiée par la suite.

Le calcul des facteurs de diffusion atomique et la technique de l'affinement par moindres carrés sont analogues à ceux évoqués dans une étude précédente.³

Un calcul de série de Fourier tridimensionnelle effectué avec la séquence de signes exacte et en prenant pour coefficients les facteurs de structure normalisés *E* a permis de placer tous les atomes de la molécule. Cette hypothèse nous a donné un facteur de fiabilité *R* = 0.36. En utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope, trois cycles d'affinement par moindres carrés (matrice totale) avec une pondération: $\omega = 0.25$ si $F_0 < 4$ et $F_0 > 50$, $\omega = 1$ si F_0 est compris entre 5 et 17 avec interpolation

TABLEAU 1

	X	Y	Z
P	0.0687(2)	0.8901(1)	0.1144(1)
O1	0.0764(5)	1.0152(4)	0.1899(4)
O2	0.2793(5)	0.9749(4)	0.1145(4)
O3	-0.0506(5)	0.7556(4)	0.2109(4)
O4	0.0637(4)	0.8811(4)	-0.1944(4)
C1	-0.0475(6)	0.7577(5)	-0.1042(5)
C2	-0.2644(6)	0.6510(5)	-0.1006(5)
C3	-0.3835(7)	0.5590(6)	-0.2699(6)
C4	-0.4294(7)	0.4138(6)	-0.4000(6)
C5	-0.5305(7)	0.2707(6)	-0.3307(7)
C6	-0.4875(8)	0.1770(6)	-0.4214(7)
C7	-0.2707(8)	0.2844(6)	-0.4264(6)
C8	-0.1534(8)	0.3725(6)	-0.2596(7)
C9	-0.1154(8)	0.5130(6)	-0.1239(6)
C10	-0.0110(6)	0.6589(6)	-0.1902(6)
C11	0.4540(8)	1.1410(8)	0.0843(8)
C12	-0.0286(8)	0.8037(7)	0.3951(6)
H21	-0.2650(62)	0.7355(53)	-0.0286(53)
H22	-0.3215(61)	0.5794(52)	-0.0356(52)
H31	-0.3096(74)	0.6511(63)	-0.3298(64)
H32	-0.5085(64)	0.5162(54)	-0.2388(53)
H41	-0.3076(72)	0.4592(62)	-0.4533(61)
H42	-0.5111(66)	0.3689(56)	-0.5023(55)
H51	-0.6703(71)	0.1907(61)	-0.3396(60)
H52	-0.4881(68)	0.3159(58)	-0.2066(57)
H61	-0.5415(69)	0.1144(60)	-0.5513(59)
H62	-0.5559(81)	0.0855(69)	-0.3679(71)
H71	-0.2129(72)	0.3549(62)	-0.4924(61)
H72	-0.2677(78)	0.1984(69)	-0.5076(68)
H81	-0.0321(85)	0.4168(72)	-0.2908(71)
H82	-0.2203(74)	0.2833(64)	-0.2045(63)
H91	-0.0304(67)	0.5610(56)	-0.0228(56)
H92	-0.2453(74)	0.4566(63)	-0.0831(63)
H101	-0.0548(61)	0.6119(52)	-0.3148(53)
H102	0.1400(70)	0.7487(60)	-0.1870(59)

Les atomes d'hydrogène sont numérotés H1 et H12 pour deux atomes liés au carbone Ci.

