

## Structures Cristallines et Conformations Moléculaires du (3a, 4-8, 8a- $\eta$ )-(Triméthyl-4,5,7 4*H*-Cyclohepta[*b*]thiophène) Chrome Tricarbonyle (I) et du (3a, 4-8, 8a- $\eta$ )-(Triméthyl-5,7,8 8*H*-Cyclohepta[*b*]thiophène) Chrome Tricarbonyle (II)

PAR YVES DUSAUSOY ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherches associée au CNRS n° 162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème cycle, Case Officielle n° 72, 54 000-Nancy, France

ET ROGER GUILARD

Laboratoire de Polarographie Organique, associé au CNRS, Faculté des Sciences de Dijon, 6 Boulevard Gabriel, 21 000-Dijon, France

(Reçu le 14 septembre 1972, accepté le 26 octobre 1972)

The crystal structures of (3a,4-8,8a- $\eta$ )-(4,5,7-triméthyl-4*H*-cyclohepta[*b*]thiophène)tricarbonylchromium and of (3a,4-8,8a- $\eta$ )-(5,7,8-triméthyl-8*H*-cyclohepta[*b*]thiophène)tricarbonylchromium have been determined by X-ray diffraction. The two complexes crystallize in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ . Unit-cell dimensions are  $a = 10.54 \pm 0.02$ ,  $b = 22.85 \pm 0.04$ ,  $c = 12.79 \pm 0.02$  Å;  $\beta = 104^\circ 35' \pm 15'$ ;  $Z = 8$  for the first compound and  $a = 8.25 \pm 0.01$ ,  $b = 12.14 \pm 0.01$ ,  $c = 16.92 \pm 0.02$  Å;  $\beta = 117^\circ 55'$ ;  $Z = 4$  for the second. In both cases the tricarbonylchromium group is fixed on the cycloheptatriene ring. The conformation of the ring is different from that in the free ligand. The chromium-ring distances allow one to explain the results of the condensation reaction of hexacarbonyl chromium with thiophenotropolidene derivatives.

### 1. Introduction

Par condensation avec le chrome hexacarbonyle les dérivés thiophéniques ou les dérivés tropilidéniques conduisent à des thiophènes chrome tricarbonyle (Fischer & Ofele, 1958) ou à des tropilidènes chrome tricarbonyle (Abel, Bennet, Burton & Wilkinson, 1958; Munro & Pauson, 1961). Mais si l'on oppose le chrome hexacarbonyle à des dérivés thiophéno[*b*]tropolidéniques, ceux-ci présentent, *a priori*, divers sites de fixation pour  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ : l'hétérocycle, le carbocycle à sept chaînons et éventuellement un site mixte intéressant simultanément les deux cycles (Fig. 1).

Nous nous sommes intéressés aux deux familles de ligands libres suivantes.

1. Les triméthyl-5,7,8 6 et 8*H* cyclohepta[*b*]thiophènes (Fig. 2). Le triméthyl-5,7,8 4*H* cyclohepta[*b*]thiophène n'a pu être isolé.

2. Les triméthyl-4,5,7 4,6 et 8*H* cyclohepta[*b*]thiophènes dont les structures sont les suivantes (Fig. 3).

Ces deux séries de complexes posent les problèmes suivants:

– tous les isomères cités sont-ils susceptibles de complexation?

– la complexation du chrome hexacarbonyle opère-t-elle sur le cycle thiophénique, sur le cycle tropilidénique ou sur les deux?

– si la complexation se fait au niveau du cycle tropilidénique, le méthyle du carbone tétraédrique a-t-il une configuration *exo* ou *endo* dans les dérivés de métallation obtenus?

L'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire de complexes isolés (Guilard, Tiroufflet &

Fournari, 1971) a permis de répondre d'une manière précise à certains de ces problèmes: pour la famille des trois triméthyl-4,5,7 4,6 et 8*H* cyclohepta[*b*]thiophènes, la métallation par le chrome hexacarbonyle conduit toujours à un seul et même complexe quel que soit l'isomère de départ. Dans le Tableau 1, nous donnons les valeurs des déplacements chimiques des protons du complexe et celles relatives au ligand libre qui lui est plus particulièrement apparenté. Les signaux des trois groupements méthyle du dérivé 1 apparaissent à 1,15, 1,95 et 2,00 p.p.m. sous forme de doublets. Une étude par découplage de spin permet l'attribution certaine des signaux. Les protons fixés sur le carbone 6 et le carbone 8 apparaissent respectivement à 5,70 et 6,70 p.p.m. Le proton fixé sur le carbone tétraédrique résonne sous forme d'un quadruplet à 3,20 p.p.m. Les protons thiophéniques H(2) et H(3) sont normalement couplés; la constante de couplage est de 5,6 Hz.

Sur le spectre du complexe correspondant I, on note que les protons fixés en 4 et 8 du cycle tropilidénique et les protons du groupement méthyle situé en 7 sont peu affectés par la complexation. Par contre, le proton situé sur le carbone 6 et les protons du groupement méthyle du carbone tétraédrique sont fortement blindés par le coordinat  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Le méthyle en 5 est légèrement déblindé du fait de la longueur de la liaison C-CH<sub>3</sub>. D'autre part, les positions des signaux des protons thiophéniques restent pratiquement inchangées et les valeurs des constantes de couplage sont inaltérées. Dans ce cas, la complexation opère sur le cycle tropilidénique. Par ailleurs, le fait que la valeur du glissement chimique du groupement méthyle passe de 1,15 p.p.m. dans le ligand libre à 0,31 p.p.m. dans le ligand

complexé, permet de prévoir la configuration *exo* c'est-à-dire axiale du méthyle porté par le carbone tétraédral.

Pour la famille des deux triméthyl-5,7,8 6 et 8*H* cyclohepta[*b*]thiophènes, l'examen du Tableau 1 permet d'aboutir aux conclusions suivantes: la complexation opère également sur le cycle tropilidénique et le ligand libre qui se rapproche le plus du complexe, correspond à la structure 2; le seul dérivé isolé est de configuration *exo*.

L'étude r.m.n. paraît donc avoir mis en évidence les faits suivants:

- à partir d'une même famille de ligands libres, on isole un seul et même complexe;
- le site de complexation est déterminé;
- la configuration *endo* ou *exo* des dérivés obtenus est prévue.

Mais cette étude spectroscopique ne permet pas d'établir la conformation des sites complexés et l'orientation du trépied carbonyle. Nous avons donc étudié par analyse structurale aux rayons X, la conformation et la configuration moléculaire des deux complexes isolés. Par ailleurs, cette étude apporte un argument solide pour expliquer le fait qu'au cours de la réaction de complexation on n'obtienne qu'un seul et même complexe quel que soit l'isomère de départ. Elle permet également d'interpréter l'isomérisation qui apparaît au cours de cette même réaction.

## 2. Partie expérimentale

Le complexe (3a, 4-8, 8a- $\eta$ )-(triméthyl-4,5,7 4*H*-cyclohepta[*b*]thiophène) chrome tricarbonyle (complexe I) cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres:

$$a = 10,54 \pm 0,01 \quad b = 22,85 \pm 0,02 \quad c = 12,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 104^\circ 35' \pm 15' \quad d_{\text{cal}} = 1,38 \text{ g cm}^{-3} \quad Z = 8.$$

La densité théorique conduit à placer huit molécules par maille soit deux molécules indépendantes par unité asymétrique. Les conditions de présence des réflexions sont déterminées par les lois suivantes: sur (*h*0*l*)  $l = 2n$  et sur (*0**k*0)  $k = 2n$  conduisant au seul groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Le complexe (3a, 4-8, 8a- $\eta$ )-(triméthyl-5,7,8 8*H*-cyclohepta[*b*]thiophène) chrome tricarbonyle (complexe II) cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants:

$$a = 8,25 \pm 0,01 \quad b = 12,14 \pm 0,01 \quad c = 16,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 117^\circ 56' \pm 15' \quad d_{\text{cal}} = 1,39 \text{ g cm}^{-3} \quad Z = 4.$$

Les conditions de présence des réflexions sont les mêmes que pour le complexe I; elles conduisent au groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Les enregistrements des réseaux réciproques ont été réalisés sur diffractomètre automatique à trois cercles en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. 975 et 836 réflexions indépendantes ont été retenues pour la résolution des structures satisfaisant au critère statistique.



Fig. 1. Sites possibles de complexation dans un thiophéno-tropilidène.

