

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acétyl-I' Benzoylferrocène

PAR GILBERT CALVARIN ET DOMINIQUE WEIGEL

Laboratoire de Chimie Générale B, Faculté des Sciences, Rennes, France

(Reçu le 16 septembre 1970)

Crystals of I'-acetyl-I-benzoylferrocene,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{Fe} \cdot \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , are monoclinic,  $a = 17.581$ ,  $b = 7.042$ ,  $c = 11.858 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 02'$ . The space group is  $P2_1/c$  and there are four molecules in the unit cell. The intensities of the reflexions were measured with a scintillation counter using Fe  $K\alpha$  radiation. The iron, oxygen and carbon atom positions were determined by three-dimensional Patterson and electron-density methods, the hydrogen atoms were located from an ( $F_o - F_c$ ) synthesis, and all the positional and thermal parameters were refined by least-squares methods. The final  $R$  value for 1278 measured reflexions is 0.05. The iron atom is sandwiched between two five-membered rings which are planar, parallel, separated by  $3.30 \text{ \AA}$ , and oriented about midway ( $\varphi = 14^\circ$ ) between the fully prismatic ( $\varphi = 0^\circ$ ) and fully antiprismatic ( $\varphi = 36^\circ$ ) conformations. The mean bond distances are Fe-C  $2.043 \pm 0.006$ , C-C  $1.417 \pm 0.008$  (in cyclopentadienyl rings), C-C  $1.380 \pm 0.008$  (in the phenyl ring), C-C  $1.484 \pm 0.007$  (exocyclic), C=O  $1.213 \pm 0.006 \text{ \AA}$ . The phenyl ring is rotated by  $43^\circ 37'$  out of the cyclopentadienyl ring. This rotation relieves the strain which would exist in a planar model. All the intermolecular contacts correspond to van der Waals interactions and the phenyl rings play an important role in the packing of the molecules, which cause torsions in the ferrocenyl nucleus.

### Introduction

La conformation du ferrocène dans le cristal est antiprismatique (Dunitz, Orgel & Rich, 1956); par contre, le ruthénocène est prismatique (Hardgrove & Templeton, 1959). Dans les dérivés du ferrocène de structure connue, la conformation du noyau ferrocénique est variable, par exemple dans le terferrocényle (Kaluski & Struchkov, 1965) le noyau central est antiprismatique tandis que les deux noyaux extérieurs sont prismatiques, mais souvent la conformation est intermédiaire entre les conformations prismatique et antiprismatique, e.g. le diferrocényle (Macdonald & Trotter, 1964; Kaluski, Struchkov & Avoyan, 1964).

La présente étude décrit une analyse, par diffraction des rayons X, de la structure de l'acétyl-I' benzoylferrocène: R-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.Fe.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-R' (R est le radical benzoyle COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> substitué sur le cycle I et R' le radical acétyle COCH<sub>3</sub> substitué sur le cycle I'). Les buts principaux de ce travail sont: la détermination de la position et de l'orientation relative des cycles pentadiéniques et l'étude de l'influence des substituants sur ceux-ci.

### Partie expérimentale

Les cristaux d'acétyl-I' benzoylferrocène ont été préparés par Dabard & Patin (1966). Ils sont recristallisés dans l'hexane et stables à l'air ambiant. Ce sont des aiguilles à base trapézoïdale de couleur rouge foncé. Leur densité a été mesurée par picnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des méthodes classiques de diffraction des rayons X par les monocristaux (cristal tournant) et les poudres (diagrammes par compteur) (Calvarin & Weigel, 1970). Un programme écrit en

Fortran II permet d'affiner les paramètres selon une méthode de moindres carrés. Le groupe spatial de symétrie a été déterminé en indexant les taches absentes sur les diagrammes de Weissenberg.

### Données radiocristallographiques

$\lambda(\text{Fe } K\alpha) = 1,9373 \text{ \AA}$ , filtre de manganèse  
Acétyl-I' benzoylferrocène C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Fe;  
masse moléculaire  $M = 332,2 \text{ g}$ ,  
point de fusion  $72^\circ\text{C}$ .

Maille monoclinique:

$a = 17,581 \pm 0,009$ ,  $b = 7,042 \pm 0,004$ ,  
 $c = 11,858 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90^\circ 02' \pm 02'$ ;  
Volume =  $1468 \text{ \AA}^3$ ;  $d_m = 1,47 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ .

Coefficient linéaire d'absorption pour les rayons X:  
 $\mu(\text{Fe } K\alpha) = 27,6 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 688$ .

Réflexions absentes:  $h0l$  pour  $l$  impair et  $0k0$  pour  $k$  impair. Le groupe spatial est donc  $P2_1/c$ .

Ainsi la symétrie de la maille est bien monoclinique tandis que ses paramètres sont pseudo-orthorhombiques, ce qui explique le maillage des cristaux par pseudo-hémédrisme.

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg équipée du mécanisme d'intégration de Wiebenga et selon la technique des films superposés. La mesure des intensités a été réalisée à l'aide d'un microdensitomètre ENRAF. Les deux monocristaux utilisés ont été taillés respectivement selon les axes cristallographiques  $b$  et  $c$  afin de les rendre assimilables à des cylindres de rayon  $R \leq 0,075 \text{ mm}$ . Les corrections d'absorption sont alors négligeables. Nous avons attribué aux intensités non mesurées expérimentalement (car trop faibles) la valeur statistique préconisée par Wilson (1949) dans le cas des



Tableau 1 (suite)