TABLEAU 2
 $f = f_0 \exp(-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2kl\beta_{23} + 2h\beta_{13}))$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B(\text{\AA}^2)$
P	0.0165 (3)	0.0103 (2)	0.0139 (2)	0.0103 (2)	0.0005 (2)	0.0026 (1)	3.0
O1	0.0274 (9)	0.0144 (6)	0.0188 (7)	0.0166 (7)	-0.0005 (6)	0.0021 (5)	4.2
O2	0.0185 (9)	0.0159 (7)	0.0211 (7)	0.0128 (7)	-0.0011 (6)	0.0035 (5)	4.3
O3	0.0248 (9)	0.0121 (6)	0.0133 (6)	0.0127 (6)	0.0014 (5)	0.0041 (4)	3.8
O4	0.0183 (8)	0.0134 (6)	0.0138 (6)	0.0113 (6)	0.0047 (5)	0.0071 (4)	3.4
C1	0.0166(11)	0.0118 (8)	0.0128 (8)	0.0111 (8)	0.0028 (7)	0.0044 (6)	2.9
C2	0.0167(11)	0.0131 (8)	0.0142 (8)	0.0119 (9)	0.0025 (7)	0.0044 (6)	3.1
C3	0.0194(12)	0.0158 (9)	0.0162 (9)	0.0138(10)	0.0000 (8)	0.0039 (7)	3.7
C4	0.0225(13)	0.0166(10)	0.0154 (9)	0.0152(10)	-0.0008 (8)	0.0027 (7)	4.0
C5	0.0171(12)	0.0126 (9)	0.0205(10)	0.0096 (9)	0.0038 (8)	0.0039 (7)	4.3
C6	0.0243(14)	0.0126 (9)	0.0203(11)	0.0126(10)	0.0002 (9)	0.0019 (8)	4.7
C7	0.0282(15)	0.0150 (9)	0.0170(10)	0.0170(11)	0.0017 (9)	0.0023 (7)	4.3
C8	0.0310(16)	0.0177(10)	0.0202(11)	0.0205(12)	0.0000(10)	0.0022 (8)	4.5
C9	0.0276(14)	0.0165(10)	0.0160 (9)	0.0184(11)	-0.0007 (8)	0.0020 (7)	3.9
C10	0.0163(11)	0.0126 (8)	0.0170 (9)	0.0116 (9)	0.0011 (8)	0.0024 (7)	3.4
C11	0.0171(14)	0.0176(12)	0.0331(16)	0.0078(11)	0.0036(11)	0.0102(11)	6.7
C12	0.0316(15)	0.0215(11)	0.0102 (9)	0.0200(12)	0.0016 (8)	0.0042 (7)	4.6

linéaire entre ces valeurs, nous ont conduit à une valeur du facteur R de 0·098. Un calcul de Fourier différence réalisé à ce stade de l'affinement nous a permis de placer l'ensemble des atomes d'hydrogène à l'exception de ceux des groupements méthyles et hydroxy.

L'introduction des atomes d'hydrogène dans le calcul des facteurs de structure nous a permis de ramener le facteur R à 0·084. Le facteur d'agitation thermique de ces atomes a été arbitrairement fixé à $3\cdot5 \text{ \AA}^2$. Trois cycles d'affinement en n'utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope que pour les atomes de phosphore, carbone et oxygène nous ont amené à un R de 0·064 ($R\omega = 0\cdot072$). Enfin, nous avons affiné également, pendant trois cycles, les coordonnées et le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène. Au cours de cet affinement, les facteurs B des atomes d'hydrogène prenant des valeurs très faibles, nous les avons ramenés à $3\cdot5 \text{ \AA}^2$ et nous n'avons affiné que les coordonnées de ces atomes pour atteindre finalement un facteur R de 0·057 ($R\omega = 0\cdot066$). Au cours du dernier cycle, des variations calculées des coordonnées sont toujours inférieures à $0\cdot12\sigma$.

Les coordonnées relatives et les facteurs de température des différents atomes sont donnés dans les tableaux 1 et 2. Les écarts-type relatifs à ces grandeurs sont indiqués entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres des grandeurs auxquelles ils correspondent.