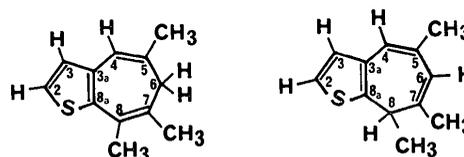
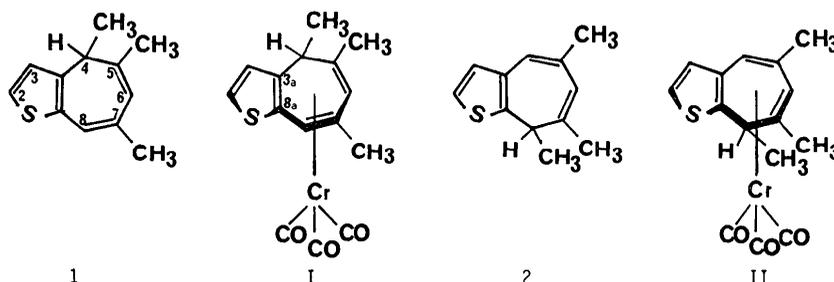


Fig. 2. Les triméthyl-5,7,8 6 et 8*H* cyclohepta[*b*]thiophènes.

Tableau 1. Thiophéno[*b*]tropilidène



Dérivés	Thiophénique		Tropilidénique		Protons													
	H(2)	H(3)	C(4)	C(6)	C(8)	CH <sub>3</sub> (4)		Exocyclique										
						CH <sub>3</sub> (4)	CH <sub>3</sub> (5)	CH <sub>3</sub> (7)	CH <sub>3</sub> (8)									
1	<i>d</i> /1	7,10	<i>d</i> /1	6,80	<i>q</i> /1	3,20	<i>q</i> /1	5,70	<i>q</i> /1	6,70	<i>d</i> /3	1,15	<i>d</i> /3	1,95	<i>d</i> /3	2,00		
I	<i>d</i> /1	7,42	<i>d</i> /1	6,62	<i>q</i> /1	3,55	<i>M</i> /1	4,72	<i>M</i> /1	6,62	<i>d</i> /3	0,31	<i>s</i> /3	2,17	<i>s</i> /3	2,67		
2	<i>d</i> /1	6,90	<i>d</i> /1	6,80	<i>q</i> /1	6,53	<i>q</i> /1	5,60	<i>q</i> /1	3,26	<i>d</i> /3		<i>d</i> /3	1,95	<i>d</i> /3	1,90	<i>d</i> /3	1,15
II	<i>d</i> /1	7,17	<i>d</i> /1	6,87	<i>M</i> /1	6,55	<i>M</i> /1	4,72	<i>q</i> /1	3,58	<i>s</i> /3		<i>s</i> /3	2,60	<i>s</i> /3	2,20	<i>d</i> /3	0,37

*s*: singulet

*d*: doublet

*q*: quadruplet

*M*: multiplet.

que  $\sigma(I)/I < 0,15$ . Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a pu être négligée par suite de la petite dimension du cristal.

### 3. Résolution des structures

Pour le complexe II, les coordonnées fractionnaires de l'atome de chrome et celles de l'atome de soufre ont été déterminées à partir de sections de la fonction de Patterson. Leur affinement par méthode de moindres carrés conduit au valeur résiduel  $R=0,37$ . Pour le complexe I, l'interprétation des pics de la fonction de Patterson est plus délicate par suite de la présence de deux atomes de chrome et deux atomes de soufre par unité asymétrique. L'affinement des coordonnées atomiques de ces quatre atomes conduit au valeur résiduel  $R=0,48$ . Des sections de la fonction de densité électronique ont permis de localiser les atomes légers C et O à l'exception des hydrogènes. Pour le complexe II l'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope et individuel conduit au valeur résiduel  $R=0,067$ . Pour le complexe I le même affinement conduit à un  $R=0,059$ . La différence observée sur certains longueurs de liaison correspondant à des distances entre atomes analogues dans les deux molécules de l'unité asymétrique nous a conduit à faire un affinement avec facteur d'agitation thermique anisotrope. Le valeur résiduel s'est abaissé à 0,056. Les différences se sont réduites mais subsistent. Elles peuvent être attribuées au fait que les molécules n'occupent pas des sites cristallographiques équivalents et possèdent une agitation thermique différente. Les deux molécules présentent toutefois les mêmes caractéristiques conformationnelles.

Le Tableau 2 donne les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique de chaque atome du complexe II. Le Tableau 3 donne les coordonnées fractionnaires

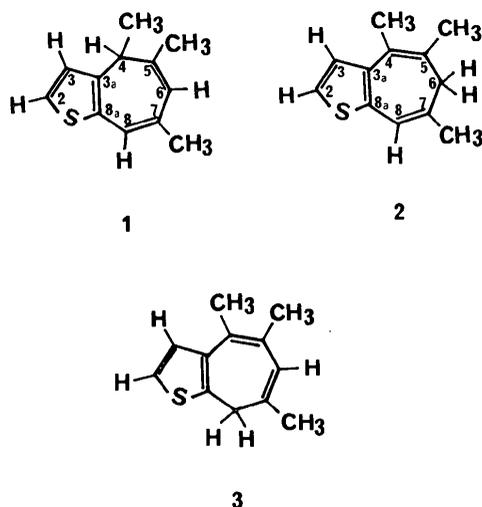


Fig. 3. Les triméthyl-4,5,7,4,6 et 8H cyclohepta[b]thiophènes.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^5$ ) et agitation thermique de la molécule du complexe II

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Cr	33273 (28)	21479 (17)	36820 (11)	3,015 (14)
S	69044 (48)	44192 (31)	43879 (23)	3,333 (24)
C(2)	50204 (218)	53101 (161)	40078 (107)	3,972 (111)
C(3)	35040 (230)	48335 (152)	33247 (98)	3,664 (107)
C(3a)	38396 (166)	37409 (113)	30790 (88)	2,861 (113)
C(4)	23338 (207)	30923 (119)	24065 (102)	3,222 (106)
C(5)	23672 (204)	19688 (119)	22148 (101)	3,151 (107)
C(6)	38332 (188)	11863 (114)	27007 (95)	3,224 (108)
C(7)	56340 (193)	14094 (122)	33941 (94)	3,304 (106)
C(8)	66939 (213)	24640 (87)	34809 (93)	3,092 (110)
C(8a)	56633 (184)	33889 (117)	36290 (78)	2,852 (104)
C(9)	6261 (238)	14866 (166)	14784 (114)	5,080 (105)
C(10)	68538 (248)	4078 (185)	38937 (94)	4,576 (107)
C(11)	69960 (242)	26714 (130)	26433 (132)	4,200 (102)
C(12)	50034 (191)	18664 (122)	48394 (115)	4,420 (109)
C(13)	18883 (217)	10150 (146)	36684 (90)	3,802 (106)
C(14)	19627 (209)	29481 (130)	40759 (89)	3,719 (99)
O(1)	61456 (173)	17237 (101)	55729 (90)	5,664 (76)
O(2)	8929 (187)	2832 (137)	36552 (77)	6,074 (75)
O(3)	11001 (166)	34377 (102)	43461 (84)	5,379 (72)

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^5$ ) et écarts-type du complexe I

	x	y	z
Cr(1)	9851 (34)	14797 (12)	26859 (25)
S(1)	-7175 (59)	2958 (24)	35789 (54)
C(P1)	20344 (196)	9391 (74)	35144 (148)
O(1)	27068 (144)	5791 (58)	40530 (119)
C(P2)	12801 (192)	20399 (98)	37344 (143)
O(2)	14575 (132)	23946 (64)	44155 (105)
C(P3)	24389 (195)	16934 (83)	22466 (169)
O(3)	34482 (146)	18205 (63)	20711 (133)
C(2)	87669 (241)	7309 (84)	45340 (181)
C(3)	85529 (206)	12851 (78)	41494 (158)
C(3a)	87560 (233)	13797 (84)	30952 (175)
C(4)	82694 (188)	19647 (76)	24246 (153)
C(5)	93285 (176)	21364 (101)	18276 (160)
C(6)	98068 (175)	18347 (72)	10775 (152)
C(7)	99681 (230)	11977 (79)	9652 (183)
C(8)	97564 (206)	7709 (91)	17160 (142)
C(8a)	91925 (184)	8834 (69)	26435 (137)
C(9)	69796 (226)	18138 (86)	15928 (203)
C(10)	93944 (188)	28157 (104)	18166 (184)
C(11)	105641 (265)	9840 (89)	829 (186)
Cr(2)	60377 (33)	40983 (11)	29734 (22)
S(2)	57538 (59)	39787 (19)	1539 (45)
C(CP1)	76173 (196)	42030 (74)	25837 (146)
O(O1)	85881 (136)	42919 (62)	23866 (127)
C(CP2)	66305 (196)	33776 (76)	35562 (148)
O(O2)	67956 (138)	28962 (65)	38382 (127)
C(CP3)	68257 (188)	44541 (93)	41946 (162)
O(O3)	73365 (127)	47124 (66)	49937 (102)
C(C2)	53629 (201)	32661 (75)	168 (153)
C(C3)	46898 (174)	30648 (76)	7635 (147)
C(C3a)	44277 (173)	35618 (85)	14072 (140)
C(C4)	33878 (198)	35076 (76)	20898 (137)
C(C5)	39016 (224)	38106 (70)	31733 (170)
C(C6)	41678 (209)	44108 (78)	32992 (204)
C(C7)	45693 (171)	48202 (90)	25324 (148)
C(C8)	49984 (168)	46891 (86)	16028 (117)
C(C8a)	49731 (169)	41087 (65)	11510 (147)
C(C9)	20666 (230)	37870 (86)	14621 (218)
C(C10)	37908 (262)	34762 (98)	41862 (185)
C(C11)	46957 (193)	54676 (75)	29126 (165)

de chaque atome du complexe I, le Tableau 4 les composantes  $\beta_{ij}$  du tenseur d'agitation thermique de chaque atome selon l'expression