H	Fo	Fc	H	Fo	Fc	H	Fo	Fc	H	Fo	Fc	H	Fo	Fc	H	Fo	Fc			
2	5.0	-5.8	2	22.9	-20.9	(H,1,6)				1	13.9	-14.1	(H,3,9)							
3	12.9	13.6	3	32.2	32.1				2	15.9	-13.0									
4	5.9	-4.1	4	24.2	-23.5	-15	7.7	-6.5	5	5.2	-6.5				-9	5.1	4.7	2	13.1	12.5
5	11.7	-10.6	5	24.1	-23.6	-14	11.9	10.8	6	30.5	-28.8	4	6.6	-6.0	-8	4.4	3.8	3	22.9	20.8
6	9.9	9.1	6	12.4	12.4	-13	5.3	4.3	7	14.7	13.8	5	10.2	-9.7	-7	2.4	0.8	4	19.8	-18.1
7	2.5	-1.2	7	15.2	15.7	-12	11.4	-8.9	8	10.9	10.5	6	4.8	4.0	-6	14.7	-15.0	5	11.5	-9.6
8	10.0	-9.5	8	19.5	-18.5	-11	4.4	-4.3	9	4.4	-4.3	7	18.0	17.4	-5	7.2	-6.4	6	4.3	3.8
9	13.6	14.9	9	5.2	-5.6	-10	28.2	29.6	10	4.4	0.3	8	25.5	-24.8	-4	2.9	-1.2	7	7.9	-11.7
10	17.8	17.9	10	13.4	12.5	-9	4.9	-2.5	11	17.5	18.3	9	26.4	26.0	-3	17.9	-18.5			
11	3.2	-2.7	11	4.8	3.1	-8	31.1	-31.1	12	7.5	6.8	10	32.8	34.8	-2	26.2	28.4	(H,2,11)		
			12	17.9	-17.3	-7	15.3	14.8	13	20.4	-21.5	11	17.6	-15.7	-1	8.1	7.4			
			13	4.3	-4.8	-6	32.2	31.1	14	3.7	3.6	12	3.0	3.6	0	17.1	-15.2	-5	25.2	28.7
			14	11.6	11.9	-5	36.0	-37.5				13	6.9	8.7	1	7.5	7.1	-4	17.3	-17.6
-8	4.7	-5.1				-4	5.7	3.1	(H,2,7)				2	22.7	23.2	-3	21.5	-21.2		
-7	11.3	11.5	(H,4,5)			-3	39.9	38.4				3	2.9	-3.7	-2	22.6	21.4			
-6	7.1	-7.4				-2	6.5	-6.6	-13	2.5	1.8	4	2.8	0.9	-1	11.7	9.6			
-5	15.0	-15.1	-12	5.1	5.6	-1	20.3	-18.3	-12	3.2	-0.3	5	18.0	18.8	0	22.6	-20.7			
-4	12.4	-12.1	-11	5.4	-4.9	0	41.8	43.7	-11	13.8	14.4	-10	8.4	-8.1	1	16.3	-14.9			
-3	5.8	-5.5	-10	2.6	2.6	1	34.7	32.2	0	6.5	5.1	-9	4.3	-4.2	2	9.2	8.3			
-2	11.0	-11.4	-9	10.9	11.2	2	12.6	9.3	-9	16.7	-17.9	-8	15.8	-15.3	3	12.9	-12.5			
-1	22.6	-23.3	-8	7.8	6.8	3	10.8	-9.7	-8	9.9	8.4	-7	10.8	-9.6	4	2.6	1.6			
0	2.5	-1.4	-7	11.6	-11.8	4	50.4	52.4	-7	43.3	44.1	-6	20.7	-20.9	5	11.8	12.7			
1	9.7	10.3	-6	10.3	10.1	5	30.0	-30.5	-6	21.2	-20.1	-5	9.2	-9.2						
2	3.7	-2.5	-5	7.0	-6.1	6	11.5	-11.2	-5	16.0	-16.3	-4	18.4	-19.1	(H,0,10)					
3	9.4	9.1	-4	5.1	-4.0	7	28.2	26.8	-4	29.6	26.9	-3	4.5	-2.1	-10	7.4	6.7			
4	9.7	10.2	-3	3.1	0.9	8	4.9	2.0	-3	20.1	20.7	-2	9.5	-8.9	-9	13.7	-12.5			
5	1.9	-0.1	-2	3.0	-0.5	9	31.5	-29.7	-2	57.6	-57.1	-1	11.3	-9.4	-8	19.7	18.6			
6	14.6	1.2	-1	11.0	-10.4	10	19.9	19.1	0	32.7	32.4	0	5.5	-5.9	-7	47.3	49.2			
7	12.1	13.9	0	6.9	6.1	11	9.5	9.1	0	80.2	80.6	1	4.5	-0.9	-6	4.3	-0.2			
8	6.7	-10.6	1	6.9	-5.2	12	22.1	-22.9	1	11.7	-9.4	2	4.5	4.1	-5	12.7	11.6			
			2	9.4	-8.7	13	19.5	19.9	2	38.6	-37.3	3	4.5	3.8	-4	9.9	7.7			
			3	18.0	-16.0	14	15.6	-15.4	3	32.7	32.4	4	5.3	-5.1	-3	5.3	-5.1			
			4	7.7	6.6	15	8.5	-9.7	4	13.1	11.1	5	5.4	-5.0	-2	17.0	-14.7			
			5	5.1	3.7				5	29.0	-28.7	6	4.4	-2.1	-1	26.1	24.4			
-16	6.0	6.3	6	8.8	-7.4	(H,2,6)				6	21.2	21.0	7	4.3	0.6	0	15.6	14.0		
-15	6.5	6.0	7	3.0	-1.1	-14	5.0	-6.1	7	13.4	12.9	8	13.7	-14.6	1	47.3	50.2			
-14	3.4	-2.3	8	12.4	11.8	-13	3.2	2.2	8	54.5	-58.2	9	8.1	8.0	2	5.4	1.3			
-13	23.5	-23.1	9	12.1	11.6	-12	3.8	-0.6	9	4.1	1.3	10	6.0	-4.0	3	26.1	25.9			
-12	7.6	-6.7	10	13.9	12.2	-11	4.6	-3.9	10	12.7	12.8	11	7.8	8.3	4	8.4	-5.8			
-11	44.3	44.9	11	11.6	10.2	-10	4.3	-3.5	11	8.0	-8.6				5	20.4	-20.0			
-10	4.5	2.4	12	6.2	6.0	-9	4.9	-3.7	12	11.2	11.3	(H,3,8)				6	35.2	36.9		
-9	18.9	-20.3	13	0.8	7.8	-8	10.2	-11.1	13	11.1	13.0				7	16.6	15.8			
-8	33.0	32.1	14	9.1	6.5	-7	4.3	-2.2				-11	10.8	12.8	8	44.7	-49.6			
-7	20.0	21.5				-6	4.3	1.1	(H,3,7)				10	2.2	-1.7	9	6.0	-5.5		
-6	16.2	-17.4	(H,5,5)			-5	5.9	-5.5	-12	1.8	3.7				10	12.6	15.6			
-5	4.4	-1.7	-10	11.4	11.9	-4	11.2	-9.7	-11	2.4	-0.2	-7	10.8	10.4						
-4	47.4	51.4	-9	19.7	-20.3	-3	4.1	4.6	-10	2.7	-4.8	-6	33.4	-34.9	-9	2.7	-0.2			
-3	15.8	-14.8	-8	6.0	-5.3	-2	3.9	1.3	-9	6.1	-5.1	-5	17.9	-15.9	-8	20.4	19.0			
-2	22.7	-25.2	-7	14.9	14.5	-1	3.8	6.0	-4	3.2	5.4	-4	12.8	12.1	-7	20.1	-18.9			
-1	54.2	52.6	-6	8.9	-7.9	0	5.5	-5.1	-7	11.8	-10.8	-3	10.4	-9.1	-6	3.9	1.9			
0	32.4	33.3	-5	20.4	-21.4	1	22.3	20.8	-6	3.7	1.6	-2	21.0	-20.7	-5	41.5	42.5			
1	31.7	-33.3	-4	7.2	6.9	2	6.6	-5.8	-5	11.4	9.8	-1	9.7	8.5	-4	4.3	-6.8			
2	22.6	22.6	-3	3.7	-3.6	3	4.1	1.3	0	8.7	8.1	0	5.5	5.2	-3	4.3	-5.2			
3	19.1	17.4	-2	24.8	-24.9	4	4.2	2.0	-3	19.3	-18.9	1	21.3	-20.7	-2	4.5	-0.8			
4	26.0	-24.6	-1	3.0	0.4	5	16.4	-15.8	-2	14.2	-13.1	2	12.8	-10.7	-1	11.4	10.4			
5	30.6	-29.5	0	11.7	11.0	6	16.4	-15.2	-1	24.1	24.6	3	18.3	16.6	0	14.8	-14.8			
6	14.2	14.0	1	23.1	-23.0	7	13.9	-11.3	0	10.6	-9.7	4	7.1	6.2	1	10.0	19.0			
7	8.4	8.9	2	4.6	-4.8	8	9.6	-8.7	1	17.9	-17.8	5	22.7	-21.1	2	4.5	0.4			
8	30.3	-29.9	3	18.0	17.7	9	26.8	-25.2	2	36.7	37.8	6	7.4	9.0	3	12.8	-11.2			
9	14.3	-13.6	4	4.9	2.2	10	13.8	-13.3	3	3.4	-4.1	7	11.1	-10.2	4	11.2	-10.8			
10	23.4	22.2	5	14.2	-13.2	11	10.0	-9.1	4	15.8	-14.0	8	25.5	-26.0	5	13.8	12.6			
11	8.3	-6.8	6	3.7	-3.6	12	3.6	-6.9	5	6.5	5.2	9	6.5	5.2	6	30.6	30.7			
12	19.1	-17.9	7	13.8	13.9	13	5.9	-4.6	6	23.9	24.0	10	11.4	11.7	7	3.9	-2.2			
13	15.6	15.0	8	4.9	-4.3	14	2.4	-3.0	7	16.2	-15.5	11	15.5	-20.9	8	17.0	16.9			
			9	11.3	-11.3				8	3.8	-3.6				9	16.5	19.6			
			10	13.4	15.1	(H,3,6)				9	8.5	-6.6	(H,1,9)							
-15	6.3	-5.2				-13	2.0	-2.0	10	5.8	-6.4									
-14	12.7	-12.1	(H,6,5)			-12	15.0	-15.9	11	9.5	-10.1	-11	4.7	1.3	(H,2,10)					
-13	15.4	15.0	-6	22.2	-26.2	-11	2.8	-0.1	12	6.6	-7.4	-10	9.9	8.7	-8	2.3	-0.5			
-12	3.4	-1.2	-5	12.8	13.1	-10	20.3	20.6				-9	5.7	-5.2	-7	5.7	-5.2			
-11	23.0	-22.0	-4	11.3	11.0	-9	3.2	1.2	(H,0,6)				-6	8.7	7.0	-5	4.5	5.2		
-10	10.7	9.3	-3	25.1	-24.2	-8	13.8	-13.2	-13	21.4	22.7	-6	15.3	15.1	-4	10.0	-9.3			
-9	14.5	13.5	-2	28.4	-27.8	-7	28.4	29.5	-12	27.7	-28.0	-5	5.6	-4.6	-3	10.3	9.6			
-8	45.6	-45.2	-1	26.7	27.9	-6	25.1	23.3	-11	22.8	-22.4	-4	7.5	6.0	-2	9.4	5.5			
-7	26.0	25.9	0	11.6	-11.7	-5	26.9	-26.8	-10	43.5	44.3	-3	18.1	18.3	-1	4.6	1.2			
-6	42.5	43.5	1	19.4	-19.5	-4	6.3	7.7	-9	4.8	2.6	-2	37.0	-39.4	0	9.2	8.4			
-5	48.2	-48.1	2	16.5	17.0	-3	31.3	31.9	-8	32.5	-32.8	-1	7.5	-7.6	0	9.2	8.4			
-4	45.4	-47.1	3	8.0	6.6	-2	26.1	-26.9	-7	5.8	-5.2	0	32.6	34.4	1	4.7	1.2			
-3	75.7	78.2	4	24.6	-25.4	-1	37.0	-36.0	-6	28.6	27.7	1	11.3	-10.4	2	7.9	-7.0			
-2	4.7	-2.5	5	5.4	5.5	0	19.4	19.1	-5	31.2	-32.1	3	26.7	-25.2	3	6.4				

