

atom O(3) of an adjacent ion, the distance O(3)–H(7) being 1.63 Å. The corresponding O(3)–O(2) distance is 2.706 Å. The oxygen atoms which are not involved in hydrogen bonding form bonds with the potassium ion.

### Computation

All calculations were carried out on a CDC 6400 computer at the Computing Center of Aarhus University. The following programs were used:

Data reduction: Program *G4* (Grønþæk Hazell, 1964).  
Direct methods: *SYMBAD* (Danielsen, 1971) and *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).

Fourier synthesis: *FORDAP* (A. Zalkin, modified by Lundgren and Liminga).

Least-squares refinement: *LINUS*, modification of *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) by W. C. Hamilton, J. A. Ibers and J. Edmonds; constrained refinement: Pawley (1971).

Ellipsoid plot program: *ORTEP* (Johnson, 1965).

Distance and angle program: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

The last three programs were used from the SUNY Buffalo crystallographic computer programs, a system developed under the guidance of P. Coppens.

The authors wish to thank the Danish International Development Agency for financial aid, and the Facultad de Quimica de Montevideo for leave of absence to Raul A. Mariezcurrena. We are much

indebted to Dr J. Danielsen for use of his program *SYMBAD* and for advice on direct methods. Mrs R. Grønþæk Hazell is thanked for helpful advice on computing and for helpful discussions.

### References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DANIELSEN, J. (1971). Fortran Program, Department of Inorganic Chemistry, Aarhus University.
- DUNITZ, J. D., HAWLEY, D. M., MIKLOŠ, D., WHITE, D. N. J., BERLIN, YU., MARUŠIĆ, R. & PRELOG, V. (1971). *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1709–1713.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *MULTAN*, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures. Univ. of York, York, England, and Laboratoire de Chimie Physique, Université de Louvain, Belgium.
- GRØNBÆK HAZELL, R. (1964). Algol Program, Department of Inorganic Chemistry, Aarhus University.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JONES, B. (1933). *J. Chem. Soc.* pp. 951–955.
- PAWLEY, G. S. (1971). Least-Squares Constrained Program. Department of Physics, Edinburgh Univ.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 1040

## Etude Structurale de Dérivés du Fer Carbonyle. I. Structure Cristalline et Moléculaire de l'*o*-Aminothiophénol-difer Hexacarbonyle, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SNH)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>

PAR GUY LE BORGNE ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 7 décembre 1972, accepté le 8 janvier 1973)

The crystal and molecular structure of *o*-aminothiophenol-bis (tricarbonyliron), (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SNH)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes with four molecules in a unit cell of symmetry *P*2<sub>1</sub>/*c* with dimensions *a* = 8.982 (3), *b* = 14.443 (5), *c* = 11.597 (5) Å. β = 94.39 (5)°. The intensities of the reflexions were measured on a Nonius CAD-3 automatic diffractometer. The structure has been refined to *R* and *R'* values of 0.035 and 0.045 respectively, for 1058 independent reflexions. The molecule contains two iron tricarbonyl groups bridged through the sulphur and the nitrogen atoms of the organic ligand, with an iron-iron bond of length 2.411 (1) Å. The mean Fe-S and Fe-N distances are 2.283 (2) and 2.002 (4) Å, respectively. A comparison is made with iron carbonyl derivatives in which the iron atoms are doubly bridged through two sulphur or two nitrogen atoms.