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

Tableau 4. Paramètres d'agitation thermique ( $\times 10^6$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cr(1)	8848	1671	5966	2	3548	111
S(1)	10550	2551	10826	-1151	2407	1351
C(P1)	3596	73	4922	11139	1323	619
O(1)	13805	3019	8733	2696	3017	2184
C(P2)	14637	2599	6671	-1859	16745	-4914
O(2)	16933	3562	9505	3628	1146	2546
C(P3)	9924	3143	9296	-1819	8557	657
O(3)	14145	3447	16565	10	11117	589
C(2)	16925	2200	9305	-810	6182	-1136
C(3)	2200	2124	3353	7394	-1065	2499
C(3a)	16630	2886	8425	-4950	9452	-3221
C(4)	4043	1249	6303	5277	2641	-1128
C(5)	12046	2758	8410	2619	4716	-13
C(6)	5979	920	5391	5137	7326	-4635
C(7)	8136	1249	7198	6444	3496	-3175
C(8)	1061	1788	3594	10024	-7694	1875
C(8a)	4480	1383	6456	1383	6714	-412
C(9)	9432	2538	10555	1400	-3974	1587
C(10)	11694	1410	13587	3050	3485	903
C(11)	19023	4782	6064	-4806	8414	-645
Cr(2)	8377	1353	5038	616	3556	-280
S(2)	9091	1804	4908	817	3399	-40
C(CP1)	8037	1605	4163	3277	5963	-2964
O(O1)	13921	3819	12592	-4859	6379	-1122
C(CP2)	21349	2635	7238	-6202	6680	1101
O(O2)	20217	2113	12409	-256	9606	-608
C(CP3)	13885	2180	7149	-343	6470	2468
O(O3)	20252	4014	8411	8189	4232	2342
C(C2)	8324	1938	5760	1451	2790	14
C(C3)	10818	2375	4572	-2046	3996	211
C(C3a)	8056	1642	3086	3216	1496	2623
C(C4)	10520	1147	5121	3096	3225	1396
C(C5)	11186	2299	6131	-3896	2275	-378
C(C6)	8203	3281	10431	-6138	-5910	2101
C(C7)	4128	1756	8364	2210	-2352	2496
C(C8)	9668	2816	877	2655	-1304	275
C(C8a)	0	814	4149	4916	-4	-256
C(C9)	2172	1512	11522	9225	2695	1572
C(C10)	19114	2988	9591	701	17361	-1423
C(C11)	3586	257	7587	6163	-1995	2459

#### 4. Conformation moléculaire du (3a, 4-8, 8a- $\eta$ )-(triméthyl-5,7,8 8H-cyclohepta[b]thiophène) chrome tricarbonyle

La conformation moléculaire apparaît sur la Fig. 4 qui représente une projection de la molécule sur le plan moyen du cycle tropilidénique. On y remarque que la complexation a opéré sur le cycle à sept chaînons.

##### Le cycle thiophénique

Il a gardé en grande partie les caractéristiques du ligand libre: il est plan, les atomes qui le définissent

\* Les listes des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles à The National Lending Library, England (Publication Supplémentaire No. SUP 30034). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

s'écartent au maximum de 0,015 Å du plan moyen (Tableau 7). Les longueurs de liaison S-C (1,75 et 1,74 Å) sont celles du cycle thiophénique libre (Tableau 5). La liaison C(2)-C(3) garde nettement son caractère de double liaison (1,36 Å); la simple liaison C(3)-C(3a) a pour longueur 1,45 Å; seule la liaison C(3a)-C(8a), qui appartient au cycle thiophénique mais également au cycle tropilidénique, s'est allongée (1,41 Å), la complexation ayant atténué son caractère de double liaison par mobilisation des électrons  $\pi_2$ .

Tableau 5. Distances interatomiques dans la molécule du complexe II

S—C(2)	1,750 (18) Å	Cr—C(14)	1,832 (19) Å
C(2)—C(3)	1,372 (20)	Cr—O(1)	2,990 (12)
C(3)—C(3a)	1,455 (24)	Cr—O(2)	3,012 (17)
C(3a)—C(8a)	1,415 (17)	Cr—O(3)	3,004 (16)
C(8a)—S	1,741 (13)	Cr—C(3a)	2,316 (15)
C(3a)—C(4)	1,461 (17)	Cr—C(4)	2,233 (16)
C(4)—C(5)	1,405 (21)	Cr—C(5)	2,235 (17)
C(5)—C(6)	1,453 (19)	Cr—C(6)	2,223 (17)
C(6)—C(7)	1,423 (17)	Cr—C(7)	2,352 (18)
C(7)—C(8)	1,518 (20)	Cr—C(8)	2,977 (20)
C(8)—C(8a)	1,499 (22)	Cr—C(8a)	2,481 (16)
C(9)—C(5)	1,511 (20)	Cr—C(9)	3,425 (16)
C(10)—C(7)	1,552 (24)	Cr—C(10)	3,476 (22)
C(11)—C(8)	1,570 (31)	Cr—C(11)	4,200 (25)
Cr—C(12)	1,824 (15)	Cr—S	3,800 (4)
Cr—C(13)	1,810 (18)		

##### Le cycle tropilidénique

La présence du coordinaat Cr(CO)<sub>3</sub> a profondément modifié la conformation du cycle tropilidénique: celui-ci a en effet perdu en grande partie sa structure bateau (Davis & Tulinsky, 1966). Les carbones qui le constituent, mis à part le carbone tétraédrique, définissent, en première approximation, un plan moyen où l'écart maximum est de 6/100 Å, le carbone asymétrique C(8) étant distant de 0,7 Å. L'angle C(7)-C(8)-C(8a) de 107° et les longueurs de liaison C(7)-C(8) et C(8)-C(8a) de 1,52 et 1,49 Å montrent que C(8) est resté de type nettement  $sp^3$  (Tableaux 6 et 7). Par suite de la complexation l'alternance simple liaison-double liaison entre les autres atomes du cycle tropilidénique est moins marquée puisque les distances C-C sont comprises entre 1,41 et 1,46 Å. Enfin les équations des plans caractérisant la conformation qui serait bateau dans le ligand libre sont les suivantes:

Plan C(3a), C(6), C(7), C(8a)

$$-2,97108x - 0,77161y + 3,12178z = 8,62406$$

$$[C(3a) 0,02; C(6) -0,03; C(7) 0,03; C(8a) -0,03 \text{ \AA}]$$

Plan C(3a), C(4), C(5), C(6)

$$-1,21246x - 0,31773y + 1,05043z = 2,52300$$

$$[C(3a) -0,01; C(4) 0,02; C(5) -0,03; C(6) 0,01 \text{ \AA}].$$

Plan C(8a), C(8), C(7)