Tavard, Nicolas & Rouault (1967). La correction de diffusion anormale de l'atome de fer pour la radiation  $\text{Fe } K\alpha$  a été faite à partir des valeurs données par Cromer (1965) ( $\Delta f' = -2,21$  et  $\Delta f'' = 0,74$ ).

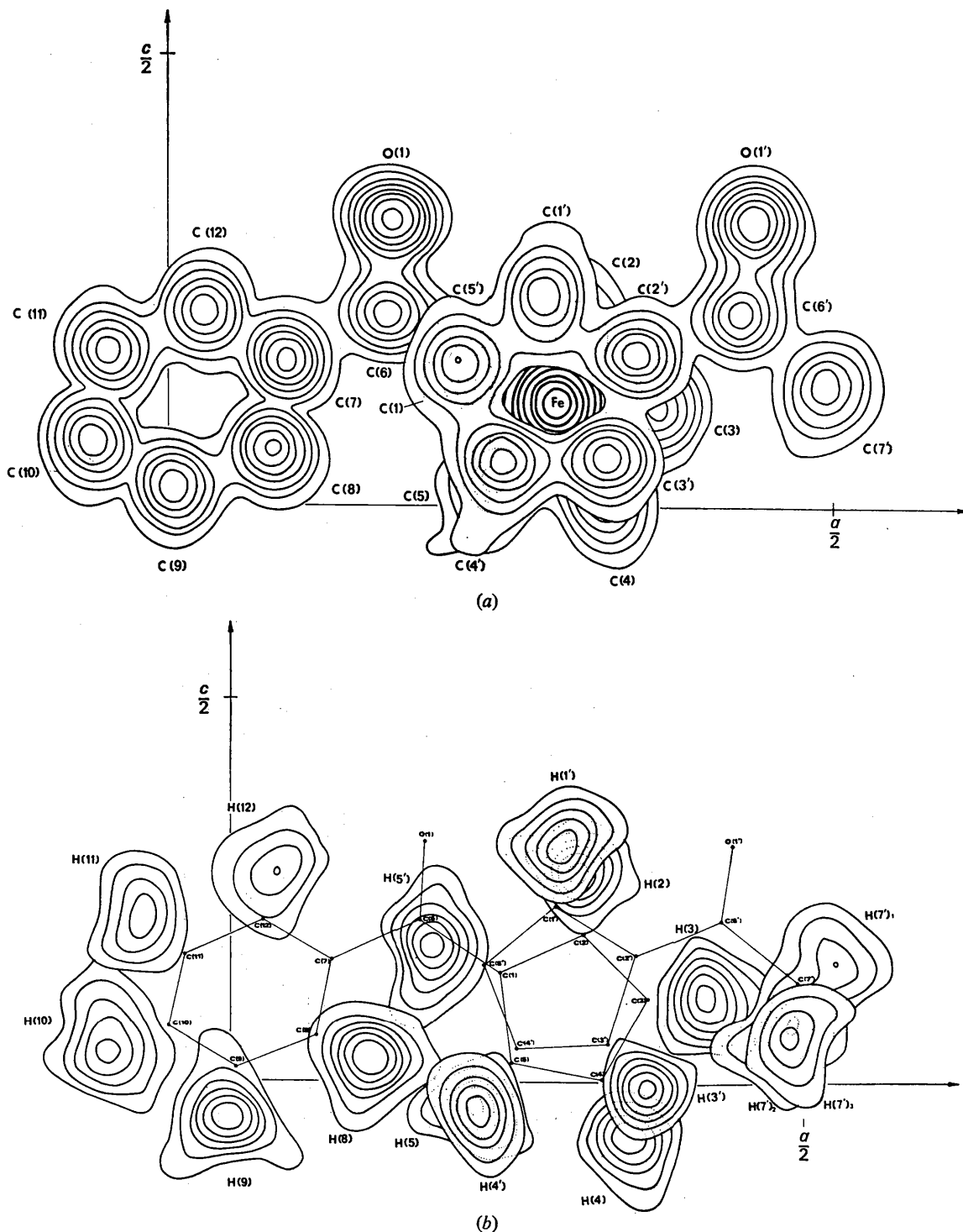


Fig. 1. (a) Projection de la densité électronique sur un plan perpendiculaire à  $b$ . Pour les atomes C et O l'intervalle des contours est de  $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et le premier contour représente  $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . Pour le fer, l'intervalle est de  $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et le premier contour représente  $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . (b) Composition de la densité électronique obtenue à partir de la série-différence. Les contours ont un intervalle de  $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et le premier représente  $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

Tableau 2. Coordonnées atomiques et écarts-type ( $\times 10^4$  pour les atomes C, O et Fe, et  $\times 10^3$  pour les atomes d'hydrogène. Paramètres d'agitation thermique anisotrope et écarts-type ( $\times 10^4$ ); pour les hydrogènes B ( $\text{Å}^2$ ). Écarts  $\Delta$  ( $\text{Å}$ ) de quelques atomes aux plans I, II et III

