

Structure de Complexes π Carbonylés du Fer.
I. Structure Cristalline et Moléculaire de l'Aniline *N* Cinnamylidène
Fertricarbone: $C_6H_5CH=CH-CH=N-C_6H_5.Fe(CO)_3$

PAR A. DE CIAN ET R. WEISS

*Laboratoire de Cristallographie, associé au C.N.R.S., Institut de Chimie, BP 296/R8,
67008-Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 25 mai 1972)

The reaction of *N*-cinnamylideneaniline with di-iron nonacarbonyl $Fe_2(CO)_9$ leads to the formation of tricarbonyl(*N*-cinnamylideneaniline)iron, $C_6H_5CH=CH-CH=N-C_6H_5.Fe(CO)_3$ which crystallizes in two forms, a monoclinic and an orthorhombic modification. The crystal structure of each form has been determined using molybdenum $K\alpha$ radiation and counter techniques. Monoclinic crystals are obtained as red plates crystallizing in space group $P2_1/c$ with $a = 10.434 \pm 0.010$, $b = 6.835 \pm 0.007$, $c = 22.946 \pm 0.020$ Å, $\beta = 104.28 \pm 0.15^\circ$; $Z = 4$. Orthorhombic crystals are obtained as red needles crystallizing in space group $Pbca$ with $a = 17.356 \pm 0.018$, $b = 17.356 \pm 0.018$, $c = 10.583 \pm 0.010$ Å, $Z = 8$. The two crystal forms contain experimentally indistinguishable molecular units of tricarbonyl(*N*-cinnamylidene aniline)iron. Although the nitrogen lone pair does not play an important part in the bonding with the metal, the planarity of the heterobutadienic fragment $-CH=CH-CH=N-$ is not conserved by coordination with the $Fe(CO)_3$ group. The geometry of this group is also perturbed in comparison to that observed in similar compounds containing a butadienic fragment.

Introduction

Otsuka, Yoshida & Nakamura (1967) ont préparé et étudié des complexes formés lors de la réaction du difernonacarbonyle $Fe_2(CO)_9$ avec des composés organiques comprenant deux doubles liaisons C=C et C=N conjuguées. Lorsque l'un des carbones terminaux du fragment butadiénique est remplacé par un atome d'azote les auteurs obtiennent directement des complexes tricarbonylés contrairement à l'aldéhyde cinnamique pour lequel le complexe intermédiaire $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_4$ est isolé (Weiss, Stark, Lancaster & Murdoch, 1963). Comme pour l'aldéhyde cinnamique fertricarbone (Stark, Lancaster, Murdoch & Weiss, 1964) deux schémas de liaison, entre le groupement fertricarbone et le fragment hétérobutadiénique, sont possibles: soit exclusivement par les électrons π des deux doubles liaisons conjuguées C=C et C=N soit que le doublet libre de l'atome d'azote intervienne dans la liaison avec le métal. Les résultats observés par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire n'ont pas permis à Otsuka *et al.* de déterminer avec certitude le rôle de l'hétéroatome. Afin de préciser ce point et d'étudier plus en détail la nature des liaisons dans les complexes formés par un groupement fertricarbone et un fragment butadiénique dans lequel un des atomes terminaux a été remplacé par un atome d'azote, nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire de l'aniline *N* cinnamylidène fertricarbone $C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_5.Fe(CO)_3$.

Ce travail a fait l'objet d'une publication préliminaire (De Cian & Weiss, 1968).

Partie expérimentale

1. Préparation et récrystallisation

L'aniline *N* cinnamylidène fertricarbone a été préparé selon la méthode décrite par Otsuka *et al.* (1967). Un mélange équimoléculaire d'aniline *N* cinnamylidène et de difernonacarbonyle est agité énergiquement dans du benzène, à 40° , pendant quelques heures. La solution est chromatographiée sur une colonne d'alumine en utilisant le benzène comme éluant. L'éluat rouge-orange obtenu est concentré rapidement sous vide puis lentement sous une atmosphère d'azote. Deux variétés cristallines différentes (I_m et I_o), de couleur rouge, stables à l'air, sont isolées. Elles ont la même composition chimique et se présentent respectivement sous la forme de plaquettes parallépipédiques (I_m) et de fines aiguilles de section rectangulaire (I_o).

Les spectres d'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont les mêmes pour les deux variétés et sont identiques à ceux obtenus par Otsuka *et al.* qui ne signalent que la forme I_o . Les points de fusion-décomposition trouvés sont les mêmes pour les deux variétés et valent $108 \pm 1^\circ$.

2. Données cristallographiques

Les paramètres des mailles cristallines et les groupes spatiaux ont été déterminés sur chambre de précession étalonnée.

Variété I_m : Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Les extinctions systématiques $l = 2n + 1$ sur la strate $h0l$ et $k = 2n + 1$ sur la rangée $0k0$ conduisent au groupe spatial $P2_1/c$.

Les paramètres ont les valeurs suivantes:

$$\begin{array}{ll}
 a = 10,434 \pm 0,010 \text{ \AA} & V = 1586 \text{ \AA}^3 \\
 b = 6,835 \pm 0,007 & Z = 4 \\
 c = 22,946 \pm 0,020 & M = 347 \\
 \beta = 104,28 \pm 0,15^\circ & d_o = 1,46 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}
 \end{array}$$

Variété I_o : Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. L'axe d'allongement est c . Les extinctions systématiques $k=2n+1$ sur $0kl$, $l=2n+1$ sur $h0l$ et $h=2n+1$ sur $hk0$ conduisent au groupe d'espace centré $Pbca$.

Les paramètres sont:

$$\begin{array}{ll}
 a = 17,356 \pm 0,018 \text{ \AA} & V = 3188 \text{ \AA}^3 \\
 b = 17,356 \pm 0,018 & Z = 8 \\
 c = 10,583 \pm 0,010 & d_o = 1,46 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}
 \end{array}$$

Les densités d_o ont été mesurées par flottaison dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. Elles ont été trouvées égales à $1,46 \pm 0,02$ pour les deux formes cristallines, en accord avec les valeurs théoriques de $1,45_3$ pour la forme monoclinique et de $1,44_5$ pour la forme orthorhombique. Cette dernière est instable. En effet, les diagrammes de poudre obtenus par broyage de monocristaux des deux variétés cristallines sont identiques et les raies de diffraction n'ont pu être indexées qu'avec les données cristallographiques de la maille monoclinique.

L'existence des deux variétés pouvant provenir soit d'un mode d'empilement différent des molécules à l'intérieur du cristal, soit de la forme même de la molécule complexée, nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire des deux variétés.