La Fig. 1 représente la structure de l'hydroxy-1 cyclodécylphosphonate diméthylique.⁶

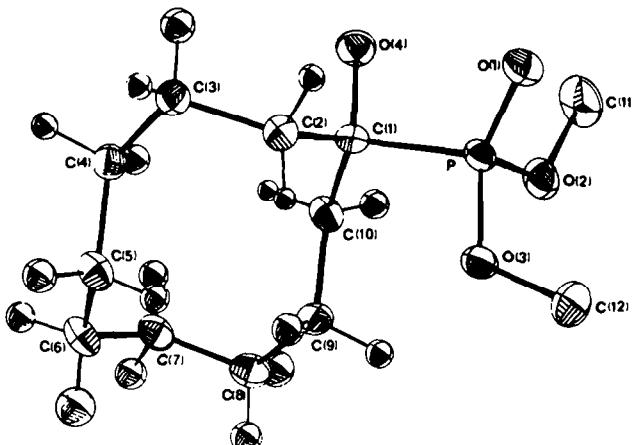


FIG 1. L'hydroxy-1 cyclodécyl phosphonate diméthylique

Les longueurs de liaisons et les angles de valence observés dans ce composé sont rassemblés respectivement dans les tableaux 3 et 4.

Les angles et leur écart-type sont exprimés en degrés.

Les longueurs de liaisons C—H des groupements méthylénés sont toutes inférieures à la valeur admise pour les cycloalcanes: $1\cdot109 \text{ \AA}$. On sait en effet que les positions des atomes d'hydrogène déterminées par radiocristallographie sont déplacées de $0\cdot1 \text{ \AA}$

TABLEAU 3

P	O1	1.470 (6)	O2	C11	1.462 (7)
P	O2	1.577 (5)	O3	C12	1.450 (5)
P	O3	1.565 (4)	O4	C1	1.443 (7)
P	C1	1.833 (4)	C1	C2	1.533 (8)
C2	C3	1.535 (7)	C6	C7	1.530(10)
C3	C4	1.528 (9)	C7	C8	1.520 (9)
C4	C5	1.539(10)	C8	C9	1.542(10)
C5	C6	1.535(13)	C9	C10	1.540(10)
			C10	C1	1.532(11)
C2	H21	1.057(79)	C6	H62	1.024(92)
C2	H22	0.938(66)	C7	H71	0.933(77)
C3	H31	1.053(79)	C7	H72	1.107(96)
C3	H32	0.986(72)	C8	H81	0.944(92)
C4	H41	0.993(70)	C8	H82	1.015(83)
C4	H42	1.029(69)	C9	H91	1.027(70)
C5	H51	0.958(66)	C9	H92	0.990(70)
C5	H52	1.006(55)	C10	H101	1.010(50)
C6	H61	1.058(51)	C10	H102	1.027(58)

Les longueurs sont exprimées en Å et les écarts-types situés entre parenthèses sont en millièmes.

environ en direction de l'atome auquel l'hydrogène est lié en raison de la contribution du seul électron de l'atome d'hydrogène à la liaison C—H.

Afin d'étudier la conformation du cycle à dix chainons dans ce composé, nous avons rassemblé dans le tableau 5 les angles dièdres observés dans l'hydroxy-1 cyclodécyl phosphonate diméthylique (noté HPD) et ceux observés pour la conformation bateau chaise bateau, soit par radiocristallographie soit par analyse énergétique. L'examen du tableau 5 montre qu'aux erreurs expérimentales près ($\sigma_{cccc} = 0.6^\circ$), la conformation du cycle à 10 chainons présent dans la molécule est de type bateau chaise bateau et appartient par conséquent au groupe de symétrie 2/m. Le plan de symétrie passe par les atomes C2 et C7 tandis que l'axe binaire passe par

TABLEAU 4

O1	P	O2	112.8(0.3)	P	O2	C11	120.8(0.3)
O1	P	O3	115.1(0.2)	P	O3	C12	122.1(0.3)
O1	P	C1	114.4(0.3)	P	C1	O4	103.6(0.2)
O2	P	O3	102.5(0.2)	P	C1	C2	108.1(0.2)
O2	P	C1	107.6(0.3)	P	C1	C10	112.1(0.2)
O3	P	C1	103.3(0.3)	O4	C1	C2	111.4(0.3)
O4	C1	C10	104.8(0.3)				
C10	C1	C2	116.2(0.4)	C5	C6	C7	117.6(0.4)
C1	C2	C3	118.7(0.4)	C6	C7	C8	118.4(0.4)
C2	C3	C4	119.2(0.4)	C7	C8	C9	118.4(0.4)
C3	C4	C5	115.0(0.4)	C8	C9	C10	113.3(0.4)
C4	C5	C6	114.7(0.4)	C9	C10	C1	117.4(0.4)

Les angles et leur écart-type sont exprimés en degrés.