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	B	$\Delta(I)$	$\Delta(II)$	$\Delta(III)$
Fe	2925 (0,5)	1164 (1)	1141 (1)	20 (0,3)	128 (2)	50 (1)	0 (1)	0 (0)	3 (1)		-1,654	1,644	
C(1)	2365 (3)	-1320 (9)	1466 (5)	28 (2)	147 (15)	55 (6)	-2 (5)	-7 (3)	6 (8)		0,002		0,645
C(2)	3107 (4)	-1348 (9)	1958 (6)	30 (3)	164 (16)	88 (6)	-2 (5)	-16 (3)	24 (9)		-0,005		
C(3)	3468 (3)	-1145 (9)	1113 (6)	22 (2)	174 (15)	100 (6)	4 (5)	-1 (3)	0 (9)		0,005		
C(4)	3264 (3)	-0946 (9)	0053 (5)	31 (3)	142 (14)	73 (6)	3 (5)	6 (3)	-9 (8)		-0,004		
C(5)	2464 (3)	-1064 (9)	0275 (5)	29 (2)	144 (14)	68 (6)	2 (5)	-3 (3)	-13 (9)		0,001		
C(6)	1666 (3)	-1333 (9)	2149 (5)	37 (3)	142 (15)	53 (6)	-24 (5)	0 (3)	6 (8)		-0,127		-0,043
C(7)	0896 (3)	-1469 (8)	1604 (5)	26 (2)	112 (13)	40 (5)	-9 (5)	2 (3)	15 (7)		0,001		-0,004
C(8)	0766 (3)	-2533 (8)	0623 (5)	25 (2)	111 (13)	55 (5)	-6 (4)	2 (3)	7 (8)				0,008
C(9)	0032 (4)	-2653 (9)	0189 (6)	32 (2)	93 (14)	55 (6)	-17 (5)	-4 (3)	3 (8)				-0,005
C(10)	-0552 (4)	-1713 (9)	0704 (6)	30 (3)	114 (12)	82 (6)	-5 (5)	-3 (3)	31 (9)				-0,004
C(11)	-0428 (4)	-0642 (9)	1651 (6)	31 (3)	132 (15)	73 (6)	-7 (5)	16 (3)	8 (9)				0,009
C(12)	0295 (4)	-0529 (9)	2113 (5)	34 (3)	140 (15)	52 (5)	-10 (5)	9 (3)	11 (8)				-0,003
C(1')	2862 (3)	3263 (9)	2319 (5)	32 (2)	152 (14)	64 (5)	-1 (5)	4 (3)	-19 (8)		-0,005		
C(2')	3540 (3)	3410 (9)	1684 (5)	27 (2)	154 (14)	49 (5)	-6 (4)	6 (3)	-13 (7)		0,000		
C(3')	3309 (3)	3671 (8)	0508 (5)	30 (2)	136 (14)	70 (5)	-5 (5)	2 (3)	7 (8)		-0,003		
C(4')	2516 (4)	3666 (9)	0451 (6)	38 (3)	113 (15)	94 (6)	-1 (5)	0 (3)	2 (9)		0,006		
C(5')	2229 (3)	3400 (9)	1552 (6)	23 (2)	163 (15)	104 (7)	1 (5)	5 (3)	-29 (9)		0,003		
C(6')	4306 (3)	3213 (10)	2129 (6)	29 (2)	212 (16)	66 (6)	-21 (5)	-3 (3)	2 (9)		0,087		
C(7')	4964 (4)	3172 (12)	1316 (6)	27 (2)	422 (25)	87 (6)	-18 (7)	8 (3)	-11 (11)		0,254		
O(1)	1700 (3)	-1201 (8)	3171 (4)	41 (2)	439 (18)	45 (4)	-46 (5)	-5 (2)	18 (7)		-0,364		-0,642
O(1')	4414 (3)	3068 (8)	3138 (4)	37 (2)	429 (17)	74 (4)	-17 (5)	-16 (2)	-11 (7)		0,034		
H(2)	314 (3)	-143 (7)	280 (4)							1,5 (1,1)			
H(3)	418 (3)	-115 (8)	110 (5)							3,0 (1,4)			
H(4)	353 (3)	-053 (8)	-074 (4)							2,0 (1,2)			
H(5)	212 (3)	-113 (8)	-030 (4)							1,5 (1,2)			
H(8)	117 (2)	-314 (7)	031 (4)							0,5 (0,9)			0,003
H(9)	-006 (2)	-335 (6)	-046 (3)							0,4 (0,9)			0,000
H(10)	-106 (3)	-175 (9)	043 (5)							3,0 (1,3)			-0,006
H(11)	-080 (4)	-033 (10)	214 (5)							4,9 (1,7)			-0,093
H(12)	039 (4)	025 (10)	288 (6)							2,0 (1,2)			-0,046
H(1')	292 (3)	309 (8)	316 (4)							0,5 (0,9)			
H(3')	363 (2)	382 (6)	-003 (4)							2,0 (1,2)			
H(4')	217 (3)	374 (8)	-037 (4)							2,0 (1,2)			
H(5')	180 (3)	327 (8)	184 (4)							5,3 (1,7)			
H(7) <sub>1</sub>	539 (4)	269 (10)	156 (5)							0,012			
H(7) <sub>2</sub>	485 (4)	259 (10)	059 (5)							-0,015			
H(7) <sub>3</sub>	494 (4)	430 (11)	092 (6)							-0,030			
										6,0 (1,8)			

Après deux cycles d'affinement sur les constantes d'échelle  $K$ , les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope par une méthode de moindres carrés et en utilisant un poids égal pour les 1476 facteurs de structure observés, la valeur du facteur résiduel:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

passé de 0,20 à 0,13. Les résultats obtenus à ce stade du travail ont déjà été publiés (Calvarin, Bouvaist & Weigel, 1969).

Le programme d'affinement utilisé (Busing & Lévy, 1959a, adapté pour CDC 3600) procède par minimisation de l'expression  $\sum \omega (\Delta F)^2$ ,  $\omega$  est le poids affecté à chaque réflexion. Pour la suite de l'affinement, nous avons adopté le schéma de pondération de Cruickshank (1965):  $\omega = (a + b|F_o| + c|F_o|^2)^{-1}$ , les paramètres  $a = 1,2$ ,  $b = -0,067$  et  $c = 0,0023$  ont été déterminés analytiquement.

Le nombre de paramètres à affiner est égal à 198; 3 coordonnées et 6 facteurs d'agitation thermique anisotrope par atome (22 atomes). Les facteurs de structure correspondant aux intensités non mesurées (198) ont été exclus dans la suite de l'affinement. Après quelques cycles d'affinement,  $R = 0,085$ . Nous avons alors réalisé une synthèse-différence qui nous a permis de placer les 16 atomes d'hydrogène de la molécule. Les coordonnées atomiques et le facteur d'agitation thermique isotrope  $B$  de ces atomes ont été affinés,  $R = 0,062$ . Nous avons alors effectué les corrections d'extinction secondaire sur les intensités affectées par cette extinction. Le facteur résiduel final est  $R = 0,05$ .

### Résultats

Le Tableau 1 donne les valeurs comparées des facteurs de structure observés ( $F_o$ ) et calculés ( $F_c$ ). La première colonne représente la variation de l'indice  $H$ . Les ré-

flexions notées par un astérisque sont celles qui n'ont pas été mesurées expérimentalement.

Après le dernier cycle d'affinement, deux synthèses de Fourier ont été calculées à partir des valeurs de  $F_o$  et de celles de  $(F_o - F_c)$ ; les sections superposées de la distribution électronique correspondante  $\rho_o$  et  $(\rho_o - \rho_c)$  sont données sur la Fig. 1(a) et (b). Une représentation de la molécule en projection sur le plan  $(xyO)$  est donnée sur la Fig. 2.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique finaux sont donnés dans le Tableau 2, avec les écarts-type entre parenthèses. Pour les atomes de carbone, d'oxygène et de fer les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont définis par l'équation:

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

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont donnés dans le Tableau 3. L'écart-type moyen sur la longueur des liaisons est  $\sigma = 0,007$  Å, sauf pour les liaisons C-H ( $\sigma = 0,06$  Å). Sur les angles, l'écart-type moyen est égal à  $0,5^\circ$  excepté pour les angles faisant intervenir une liaison C-H ( $\sigma = 3$  à  $4^\circ$ ).

Les équations des plans moyens des cycles pentadiéniques I et I' et du cycle benzénique ont été calculées par une méthode de moindres carrés à partir des coordonnées des atomes de carbone constituant ces cycles:

*Plan I.* Cycle pentadiénique I constitué par les atomes de carbone C(1) à C(5):

$$0,0331 X - 0,9921 Y - 0,1213 Z = 0,8464 .$$

*Plan II.* Cycle pentadiénique I' constitué par les atomes de carbone C(1') à C(5'):

$$0,0111 X - 0,9913 Y - 0,1313 Z = -2,5766 .$$

*Plan III.* Cycle benzénique constitué par les atomes de carbone C(7) à C(12):

$$0,1828 X + 0,8048 Y - 0,5647 Z = -1,6147 .$$

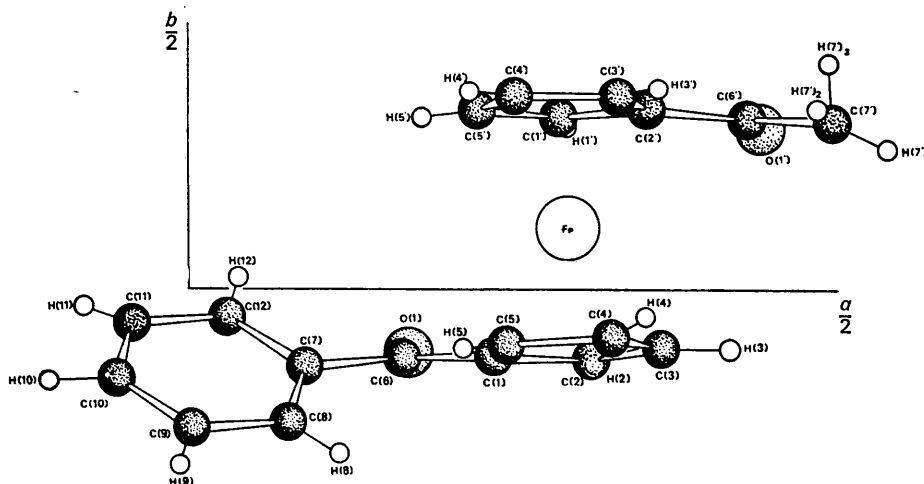


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan  $(xyO)$ .