3. Enregistrement des intensités

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda \text{ Mo } K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$). Pour les deux variétés cristallines, les conditions d'enregistrement étaient les suivantes: le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111) et le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène, laissait passer 95% du faisceau transmis. L'ouverture du compteur à scintillation valait 2° et le fond continu a été mesuré pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion.

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités de la forme monoclinique avait pour dimensions $0,25 \times 0,65 \times 0,35 \text{ mm}$. L'axe cristallographique b coïncidait avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons enregistré les strates $h0l-h7l$. Le demi-angle de balayage a varié de $1,0$ à $1,6^\circ$.

Pour la forme orthorhombique le cristal utilisé avait pour dimensions $0,10 \times 0,15 \times 0,60 \text{ mm}$. L'axe d'allongement c a été aligné avec l'axe ω de l'appareil et les strates $hk0-hk8$ ont été enregistrées. Le demi-angle de balayage des taches a varié de $1,0$ à $1,6^\circ$.

Nous avons conservé 1242 réflexions indépendantes pour le complexe I_m et 738 pour le complexe I_o répondant au critère:

$$\begin{aligned}
 \sigma(I)/I &\leq 0,2 \text{ avec } \sigma(I)/I \\
 &= [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)] .
 \end{aligned}$$

τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$).

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. En effet, les coefficients d'absorption linéaire valant $12,6 \text{ cm}^{-1}$ pour la radiation $K\alpha$ du molybdène, la variation du facteur de transmission était négligeable.

Solution et affinement des deux structures

Une étude de la fonction de Patterson nous a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de fer. Cependant, nous n'avons pas employé la méthode de l'atome lourd pour placer les autres atomes. En effet, l'atome de fer étant dans les deux cas très proche d'un plan de glissement, la fonction densité électronique, calculée en utilisant les signes déterminés par la contribution de l'atome de fer, présente une pseudosymétrie supplémentaire et l'assignation des pics en est rendue plus difficile.

Les deux structures ont été résolues par la méthode de l'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) après mise à l'échelle absolue de toutes les réflexions mesurées par une courbe en $K(s)$ (Karle & Hauptman, 1953). Les facteurs de diffusion ont été calculés par la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) améliorée par Forsyth & Wells (1959). Les constantes intervenant dans cette relation ont été tabulées par Moore (1963). Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour le fer. Un calcul de densité électronique tridimensionnelle, en prenant la séquence de signes exacte des facteurs de structure normalisés E nous a permis de placer tous les atomes des deux molécules exception faite des atomes d'hydrogène. L'affinement par moindres carrés des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotrope de tous les atomes a été réalisé à l'aide du programme SFSL 5 (Prewitt, 1966). La fonction à minimiser était $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés et w une pondération calculée selon un schéma dû à Hughes (1941). Les bornes de cette pondération ont été choisies égales à 11, 13, 65 et 90 pour I_m et 15, 25, 75 et 100 pour I_o afin que la pondération réponde au mieux aux critères de Cruickshank (1965).

A la fin du premier affinement anisotrope les facteurs de reliabilité sont respectivement égaux à:

$$\begin{aligned}
 R(I_m) &= 0,07; \quad R_w(I_m) = 0,08; \\
 R(I_o) &= 0,06; \quad R_w(I_o) = 0,07
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 R &= \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| \text{ et} \\
 R_w &= [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}.
 \end{aligned}$$

A ce stade de l'affinement, un calcul de la fonction différence a permis de placer tous les atomes d'hydro-

Tableau 1. Paramètres atomiques de la forme monoclinique

Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température ($\times 10^3$) sont de la forme:

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

Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents calculés à partir des β_{ij} .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Fe	0,24082 (9)	0,22723 (12)	0,05693 (4)	645 (7)	1250 (17)	121 (1)	-72 (15)	79 (3)	-3 (6)	2,44
C(3)	0,06662 (56)	0,24028 (104)	0,02576 (25)	842 (63)	1529 (162)	153 (13)	64 (96)	118 (24)	57 (44)	3,06
O(3)	-0,04291 (41)	0,25390 (95)	0,00605 (21)	829 (49)	3417 (170)	262 (12)	200 (89)	71 (20)	-69 (46)	5,05
C(1)	0,21015 (64)	0,09686 (95)	0,12003 (29)	878 (72)	1352 (159)	179 (15)	260 (84)	157 (27)	150 (39)	3,13
O(1)	0,18752 (56)	0,01667 (81)	0,15925 (22)	1745 (79)	2474 (152)	237 (13)	-342 (86)	283 (26)	206 (37)	5,29
C(2)	0,26510 (62)	0,47065 (95)	0,08627 (25)	779 (69)	1731 (169)	102 (12)	-282 (85)	43 (23)	-13 (37)	2,85
O(2)	0,28089 (56)	0,62514 (75)	0,10548 (23)	1671 (76)	1703 (128)	233 (13)	-297 (78)	128 (26)	-123 (32)	4,92
C(1')	0,28961 (59)	0,30514 (92)	-0,02512 (24)	723 (63)	1755 (158)	97 (11)	-291 (80)	65 (22)	-46 (35)	2,72
C(2')	0,28600 (61)	0,09748 (97)	-0,01697 (27)	741 (69)	1879 (168)	130 (13)	36 (87)	36 (87)	-40 (39)	3,02
C(3')	0,36744 (59)	0,01695 (92)	0,03609 (26)	742 (69)	1473 (152)	145 (13)	-51 (82)	110 (25)	37 (37)	2,83
N	0,43764 (49)	0,14857 (76)	0,07519 (22)	743 (55)	1685 (128)	135 (11)	161 (66)	123 (21)	19 (28)	2,89
C(4)	0,20432 (59)	0,40413 (103)	0,07656 (27)	889 (83)	2183 (181)	131 (13)	-2 (86)	181 (24)	46 (40)	2,99
C(5)	0,08903 (64)	0,31870 (107)	-0,11159 (30)	800 (71)	2410 (211)	180 (15)	-268 (92)	100 (28)	-13 (43)	3,77
C(6)	0,01080 (71)	0,41603 (133)	-0,16168 (33)	889 (83)	3190 (245)	204 (17)	-163 (113)	39 (31)	74 (53)	4,65
C(7)	0,05055 (73)	0,59742 (128)	-0,17617 (32)	957 (88)	3122 (242)	175 (16)	274 (119)	0 (31)	280 (54)	4,59
C(8)	0,16338 (72)	0,68399 (113)	-0,14279 (32)	1038 (84)	2511 (220)	210 (17)	-183 (104)	129 (32)	149 (47)	4,34
C(9)	0,24073 (68)	0,58745 (108)	-0,09423 (29)	911 (78)	2087 (179)	163 (15)	74 (98)	133 (28)	39 (43)	3,55
C(10)	0,51260 (57)	0,07668 (103)	0,13166 (26)	448 (59)	2377 (182)	141 (13)	-417 (85)	72 (23)	-53 (40)	3,01
C(11)	0,53567 (65)	0,20277 (118)	0,18096 (32)	757 (71)	2490 (212)	249 (17)	235 (103)	83 (29)	91 (51)	4,27
C(12)	0,61551 (69)	0,14464 (119)	0,23672 (31)	838 (75)	2963 (221)	173 (16)	157 (103)	66 (29)	-131 (45)	4,17
C(13)	0,67485 (71)	-0,03287 (133)	0,24304 (31)	836 (85)	3541 (286)	183 (16)	-15 (119)	-13 (30)	122 (54)	4,75
C(14)	0,65506 (72)	-0,15859 (119)	0,19471 (34)	953 (87)	2883 (235)	219 (18)	99 (108)	94 (34)	159 (49)	4,57
C(15)	0,57475 (65)	-0,10326 (103)	0,13870 (29)	938 (78)	1727 (167)	174 (15)	406 (94)	136 (28)	59 (43)	3,44
H(1')	0,37283 (350)	0,38017 (649)	z	B (\AA^2)						
H(2')	0,22824 (771)	0,02002 (1340)	-0,01252 (352)	3,80						
H(3')	0,35766 (802)	-0,12408 (1332)	-0,03903 (346)	4,00						
H(5)	0,05319 (845)	0,19157 (1439)	0,04911 (358)	3,90						
H(6)	-0,07221 (889)	0,36838 (1518)	-0,09519 (383)	5,00						
H(7)	0,00942 (895)	0,36838 (1518)	-0,18242 (397)	5,50						
H(8)	0,19911 (865)	0,66517 (1462)	-0,20289 (412)	5,50						
H(9)	0,31089 (892)	0,83075 (1464)	-0,15026 (382)	5,30						
H(11)	0,49525 (886)	0,64801 (1432)	-0,06988 (399)	4,50						
H(12)	0,60581 (851)	0,32874 (1446)	0,17225 (395)	5,20						
H(13)	0,73693 (889)	0,23442 (1571)	0,26191 (376)	5,60						
H(14)	0,68874 (887)	-0,07671 (1543)	0,27774 (401)	5,60						
H(15)	0,56209 (822)	-0,29084 (1511)	0,19478 (383)	4,40						
		-0,21035 (1506)	0,10810 (364)	4,80						