$$-0,13772x + 0,30395y - 2,14318z = -10,62532.$$

Tableau 6. Angles de liaison dans la molécule du complexe II

S—C(2)—C(3)	110,6 (1,4)°	C(11)—C(8)—C(8a)	111,9 (1,3)°
C(2)—C(3)—C(3a)	113,9 (1,6)	Cr—C(12)—O(1)	176,1 (1,5)
C(3)—C(3a)—C(8a)	111,9 (1,3)	Cr—C(13)—O(2)	178,1 (1,5)
C(3a)—C(8a)—S	110,2 (1,0)	Cr—C(14)—O(3)	178,1 (1,4)
C(8a)—S—C(2)	93,3 (0,8)	C(12)—Cr—C(13)	92,0 (0,8)
C(3)—C(3a)—C(4)	120,5 (1,4)	C(12)—Cr—C(14)	89,7 (0,7)
C(3a)—C(4)—C(5)	127,0 (1,4)	C(13)—Cr—C(14)	84,0 (0,7)
C(4)—C(5)—C(6)	127,2 (1,5)	O(1)—Cr—O(2)	93,8 (0,4)
C(5)—C(6)—C(7)	127,8 (1,4)	O(1)—Cr—O(3)	89,7 (0,4)
C(6)—C(7)—C(8)	124,9 (1,3)	O(2)—Cr—O(3)	82,9 (0,4)
C(7)—C(8)—C(8a)	107,5 (1,2)	C(3a)—Cr—C(4)	37,4 (0,5)
C(8)—C(8a)—C(3a)	128,9 (1,3)	C(4)—Cr—C(5)	36,6 (0,6)
C(8a)—C(3a)—C(4)	127,2 (1,3)	C(5)—Cr—C(6)	38,0 (0,6)
C(4)—C(5)—C(9)	116,9 (1,5)	C(6)—Cr—C(7)	36,1 (0,5)
C(9)—C(5)—C(6)	115,6 (1,4)	C(7)—Cr—C(8)	30,3 (0,5)
C(6)—C(7)—C(10)	117,4 (1,4)	C(8)—Cr—C(8a)	30,2 (0,4)
C(10)—C(7)—C(8)	114,2 (1,3)	C(8a)—Cr—C(3a)	34,0 (0,5)
C(7)—C(8)—C(11)	112,1 (1,3)	C(9)—Cr—C(10)	93,2 (0,5)

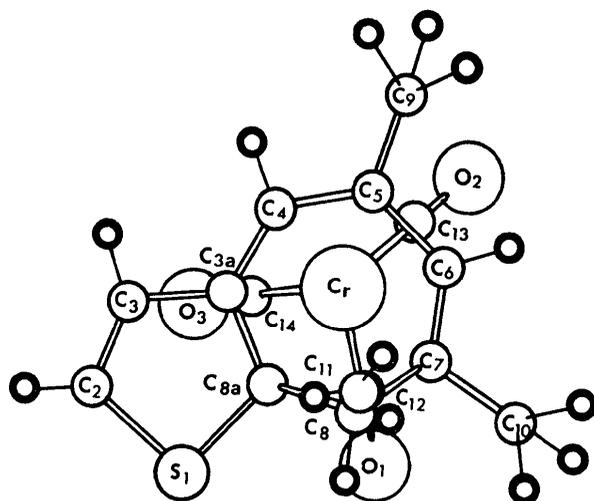


Fig. 4. Projection de la molécule du (3a, 4-8, 8a-η) (triméthyl-5,7,8 8H-cyclohepta[b]thiophène) chrome tricarbonyl (complexe II).

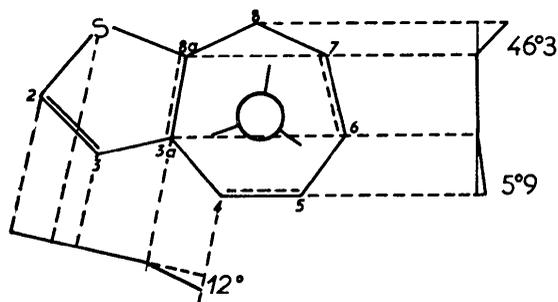


Fig. 5. Conformation du cycle tropilidène complexé (complexe II).

La Fig. 5 montre que l'angle entre les plans définis par les atomes [C(7), C(8), C(8a)] et [C(7), C(8a), C(3a), C(6)] est de 46°3', il n'est donc pas modifié par rapport à celui trouvé dans le ligand libre (47°). Par

Tableau 7. Equation du plan moyen des six atomes du cycle bateau

$$-1,15427x - 0,29387y + 1,12347z = 2,89688$$

Distances des atomes au plan moyen

C(3a)	0,060 Å	C(9)	-0,115 Å	C(13)	2,723 Å
C(8a)	-0,052	C(10)	0,324	C(14)	2,904
C(4)	0,012	C(11)	-2,232	O(1)	3,109
C(5)	0,066	S	0,203	O(2)	3,440
C(6)	0,021	C(2)	0,503	O(3)	3,727
C(7)	0,024	C(3)	0,407	Cr	1,661
C(8)	-0,685	C(12)	2,904		

Angle entre les normales des plans moyens thiophène et heptadiène: 12,89°

Equation du plan thiophène:

$$-1,44012x - 0,88334y + 1,48173z = 1,79298$$

Distances des atomes au plan moyen

S	-0,004 Å	C(6)	0,644 Å	C(13)	3,200 Å
C(2)	-0,001	C(7)	0,620	C(14)	2,846
C(3)	0,008	C(8)	-0,314	O(1)	3,453
C(3a)	-0,014	C(9)	0,370	O(2)	4,055
C(8a)	0,011	C(10)	1,199	O(3)	3,472
C(4)	0,087	C(11)	-1,823	Cr	1,917
C(5)	0,320	C(12)	2,894		

contre l'angle entre les plans définis par [C(6), C(7), C(8a), C(3a)] et [C(6), C(3a), C(4), C(5)] n'est que de 5,9°. Il est nettement plus petit que dans le cycle tropilidénique non complexé où sa valeur est de 27°. Cet aplatissement du cycle traduit une mobilisation des électrons π des doubles liaisons. La conformation du cycle tropilidénique complexé est donc de type 'demi bateau' (Fig. 5) se caractérisant par:

- un carbone tétraédrique franchement  $sp^3$ ,
- une atténuation de la différence de longueur entre simple liaison et double liaison,
- un aplatissement du cycle, mis à part le carbone  $sp^3$ .

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés dans le cycloheptatriène molybdène tricarbonyl (Dunitz & Pauling, 1960) et dans l'*exo*-7-phényl cycloheptatriène-1,3,5 chrome tricarbonyl (Pauson, Smith & Valentine, 1967a,b).

Il faut enfin remarquer que les carbones C(4) et C(8) s'écartent nettement du plan moyen défini par le cycle thiophénique (0,08 et 0,31 Å). Ce résultat montre qu'au cours de la complexation les carbones C(3a) et C(8a) ont tendance à prendre le caractère  $sp^3$ . Si on définit un plan moyen du cycle tropilidénique par les six atomes de carbone, ne comprenant pas le carbone tétraédrique, on observe alors entre ce plan et le plan du cycle thiophénique un angle de  $12^\circ$ .

#### Configuration de la molécule

Les deux conformations inverses possibles du cycle tropilidénique dans le ligand libre ne sont plus équivalents du fait de la présence de  $Cr(CO)_3$ . La conformation plaçant le carbone tétraédrique C(8) et le trépied carbonyle du même côté du 'plan moyen' tropilidénique est impossible pour des raisons de contrainte stérique. Le carbone C(8) et le groupe  $Cr(CO)_3$  sont donc situés de part et d'autre de ce plan. Par ailleurs, le méthyle associé à ce carbone est en position axiale; la configuration de ce composé est donc bien *exo*, comme le laissaient prévoir les données r.m.n. On observe en effet dans le spectre du complexe un blindage important des protons du méthyle par rapport au ligand libre. Cette modification du déplacement chimique ne peut s'interpréter qu'en plaçant le groupe-

ment  $CH_3$  dans la zone d'anisotropie diamagnétique du trépied  $Cr(CO)_3$ , c'est-à-dire en position axiale.

L'empilement moléculaire dans la structure est représenté sur la Fig. 6. Aucune distance interatomique entre molécules proches voisines n'y est mentionnée car elles sont toutes supérieures à 3,5 Å.

#### 5. Conformations des deux molécules de l'unité asymétrique du (3a, 4-8, 8a-η)-(triméthyl-4,5,7 4H cyclohepta[b]thiophène chrome tricarbonyle (complexe I)

Les deux molécules de l'unité asymétrique, placées en position générale dans la maille présentent la même conformation moléculaire. Les différences observées au niveau des distances et des angles résultent du fait qu'elles n'occupent pas des sites cristallographiquement équivalents.