TABLEAU 5

I	-67*	+69	+57	-154	+59	+67	-69	-52	+154	-69
II	-66	+61	+60	-153	+57	+67	-72	-53	+152	-53
III	-67	+69	+52	-151	+60	+67	-69	-52	+151	-60
IV	-60	+65	+55	-152	+57	+60	-65	-55	+152	-57
V	-66	+66	+55	-152	+55	+66	-66	-55	+152	-55
VI	-71	+71	+51	-149	+51	+71	-71	-51	+149	-51
VII	-71	+71	+52	-153	+52	+71	-71	-52	+153	-52
VIII	-71	+71	+54	-151	+53	+70	-68	-56	+153	-55
HPD	-66†	+66	+54	-151	+56	+66	-64	-56	+153	-55

Notation:

- I Dichlorure de 1,6-trans-diaminocyclodécane (variété triclinique⁷)
 II Dichlorure de 1,6-cis-diaminocyclodécane⁸
 III 1,6-trans-dibromocyclodécane⁹
 IV Dichlorure de 1,6-trans-diaminocyclodécane (variété monoclinique¹⁰)
 V Analyse énergétique : J. B. Hendrickson¹¹
 VI Analyse énergétique : K. B. Wiberg¹²
 VII Analyse énergétique : K. B. Wiberg¹²
 VIII Analyse énergétique : M. Bixon et S. Lifson¹³

HPD Hydroyl cyclodécylphosphonate diméthylelique, ce travail

* Le signe des angles dièdres correspond à la convention de Klyne et Prelog¹⁴.† Pour l'HPD, les angles dièdres sont donnés dans l'ordre suivant: ω C1C2, ω C2C3, ..., ω C10C1.

le milieu des liaisons C4-C5 et C9-C10. Cette conformation ne s'écarte pas significativement de celles mentionnées dans le tableau 5. C'est avec les valeurs calculées par J. B. Hendrickson (V) que celles observées dans l'HPD sont en meilleur accord: l'écart moyen sur les angles dièdres n'est en effet que de 0,7° alors qu'il est supérieur à 2° dans tous les autres cas.

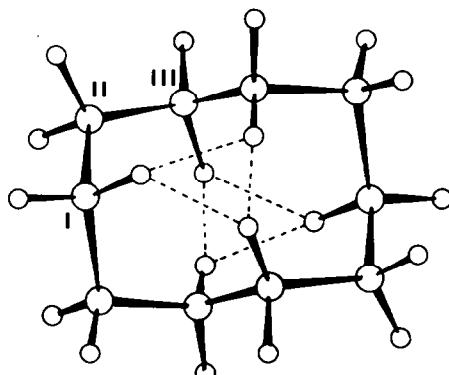


FIG 2. La conformation "Bateau Chaise Bateau" du Cyclodecane

La conformation de type bateau chaise bateau permet de distinguer trois types de méthylènes indépendants compte tenu des éléments de symétrie. Ces méthylènes sont notés I, II et III sur la figure 2. Cette conformation est de plus caractérisée par six interactions transannulaires H—H représentées en pointillés sur la figure 2. Nous avons rassemblé dans le tableau 6 les distances transannulaires observées dans ce composé (leur écart-type respectif sont indiqués entre parenthèses en Å).

TABLEAU 6

H22	H92	2.21(0.15)	H22	H52	2.26(0.08)
H52	H92	1.92(0.10)	H41	H71	2.19(0.16)
H41	H101	2.03(0.09)	H71	H101	2.25(0.08)

Ces valeurs sont supérieures à celles prévues par analyse énergétique¹¹ (1.90 pour H41-H101 et H52-H92 et 2.0 pour les autres). Ce phénomène résulte du raccourcissement apparent des longueurs de liaisons C—H évoqué précédemment. Les positions des atomes d'hydrogène étant déplacées vers les atomes de carbone auxquels ils sont liés, on observe alors nécessairement un allongement apparent des interactions transannulaires H—H.