Tableau 2. Paramètres atomiques de la forme orthorhombique

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq} (\AA^2)
Fe	0,21959 (6)	0,09455 (6)	0,03593 (11)	311 (3)	260 (3)	653 (11)	-39 (4)	-35 (8)	11 (8)	3,27
C(3)	0,17420 (47)	0,16612 (45)	0,12835 (85)	372 (34)	383 (37)	460 (132)	-72 (29)	-72 (29)	-71 (49)	3,72
O(3)	0,14520 (33)	0,21234 (33)	0,18849 (61)	550 (24)	498 (29)	914 (89)	72 (24)	-26 (41)	-207 (38)	5,58
C(2)	0,25008 (53)	0,15687 (46)	-0,08755 (83)	368 (30)	309 (31)	996 (110)	11 (25)	196 (55)	-94 (56)	4,21
O(2)	0,26855 (35)	0,19673 (38)	-0,16881 (69)	520 (32)	692 (32)	1395 (100)	74 (29)	346 (46)	496 (47)	6,96
C(1)	0,30068 (40)	0,09335 (48)	0,14213 (78)	346 (35)	349 (31)	875 (119)	-35 (32)	-16 (44)	77 (54)	4,10
O(1)	0,35171 (32)	0,09506 (39)	0,20926 (62)	456 (25)	687 (32)	1260 (98)	-131 (29)	-325 (40)	4 (49)	6,47
C(1')	0,11521 (40)	0,06112 (62)	-0,06187 (81)	274 (29)	204 (26)	890 (125)	-60 (24)	-62 (50)	-43 (42)	3,25
C(2')	0,13045 (44)	0,01624 (42)	0,04702 (97)	233 (29)	305 (33)	1167 (126)	-95 (26)	-40 (57)	141 (59)	3,91
C(3')	0,20228 (44)	-0,02381 (38)	0,05252 (87)	394 (37)	231 (27)	954 (115)	-104 (25)	-103 (56)	52 (45)	3,94
N	0,24865 (36)	-0,00829 (33)	-0,05028 (70)	403 (24)	251 (21)	463 (83)	-34 (19)	-52 (40)	-45 (38)	3,32
C(4)	0,04629 (42)	0,10945 (41)	-0,07242 (72)	345 (31)	212 (36)	765 (116)	-35 (26)	-12 (42)	-75 (42)	3,38
C(5)	-0,00168 (43)	0,12691 (42)	0,02427 (95)	346 (29)	327 (28)	735 (100)	-75 (28)	-225 (52)	-188 (54)	3,81
C(6)	-0,06831 (44)	0,17279 (47)	0,00856 (92)	335 (33)	345 (34)	1159 (158)	-79 (29)	-79 (29)	-43 (52)	4,47
C(7)	-0,08622 (47)	0,19912 (47)	-0,01099 (103)	345 (35)	285 (35)	1831 (154)	-49 (38)	-271 (60)	-70 (60)	5,27
C(8)	-0,03798 (52)	0,18207 (54)	-0,20846 (94)	508 (43)	433 (39)	1083 (157)	-81 (31)	-249 (69)	202 (57)	5,40
C(9)	-0,02697 (48)	0,13699 (50)	-0,19006 (93)	435 (39)	424 (36)	631 (124)	-82 (34)	-2 (58)	45 (51)	4,39
C(10)	0,32277 (45)	-0,04387 (41)	-0,01627 (103)	462 (33)	246 (30)	356 (116)	20 (27)	-9 (51)	-21 (45)	3,38
C(11)	0,33286 (51)	0,11974 (41)	0,01627 (103)	573 (41)	197 (30)	1206 (153)	14 (27)	-13 (61)	-13 (61)	4,90
C(12)	0,40416 (55)	0,15494 (42)	-0,03409 (108)	622(47)	270 (30)	1436 (124)	125 (30)	189 (81)	-8 (63)	5,73
C(13)	0,46486 (48)	0,11555 (50)	-0,08664 (93)	410 (37)	432 (47)	1184 (136)	46 (34)	-34 (55)	-68 (53)	5,15
C(14)	0,45442 (50)	0,04035 (49)	-0,12210 (99)	427 (39)	318 (41)	1193 (143)	-6 (32)	-19 (59)	-31 (55)	4,77
C(15)	0,38512 (47)	0,00447 (50)	-0,10365 (91)	352 (36)	380 (33)	873 (119)	45 (31)	-20 (57)	87 (55)	4,25
				B (\AA^2)						
H(1')	0,14560 (407)	0,03996 (421)	-0,14025 (758)	4,20						
H(2')	0,09971 (426)	0,00815 (432)	0,11846 (839)	4,80						
H(3')	0,22060 (407)	-0,05325 (423)	0,12874 (817)	4,80						
H(5)	0,00850 (413)	0,11778 (419)	0,11574 (836)	4,80						
H(6)	-0,10254 (426)	0,17736 (462)	0,07677 (801)	5,40						
H(7)	-0,13531 (441)	0,22432 (454)	-0,12067 (899)	6,20						
H(8)	-0,05253 (462)	0,19656 (488)	-0,29991 (890)	6,40						
H(9)	0,06278 (449)	0,13262 (459)	-0,26197 (845)	5,40						
H(11)	0,28784 (432)	0,14838 (427)	0,01281 (909)	5,90						
H(12)	0,40583 (443)	-0,20775 (435)	-0,01258 (878)	6,50						
H(13)	0,51752 (443)	-0,13982 (488)	-0,09519 (889)	6,10						
H(14)	0,49991 (510)	-0,00258 (541)	-0,15352 (911)	5,80						
H(15)	0,37114 (433)	0,03714 (452)	-0,13585 (853)	5,20						