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaisons

Les écarts-type sont entre parenthèses ( $\times 10^3$  pour les liaisons Fe-C, C-C et C=O, et  $\times 10^2$  pour les liaisons C-H).

Liaisons		Liaisons		Angles		Angles	
Fe—C(1)	2,043 (6) Å	C(1)—C(6)	1,474 (7) Å	C(1)—C(2)—C(3)	109,5 (0,5)°	C(1)—C(2)—H(2)	117 (3)°
Fe—C(2)	2,035 (6)	C(2)—C(6')	1,450 (7)	C(2)—C(3)—C(4)	109,0 (0,5)	C(3)—C(2)—H(2)	134 (3)
Fe—C(3)	2,059 (6)	C(6)—C(7)	1,498 (7)	C(3)—C(4)—C(5)	106,9 (0,5)	C(2)—C(3)—H(3)	134 (4)
Fe—C(4)	2,055 (6)	C(6')—C(7')	1,512 (8)	C(4)—C(5)—C(1)	108,1 (0,5)	C(4)—C(3)—H(3)	117 (4)
Fe—C(5)	2,038 (6)			C(5)—C(1)—C(2)	106,5 (0,5)	C(3)—C(4)—H(4)	126 (3)
Fe—C(1')	2,033 (6)	C(6)—O(1)	1,217 (6)	C(1')—C(2')—C(3')	106,4 (0,5)	C(5)—C(4)—H(4)	126 (3)
Fe—C(2')	2,018 (5)	C(6')—O(1')	1,210 (6)	C(2')—C(3')—C(4')	108,6 (0,5)	C(4)—C(5)—H(5)	123 (3)
Fe—C(3')	2,034 (6)			C(3')—C(4')—C(5')	108,8 (0,5)	C(1)—C(5)—H(5)	129 (3)
Fe—C(4')	2,063 (6)	C(2)—H(2)	0,98 (5)	C(4')—C(5')—C(1')	108,0 (0,5)	C(2')—C(1')—H(1')	117 (3)
Fe—C(5')	2,050 (6)	C(3)—H(3)	0,90 (6)	C(5')—C(1')—C(2')	108,1 (0,5)	C(5')—C(1')—H(1')	135 (3)
		C(4)—H(4)	1,07 (5)			C(2')—C(3')—H(3')	124 (3)
C(1)—C(2)	1,419 (7)	C(5)—H(5)	0,90 (5)	C(7)—C(8)—C(9)	119,1 (0,5)	C(4')—C(3')—H(3')	128 (3)
C(2)—C(3)	1,380 (8)	C(1')—H(1')	1,00 (5)	C(8)—C(9)—C(10)	120,4 (0,6)	C(3')—C(4')—H(4')	125 (3)
C(3)—C(4)	1,420 (8)	C(3')—H(3')	0,85 (5)	C(9)—C(10)—C(11)	121,1 (0,5)	C(5')—C(4')—H(4')	126 (3)
C(4)—C(5)	1,430 (8)	C(4')—H(4')	1,13 (5)	C(10)—C(11)—C(12)	119,5 (0,5)	C(4')—C(5')—H(5')	136 (4)
C(5)—C(1)	1,432 (7)	C(5')—H(5')	0,84 (5)	C(11)—C(12)—C(7)	120,2 (0,5)	C(1')—C(5')—H(5')	116 (4)
C(1')—C(2')	1,416 (7)	C(8)—H(8)	0,91 (5)	C(12)—C(7)—C(8)	119,7 (0,5)	C(7)—C(8)—H(8)	118 (3)
C(2')—C(3')	1,449 (7)	C(9)—H(9)	0,92 (5)			C(9)—C(8)—H(8)	122 (3)
C(3')—C(4')	1,386 (8)	C(10)—H(10)	0,94 (6)	C(5)—C(1)—C(6)	130,2 (0,5)	C(8)—C(9)—H(9)	119 (3)
C(4')—C(5')	1,405 (8)	C(11)—H(11)	0,97 (7)	C(2)—C(1)—C(6)	122,9 (0,5)	C(10)—C(9)—H(9)	120 (3)
C(5')—C(1')	1,429 (8)	C(12)—H(12)	1,06 (7)	C(1)—C(6)—C(7)	121,3 (0,4)	C(9)—C(10)—H(10)	124 (4)
		C(7')—H(7') <sub>1</sub>	0,90 (8)	C(1)—C(6)—O(1)	120,6 (0,5)	C(11)—C(10)—H(10)	115 (4)
C(7)—C(8)	1,398 (7)	C(7')—H(7') <sub>2</sub>	0,96 (7)	O(1)—C(6)—C(7)	118,1 (0,5)	C(10)—C(11)—H(11)	128 (4)
C(8)—C(9)	1,384 (7)	C(7')—H(7') <sub>3</sub>	0,91 (8)	C(12)—C(7)—C(6)	118,0 (0,5)	C(12)—C(11)—H(11)	112 (4)
C(9)—C(10)	1,363 (8)			C(8)—C(7)—C(6)	122,3 (0,5)	C(11)—C(12)—H(12)	119 (4)
C(10)—C(11)	1,370 (8)			C(1')—C(2')—C(6')	125,4 (0,5)	C(7)—C(12)—H(12)	120 (4)
C(11)—C(12)	1,382 (8)			C(3')—C(2')—C(6')	128,1 (0,5)	C(6')—C(7')—H(7') <sub>1</sub>	117 (5)
C(12)—C(7)	1,385 (7)			C(2')—C(6')—O(1')	120,6 (0,5)	C(6')—C(7')—H(7') <sub>2</sub>	113 (4)
				C(2')—C(6')—C(7')	118,9 (0,5)	C(6')—C(7')—H(7') <sub>3</sub>	103 (5)
				C(7')—C(6')—O(1')	120,5 (0,5)		

$X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å référées aux axes orthogonaux  $a, b$  et  $c^*$ . Les écarts  $\Delta$  à ces plans de quelques atomes sont inclus dans le Tableau 2 [ $\Delta(I), \Delta(II), \Delta(III)$ ].

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope  $\beta_{ij}$  du Tableau 2 ont été utilisés pour calculer (Busing & Lévy, 1959b) l'orientation, par rapport aux axes cristallographiques  $a, b$  et  $c$ , des axes principaux des ellipsoïdes thermiques des atomes et le déplacement quadratique moyen suivant chacun des trois axes principaux. Ces valeurs sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4. Grandeur et orientation des axes principaux d'agitation thermique des atomes

Axes principaux		Longueur	$a$	$b$	$c$
Fe	1	0,176 (0) Å	178 (8)°	91 (29)°	88 (6)°
	2	0,178 (1)	91 (29)	15 (7)	75 (7)
	3	0,189 (1)	88 (2)	105 (7)	15 (7)
C(1)	1	0,182 (9)	115 (25)	61 (40)	41 (17)
	2	0,191 (9)	59 (24)	35 (37)	104 (34)
	3	0,225 (8)	138 (10)	73 (11)	127 (9)
C(2)	1	0,179 (10)	125 (11)	53 (12)	56 (4)
	2	0,209 (8)	49 (11)	42 (12)	97 (9)
	3	0,269 (8)	60 (5)	107 (6)	35 (4)
C(3)	1	0,178 (9)	159 (11)	69 (11)	87 (4)
	2	0,215 (8)	69 (11)	21 (11)	90 (7)
	3	0,272 (8)	87 (4)	91 (7)	3 (4)

Tableau 4 (suite)