### Introduction

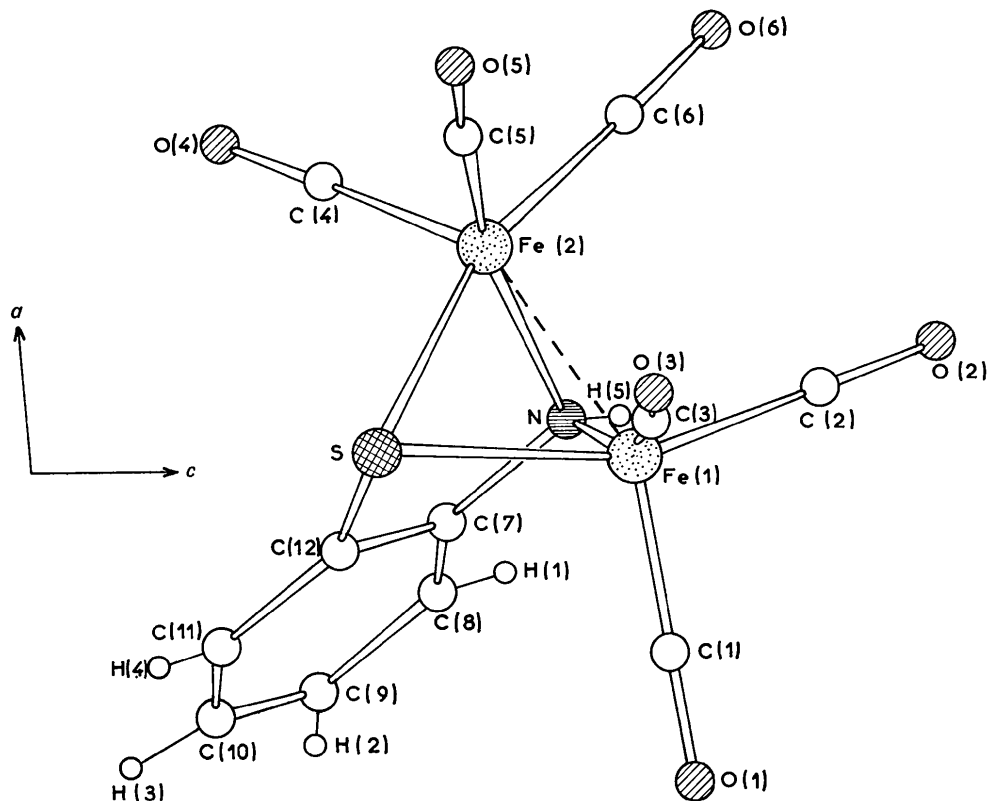
Alors que de nombreux travaux ont été effectués ces dernières années sur des dérivés du fer carbonyle

comportant un squelette Fe<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = S ou N), c'est-à-dire un double pont symétrique entre les deux atomes métalliques, il n'existe pas à notre connaissance d'étude structurale de dérivés présentant un squelette Fe<sub>2</sub>XX'

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ )

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ . Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est fixé à  $B=3 \text{ \AA}^2$ .

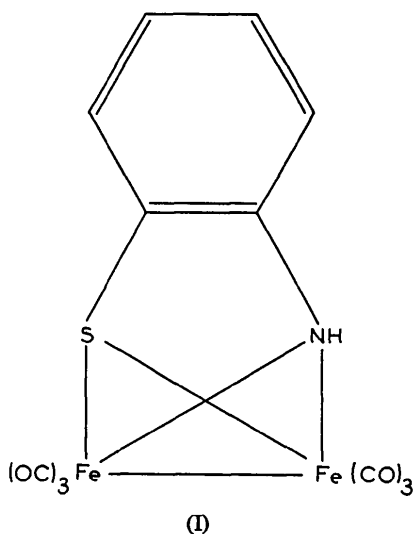
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe(1)	2519(1)	4685,0(0,8)	7943(1)	94(2)	42,5(0,7)	58(1)	-7,6(0,9)	17(1)	-2,1(0,7)
Fe(2)	4609(1)	4140,3(0,8)	6946,2(0,8)	83(2)	43,0(0,7)	57(1)	4,7(0,9)	7,5(0,9)	8,6(0,7)
S	2596(2)	4827(1)	5984(2)	109(3)	40(1)	66(2)	4(2)	9(2)	8(1)
N	2900(6)	3386(4)	7448(5)	79(9)	38(4)	46(6)	-19(4)	-11(5)	-4(3)
O(1)	-705(7)	4729(5)	8184(6)	103(10)	102(5)	187(9)	13(6)	43(7)	26(5)
O(2)	3624(7)	4280(5)	10327(5)	198(11)	115(5)	61(8)	-48(6)	-11(7)	6(5)
O(3)	3138(7)	6656(5)	8150(6)	319(15)	51(4)	134(8)	-22(6)	31(8)	-21(5)
O(4)	5647(8)	3087(5)	4989(6)	407(17)	81(5)	111(9)	92(8)	81(9)	-8(5)
O(5)	6391(6)	5816(4)	6829(5)	171(11)	68(4)	98(7)	-49(6)	-4(6)	-16(4)
O(6)	6728(6)	3496(5)	8823(6)	126(10)	100(5)	144(9)	-3(5)	-44(7)	63(5)
C(1)	553(9)	4695(5)	8092(7)	89(14)	51(5)	83(9)	-3(6)	18(8)	9(5)
C(2)	3170(8)	4453(6)	9412(8)	103(14)	68(6)	63(11)	-29(6)	7(8)	-1(6)
C(3)	2884(8)	5861(7)	8097(7)	145(14)	51(6)	81(10)	4(7)	34(8)	-5(6)
C(4)	5270(9)	3472(6)	5744(8)	167(16)	45(6)	91(12)	30(7)	12(10)	13(6)
C(5)	5713(8)	5156(6)	6854(6)	103(13)	53(6)	41(8)	3(6)	-2(7)	11(5)
C(6)	5903(8)	3731(6)	8100(8)	92(14)	53(6)	122(12)	0(7)	26(10)	20(6)
C(7)	1873(8)	3104(5)	6474(6)	95(12)	36(5)	46(8)	10(6)	14(7)	1(5)
C(8)	1187(8)	2257(5)	6353(7)	108(13)	42(5)	84(10)	-16(6)	15(8)	0(5)
C(9)	208(9)	2089(6)	5374(8)	150(15)	63(6)	76(11)	-31(7)	15(9)	-9(6)
C(10)	-43(9)	2772(7)	4555(7)	129(14)	79(7)	66(10)	-24(8)	-11(8)	-21(7)
C(11)	656(8)	3634(6)	4663(7)	107(13)	70(6)	42(9)	0(7)	0(8)	7(5)
C(12)	1605(8)	3790(5)	5638(7)	89(12)	40(5)	52(9)	-4(6)	18(8)	3(5)
H(1)	1437(71)	1722(49)	6949(55)						
H(2)	-358(74)	1400(47)	5299(57)						
H(3)	-679(72)	2524(46)	3764(56)						
H(4)	460(73)	4240(48)	4060(57)						
H(5)	2955(70)	2880(48)	8040(55)						