gène. Nous leur avons fixé un facteur de température isotrope B de 1 Å² supérieur à celui des atomes de carbone auxquels ils sont liés. Un dernier affinement anisotrope a été alors effectué en introduisant les atomes d'hydrogène mais en maintenant fixe leur facteur de température isotrope. Les valeurs finales des facteurs de reliabilité ont été trouvées égales à :

R(I_m)=0,054; R_w(I_m)=0,064; R(I_o)=0,036; R_w(I_o)=0,041.

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés (multipliés par 10)

Table with 16 columns: h, k, l, F_o, F_c, R, h, k, l, F_o, F_c, R, h, k, l, F_o, F_c, R. It contains multiple rows of numerical data representing structure factors for different reflections.

Tableau 3 (suite)

Continuation of the structure factor table from the previous block, containing numerical data for reflections.

(b) I_o: variété orthorhombique

Table with 16 columns: h, k, l, F_o, F_c, R, h, k, l, F_o, F_c, R, h, k, l, F_o, F_c, R. It contains multiple rows of numerical data for the orthorhombic variety.

Au cours du dernier cycle d'affinement les déplacements sur les paramètres atomiques étaient tous inférieurs au dixième de leur écart-type et les résidus de densité électronique trouvés sur la dernière série de différence inférieurs à 0,3 e.Å⁻³ en valeur absolue, pour les deux structures. Les valeurs finales des paramètres atomiques sont données dans les Tableaux 1 et 2. Les facteurs de structure sont donnés dans le Tableau 3.

Les variétés cristallines I_m et I_o

1. Les deux molécules complexées

Les valeurs des longueurs de liaison et des angles de valence trouvées dans les deux molécules ainsi que les valeurs moyennes calculées sont rassemblées dans

le Tableau 4. En effet, par comparaison des distances et des angles, nous voyons qu'il existe très peu de différence entre la molécule du complexe monoclinique et celle du complexe orthorhombique; elles sont semblables aux erreurs expérimentales près.

Nous décrirons donc la structure moléculaire de l'aniline *N* cinnamylidène fertricarboxyle en considérant les valeurs moyennes des distances et des angles. Il faut toutefois remarquer une faible différence entre les deux géométries. En effet, les angles formés par les plans contenant les noyaux benzéniques et le plan C(1')C(2')C(3') sont légèrement différents d'un complexe à l'autre. Cette différence peut être expliquée par le fait que la rotation des groupes phényles autour des liaisons C(1')-C(4) et N-C(10) étant relativement libre

Tableau 4. Longueurs et angles de liaison

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs de liaison (Å)

	Complexe I_m	Complexe I_o	Moyenne		Complexe I_m	Complexe I_o	Moyenne
Fe—C(1)	1,794 (7)	1,802 (7)	1,798 (7)	C(9)—C(4)	1,398 (10)	1,376 (11)	1,384 (10)
Fe—C(2)	1,789 (6)	1,777 (8)	1,783 (7)	C(10)—C(11)	1,394 (9)	1,398 (9)	1,396 (9)
Fe—C(3)	1,784 (5)	1,767 (8)	1,773 (6)	C(11)—C(12)	1,401 (9)	1,394 (11)	1,397 (10)
C(1)—O(1)	1,127 (9)	1,136 (9)	1,131 (9)	C(12)—C(13)	1,354 (11)	1,343 (11)	1,348 (11)
C(2)—O(2)	1,140 (8)	1,149 (11)	1,145 (9)	C(13)—C(14)	1,376 (11)	1,398 (11)	1,387 (11)
C(3)—O(3)	1,124 (6)	1,141 (10)	1,132 (8)	C(14)—C(15)	1,401 (9)	1,374 (11)	1,387 (10)
Fe—C(1')	2,134 (6)	2,161 (7)	2,147 (6)	C(15)—C(10)	1,381 (9)	1,386 (10)	1,383 (9)
Fe—C(2')	2,068 (6)	2,064 (7)	2,066 (6)	C(1')—H(1')	0,988 (68)	1,057 (79)	1,022 (74)
Fe—C(3')	2,086 (6)	2,073 (6)	2,079 (6)	C(2')—H(2')	0,865 (78)	0,942 (84)	0,903 (81)
Fe—N	2,063 (5)	2,060 (6)	2,061 (5)	C(3')—H(3')	1,022 (91)	1,013 (92)	1,017 (91)
C(1')—C(4)	1,457 (7)	1,467 (9)	1,462 (8)	C(5)—H(5)	1,052 (98)	0,982 (100)	1,017 (99)
C(1')—C(2')	1,433 (9)	1,414 (11)	1,423 (10)	C(6)—H(6)	0,938 (86)	0,928 (90)	0,933 (88)
C(2')—C(3')	1,413 (7)	1,400 (9)	1,406 (8)	C(7)—H(7)	0,803 (89)	0,965 (92)	0,884 (90)
C(3')—N	1,351 (7)	1,380 (10)	1,365 (8)	C(8)—H(8)	1,098 (100)	1,028 (102)	1,063 (101)
N—C(10)	1,425 (7)	1,437 (9)	1,431 (8)	C(9)—H(9)	0,904 (85)	0,991 (91)	0,947 (88)
C(4)—C(5)	1,399 (8)	1,376 (10)	1,387 (9)	C(11)—H(11)	0,958 (96)	0,976 (100)	0,967 (98)
C(5)—C(6)	1,402 (9)	1,397 (10)	1,399 (9)	C(12)—H(12)	0,865 (100)	0,952 (102)	0,908 (101)
C(6)—C(7)	1,374 (12)	1,388 (13)	1,381 (12)	C(13)—H(13)	0,942 (83)	1,012 (90)	0,977 (87)
C(7)—C(8)	1,370 (9)	1,376 (12)	1,373 (10)	C(14)—H(14)	0,971 (102)	1,071 (104)	1,021 (103)
C(8)—C(9)	1,372 (9)	1,376 (11)	1,374 (10)	C(15)—H(15)	1,000 (94)	0,815 (98)	0,907 (96)