La conformation est représentée sur la Fig. 7. On remarque que la complexation a intéressé le cycle tropilidénique comme dans le dérivé précédent. L'analogie avec la structure que nous venons de décrire est grande; la seule différence essentielle est la place occupée par le carbone asymétrique dans le cycle tropilidénique. Il est en position 4 dans le complexe I, en position 8 dans le complexe II. Ce résultat n'était pas *a priori* évident car, quel que soit l'isomère de

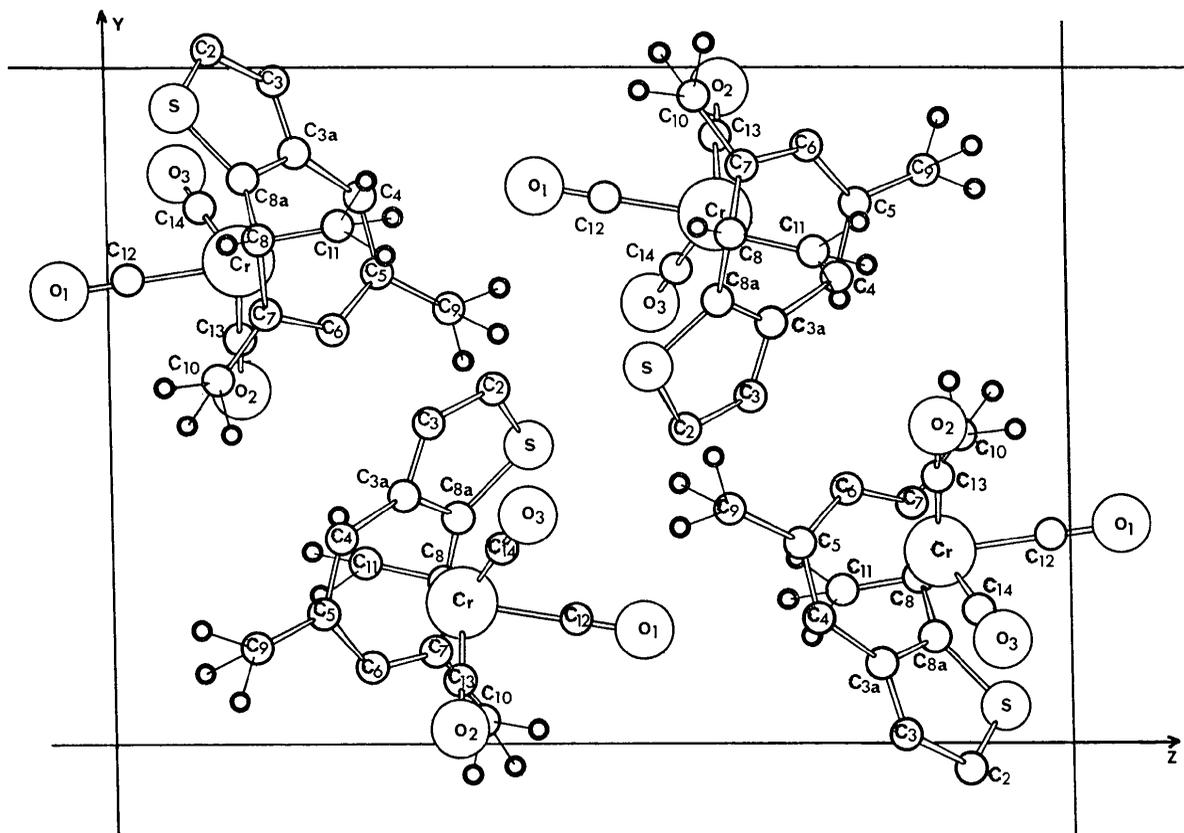


Fig. 6. Projection de la structure du complexe II sur le plan  $yOz$ .

départ, la réaction de complexation (carbone tétraédrique en 4, 6 ou 8) conduit toujours à un seul et même complexe de type I.

Les caractéristiques conformationnelles et configurationnelles sont les suivantes.

(a) Le cycle thiophénique est plan. L'écart maximum par rapport au plan moyen dans les deux molécules est au plus de 0.01 Å. La distance C(3a)–C(8a) commune

Tableau 8. Distances interatomiques

(a) Dans la première molécule du complexe I

S(1)—C(2)	1,762 (25) Å	Cr(1)—C(P1)	1,817 (17) Å
C(2)—C(3)	1,359 (26)	Cr(1)—C(P2)	1,826 (20)
C(3)—C(3a)	1,433 (32)	Cr(1)—C(P3)	1,824 (23)
C(3a)—C(8a)	1,403 (28)	C(P1)—O(1)	1,189 (21)
C(8a)—S(1)	1,787 (17)	C(P2)—O(2)	1,172 (24)
C(3a)—C(4)	1,604 (26)	C(P3)—O(3)	1,176 (27)
C(4)—C(5)	1,550 (31)	Cr(1)—C(3a)	2,541 (26)
C(5)—C(6)	1,374 (29)	Cr(1)—C(4)	3,011 (19)
C(6)—C(7)	1,479 (25)	Cr(1)—C(5)	2,360 (19)
C(7)—C(8)	1,425 (30)	Cr(1)—C(6)	2,275 (17)
C(8)—C(8a)	1,474 (29)	Cr(1)—C(7)	2,290 (21)
C(4)—C(9)	1,545 (27)	Cr(1)—C(8)	2,249 (19)
C(5)—C(10)	1,557 (33)	Cr(1)—C(8a)	2,321 (18)
C(7)—C(11)	1,503 (37)		

Table 8 (cont.)

(b) Dans la deuxième molécule du complexe I

S(2)—C(C2)	1,681 (18) Å	Cr(2)—C(CP1)	1,867 (22) Å
C(C2)—C(C3)	1,400 (30)	Cr(2)—C(CP2)	1,855 (17)
C(C3)—C(C3a)	1,470 (27)	Cr(2)—C(CP3)	1,776 (19)
C(C3a)—C(C8a)	1,448 (25)	C(CP1)—O(O1)	1,131 (27)
C(C8a)—S(2)	1,705 (21)	C(CP2)—O(O2)	1,159 (23)
C(C3a)—C(C4)	1,566 (29)	C(CP3)—O(O3)	1,188 (23)
C(C4)—C(C5)	1,525 (25)	Cr(2)—C(C3a)	2,594 (17)
C(C5)—C(C6)	1,404 (24)	Cr(2)—C(C4)	3,058 (19)
C(C6)—C(C7)	1,491 (31)	Cr(2)—C(C5)	2,419 (24)
C(C7)—C(C8)	1,404 (26)	Cr(2)—C(C6)	2,231 (24)
C(C8)—C(C8a)	1,446 (24)	Cr(2)—C(C7)	2,239 (19)
C(C4)—C(C9)	1,563 (28)	Cr(2)—C(C8)	2,270 (16)
C(C5)—C(C10)	1,534 (32)	Cr(2)—C(C8a)	2,324 (17)
C(C7)—C(C11)	1,556 (27)		

aux deux cycles a perdu en partie son caractère de double liaison (Tableau 10).

(b) Le cycle tropilidénique complexé, comparé à celui du ligand libre est modifié de la manière suivante:  
 - le carbone C(4) reste nettement  $sp^3$  (angles de liaison égaux à 109° et distances C–C de l'ordre de 1,55 Å) (Tableaux 8 et 9);  
 - les six autres atomes de carbone sont presque

Tableau 9. Angles de liaison

(a) Dans la première molécule du complexe I

S(1)—C(2)—C(3)	109,2 (1,6)°
C(2)—C(3)—C(3a)	115,6 (1,9)
C(3)—C(3a)—C(8a)	113,9 (1,8)
C(3a)—C(8a)—S(1)	107,6 (1,4)
C(8a)—S(1)—C(2)	93,6 (0,9)
C(3)—C(3a)—C(4)	121,8 (1,8)
C(3a)—C(4)—C(5)	107,5 (1,5)
C(4)—C(5)—C(6)	130,4 (1,8)
C(5)—C(6)—C(7)	129,3 (1,8)
C(6)—C(7)—C(8)	124,7 (1,9)
C(7)—C(8)—C(8a)	125,6 (1,8)
C(9)—C(8a)—C(3a)	135,3 (1,7)
C(8)—C(8a)—S(1)	116,2 (1,3)
C(3a)—C(4)—C(9)	107,0 (1,6)
C(5)—C(4)—C(9)	109,6 (1,6)
C(4)—C(5)—C(10)	107,3 (1,6)
C(6)—C(5)—C(10)	118,1 (1,7)
C(6)—C(7)—C(11)	118,2 (1,8)

C(8)—C(7)—C(11)	116,5 (1,9)°
Cr(1)—C(P1)—O(1)	179,0 (1,6)
Cr(1)—C(P2)—O(2)	178,9 (1,7)
Cr(1)—C(P3)—O(3)	173,0 (1,8)
C(P1)—Cr(1)—C(P2)	94,6 (0,8)
C(P1)—Cr(1)—C(P3)	85,7 (0,8)
C(P2)—Cr(1)—C(P3)	91,9 (0,9)
O(1)—Cr(1)—O(3)	83,8 (0,4)
O(1)—Cr(1)—O(2)	94,8 (0,4)
O(2)—Cr(1)—O(3)	90,8 (0,4)
C(3a)—Cr(1)—C(4)	32,2 (0,6)
C(4)—Cr(1)—C(5)	30,6 (0,6)
C(5)—Cr(1)—C(6)	34,4 (0,7)
C(6)—Cr(1)—C(7)	37,8 (0,7)
C(7)—Cr(1)—C(8)	36,6 (0,7)
C(8)—Cr(1)—C(8a)	37,6 (0,7)
C(8a)—Cr(1)—C(3a)	33,1 (0,6)