Fig. 1. Projection de la molécule de  $(C_6H_5SNH)Fe_2(CO)_6$  suivant l'axe [010].

(X=S, X'=N), c'est-à-dire un double pont mixte entre les atomes métalliques.

L'influence de la nature de l'atome ponteur X (S ou N) ayant été montrée comme importante dans les complexes à double pont symétrique, en particulier au niveau de la liaison Fe-Fe (Dahl, Costello & King, 1968; Doedens, 1970), il nous a paru intéressant, dans le cadre d'une étude générale de complexes du fer carbonyle comportant simultanément des liaisons Fe-Fe, Fe-S ou Fe-N, de déterminer la structure d'un dérivé présentant un double pont mixte soufre-azote entre les deux atomes métalliques.

Le présent mémoire rend compte de la structure cristalline et moléculaire de l'*o*-aminothiophénol-difé hexacarbonyle,  $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$ , pour lequel la structure (I) a été proposée (Manuel & Meyer, 1964), et se trouve confirmée par le présent travail.



### Partie expérimentale

Nous avons préparé le complexe par action de  $Fe_3(CO)_{12}$  sur l'*o*-aminothiophénol (Manuel & Meyer, 1964). Les cristaux, obtenus par recristallisation dans le pentane, sont des plaquettes de couleur rouge-brun, stables à l'air. La densité a été mesurée par la méthode de flottation, dans une solution aqueuse d'iodure de zinc. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre.

#### Données radiocristallographiques

$C_{12}H_5O_6NSFe_2$ ,  $M=402,9$ .

Système monoclinique:  $a=8,982(3)$ ,  $b=14,443(5)$ ,  $c=11,597(5)$  Å;  $\beta=94,39(5)^\circ$ ;  $V=1500$  Å<sup>3</sup>;  $d_m=1,76 \pm 0,03$ ,  $d_c=1,79$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z=4$ .

Groupe de Laue:  $2/m$ .

Groupe spatial:  $P2_1/c$ .

L'enregistrement de 2987 intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius

CAD-3, en utilisant un monocristal taillé en sphère de rayon 0,065 mm, correspondant à  $\mu R=1,1$  pour la radiation Cu  $K\alpha$  (1,5418 Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes:

- monochromateur graphite;
- balayage  $\omega$ ;
- angle de balayage:  $S=100+28 \text{ tg } \theta$  (en 1/100 de degrés);
- ouverture du compteur à scintillations:  $D=8+5 \text{ tg } \theta$  (en 1/10 mm).

Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé au Laboratoire pour ordinateur CII 10070 (Le Marouille, 1972). Après moyenne des intensités des réflexions équivalentes, et rejet des plans pour lesquels  $\sigma(I)/I > 0,5$  (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973), les corrections d'absorption ont été faites par interpolation de Lagrange de la fonction  $A^*=f(\sin \theta)$ , les facteurs d'absorption  $A^*$  étant pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Nous disposons finalement de 1058 réflexions indépendantes.