Angles de valence (°)

C(1)—Fe—C(2)	101,28 (29)	103,47 (38)	102,37 (33)	Fe—C(3)—O(3)	178,12 (32)	179,66 (41)	178,89 (36)
C(1)—Fe—C(3)	88,92 (29)	90,65 (37)	89,78 (33)	C(4)—C(1')—C(2')	122,33 (38)	121,98 (46)	122,15 (42)
C(2)—Fe—C(3)	98,05 (28)	96,42 (39)	97,23 (33)	C(1')—C(2')—C(3')	117,94 (37)	117,64 (46)	117,77 (41)
C(1')—Fe—C(2')	39,85 (24)	39,02 (30)	39,43 (27)	C(2')—C(3')—N	115,12 (36)	112,45 (44)	113,78 (40)
C(2')—Fe—C(3')	39,77 (25)	40,31 (31)	40,04 (28)	C(3')—N—C(10)	117,36 (38)	118,17 (47)	117,76 (42)
C(3')—Fe—N	38,00 (22)	38,82 (28)	38,41 (25)	C(1')—C(4)—C(5)	122,55 (39)	124,95 (49)	123,75 (44)
N—Fe—C(1')	78,58 (22)	76,23 (27)	77,40 (24)	C(1')—C(4)—C(9)	119,70 (39)	117,86 (49)	118,78 (44)
C(1)—Fe—C(1')	164,51 (26)	161,58 (32)	163,04 (29)	C(4)—C(5)—C(6)	121,12 (45)	122,72 (50)	121,92 (47)
C(1)—Fe—C(2')	124,75 (28)	122,89 (34)	123,82 (31)	C(5)—C(6)—C(7)	118,49 (46)	118,75 (53)	118,62 (49)
C(1)—Fe—C(3')	95,25 (27)	92,79 (33)	94,02 (30)	C(6)—C(7)—C(8)	121,58 (49)	119,06 (56)	120,32 (52)
C(1)—Fe—N	94,21 (25)	94,28 (30)	94,25 (27)	C(7)—C(8)—C(9)	119,86 (47)	120,82 (57)	120,34 (52)
C(1)—Fe—C(1')	93,27 (25)	93,50 (34)	93,38 (29)	C(8)—C(9)—C(4)	121,24 (44)	121,46 (53)	121,35 (48)
C(2)—Fe—C(2')	131,86 (27)	131,79 (36)	131,82 (31)	C(9)—C(4)—C(5)	117,67 (43)	117,15 (53)	117,41 (48)
C(2)—Fe—C(3')	133,47 (26)	134,84 (35)	134,15 (30)	N—C(10)—C(11)	118,03 (38)	120,70 (48)	119,36 (43)
C(2)—Fe—N	97,15 (24)	97,39 (32)	97,27 (28)	N—C(10)—C(15)	123,37 (38)	120,51 (48)	121,94 (43)
C(3)—Fe—C(1')	94,32 (25)	94,58 (33)	94,45 (29)	C(10)—C(11)—C(12)	120,64 (43)	119,09 (54)	119,86 (48)
C(3)—Fe—C(2')	96,25 (27)	95,59 (35)	95,92 (31)	C(11)—C(12)—C(13)	120,36 (48)	121,19 (56)	120,77 (52)
C(3)—Fe—C(3')	125,67 (26)	125,63 (34)	125,64 (30)	C(12)—C(13)—C(14)	119,92 (49)	118,92 (58)	119,42 (63)
C(3)—Fe—N	163,57 (24)	163,83 (32)	163,70 (28)	C(13)—C(14)—C(15)	120,50 (46)	120,71 (56)	120,60 (51)
Fe—C(1)—O(1)	178,17 (34)	177,84 (40)	178,00 (37)	C(14)—C(15)—C(10)	120,28 (44)	121,15 (54)	120,71 (49)
Fe—C(2)—O(2)	179,42 (32)	178,64 (43)	179,03 (37)	C(15)—C(10)—C(11)	118,26 (43)	118,76 (54)	118,51 (48)

dans ces complexes, la position de ces groupes sera surtout fonction du mode d'empilement des molécules à l'intérieur du cristal.

2. Les édifices cristallins

Comme nous l'avons signalé dans la partie expérimentale, la variété orthorhombique est instable. Par broyage elle se transforme en la variété monoclinique. Dans le Tableau 5, nous avons relevé tous les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,7 Å existant dans les deux complexes. Dans les deux cas, la majeure partie des liaisons de van der Waals assurant la cohésion de l'édifice cristallin se fait par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des groupements carbonyles et aucun contact particulièrement court n'est à signaler dans les

deux empilements. Par contre, nous pouvons constater, sur le Tableau 5 que le nombre de contacts intermoléculaires est plus important pour la forme monoclinique; il est donc normal que l'empilement qui en résulte soit plus stable. Sur la Fig. 1 nous avons représenté la disposition des molécules dans les deux mailles cristallines.