(b) Dans la deuxième molécule du complexe I

S(2)—C(C2)—C(C3)	113,6 (1,4)
C(C2)—C(C3)—C(C3a)	108,9 (1,5)
C(C3)—C(C3a)—C(C8a)	113,7 (1,6)
C(C3a)—C(C8a)—S(2)	108,0 (1,3)
C(C8a)—S(2)—C(C2)	95,5 (0,9)
C(C3)—C(C3a)—C(C4)	120,3 (1,5)
C(C3a)—C(C4)—C(C5)	109,2 (1,5)
C(C4)—C(C5)—C(C6)	124,4 (1,8)
C(C5)—C(C6)—C(C7)	128,4 (1,9)
C(C6)—C(C7)—C(C8)	128,7 (1,7)
C(C7)—C(C8)—C(C8a)	123,8 (1,6)
C(C8)—C(C8a)—C(C3a)	132,3 (1,6)
C(C8)—C(C8a)—S(2)	119,6 (1,3)
C(C3a)—C(C4)—C(C9)	109,8 (1,5)
C(C5)—C(C4)—C(C9)	110,6 (1,6)
C(C4)—C(C5)—C(C10)	117,1 (1,7)
C(C6)—C(C5)—C(C10)	116,5 (1,8)
C(C6)—C(C7)—C(C11)	114,6 (1,6)

C(C8)—C(C7)—C(C11)	116,6 (1,6)
Cr(2)—C(CP1)—O(O1)	176,1 (1,7)
Cr(2)—C(CP2)—O(O2)	168,7 (1,7)
Cr(2)—C(CP3)—O(O3)	177,5 (1,8)
C(CP1)—Cr(2)—C(CP2)	89,2 (0,8)
C(CP1)—Cr(2)—C(CP3)	85,5 (0,9)
C(CP2)—Cr(2)—C(CP3)	90,9 (0,9)
O(O1)—Cr(2)—O(O3)	84,1 (0,4)
O(O1)—Cr(2)—O(O2)	93,1 (0,4)
O(O2)—Cr(2)—O(O3)	95,1 (0,4)
C(C3a)—Cr(2)—C(C4)	30,8 (0,5)
C(C4)—Cr(2)—C(C5)	29,5 (0,6)
C(C5)—Cr(2)—C(C6)	34,8 (0,7)
C(C6)—Cr(2)—C(C7)	38,9 (0,7)
C(C7)—Cr(2)—C(C8)	36,3 (0,6)
C(C8)—Cr(2)—C(C8a)	36,7 (0,6)
C(C8a)—Cr(2)—C(C3a)	33,7 (0,6)

coplanaires avec un écart maximum au plan moyen de 0,08 Å (Tableau 10);

– l'angle entre ce plan et celui défini par le cycle thiophénique est de 12°; les carbones C(3a) et C(8a) ont perdu leur caractère  $sp^2$  (Tableau 13, Fig. 8);

– la différence de longueur entre simple liaison-double liaison est atténuée mais demeure observable;

	1° molécule	2° molécule
C(4)–C(5)	1,55	1,53
C(5)–C(6)	1,37	1,40
C(6)–C(7)	1,48	1,49
C(7)–C(8)	1,42	1,40
C(8)–C(8a)	1,48	1,45

– si l'on définit par moindres carrés les équations des plans suivants dans un système orthonormé.

Plan C(3a), C(5), C(6), C(8a)

$$-2,82257x + 0,35588y + 2,10724z = 32,57620$$

[C(3a) -0,03; C(5) 0,03; C(6) 0,02; C(8a) 0,02 Å].

Plan C(8a), C(8), C(7), C(6)

$$1,32393x + 0,16476y + 0,92171z = 15,11880$$

[C(6) 0,01; C(7) -0,03; C(8) 0,02; C(8a) -0,01 Å].

Plan C(3a), C(4), C(5)

$$-0,66258x - 1,30167y - 1,85817z = -16,71140.$$

Tableau 10. Equations des plans moyens

Equation du plan moyen du cycle thiophène 1° molécule

$$1,97394x + 0,54960y + 0,96830z = 21,77257$$

S(1)	-0,002 Å	C(2)	-0,003 Å	C(3)	0,009 Å
C(3a)	-0,010	C(8a)	0,007		

Equation du plan moyen du cycle thiophène 2° molécule

$$1,53980x - 0,43271y - 1,47261z = 5,56477$$

S(2)	0,021 Å	C(2)	-0,028 Å	C(3)	0,021 Å
C(3a)	-0,006	C(8a)	-0,008		

Equation du plan moyen des six atomes plan du tropilidène 1° molécule

$$2,84623x + 0,33841y + 2,06654z = 32,61256$$

C(3a)	-0,033 Å	C(5)	0,022 Å	C(6)	0,008 Å
C(7)	-0,046	C(8)	0,033	C(8a)	0,015

Equation du plan moyen des six atomes plan du tropilidène 2° molécule

$$2,97566x - 0,64560y + 1,83270z = 10,80637$$

C(C3a)	-0,085 Å	C(C5)	0,009 Å	C(C6)	0,042 Å
C(C7)	-0,061	C(C8)	0,022	C(C8a)	0,072

Angle entre les plans moyens thiophène-tropilidène

1° molécule	13,1°
2° molécule	11,9°

Tableau 11. Liaisons métal-cycle

Distances Cr–C	C(3a)	C(8a)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
Dérivé II	2,32	2,48	2,23	2,23	2,22	2,37	2,97*
Dérivé I 1° mol.	2,54	2,33	3,02*	2,36	2,30	2,27	2,30
Dérivé I 2° mol.	2,62	2,33	3,06*	2,41	2,21	2,27	2,31

\* Indique la distance avec le carbone tétraédrique.

L'angle entre les plans C(3a), C(4), C(5) et C(3a), C(5), C(6), C(8a) est de 45°, celui entre les plans C(3a), C(5), C(6), C(8a) et C(7), C(8), C(6), C(8a) est de 7,6° (Fig. 8).

(c) Le méthyle fixé sur le carbone asymétrique est en configuration *exo*, c'est-à-dire en position axiale.

(d) La conformation du trépied est telle que les trois vecteurs O–C–Cr pointent vers les liaisons qui apparaîtraient doubles dans le ligand libre.

(e) Le chrome est excentré par rapport au cycle à sept chaînons. Il se rapproche des atomes C(6), C(7), C(8) (2,29 Å) et s'écarte sensiblement du carbone C(3a) (2,61 Å) voisin du carbone asymétrique. Dans ce composé, comme dans le complexe II, les trois

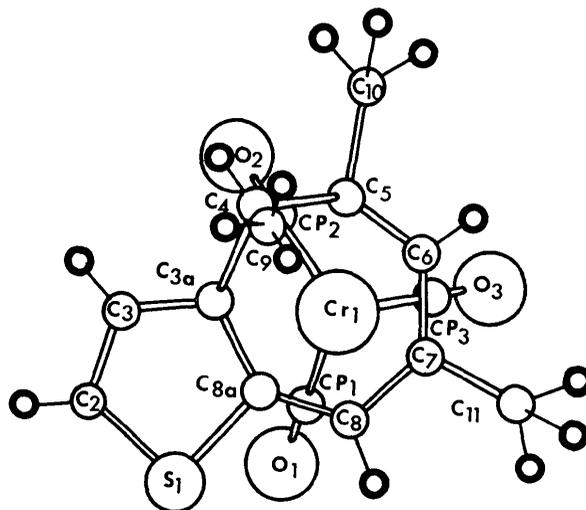


Fig. 7. Projection de la molécule du (3a, 4-8, 8a-η)-(triméthyl-5,7,8 4H-cyclohepta[b]thiophène) chrome tricarbonyle (complexe I).

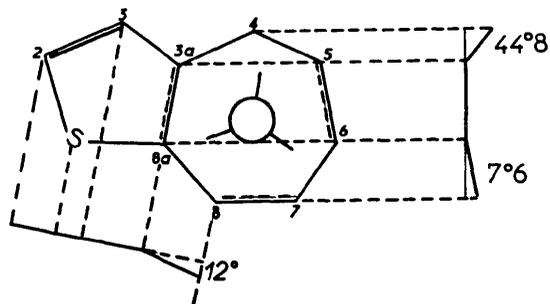


Fig. 8. Conformation du cycle tropilidène complexé (complexe I).

liaisons entre le métal et le cycle ne sont donc pas équivalentes.