### Détermination et affinement de la structure

Les atomes de fer et de soufre ont été localisés par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées relatives des atomes d'azote, d'oxygène et de carbone ont été déterminées selon la méthode de l'atome lourd, par interprétation de la fonction densité électronique tridimensionnelle. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme dérivé du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés d'après la relation:  $f_{0j}=A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta/\lambda^2) + C$  (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957). Les constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $a$ ,  $b$  ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de fer et de soufre, avec les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  tabulés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). La fonction minimisée est  $\sum \omega_0(|F_o| - K|F_c|)^2$ . Le schéma de pondération utilisé, basé sur les statistiques de comptage, est décrit dans un précédent mémoire (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973).

L'affinement des coordonnées des vingt-deux atomes indépendants (hydrogènes non compris) de la molécule qui constitue l'unité asymétrique de la maille, avec des facteurs de température isotropes, conduit à un indice  $R = \sum(|F_o| - K|F_c|) / \sum|F_o|$  de 0,103. L'utilisation de facteurs de température anisotropes pour tous les atomes et l'introduction de corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson (1967), conduisent à un indice  $R=0,044$ .

A ce stade, une synthèse de Fourier-différence révèle des pics faiblement positifs ( $0,3 \text{ eÅ}^{-3}$ ) attribués aux atomes d'hydrogène. Un cycle d'affinement des coordonnées de ces cinq atomes, avec un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à une valeur de  $3 \text{ Å}^2$ , suivi de deux cycles d'affinement des vingt-deux

autres atomes avec des facteurs de température anisotropes conduit à une valeur finale de l'indice  $R = 0,035$ . L'indice pondéré  $R' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2]^{1/2}$  est de 0,045. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur tous les paramètres sont inférieures à 20% des écarts-types correspondants.\*

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique finaux sont groupés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, qui représente la projection de la molécule suivant l'axe [010]. Dans le Tableau 2 sont indiqués les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques.

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30053). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

### Description de la structure

La structure moléculaire de l'*o*-aminothiophénol-difé hexacarbonyle consiste en deux groupements  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  doublement pontés par l'atome de soufre et l'atome d'azote du radical organique, et situés de part et d'autre du plan du noyau benzénique. La distance moyenne fer-soufre est de 2,283 (2) Å et la distance moyenne fer-azote de 2,002 (4) Å. La liaison fer-fer correspond à une distance de 2,411 (1) Å.

Les trois carbonyles de chaque groupement  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  se répartissent suivant la symétrie ternaire usuelle autour de l'atome de fer. La moyenne des distances Fe-C (carbonyle) est de 1,788 (3) Å, celle des distances C-O est de 1,137 (4) Å. Ces valeurs sont en excellent accord avec les valeurs moyennes calculées pour une vingtaine de dérivés du fer carbonyle: 1,779 et 1,147 Å (Birnbaum, 1972). La valeur moyenne des angles Fe-C-O est de 177,6 (2)°, donc significativement inférieure à 180°.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (Å)			
Fe(1)-Fe(2)	2,411 (1)	C(1)-O(1)	1,144 (9)
Fe(1)-S	2,288 (2)	C(2)-O(2)	1,135 (10)
Fe(2)-S	2,278 (2)	C(3)-O(3)	1,171 (10)
Fe(1)-N	1,999 (5)	C(4)-O(4)	1,111 (11)
Fe(2)-N	2,005 (5)	C(5)-O(5)	1,132 (9)
		C(6)-O(6)	1,128 (9)
Fe(1)-C(1)	1,788 (7)	C(7)-C(8)	1,371 (9)
Fe(1)-C(2)	1,790 (8)	C(8)-C(9)	1,403 (10)
Fe(1)-C(3)	1,736 (8)	C(9)-C(10)	1,376 (12)
Fe(2)-C(4)	1,832 (8)	C(10)-C(11)	1,396 (11)
Fe(2)-C(5)	1,779 (7)	C(11)-C(12)	1,381 (9)
Fe(2)-C(6)	1,804 (7)	C(12)-C(7)	1,394 (9)
		S-C(12)	1,773 (6)
		N-C(7)	1,462 (8)
		C(8)-H(1)	1,05 (7)
		C(9)-H(2)	1,12 (7)
		C(10)-H(3)	1,10 (6)
		C(11)-H(4)	1,13 (7)
		N-H(5)	1,00 (7)
		S...N	2,687 (5)