Description de la structure moléculaire

La Fig. 2 représente la structure moléculaire ainsi que la nomenclature des atomes. L'atome de fer est compris entre le plan passant par les trois atomes de carbone C(1), C(2) et C(3) des groupements carbonyles et le plan passant par les atomes de carbone C(1'), C(2') et C(3') du fragment hétérobotadiénique; l'angle

Tableau 5. *Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,7 Å dans les deux variétés cristallines*

Complexe I_m		Complexe I_o		Complexe I_m		Complexe I_o	
Contacts I...II*	Position* (Å)	Contacts I...II*	Position* (Å)	Contacts I...II*	Position* (Å)	Contacts I...II*	Position* (Å)
C(1)···O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0 3,34	C(1)···N	4/000 3,67	C(3')···O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0 3,35	C(3')···C(6)	5/000 3,54
O(1)···O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0 3,20	O(1)···N	4/000 3,43	C(3')···C(3')	2/100 3,56	N·····O(1)	4/00 $\bar{1}$ 3,43
O(1)···C(6)	2/000 3,62	O(1)···C(13)	5/100 3,46			N·····C(1)	4/00 $\bar{1}$ 3,67
O(1)···C(5)	2/000 3,64	O(1)···C(6)	8/000 3,56				
		O(1)···C(12)	5/100 3,61				
C(2)···O(3)	2/010 3,31			C(4)·····O(3)	2/010 3,50		
O(2)···O(1)	1/010 3,20	O(2)···O(3)	7/00 $\bar{1}$ 3,06	C(4)·····C(15)	2/100 3,63	C(5)·····C(2')	5/000 3,43
O(2)···O(3)	2/010 3,20	O(2)···C(7)	8/00 $\bar{1}$ 3,44	C(5)·····O(1)	2/000 3,64		
O(2)···C(1)	1/010 3,34	O(2)···C(3)	7/00 $\bar{1}$ 3,60			C(6)·····C(2')	5/000 3,50
O(2)···C(3')	1/010 3,35	O(2)···C(8)	8/00 $\bar{1}$ 3,61	C(6)·····O(2)	2/010 3,60	C(6)·····C(3')	5/000 3,54
O(2)···C(15)	1/010 3,50			C(6)·····O(1)	2/000 3,62	C(6)·····O(1)	8/ $\bar{1}$ 00 3,65
O(2)···C(12)	4/100 3,52					C(7)·····O(2)	8/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ 3,44
O(2)···C(13)	4/100 3,56						
O(2)···C(6)	2/010 3,60					C(8)·····O(2)	8/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ 3,61
C(3)···O(3)	2/000 3,45	C(3)···O(2)	7/000 3,60	C(8)·····C(11)	2/110 3,55		
C(3)···O(3)	2/010 3,53			C(8)·····O(3)	2/010 3,68	C(9)·····O(3)	7/00 $\bar{1}$ 3,56
C(3)···C(3)	2/000 3,65						
O(3)···O(2)	2/010 3,20	O(3)···O(2)	7/000 3,06	C(9)·····O(3)	2/010 3,40		
O(3)···C(2)	2/010 3,31	O(3)···C(14)	4/000 3,22	C(11)···C(8)	2/110 3,55		
O(3)···C(9)	2/010 3,40	O(3)···C(14)	6/000 3,40	C(11)···C(13)	4/100 3,61		
O(3)···C(3)	2/000 3,45	O(3)···C(13)	4/000 3,48			C(12)···C(12)	5/100 3,34
O(3)···C(4)	2/010 3,50	O(3)···C(15)	4/000 3,53	C(12)···O(2)	4/1 $\bar{1}$ 0 3,52	C(12)···O(1)	5/100 3,62
O(3)···O(3)	2/010 3,51	O(3)···C(9)	7/000 3,56				
O(3)···C(3)	2/010 3,53	O(3)···C(15)	6/000 3,65	C(13)···O(2)	4/1 $\bar{1}$ 0 3,56	C(13)···O(1)	5/100 3,46
O(3)···C(2')	2/000 3,55			C(13)···C(11)	4/1 $\bar{1}$ 0 3,61	C(13)···O(3)	4/ $\bar{1}$ 00 3,48
O(3)···O(3)	2/000 3,61						
O(3)···O(8)	2/010 3,68					C(14)···O(3)	4/00 $\bar{1}$ 3,22
						C(14)···O(3)	6/0 $\bar{1}$ 0 3,40
C(1')···C(15)	2/100 3,54						
C(2')···C(15)	2/100 3,45	C(2')···C(5)	5/000 3,43	C(15)···C(2')	2/100 3,45	C(15)···O(3)	4/00 $\bar{1}$ 3,53
C(2')···O(3)	2/000 3,55	C(2')···C(6)	5/000 3,50	C(15)···O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0 3,50	C(15)···O(3)	6/0 $\bar{1}$ 0 3,65
				C(15)···C(1')	2/100 3,54		
				C(15)···C(4)	2/100 3,63		

Les positions équivalentes sont:

Système monoclinique I_m			Système orthorhombique I_o				
1:	x	y	z	5:	$-x$	$-y$	$-z$
2:	$-x$	$-y$	$-z$	6:	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	z
3:	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	7:	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
4:	$-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	8:	$\frac{1}{2}+x$	y	$\frac{1}{2}-z$

* L'atome I est en position équivalente 1 dans la maille (0,0,0);

II est dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres indiquant les translations unitaires apportées à la maille (0,0,0) suivant les trois axes cristallographiques.

formé par ces deux plans a une valeur moyenne de $16,5^\circ$ pour les deux structures soit sensiblement la même valeur que celle trouvée dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone (De Cian & Weiss, 1972). L'aniline *N* cinnamylidène fertricarbone doit être considéré comme un complexe π .

1. Le groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$

Aux erreurs expérimentales près, les longueurs des liaisons $\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ sont égales et ont une valeur moyenne de $1,783$ (6) Å. Il en est de même des liaisons carbone-oxygène [valeur moyenne $1,136$ (8) Å]. Ces distances restent donc semblables à toutes celles trouvées dans les complexes analogues du type butadiène fertricarbone (Mills & Robinson, 1963). Par contre, cette similitude n'est plus totalement conservée pour les angles $(\text{O})\text{C}-\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$. Nous avons rappelé lors de la description de la structure du diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone (De Cian & Weiss, 1972) que le groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ présente toujours deux angles $(\text{O})\text{C}-\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ voisins de 100° ou même légèrement supérieur et que le troisième, situé en *trans* de la liaison médiane $\text{C}(2')-\text{C}(3')$ du fragment butadiénique, reste proche de 90° . Dans le cas du complexe azoté ces trois angles valent: $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(2)=102,37^\circ$ (33), $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(3)=89,78^\circ$ (33), et $\text{C}(2)-\text{Fe}-\text{C}(3)=97,23^\circ$ (33). Donc l'angle $\text{C}(2)-\text{Fe}-\text{C}(3)$ situé en *trans* de la liaison $\text{C}(3')-\text{N}$ présente une diminution notable. Cette déviation angulaire nous permet de supposer que le remplacement dans le fragment butadiénique d'un carbone terminal par un atome d'azote a une influence sur la géométrie du groupement fertricarbone, mais que celle-ci n'est pas assez forte pour que l'on puisse observer une variation sur les longueurs des liaisons de ce groupement.