Etude comparative de la conformation de la cyclodecanone et du dérivé étudié.
Puisqu'il est possible de distinguer trois types de groupements méthylènes dans une conformation bateau chaise bateau comme le montre la Fig. 2, il est possible de distinguer trois isomères de conformation pour la cyclodécanone selon que le carbonyle est situé en position I, II ou III. Ces trois isomères seront appellés respectivement CI, CII et CIII. Les formes stables de la cyclodécanone sont celles permettant

d'atténuer le plus d'interactions transannulaires H—H. Les formes les plus stables seront par conséquent les formes CI et CIII comme le montre la Fig. 3.

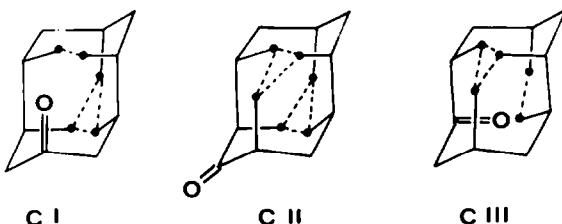


FIG 3. Les trois isomères de conformation de la cyclodecanone

Il est possible d'évaluer approximativement les différences de stabilité des conformations, CI, CII, CIII. Les travaux d'Hendrickson¹¹ ont montré que les six interactions transannulaires H—H contribuaient pour $6.28 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ à l'ensemble de l'énergie de la conformation. Ces six interactions étant presque équivalentes, on peut évaluer à 1 Kcal.mole^{-1} l'incrément d'énergie du à chaque interaction. Les formes CI et CIII permettant de supprimer deux de ces interactions et la forme CII aucune, il est logique de penser que la forme CII a une énergie supérieure de 2 Kcal.mole^{-1} à celle des deux autres et voisine de celle du cyclodécane.

Le carbone porteur du groupement phosphonate de l'hydroxy-1 cyclodecyl phosphonate diméthylique est de type II. Il y a donc nécessairement changement de conformation lors de la réaction d'addition du phosphite diméthylique sur la cyclodécanone. Hendrickson¹⁵ a calculé l'augmentation d'énergie de la conformation du cyclodecane lorsque l'on remplaçait un hydrogène d'un méthylène par un groupement méthyle. Il est donc possible, en assimilant les groupements hydroxy et phosphonate à des groupements méthyles, d'évaluer approximativement l'augmentation d'énergie de la conformation, due à la présence de ces deux groupements. En notant PI, PII et PIII les trois conformations possibles de l'hydroxyphosphonate selon que le phosphore est lié à un carbone de type I, II ou III, les trois incréments d'énergie par rapport au cyclodécane sont respectivement :

$$\begin{aligned} \text{PI: } & 0.6 + 8.6 \sim 9 \text{ Kcal.mole}^{-1} \\ \text{PII: } & 0.6 + 0.5 \sim 1 \text{ Kcal.mole}^{-1} \\ \text{PIII: } & 13.4 + 0.2 \sim 13 \text{ Kcal.mole}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons alors imaginer trois processus réactionnels permettant d'expliquer le changement de conformation entre la cétone et l'hydroxyphosphonate.

1° Formation de l'hydroxyphosphonate PI ou PIII, puis réarrangement de la conformation pour donner PII.

2° Réaction des formes CII présentes dans le liquide pour donner PII puis déplacement progressif de l'équilibre CI/CII/CIII en solution, au profit de la forme CII, par suite de sa consommation lors de la réaction.

3° Attaque du réactif sur CI ou CIII et changement simultané de conformation. Ces trois mécanismes sont représentés sur la Fig. 4.