L'empilement moléculaire est représenté sur la Fig. 9.

### 6. Relations entre distances métal-cycle et le mécanisme de la réaction de complexation

Les distances interatomiques les plus intéressantes concernent les liaisons métal-cycle rassemblées dans le Tableau 11.

On constate que pour les deux dérivés [b] la distance Cr-C(3a) du complexe I ou Cr-C(8a) du complexe II est anormalement longue (2,48–2,54 et 2,62 Å) par rapport aux autres liaisons Cr-C comprises entre 2,20 et 2,30 Å. Cette distance intéresse les carbones du cycle thiophénique voisins du carbone saturé du cycle tropilidénique. L'atome de chrome ne se trouve donc pas situé à des distances sensiblement égales des trois doubles liaisons du cycle tropilidénique. Ce résultat ne semble pas avoir pour origine la 'non-planéité' du substrat

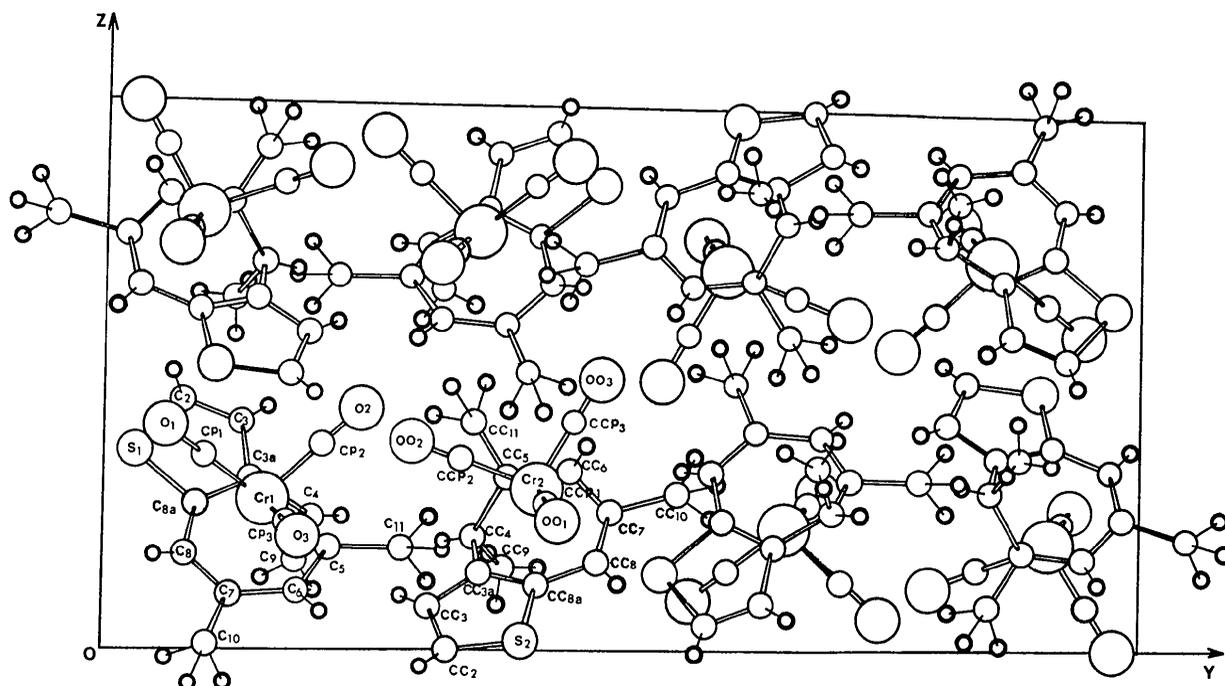
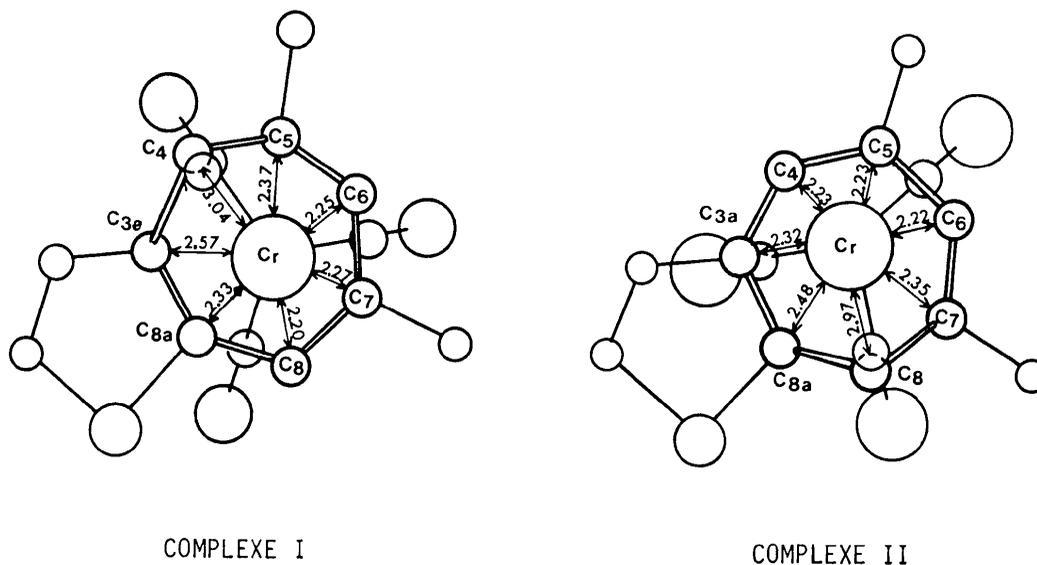


Fig. 9. Projection de la structure du complexe I sur le plan  $yOz$ .



COMPLEXE I

COMPLEXE II

Fig. 10. Distance chrome-carbone (cycle) dans les complexes I et II.

organique: la présence du carbone tétraédrique situé toujours en *exo* devrait favoriser précisément un rapprochement du chrome vers les atomes C(3a) pour le (triméthyl-4,5,7 4*H*-cyclohepta[*b*]thiophène) chrome tricarbonyle ou C(8a) pour le (triméthyl-5,7,8 8*H*-cyclohepta[*b*]thiophène) chrome tricarbonyle. Il semble donc que l'origine de la distance anormalement longue Cr-C(3a) ou Cr-C(8a) provienne d'une distribution électronique sur le cycle qui rend l'une des trois attaches de coordination particulièrement faible. Il faut remarquer que les trois doubles liaisons du cycle tropilidénique ne sont pas équivalentes puisque l'une d'entre elles est commune aux deux cycles. On peut raisonnablement en déduire que l'énergie nécessaire pour réaliser ou rompre cette attache sera faible et que celle-ci pourra jouer un rôle particulier au cours de la complexation ou de la décomplexation. Ce résultat apporte un support fondamental aux hypothèses avancées par Guillard (1971).

Rappelons les faits principaux, observés par Guillard, dans la réaction de complexation. Ces résultats étant les mêmes dans les deux familles étudiées, nous nous limiterons à les donner pour une seule famille choisie arbitrairement: celle des triméthyl-4,5,7 4,6 et 8*H*-cyclohepta[*b*]thiophène (Fig. 11):

– à partir d'un seul ligand libre de la famille on obtient un seul complexe 4;

– ce complexe 4 demeure toujours le même quel que soit l'isomère 1, 2 ou 3 mis en oeuvre au départ de la réaction;

– au cours de la réaction de condensation, on isole également, dans le milieu réactionnel, en plus du dérivé métallé et de l'isomère de départ, les deux autres isomères qui n'étaient pas présents au début de la réaction.

L'ensemble de ces résultats peut être analysé en envisageant l'existence de complexes intermédiaires de types 1'-2'-3' (Fig. 12) résultant de la formation de deux liaisons chrome-ligand. L'isomérisation au cours de la réaction peut alors s'interpréter par la migration du proton du carbone tétraédrique sur l'atome métallique pour donner les entités intermédiaires *a* et *b* (Fig. 13).

Partant de l'isomère 1, par exemple, il serait donc possible d'obtenir les autres isomères 2 et 3 en passant par le chemin (Fig. 14). Ce serait une interprétation possible de l'isomérisation observée au cours de la réaction de complexation.