Les angles $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ sont compris entre $177,84^\circ$ (40) et $179,66^\circ$ (41); ces écarts à la valeur théorique de 180°

sont surtout dus aux contraintes stériques car nous avons vu que la majeure partie des contacts intermoléculaires est assurée par les atomes d'oxygène des groupements carbonyles.

2. Le fragment hétérobutadiénique

Il présente une conformation *cis* mais les quatre atomes $\text{C}(1')$, $\text{C}(2')$, $\text{C}(3')$ et N ne sont pas coplanaires. Nous avons calculé l'équation du plan passant par $\text{C}(1')$, $\text{C}(2')$ et $\text{C}(3')$ (Tableau 6). L'atome d'azote s'écarte en moyenne de $0,06$ Å de ce plan, dans la direction de l'atome de fer. La différence n'est pas importante; elle est cependant significative car dans tous les complexes dans lesquels un groupement fertricarbone est lié à un fragment butadiénique celui-ci est toujours proche d'un plan vrai, les écarts des atomes de carbone au plan moyen calculé restant inférieurs à $0,02$ Å.

Les liaisons $\text{C}(1')-\text{C}(2')$ et $\text{C}(2')-\text{C}(3')$, valant respectivement $1,423$ (10) et $1,406$ (8) Å sont égales aux erreurs expérimentales près et sont semblables à la valeur moyenne de $1,42$ Å trouvée dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone. La liaison $\text{C}(3')-\text{N}$ [$1,365$ (8) Å] est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la pyridine [$1,34$ (1) Å] (Sutton, 1965). L'angle $\text{C}(1')-\text{C}(2')-\text{C}(3')$ reste voisin de 120° ; par contre l'angle $\text{C}(2')-\text{C}(3')-\text{N}$ égal en moyenne à $113,78^\circ$ (40) présente une nette diminution. Celle-ci est essentiellement due au raccourcissement de la liaison $\text{Fe}-\text{N}$ par rapport à la liaison $\text{Fe}-\text{C}$ correspondante dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone.

3. La liaison fer-fragment hétérobutadiénique

Une dissymétrie importante est observée sur les longueurs des liaisons entre le fer et le fragment hétérobutadiénique. La liaison $\text{Fe}-\text{N}$ est égale à $2,061$ (5) Å,

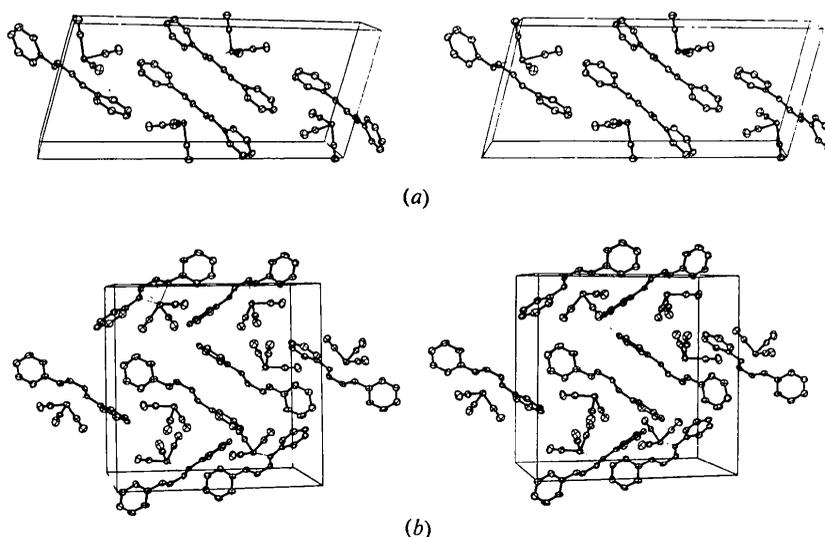


Fig. 1. Disposition des molécules dans les deux mailles cristallines. (a) I_m : variété monoclinique, (b) I_o : variété orthorhombique.

soit plus de 0,08 Å inférieur à la liaison Fe–C(1') correspondante. Les liaisons Fe–C(1', 2', 3') restent semblables à celles trouvées dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbyyle; la position de l'atome de fer par rapport au plan C(1')–C(2')–C(3') reste la même dans les deux complexes. C'est donc bien l'hétéroatome qui est déplacé, hors du plan C(1')–C(2')–C(3'), dans la direction du métal.

Nous décrivons la géométrie de l'entourage de l'atome de fer comme étant celle d'un octaèdre déformé. L'atome de fer se situe à 0,26 Å du plan moyen passant par les atomes C(1), C(3), C(1'), N (Tableau 5), les deux liaisons axiales étant, d'une part Fe–C(2) et, d'autre part, Fe–M égale à 1,95 Å, M étant le milieu de C(2')–C(3').

4. La molécule complexée

Les atomes C(4) et C(10) s'écartent du plan C(1')–C(2')–C(3') de 0,10 Å en moyenne dans la direction de l'atome de fer. Les distances C(1')–C(4) et N–C(10) égales à 1,462 (8) et 1,431 (8) Å sont en accord avec les longueurs de liaison simple trouvées entre atomes hybridés sp^2 . Les atomes d'hydrogène H(1') d'une part, H(2') et H(3') d'autre part, se situent de part et d'autre du plan C(1')–C(2')–C(3'), H(2') et H(3') étant du même côté du plan que les atomes C(4), C(10) et Fe. Les déplacements des atomes liés au fragment hétérobutadiénique sont donc du même ordre de gran-

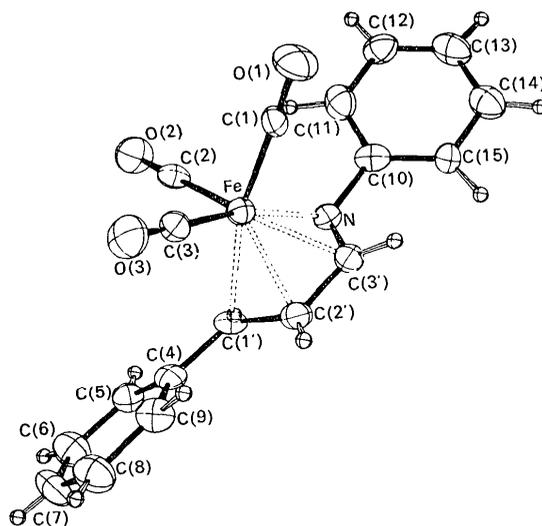


Fig. 2. La molécule complexée; géométrie et nomenclature des atomes.

deur et se font dans le même sens que ceux trouvés dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbyyle; ils sont compatibles avec une rotation autour des liaisons C(1')–C(2') et C(3')–N (Gutowsky, Retcofsky & Frankel, 1966).