(b) Angles de liaison (°)			
Fe(2)-Fe(1)-S	57,93 (0,06)	Fe(1)-N-C(7)	111,8 (0,3)
Fe(2)-Fe(1)-N	53,08 (0,14)	Fe(2)-N-C(7)	112,3 (0,3)
Fe(1)-Fe(2)-S	58,34 (0,06)		
Fe(1)-Fe(2)-N	52,88 (0,13)	S-C(12)-C(7)	112,7 (0,3)
S-Fe(1)-N	77,30 (0,15)	S-C(12)-C(11)	126,2 (0,3)
S-Fe(2)-N	77,45 (0,14)	N-C(7)-C(8)	125,4 (0,4)
Fe(1)-S-Fe(2)	63,73 (0,05)	N-C(7)-C(12)	113,9 (0,4)
Fe(1)-N-Fe(2)	74,03 (0,19)		
C(1)-Fe(1)-C(2)	99,4 (0,4)	C(8)-C(7)-C(12)	120,7 (0,5)
C(2)-Fe(1)-C(3)	92,3 (0,4)	C(9)-C(8)-C(7)	119,1 (0,5)
C(3)-Fe(1)-C(1)	99,3 (0,4)	C(10)-C(9)-C(8)	119,6 (0,5)
C(4)-Fe(2)-C(5)	100,0 (0,4)	C(11)-C(10)-C(9)	121,9 (0,8)
C(5)-Fe(2)-C(6)	89,1 (0,4)	C(12)-C(11)-C(10)	117,6 (0,7)
C(6)-Fe(2)-C(4)	99,4 (0,4)	C(7)-C(12)-C(11)	121,1 (0,6)
Fe(1)-C(1)-O(1)	178,1 (0,6)	C(7)-C(8)-H(1)	121 (3)
Fe(1)-C(2)-O(2)	177,1 (0,5)	C(9)-C(8)-H(1)	120 (3)
Fe(1)-C(3)-O(3)	177,1 (0,4)	C(8)-C(9)-H(2)	118 (3)
Fe(2)-C(4)-O(4)	177,6 (0,6)	C(10)-C(9)-H(2)	122 (3)
Fe(2)-C(5)-O(5)	177,4 (0,5)	C(9)-C(10)-H(3)	113 (3)
Fe(2)-C(6)-O(6)	178,3 (0,7)	C(11)-C(10)-H(3)	124 (3)
		C(10)-C(11)-H(4)	126 (3)
		C(12)-C(11)-H(4)	116 (3)
Fe(1)-S-C(12)	95,5 (0,2)	C(7)-N-H(5)	109 (3)
Fe(2)-S-C(12)	96,3 (0,2)		

Tableau 3. Distances des atomes au plan moyen I défini par S, N, C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12)

Equation du plan I:  $0,8062 X - 0,3402 Y - 0,4840 Z + 4,2632 = 0$  ( $X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $a, c^* \wedge a, c^*$ ).

Fe(1)	-1,229 Å	O(6)	1,847 Å	C(3)	-1,640 Å	C(12)	0,003 Å
Fe(2)	1,181	O(3)	-1,880	C(5)	1,540	H(1)	0,069
S	-0,007	O(5)	1,721	C(7)	0,007	H(2)	-0,029
N	-0,003	C(1)	-2,752	C(8)	0,002	H(3)	0,155
O(1)	-3,738	C(4)	2,747	C(9)	-0,006	H(4)	-0,050
O(4)	3,686	C(2)	-1,572	C(10)	-0,006	H(5)	0,088
O(2)	-1,735	C(6)	1,591	C(11)	0,008		

Les six atomes de carbone du cycle benzénique, ainsi que les atomes de soufre et d'azote, sont rigoureusement coplanaires, l'écart maximum au plan moyen I d'équation:  $0,8062 X - 0,3402 Y - 0,4840 Z + 4,2632 = 0^*$  étant de 0,008 Å (Tableau 3). Les cinq atomes d'hydrogène sont approximativement situés dans ce plan, mais les écarts sont plus importants, la valeur maximum étant de 0,16 Å pour H(3). Ceci tient sans doute à l'imprécision beaucoup plus grande sur les coordonnées des atomes d'hydrogène que sur celles des autres atomes. Le plan moyen I du ligande organique constitue un plan de symétrie presque parfait pour la molécule d'*o*-aminothiophénol-difère hexacarbonyle (cf. Tableau 3), dont le groupe de symétrie idéal est donc  $C_s$ .