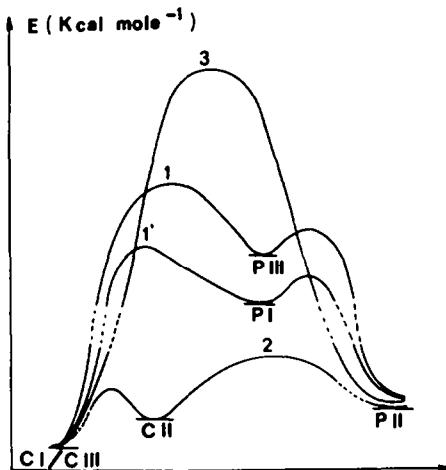


FIG 4. Diagramme énergétique des différentes étapes

En l'absence de données concernant les énergies des états de transition de ces différentes étapes, il est impossible de trancher avec certitude. Cependant, on peut penser raisonnablement que la barrière d'introconversion CII—CIII sera inférieure à toutes les autres et que c'est le mécanisme numéro 2 qui l'emportera. Cette hypothèse explique de façon satisfaisante la différence de cinétique de formation de l'HPD et de l'hydroxy-3 diméthylphosphono-3 tétraméthyl 2,2,5,5 tétrahydrofuranne.³ Dans ce cas en effet, on atteint un rendement de 60% en 2h alors que pour l'HPD, il faut attendre près de deux mois pour atteindre le même rendement. Dans l'hydroxy-3 diméthyl-phosphono-3 tétraméthyl 2,2,5,5 tétrahydrofuranne, l'étape déterminante est l'équilibre chimique cétone \rightleftharpoons phosphonate, alors que dans l'HPD nous avons en plus un équilibre des conformations de la cétone de départ, déplacé lentement par consommation de la forme CII.

Empilement. Chaque molécule est reliée à homologue centrosymétrique par deux liaisons hydrogène entre les atomes O1 et O4 pour former un cycle à huit chainons

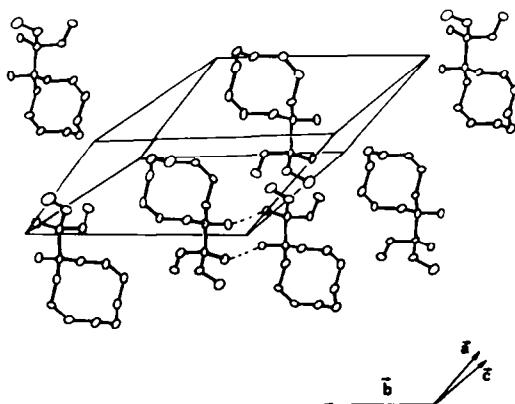


FIG 5. Empilement des molécules dans le cristal

analogue à celui rencontré dans des études précédentes.^{3, 16, 17} Les distances O1 O4 intramoléculaires et intermoléculaires sont respectivement de 3,053(4) et de 2,719(4): la liaison est donc intermoléculaire. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée en outre par des contacts de van der Waals classiques (3,60; 3,90 Å). L'empilement des molécules dans le cristal est représenté sur la figure 5.

Nous remercions vivement les professeurs G. Ourisson et J. M. Lehn pour de nombreuses et fructueuses discussions lors de la rédaction de cet article. Nous remercions également Mr. Christian Berger pour la préparation de l'hydroxy-1 cyclodectyl phosphonate diméthylique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation—Données Cristallographiques. Ce composé a été préparé selon une méthode décrite par Abramov². L'évolution de la réaction contrôlée fréquemment sur chromatoplastes a permis de constater que la cinétique de formation de ce composé est excessivement lente: il nous a fallu laisser évoluer le mélange réactionnel pendant près de deux mois avant d'obtenir des rendements appréciables. Ce composé a été caractérisé selon les techniques habituelles: ($C_{12}H_{23}O_4P$) (264,3). Calc: C, 54,53; H, 9,53; P, 11,72. Obs: C, 54,60; H, 9,56; P, 11,43%; IR: ν_{OH} 3300 cm⁻¹; $\nu_{P=O}$ 1225 cm⁻¹; ν_{P-OH} 1175 cm⁻¹; ν_{POC} Massif avec deux sommets à 1030 et 1060 cm⁻¹; RMN ($CDCl_3$): les —(CH₂)— sortent sous forme d'un pic unique à 1,55 ppm; OH vers 2,70 ppm (multiplet); 2 methoxyles à 3,80 ppm (doublet P—OCH₃); J_{PH} = 10 Hz.