Axes principaux		Longueur	$a$	$b$	$c$
C(4)	1	0,186 (9)	78 (15)	161 (16)	74 (11)
	2	0,209 (8)	34 (13)	72 (17)	62 (13)
	3	0,238 (8)	122 (12)	82 (9)	33 (11)
C(5)	1	0,188 (9)	98 (16)	151 (15)	63 (13)
	2	0,208 (8)	36 (15)	112 (18)	118 (17)
	3	0,232 (8)	125 (15)	108 (10)	139 (12)
C(6)	1	0,169 (9)	119 (5)	150 (5)	98 (17)
	2	0,194 (8)	83 (11)	85 (15)	171 (16)
	3	0,254 (8)	150 (5)	60 (4)	94 (6)
C(7)	1	0,145 (10)	76 (6)	43 (9)	50 (10)
	2	0,182 (10)	74 (13)	55 (11)	140 (10)
	3	0,210 (8)	158 (11)	68 (9)	94 (11)
C(8)	1	0,162 (9)	109 (12)	156 (13)	104 (11)
	2	0,193 (8)	35 (30)	114 (13)	66 (35)
	3	0,204 (8)	118 (33)	94 (18)	28 (31)
C(9)	1	0,138 (10)	110 (4)	157 (6)	81 (8)
	2	0,195 (8)	82 (9)	103 (8)	165 (8)
	3	0,237 (8)	158 (5)	72 (4)	102 (9)
C(10)	1	0,160 (10)	98 (8)	159 (4)	109 (5)
	2	0,209 (8)	16 (8)	92 (8)	106 (8)
	3	0,255 (8)	76 (8)	111 (4)	26 (5)
C(11)	1	0,171 (9)	121 (11)	135 (16)	119 (9)
	2	0,194 (9)	57 (11)	135 (16)	63 (10)
	3	0,257 (8)	131 (5)	92 (6)	41 (5)

Tableau 4 (suite)

	Axes principaux	Longueur	a			b			c		
C(12)	1	0,166 (10)	68 (5)	52 (10)	46 (10)						
	2	0,201 (9)	91 (9)	41 (11)	131 (11)						
	3	0,240 (8)	158 (5)	77 (8)	73 (7)						
C(1')	1	0,182 (10)	87 (10)	142 (11)	53 (10)						
	2	0,212 (9)	46 (18)	62 (14)	56 (16)						
	3	0,233 (8)	136 (18)	67 (11)	55 (13)						
C(2')	1	0,175 (9)	63 (17)	108 (25)	33 (8)						
	2	0,190 (8)	58 (18)	32 (19)	89 (23)						
	3	0,224 (8)	135 (10)	64 (11)	57 (7)						
C(3')	1	0,180 (10)	111 (10)	152 (11)	108 (10)						
	2	0,215 (8)	49 (27)	118 (11)	54 (28)						
	3	0,228 (7)	131 (26)	90 (17)	41 (26)						
C(4')	1	0,177 (9)	90 (6)	179 (6)	90 (6)						
	2	0,241 (8)	33 (31)	90 (7)	123 (31)						
	3	0,253 (8)	57 (31)	91 (6)	33 (31)						
C(5')	1	0,182 (9)	157 (24)	71 (23)	103 (7)						
	2	0,198 (9)	68 (25)	26 (19)	104 (7)						
	3	0,281 (8)	97 (4)	72 (5)	19 (4)						
C(6')	1	0,186 (9)	145 (6)	123 (6)	79 (12)						
	2	0,218 (8)	93 (13)	105 (11)	164 (11)						
	3	0,252 (8)	125 (5)	37 (7)	101 (11)						
C(7')	1	0,195 (9)	164 (5)	99 (3)	103 (6)						
	2	0,258 (8)	78 (6)	80 (6)	164 (6)						
	3	0,328 (9)	79 (3)	166 (5)	98 (6)						
O(1)	1	0,178 (6)	96 (5)	87 (3)	7 (4)						
	2	0,222 (6)	27 (2)	64 (2)	86 (6)						
	3	0,357 (6)	116 (2)	26 (2)	96 (2)						
O(1')	1	0,191 (6)	130 (4)	99 (2)	42 (4)						
	2	0,266 (6)	42 (4)	84 (4)	49 (4)						
	3	0,332 (6)	80 (3)	170 (3)	93 (3)						

La vibration thermique des atomes est en général assez peu anisotrope, seuls les atomes d'oxygène et l'atome de carbone C(7') ont une agitation plus importante et un peu plus anisotrope. On peut remarquer que ces trois atomes sont situés en fin de chaîne. Le grand axe de l'ellipsoïde des atomes C(7') et O(1') est presque perpendiculaire au plan défini par les atomes C(6'), O(1') et C(7'). De même, le grand axe de O(1) est dirigé perpendiculairement au plan défini par les atomes C(1), C(6) et O(1).

### Discussion sur la structure

Les valeurs moyennes des distances interatomiques dans le noyau ferrocénique de l'acétyl-I' benzoylferrocène sont Fe-C =  $2,043 \pm 0,006$ ; C-C =  $1,417 \pm 0,008$ ; C-H =  $0,96 \pm 0,06$  Å. Ces valeurs sont comparables à celles qui ont été trouvées pour le ferrocène et ses dérivés. La valeur moyenne de l'angle interne des cycles pentadiéniques est égale à  $180^\circ \pm 0,5^\circ$ . Ces deux cycles sont rigoureusement plans, l'écart à la coplanéité est inférieur à 0,006 Å [Tableau 2:  $\Delta(I)$  et  $\Delta(II)$ ]. Les atomes d'hydrogène [excepté H(4) et H(5)] sont situés dans les plans des cycles. L'angle dièdre formé par les plans des cycles est égal à  $1^\circ 20'$ , ces cycles sont

donc pratiquement parallèles. La distance intercycle est égale à 3,30 Å (3,32 Å pour le ferrocène).

Mais le caractère le plus intéressant de la conformation du noyau ferrocénique est celui de la position et de l'orientation relative des deux cycles pentadiéniques. La projection de ces cycles sur un plan parallèle à ceux-ci est représentée sur la Fig. 3(a); ce plan de projection fait un angle de  $7^\circ 20'$  avec le plan de base ( $xOz$ ) de la maille. Soient  $G(I)$  et  $G(I')$  les centres de gravité des cycles I et I'; ces centres ne sont pas confondus, ils sont situés de part et d'autre de l'atome de fer. Les deux cycles sont donc décalés par rapport à leur position théorique d'une distance égale à 0,16 Å [ $Fe-G(I) = Fe-G(I') = 0,16$  Å]. Ce petit déplacement a certainement une signification réelle car sa grandeur est bien supérieure à celle de l'écart-type moyen sur les distances interatomiques ( $\sigma = 0,007$  Å). Cette déformation du noyau ferrocénique a déjà été observée dans certains dérivés du ferrocène, par exemple: le diferrocényl (Kaluski, Struchkov & Avoyan, 1964), elle peut s'expliquer à partir des interactions intermoléculaires (cf. empilement moléculaire).

En plus de ce petit décalage, les cycles pentadiéniques sont orientés différemment dans la molécule [Fig. 3(a)]. Caractérisons cette orientation relative par la valeur de  $\varphi$  qui est l'angle formé par les droites joignant les deux atomes de carbone les plus proches, en

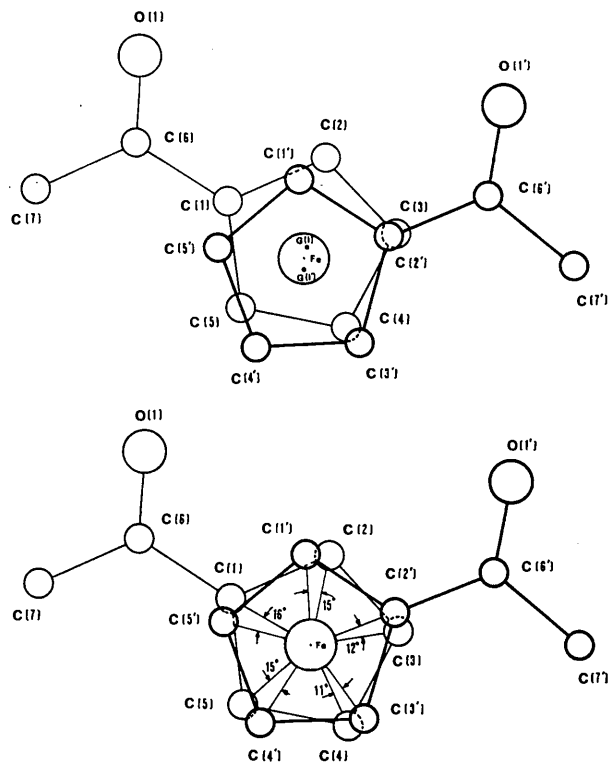


Fig. 3. (a) Projection des cycles sur un de leur plan parallèle. (b) Même projection, avec coïncidence des centres de gravité  $G(I)$ ,  $G(I')$  avec celui de l'atome de fer.