Par contre, la position des noyaux benzéniques, par

Tableau 6. Equation des plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Les équations sont rapportées au système d'axes orthonormés $a, c^* \wedge a, c^*$.

Forme monoclinique

Plan 1	C(1')–C(2')–C(3'): 0,8801 $x - 0,1107 y - 0,4617 z = 2,8114$ Fe: -1,639 N: -0,050 C(4): -0,074 C(10): -0,168 H(1'): 0,51 H(2'): -0,14 H(3'): -0,18
Plan 2	C(1)–C(2)–C(3): 0,7568 $x - 0,3819 y - 0,5279 z = -0,5126$ Fe: 0,913
Plan 3	C(1)–C(3)–C(1')–N: 0,0315 $x + 0,9081 y + 0,4175 z = 1,7547$ Fe: 0,253 C(1): -0,007 C(3): 0,008 C(1'): 0,006 N: -0,004
Plan 4	Cycle I [C(4)–C(9)]: 0,6886 $x - 0,4296 y - 0,5842 z = 1,5831$ C(4): -0,009 C(5): 0,004 C(6): 0,002 C(7): -0,001 C(8): -0,007 C(9): 0,012 H^*_{max} : 0,14
Plan 5	Cycle II [C(10)–C(15)]: 0,8836 $x + 0,3913 y - 0,2573 z = 3,5297$ C(10): -0,010 C(11): 0,006 C(12): -0,001 C(13): -0,001 C(14): -0,005 C(15): 0,011 H^*_{max} : 0,12

Forme orthorhombique

Plan 1	C(1')–C(2')–C(3'): 0,4217 $x + 0,7931 y + 0,4395 z = 1,3976$ Fe: 1,679 N: 0,075 C(4): 0,111 C(10): 0,103 H(1') -0,43 H(2'): 0,08 H(3'): 0,08
Plan 2	C(1)–C(2)–C(3): 0,4763 $x + 0,8527 y + 0,2147 z = 4,1911$ Fe: -0,894
Plan 3	C(1)–C(3)–C(1')–N: -0,3686 $x - 0,6029 y + 0,7075 z = -1,8636$ Fe: -0,262 C(1): -0,029 C(3): 0,026 C(1'): 0,023 N: -0,017
Plan 4	Cycle I [C(4)–C(9)]: 0,5329 $x + 0,8267 y + 0,1804 z = 1,8577$ C(4): 0,003 C(5): -0,005 C(6): 0,006 C(7): -0,007 C(8): 0,006 C(9): -0,005 H^*_{max} : 0,11
Plan 5	Cycle II [C(10)–C(15)]: 0,2786 $x + 0,2998 y + 0,9124 z = 0,8164$ C(10): -0,010 C(11): 0,013 C(12): -0,003 C(13): -0,006 C(14): -0,007 C(15): 0,012 H^*_{max} : 0,10

* Ecart maximum des atomes d'hydrogène au plan moyen.

rapport à celle observée dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone n'est plus la même, et une légère différence est même observée dans la géométrie des deux variétés cristallines I_m et I_o . Dans le Tableau 5 sont données les équations des plans moyens passant par les groupements phényles, pour les complexes I_m et I_o . Les écarts des atomes de carbone des cycles aux plans moyens sont faibles (écart maximum 0,014 Å). Les angles formés par les plans 1: C(1')-C(2')-C(3'), 4: Cycle C(4)-C(9) et 5: Cycle C(10)-C(15) sont les suivants:

	Angle 1-4	Angle 1-5	Angle 4-5
I_m (variété monoclinique)	22,6°	31,4°	53,8°
I_o (variété orthorhombique)	16,3	40,9	55,9
Diphényl-1,4 butadiène fertricarbone	22,9	17,7	10,9

La délocalisation totale des électrons π sur toute la molécule étant en partie détruite dans les complexes, la rotation autour des liaisons C(1')-C(4) et N(C4')-C(10) est facilitée. Les différences angulaires observées entre les différents plans sont donc surtout liées au mode d'empilement des molécules à l'intérieur des cristaux.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Edited by R. PEPINSKY. Oxford: Pergamon Press.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.*, p. 348.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* A paraître.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- GUTOWSKY, H. S., RETCOFSKY, H. L. & FRANKEL, E. W. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2710.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 473.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 758.
- MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1170.
- OTSUKA, S., YOSHIDA, T. & NAKAMURA, R. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 20.
- PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, *SFLS-5*.
- STARK, K., LANCASTER, J. E., MURDOCH, H. D. & WEISS, E. (1964). *Z. Naturforsch.* **19b**, 284.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WEISS, E., STARK, K., LANCASTER, J. E. & MURDOCH, H. D. (1963). *Helv. Chim. Acta*, **46**, 288.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3273

Structure de Complexes π Carbonylés du Fer.

II. Structure Cristalline et Moléculaire de l'Aldéhyde Cinnamique Fertricarbone: $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_3$

PAR A. DE CIAN ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS, Institut de Chimie, BP 296/R8,
67008-Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 25 mai 1972)

The crystal structure of tricarbonyl(cinnamaldehyde)iron, $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_3$, has been determined using molybdenum $K\alpha$ radiation and counter techniques. Crystals are monoclinic with $a = 9.723 \pm 0.010$, $b = 7.116 \pm 0.007$, $c = 18.938 \pm 0.018$ Å; $\beta = 115.05 \pm 0.15^\circ$; $Z = 4$; space group $P2_1/c$. The tricarbonyl(cinnamaldehyde)iron must be considered as a π complex. The two oxygen lone pairs do not play a part in the bonding with the metal and the structure is similar to that found in tricarbonyl-(*N*-cinnamylideneaniline)iron.

Introduction

Lors de la réaction de l'aldéhyde cinnamique $C_6H_5CH=CH-CHO$ avec le diferrocène $Fe_2(CO)_9$, deux complexes différents sont obtenus: l'aldéhyde cinnamique fertricarbone (Weiss, Stark, Lancaster & Murdoch, 1963) et l'aldéhyde cinnamique fertricarbone (Stark, Lancaster, Murdoch & Weiss,

1964). L'étude de ces complexes par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire permet aux auteurs de montrer sans ambiguïté que, pour le complexe tétracarbone, seule la double liaison carbone-carbone est coordonnée au métal par liaison π . Par contre, il ne leur est pas possible d'affirmer que le complexe tricarbonylé est un complexe π analogue au butadiène fertricarbone (Mills & Robinson, 1963) et