La distance moyenne C-C pour les atomes du cycle est de 1,387 (4) Å, et aucune valeur ne s'écarte significativement de cette moyenne, qui est strictement comparable à la distance C-C de 1,395 Å caractéristique du noyau benzénique. La moyenne des angles du cycle est exactement de 120,0 (2)°; celle des distances C-H est de 1,10 (3) Å. Les angles S-C(12)-C(7) et N-C(7)-C(12) sont respectivement de 112,7 (3)° et 113,9 (4)°, valeurs assez nettement inférieures à 120°. Ceci indique une certaine attraction entre les deux atomes S et N, résultant vraisemblablement de la géométrie du groupement ponteur [Fe(1)-S-Fe(2)-N]. Toutefois, la distance S-N de 2,687 (5) Å montre le caractère essentiellement non-liant de cette interaction.

L'empilement moléculaire dans le cristal d'*o*-aminothiophénol-difère hexacarbonyle est représenté sur la Fig. 2. Il correspond à des interactions normales de van der Waals, les plus courtes distances résultant de contacts oxygène-oxygène et oxygène-hydrogène (Tableau 4).

### Discussion de la structure

Chaque atome de fer est coordonné à l'atome de soufre, à l'atome d'azote et à trois atomes de carbone des groupements carbonyles, ces cinq atomes étant disposés aux sommets d'une pyramide tétragonale déformée. Ce type de géométrie est strictement comparable à celui que l'on rencontre dans les molécules possédant un double pont symétrique soufre ou azote. Les atomes de fer sont déplacés de leur plan de base respectivement de 0,36 et 0,35 Å en direction des carbones

\*  $X, Y, Z$  sont les coordonnées en Å dans le repère orthogonale:  $a, c^* \wedge a, c^*$ .

Tableau 4. Distances intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule I ( $x, y, z$ )

S...H(4 <sup>ix</sup> )	3,05 Å	O(5)...C(4 <sup>iii</sup> )	3,39 Å
O(1)...O(6 <sup>viii</sup> )	3,05	O(5)...C(11 <sup>iii</sup> )	3,37
O(1)...C(6 <sup>viii</sup> )	3,36	O(5)...H(1 <sup>iii</sup> )	2,67
O(1)...H(1 <sup>x</sup> )	2,96	O(6)...H(2 <sup>xi</sup> )	3,02
O(1)...H(2 <sup>vii</sup> )	2,94	O(6)...H(3 <sup>xi</sup> )	2,76
O(1)...H(4 <sup>ix</sup> )	3,02	C(1)...H(2 <sup>x</sup> )	3,10
O(2)...C(8 <sup>vii</sup> )	3,40	C(1)...H(4 <sup>ix</sup> )	3,01
O(3)...O(4 <sup>iii</sup> )	3,12	C(3)...H(2 <sup>x</sup> )	3,14
O(3)...C(4 <sup>iii</sup> )	3,21	C(11)...H(1 <sup>v</sup> )	3,32
O(4)...O(5 <sup>ii</sup> )	3,12		
O(4)...O(6 <sup>iv</sup> )	2,86		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

ii	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
iii	$\bar{x} + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{2}$
iv	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$
vii	$x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
viii (au-dessous de i)	$x - 1, y, z$
ix (au-dessous de ii)	$\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
x (au-dessous de iii)	$\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{2}$
xi (au-dessus de vii)	$x + 1, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

apicaux C(1) et C(4). Formellement, la géométrie de la molécule résulte de la jonction des deux plans de base de ces pyramides suivant l'arête soufre-azote. Le

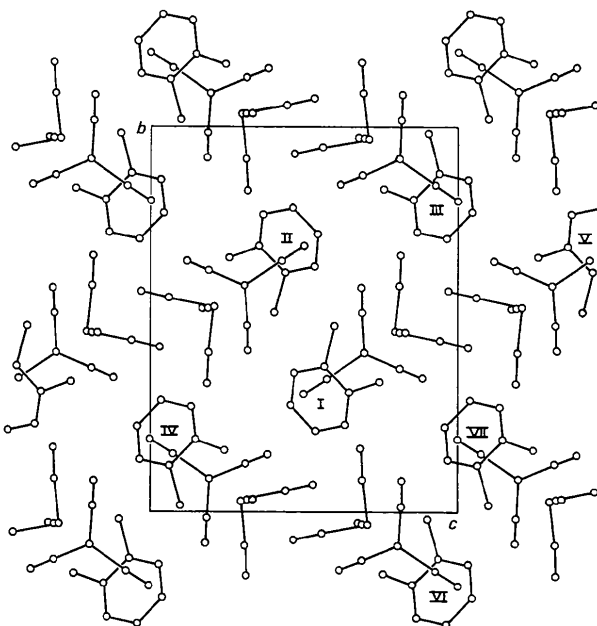


Fig. 2. Projection de l'empilement moléculaire suivant l'axe [100].