projection, à l'atome de fer. Nous avons projeté les cycles sur un plan parallèle à ceux-ci en faisant coïncider les centres de gravité  $G(I)$  et  $G(I')$  avec celui de l'atome de fer [Fig. 3(b)]. Les valeurs de  $\varphi$  sont mesurées sur cette figure,  $\bar{\varphi}=14^\circ$ . Le noyau ferrocénique dans l'acétyl-1' benzoylferrocène possède donc une conformation intermédiaire entre les conformations prismatique ( $\varphi=0$ ) et antiprismatique ( $\varphi=36^\circ$ ). Ce type de conformation a déjà été trouvé dans certains dérivés du ferrocène, par exemple: le diferrocényne  $\bar{\varphi}=16^\circ$  (Macdonald & Trotter, 1964; Kaluski, Struchkov & Avoyan, 1964), le  $\alpha$ -cétotriméthylène-1,1'-ferrocène:  $\bar{\varphi}=12^\circ$  (Jones, Marsh & Richards, 1965). Il semble que la conformation du noyau ferrocénique dans le cristal soit déterminée par les forces intermoléculaires consécutives à l'empilement compact des molécules.

Les valeurs moyennes des différentes liaisons dans les radicaux benzoyle et acétyle sont:

$$C-C = 1,380 \pm 0,008 \text{ et } C-H = 0,96 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

(dans le cycle benzénique),

$$C=O = 1,213 \pm 0,006 \text{ \AA; autres } C-C = 1,484 \pm 0,007 \text{ \AA,}$$

$$C-H = 0,92 \pm 0,08 \text{ \AA (dans } CH_3).$$

Le cycle benzénique est rigoureusement plan,

l'écart des atomes de carbone au plan moyen n'excède pas 0,009 Å [Tableau 2,  $\Delta(III)$ ]. Les atomes d'hydrogène du cycle sont situés dans le plan, leur écart à la coplanéité est inférieur à 0,06 Å [sauf pour l'atome H(11)]. La valeur moyenne de l'angle du cycle benzénique est égale à  $120^\circ \pm 0,5^\circ$  (Tableau 3).

L'orientation des radicaux acétyle et benzoyle, par rapport au cycle pentadiénique auquel ils sont substitués doit en principe être déterminée par la conjugaison des électrons  $\pi$  qui tend à rendre coplanaires le cycle pentadiénique et son substituant. La coplanéité entre le cycle pentadiénique I' et le groupement carbonyle CO du radical acétyle COCH<sub>3</sub> est à peu près vérifiée [Tableau 2,  $\Delta(II)$ ] malgré la présence du groupement méthyle CH<sub>3</sub> non conjugué. En effet, les écarts des atomes C(6') et O(1') au plan moyen du cycle pentadiénique I' sont petits (0,087 et 0,034 Å), tandis que celui de l'atome de carbone C(7') du groupement méthyle est plus important (0,254 Å). La coplanéité entre le cycle pentadiénique I' et le groupement carbonyle CO étant presque réalisée, cela entraîne un notable raccourcissement de la liaison C(2')-C(6') (1,450 Å) par rapport à la liaison C(6')-C(7') qui est égale à 1,512 Å. Cette dernière valeur est peu éloignée de celle d'une liaison simple normale C-C (1,54 Å).

Tableau 5. Distances intermoléculaires les plus courtes

Molécule I - Molécule II Molécule VI - Molécule I	Distance	Molécule I - Molécule VII Molécule VII - Molécule I	Distance
C(1') $\cdots$ H(4)	3,05 Å	H(10) $\cdots$ H(4')	2,43 Å
O(1') $\cdots$ H(4)	2,71	C(4') $\cdots$ H(10)	3,09
O(1) $\cdots$ H(4')*	2,58	C(7) $\cdots$ C(10)	3,58
H(1') $\cdots$ C(4')	3,08	C(8) $\cdots$ C(10)	3,40
H(1') $\cdots$ C(4)	3,08	C(8) $\cdots$ C(11)	3,55
H(1') $\cdots$ H(4')	2,56	C(9) $\cdots$ C(10)*	3,38
H(1') $\cdots$ H(4)	2,43	C(9) $\cdots$ C(11)*	3,26
		C(9) $\cdots$ C(12)	3,57
Molécule I - Molécule III Molécule X - Molécule I		C(10) $\cdots$ C(10)	3,52
O(1') $\cdots$ H(3)	2,71	Molécule I - Molécule IX Molécule XIII - Molécule I	
Molécule I - Molécule IV Molécule XI - Molécule I		O(1) $\cdots$ H(5)	2,74
H(5') $\cdots$ C(11)	3,09	O(1) $\cdots$ H(8)	2,73
H(5') $\cdots$ H(11)	2,43	C(12) $\cdots$ H(9)	3,05
H(11) $\cdots$ C(7)	2,93	H(12) $\cdots$ H(9)	2,52
H(12) $\cdots$ C(9)*	2,83	Molécule I - Molécule XIV Molécule XIV - Molécule I	
H(12) $\cdots$ C(10)*	2,74	C(9) $\cdots$ C(9)*	3,34
H(12) $\cdots$ C(11)	2,95	C(9) $\cdots$ H(9)*	2,83
Molécule I - Molécule V Molécule XI - Molécule I		H(9) $\cdots$ H(9)	2,57
H(7') <sub>3</sub> $\cdots$ H(7') <sub>3</sub>	2,51		

Par contre, les cycles benzénique et pentadiénique I ne sont pas du tout coplanaires. L'angle dièdre formé par leur plan moyen respectif est égal à  $43^{\circ}37'$ . Ceci est dû à l'interférence stérique des deux atomes d'hydrogène H(8) et H(5) [Fig. 2]. Dans un modèle coplanaire la distance entre ces deux atomes ne serait que de 1,30 Å tandis qu'après rotation du cycle benzénique elle devient comparable ( $2,30 \pm 0,07$  Å) à la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (2,40 Å). La rotation du cycle benzénique ( $43^{\circ}37'$ ) s'effectue autour de l'axe C(6)–C(7) (d'ailleurs l'atome C(7) est aussi situé dans le plan du cycle pentadiénique I (Tableau 2,  $\Delta(I)$ ), elle entraîne, en conséquence, le pivotement du groupement carbonyle CO autour de son axe de telle sorte que celui-ci fait un angle de  $11^{\circ}30'$  avec le plan du cycle I et un angle de  $32^{\circ}05'$  avec celui du cycle benzénique. La longueur de la liaison C(1)–C(6) est plus courte que celle de la liaison C(6)–C(7): 1,474 Å pour 1,498 Å. Le groupement carbonyle étant moins écarté du cycle pentadiénique que du cycle benzénique, la conjugaison de ses électrons  $\pi$  avec ceux du cycle pentadiénique doit être plus forte et, par conséquent, la liaison C(1)–C(6) plus courte. La liaison C(1)–C(6) est plus grande (1,474 Å) que la liaison correspondante C(1')–C(6') (1,450 Å), ce qui s'explique de la même manière par la force plus importante de la conjugaison des électrons  $\pi$ .