Les monocristaux ont été obtenus par recristallisation dans l'ether de pétrole (30°–70°). Le système cristallin et le groupe d'espace ont été déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de Précession avec le rayonnement K $\bar{\alpha}$ du cuivre. Les paramètres de la maille cristalline ont été mesurés à l'aide d'un microdensitomètre au 1/100 mm en "piquant" le maximum de noircissement des taches prises comme bornes des longueurs à mesurer. La chambre de Précession utilisée pour l'obtention des clichés destinés à la mesure des paramètres avait été étalonnée préalablement à l'aide d'un monocrystal de chlorure de sodium. L'erreur finale a été calculée en tenant compte de l'incertitude sur le positionnement du maximum de noircissement, soit environ 0,05 mm. La densité a été mesurée par flottaison dans une solution aqueuse de nitrate de sodium.

Système Triclinique. $a = 10,86 \pm 0,01$ Å; $b = 13,15 \pm 0,01$ Å; $c = 8,467 \pm 0,006$ Å; $\alpha = 111,65 \pm 0,10^\circ$; $\beta = 76,09 \pm 0,10^\circ$; $\gamma = 141,41 \pm 0,10^\circ$. Nombre de molécules par maille: 2; $V = 699$ Å³; Densité calculée: 1,25 g cm⁻³; Densité observée: 1,26 ± 0,01 g cm⁻³; Groupe spatial: P1 ou P1.

Enregistrement des intensités. Il a été effectué sur diffractomètre automatique Pailred à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda CuK\bar{\alpha} = 1,54178$ Å). Les conditions d'enregistrement sont analogues à celles évoquées dans une étude précédente.³ Le cristal utilisé, allongé selon \vec{c} , avait pour dimensions 0,30 × 0,30 × 0,7 mm. 2013 réflexions indépendantes ont été mesurées, correspondant aux strates HK0, HK1, ... HK7 du réseau réciproque et correspondant à une inclinaison maximale du compteur de 65°. Les intensités enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu_{CuK\bar{\alpha}} = 16$ cm⁻¹). La mise à l'échelle absolue des intensités a été effectuée avec l'ensemble des mesures tandis que l'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique n'a été réalisé qu'avec l'ensemble des réflexions dont l'écart type relatif³ était inférieur ou égal à 0,2. Soit 1506 réflexions indépendantes.*

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Pour une revue bibliographique de ces travaux, consulter: J. D. Dunitz, *Perspectives in Structural Chemistry* pp. 1–70. Wiley, New York (1968)
- 2 V. S. Abramov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 73, 487 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 2855h (1951)
- 3 G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron* 26, 2995 (1970)
- 4 J. Karle, *Acta Cryst.* 21, 849 (1966)
- 5 J. Kark et H. Hauptman, *Ibid.* 6, 473 (1953)
- 6 C. K. Johnson, *Adaptation locale du programme, ORTEP, ORNL*, 3794 (1965)
- 7 E. Huber-Buser et J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 43, 760 (1960); E. Huber-Buser et J. D. Dunitz, *Ibid.* 44, 2027 (1961)

* Une liste des $|F_0|$ et F_c peut être obtenue sur demande.

- ⁸ J. D. Dunitz et K. Venkatesan, *Ibid.* **44**, 2033 (1961)
- ⁹ J. D. Dunitz et H. P. Weber, *Ibid.* **47**, 951 (1964)
- ¹⁰ E. Huber-Buser et J. D. Dunitz, *Ibid.* **49**, 1821 (1966)
- ¹¹ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036 (1967)
- ¹² K. B. Wiberg, *Ibid.* **87**, 1070 (1965)
- ¹³ M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967)
- ¹⁴ W. Klyne et V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960)
- ¹⁵ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7043 (1967)
- ¹⁶ G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron Letters*, No. 33, 2803 (1969)
- ¹⁷ G. Samuel et R. Weiss, *Ibid.*, No. 40, 3529 (1969)