groupement ponteur [Fe(1)-S-Fe(2)-N] s'écarte très nettement de la planéité, l'angle dièdre des plans Fe(1)-S-N et Fe(2)-S-N étant de 93,2 (3)°. Chaque atome de fer atteint une configuration à dix-huit électrons de valence, en accord avec la 'règle du gaz rare', par l'intermédiaire d'une liaison métal-métal. Il est possible (Dahl & Wei, 1963) de décrire cette liaison comme une liaison 'coudée' provenant du recouvrement non-colinéaire de deux orbitales de type octaédrique, la sixième orbitale de chaque atome de fer étant supposée colinéaire avec la liaison fer-groupe-ment carbonyle apical.

Une étude comparative des complexes à squelette  $Fe_2X_2$  (X=S ou N) comportant un double pont symétrique a permis de montrer (Dahl, Costello & King, 1968) que les distances Fe-Fe et les angles Fe-X-Fe sont pratiquement constants pour un atome X donné. Les distances Fe-Fe nettement plus courtes dans les composés où X=N comparés à ceux où X=S sont expliquées comme étant principalement une conséquence des plus faibles distances Fe-X, contrebalancées en partie par des angles Fe-X-Fe légèrement plus grands. La géométrie du groupement  $Fe_2X_2$  est donc essentiellement influencée par les propriétés intrinsèques des atomes du groupe ponteur eux-mêmes. Les propriétés des ligandes attachés à ces atomes

n'interviennent qu'à un degré moindre, mais cependant non négligeable, surtout au niveau des angles X-Fe-X, lorsque la stéréochimie de ces ligandss exerce une contrainte sur les atomes ponteurs X.

La présente structure de  $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$  permet la comparaison des valeurs moyennes de distances et d'angles de valence caractérisant la géométrie du groupement ponteur mixte  $Fe_2SN$  avec celles de quelques complexes à groupement  $Fe_2S_2$  ou  $Fe_2N_2$  ne possédant pas de liaison directe S-S ou N-N (Tableau 5). Il est remarquable de constater que les valeurs trouvées dans  $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$  pour les distances Fe-S et Fe-N et pour les angles Fe-S-Fe et Fe-N-Fe sont tout à fait identiques à celles que l'on observe respectivement dans les composés à squelette  $Fe_2S_2$  et  $Fe_2N_2$ . Par contre, la distance Fe-Fe, égale en moyenne à 2,53 Å pour les systèmes  $Fe_2S_2$  et à 2,40 Å pour les systèmes  $Fe_2N_2$ , n'est pas une valeur intermédiaire pour le système  $Fe_2SN$ , mais est strictement comparable à la valeur de 2,40 Å caractéristique des systèmes  $Fe_2N_2$ .

Il nous est pour le moment difficile de généraliser ce résultat, et d'autres études structurales actuellement en cours nous permettront de le vérifier. Toutefois, il est logique de penser qu'une des raisons principales de cette courte distance fer-fer observée dans

Tableau 5. Comparaison des paramètres moléculaires de  $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$  avec ceux de dérivés du fer carbonyle à groupements  $Fe_2S_2$  et  $Fe_2N_2$

Les longueurs de liaison sont en Å et les angles de valence en degrés. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes. Les écarts types donnés entre parenthèses sont les moyennes des écarts-types individuels divisées par la racine carrée du nombre d'observations.

(a) Dérivés à groupement  $Fe_2S_2$ .