### Empilement moléculaire

Dans le cristal d'acétyl-I' benzoylferrocène, chaque molécule (I) est entourée de 14 molécules voisines (II

à XV). Soient  $x$ ,  $y$  et  $z$  les coordonnées de l'atome de fer de la molécule I prise comme référence, les relations de symétrie qui permettent de passer de cette molécule à ses 14 voisines sont les suivantes:

Molécule	Coordonnées
I	$x, y, z$
II	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
III	$\bar{x} + 1, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
IV	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
V	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z}$
VI	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$
VII	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

Molécule	Coordonnées
VIII (au-dessous de I)	$x, y - 1, z$
IX (au-dessous de II)	$x, \bar{y} - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
X (au-dessous de III)	$\bar{x} + 1, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
XI (au-dessous de IV)	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
XII (au-dessous de V)	$\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z}$
XIII (au-dessous de VI)	$x, \bar{y} - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$
XIV (au-dessous de VII)	$\bar{x}, \bar{y} - 1, \bar{z}$
XV (au-dessous de I)	$x, y + 1, z$

Nous avons calculé toutes les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. Dans le Tableau 5 nous donnons les distances les plus courtes, c'est-à-dire toutes celles qui n'excèdent pas de plus de 0,2 Å la somme des rayons de van der Waals. Pour ces derniers, nous avons adopté les valeurs suivantes:  $r_C = 1,7$ ;  $r_O = 1,4$ ;  $r_H = 1,2$  Å.

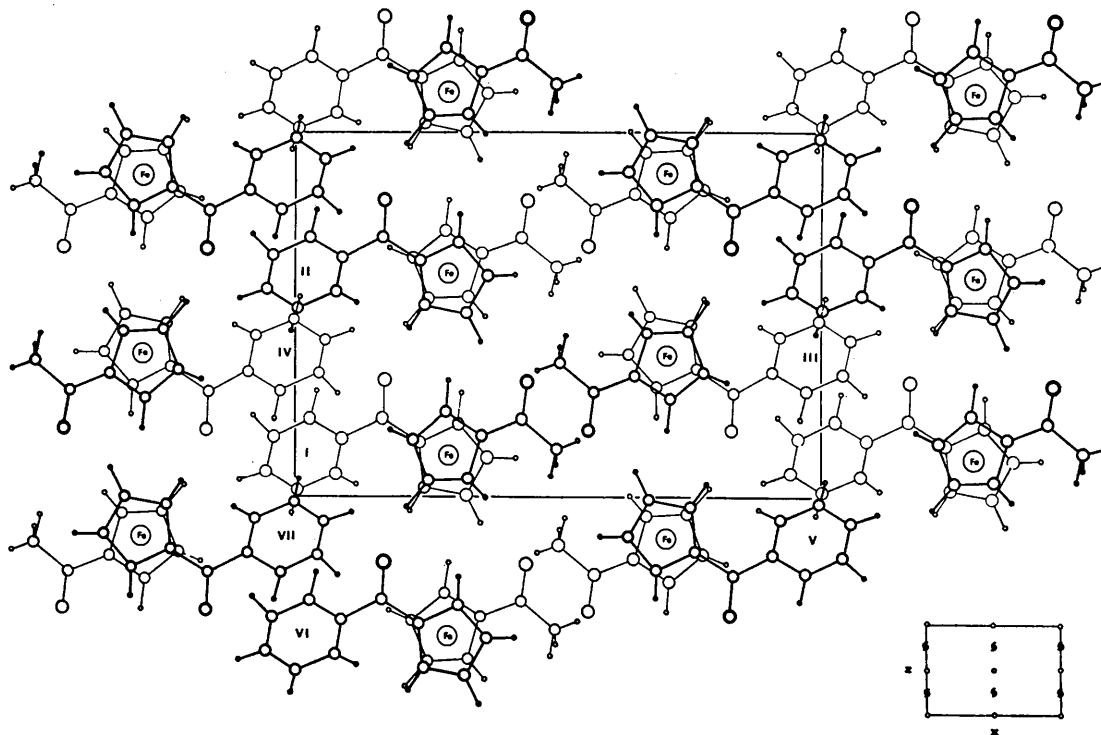


Fig. 4. Projection de l'empilement moléculaire sur le plan ( $x0z$ ).

La projection de l'empilement moléculaire sur le plan ( $xOz$ ) est représentée sur la Fig. 4. Les chiffres romains (I à VII) inscrits dans les cycles benzéniques permettent de repérer les molécules correspondantes. La partie supérieure des molécules est dessinée en traits épais et la partie inférieure en traits fins.

L'empilement moléculaire, dans la structure de l'acétyl-I' benzoylferrocène, est déterminé par les forces de van der Waals provenant surtout des contacts  $C \cdots C$ ,  $C \cdots H$  et  $H \cdots H$  (Tableau 5). Le nombre important de courtes distances entre les atomes de la molécule I et ceux des molécules II, VI, IV, XI, XIV et surtout VII est assez remarquable, d'autant que certaines de ces distances (notées par un astérisque dans le Tableau 5) sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals. Ceci dénote un empilement moléculaire extrêmement compact. Les contacts intermoléculaires les plus nombreux et les plus forts se font par l'intermédiaire des cycles benzéniques (cf. contacts entre les molécules I et VII; entre I et IV).

En comparant les Fig. 3(a) et 4, nous constatons que le fait d'amener le centre de gravité  $G(I)$  en coïncidence avec le centre de l'atome de fer entraîne le rapprochement des cycles benzéniques I et VII, I et XIV, II et IV etc... Ceci conduit à penser que la torsion du noyau ferrocénique et, en particulier, le décalage des cycles pentadiéniques, est bien provoqué par les interactions intermoléculaires consécutives à la tendance des molécules organiques à s'empiler selon un assemblage le plus compact possible (Kitaigorodskii, 1961).

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur R. Dabard (Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences de Rennes) qui nous a suggéré cette étude et a préparé les cristaux d'acétyl-I' benzoyl-

ferrocène. Tous les calculs ont été réalisés au Centre de Calcul du C.N.R.S. à Paris à l'aide de programmes mis à notre disposition par Madame C. Pascard (Maître de Recherche au C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) à qui nous exprimons notre vive reconnaissance.

#### Références

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959a). Report ORNL 59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959b). *ORXFE*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CALVARIN, G., BOUVAIST, J. & WEIGEL, D. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **268**, 2288.  
 CALVARIN, G. & WEIGEL, D. (1970). *Bull. Soc. Chim. A* paraître.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*. Oxford: Pergamon Press.  
 DABARD, R. & PATIN, H. (1966). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **263**, 1153.  
 DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. & RICH, A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 373.  
 HARDGROVE, G. L. & TEMPLETON, D. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 28.  
 JONES, N. D., MARSH, R. E. & RICHARDS, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 330.  
 KALUSKI, Z. L. & STRUCHKOV, YU. T. (1965) *J. Struct. Chem.* **6**, 296.  
 KALUSKI, Z. L., STRUCHKOV, YU. T. & AVOYAN, R. L. (1964). *Zh. Strukt. Khimii*, **5**, 743.  
 KITAIGORODSKII, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.  
 MACDONALD, A. C. & TROTTER, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 872.  
 TAVARD, C., NICOLAS, D. & ROUAULT, M. (1967). *J. Chim. Phys.* **64**(3), 546.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 1263

## The Crystal Structure of Barium Monoferrite, $BaFe_2O_4$

BY HIROMICHI MITSUDA, SABURO MORI AND CHISATO OKAZAKI

*Wireless Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., Kadoma, Osaka, Japan*

(Received 24 February 1970)

Single-crystal diffraction patterns of 'hexagonal barium monoferrite',  $BaFe_2O_4$  have revealed that the crystals consist of twin components and the symmetry of the component crystal is orthorhombic. The unit cell containing eight formula units has the dimensions:  $a = 19.05$ ,  $b = 5.390$  and  $c = 8.448$  Å. The space group is  $Bb2_1m$ . Parametric relations were found between the unit cell above mentioned and the hexagonal lattice reported for barium monoaluminate, but the structure of  $BaFe_2O_4$  cannot simply be regarded as a superstructure of  $BaAl_2O_4$ , except for the positions of the barium atoms. The key to the structure was obtained from characteristics of reflexions and the  $P_0$  function. Each iron atom is surrounded tetrahedrally by four oxygen atoms, while there are two kinds of barium atoms, one surrounded by seven and the other by eleven oxygen atoms. The arrangement of the atoms is not a close packed one.

### Introduction

Most of the ferrites,  $M^{2+}Fe_2^3+O_4^-$ , crystallize in the spinel structure which is characterized by the small

size of the divalent metallic ions. These together with the ferric ions occupy the interstices in the close-packed framework formed by the oxygen ions. This will not be the case if the size of the divalent ions in-