Par ailleurs, si l'on admet le rôle original joué par la double liaison thiophénique, appartenant également au cycle tropilidénique, la possibilité d'obtenir un dérivé

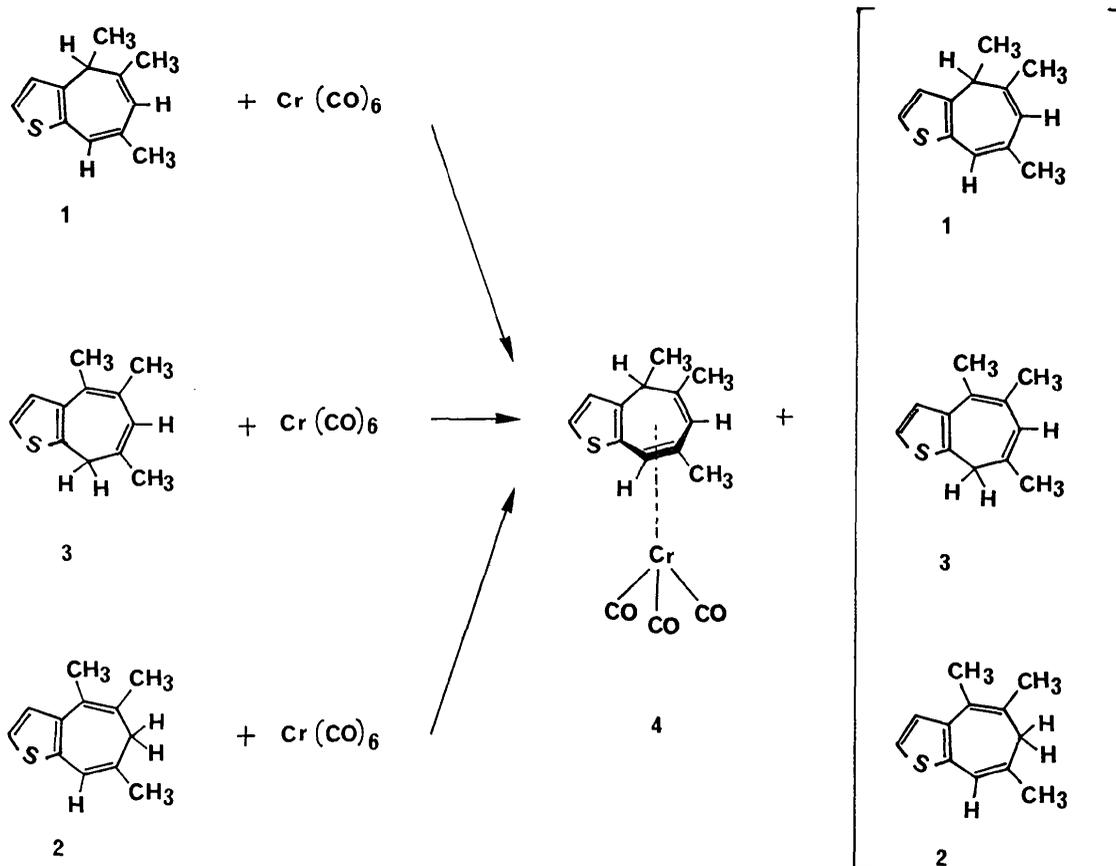


Fig. 11. Isomérisation apparaissant au cours de la réaction de complexation.

métallé  $6H$  est très faible étant donné que dans le complexe intermédiaire la conjugaison des deux doubles liaisons tropilidéniques est rompue.

Enfin, le fait de ne pas obtenir le dérivé métallé  $8H$  à partir du complexe intermédiaire  $b$  semble dû à la répartition de charges sur le substrat organique dans le complexe  $[b]$ . Celle-ci serait défavorable à la migration du proton lié au métal sur le carbone C(8) pour donner le complexe  $8H$  (étude actuellement en cours).

Par contre le carbone C(4) porte un groupement  $\text{CH}_3$  qui favorise un excédent de charge sur cet atome. Le proton lié au chrome peut alors migrer sur le carbone C(4). Il en résulte que le seul complexe isolé est de type  $4H$  quel que soit l'isomère de départ.

Dans les deux familles cyclohepta[ $b$ ], le proton migrant vers C(4) ou C(8) se fixe préférentiellement en position *endo* par rapport à  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . De ce fait le groupe méthyle du carbone tétraédral dans le com-

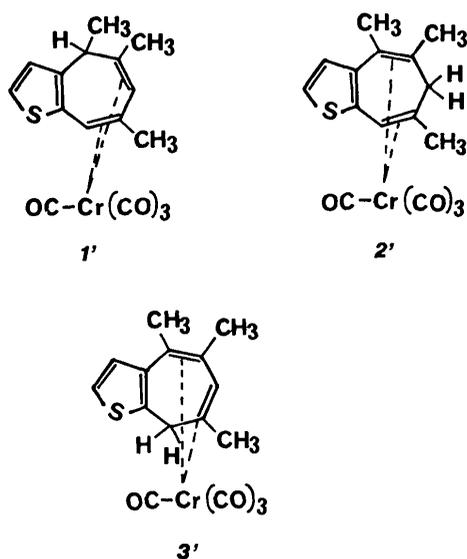


Fig. 12. Complexes intermédiaires de type  $\text{Cr}(\text{CO})_4$  avec deux 'attaches' sur le cycle.

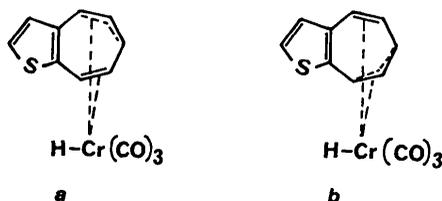


Fig. 13. Complexes intermédiaires avec migration du proton du carbone asymétrique sur le métal.

plexe final viendra obligatoirement en *exo*. Ce dernier résultat est également confirmé par l'étude radiocristallographique pour les deux complexes thiophène[ $b$ ] tropilidéniques où le proton du carbone tétraédrique ( $4H$  ou  $8H$  suivant la famille) est toujours en position *endo*.

## 7. Conclusion

Les résultats obtenus à partir de l'étude des structures cristallines permettent tout d'abord de préciser les conclusions qui résultent des spectres r.m.n. les plus indiscutables concernant

(a) le site de complexation qui se traduit par un blindage général des protons du cycle complexé;

(b) la position  $4,6$  ou  $8H$  du carbone tétraédrique du cycle tropilidénique;

(c) la configuration et la conformation du carbone tétraédral portant le groupement méthyle.

Les résultats cristallographiques apportent d'autres éléments de nature strictement conformationnelle.

(a) L'orientation du trépied carbonyle.

Elle concorde avec les prévisions possibles dans les deux dérivés  $[b]$ , les trois vecteurs pointent vers les trois doubles liaisons qui existaient dans le cycle tropilidénique non complexé. Une telle orientation entraîne l'éclipse du carbone tétraédrique, il en résulte un écart au parallélisme de  $9^\circ$  entre le plan moyen tropilidénique et les plans contenant les trois atomes de carbone ou les trois atomes d'oxygène du trépied.

(b) La conformation des cycles thiophénique et tropilidénique.

L'étude cristallographique des deux complexes permet de mettre en évidence les modifications conformationnelles du cycle tropilidénique lorsqu'on le soumet à l'action de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . On observe une atténuation de la différenciation simple liaison-double liaison, et une conformation de type 'demi bateau' pour le cycle tropilidénique.

(c) La longueur des liaisons chrome-cycle.

La distance anormalement longue de C(3a)-Cr ou C(8a)-Cr est un argument en faveur de l'hypothèse de Guilard sur le rôle singulier que joue l'une des attaches dans la coordination. Cette hypothèse permet d'expliquer:

- l'isomérisation qui apparaît au cours de la réaction;

- la position *endo* du proton du carbone tétraédrique;

- l'apparition d'un seul et même complexe quel que soit l'isomère de départ.

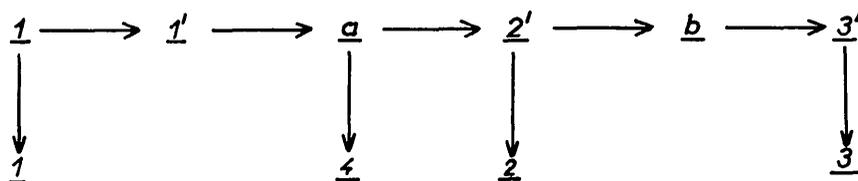


Fig. 14. Chemin possible pouvant expliquer l'isomérisation.

## Références

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

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

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

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

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

ET C. MOÏSE ET J. TIROUFLET

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

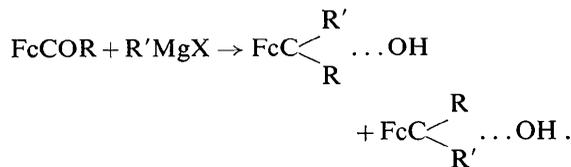
(Reçu le 26 septembre 1972, accepté le 26 octobre 1972)

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

#### I. Introduction

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

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



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

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