Molécule	$(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$	$[C_2H_5SFe(CO)]_2$	$[C_6H_5CSFe(CO)]_2$	$[CH_3SFe_2(CO)_6]_2S$
Référence	(Ce travail)	(1)	(2)	(3)
Fe-Fe	2,411 (1)	2,537 (10)	2,507 (5)	2,540 (5)
Fe-S	2,283 (2)	2,259 (7)	2,259 (3)	2,274 (4)
				2,248 (4)
S...S		2,932 (14)	2,876 (7)	2,817 (6)
Fe-S-Fe	63,7 (1)	68,3 (3)	67,4 (1)	68,3 (1)
S-Fe-S		81,0 (3)	78,7 (1)	77,1 (1)
Angle dièdre ( $Fe_1-X-X'$ )- ( $Fe_2-X-X'$ )	93,2 (3)	95,2 (5)	91,8 (5)	88,3 (3)

(b) Dérivés à groupement  $Fe_2N_2$ .

Molécule	$(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$	$(C_6H_5NC_6H_4NH)Fe_2(CO)_6$	$[(C_6H_5N)_2CO]Fe_2(CO)_6$	$[(CH_3N)_2CO]Fe_2(CO)_6$	$[H_2NFe(CO)]_2$
Référence	(Ce travail)	(4)	(5)	(6)	(7)
Fe-Fe	2,411 (1)	2,372 (2)	2,416 (3)	2,391 (7)	2,402 (6)
Fe-N	2,002 (4)	2,000 (6)	1,996 (4)	1,97 (1)	1,98 (1)
N...N		2,38	2,15	2,10 (2)	2,50 (3)
Fe-N-Fe	74,0 (2)	72,5 (4)	74,5 (2)	75,0 (5)	74,4 (5)
N-Fe-N		72,9 (4)	65,0 (2)	64,8 (5)	77,8 (6)
S...N	2,687 (5)				
S-Fe-N	77,4 (1)				
Angle dièdre ( $Fe_1-X-X'$ )- ( $Fe_2-X-X'$ )	93,2 (3)	95,4	92,4	92,2 (8)	101,9 (8)

(c) Références

(1) Dahl & Wei (1963); (2) Weber & Bryan (1967); (3) Coleman, Wojcicki, Pollick & Dahl (1967); (4) Baikie & Mills (1967); (5) Piron, Pitet & Van Meerssche (1967); (6) Doedens (1968); (7) Dahl, Costello & King (1968).

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SNH)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> tient à la disproportion, dans le double pont mixte, des rayons covalents respectifs du soufre et de l'azote. Ceci semblerait indiquer que, au-dessous d'une certaine valeur de la distance X-X', et dans le cas où X et X' ne sont pas directement liés, une forte liaison Fe-Fe puisse s'établir. L'origine de cette forte liaison serait par conséquent peut-être due plus à des effets stériques qu'à des transferts électroniques en retour des atomes métalliques vers les atomes ponteurs.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. Dabard (Laboratoire de Chimie Organique E, Université de Rennes I) qui nous a accueillis dans son laboratoire et conseillés lors de la synthèse du présent complexe et d'autres dérivés du fer carbonyle.

### Références

- BAIKIE, P. E. & MILLS, O. S. (1967). *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 55-60.  
 BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.

- BIRNBAUM, K. B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 161-168.  
 COLEMAN, J. M., WOJCICKI, A., POLLICK, P. J. & DAHL, L. F. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1236-1242.  
 DAHL, L. F., COSTELLO, W. R. & KING, R. B. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5422-5429.  
 DAHL, L. F. & WEI, C. H. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 328-333.  
 DOEDENS, R. J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2323-2327.  
 DOEDENS, R. J. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 429-436.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664-665.  
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème Cycle. Rennes.  
 MANUEL, T. A. & MEYER, T. J. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1049-1051.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.  
 PIRON, J., PIRET, P. & VAN MEERSCHE, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **76**, 505-517.  
 PREWITT, C. T. (1966). Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, *SFLS-5*.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.  
 WEBER, H. P. & BRYAN, R. F. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 182-191.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1046

## The Crystal and Molecular Structure of a Dimeric Piperidone Condensation Product\*

BY CAROL SAUNDERSON HUBER

*Division of Biological Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada K1A 0R6*

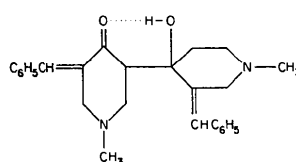
(Received 31 October 1972; accepted 11 January 1973)

The condensation reaction under basic conditions between 1-methyl-4-piperidone and *p*-bromobenzaldehyde gives a dimeric product C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, the structure of which has been established by X-ray analysis as 4-*p*-bromobenzylidene-9-*p*-bromophenyl-10a-hydroxy-2,7-dimethyl-2,7-diaza-10-oxa-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-decahydroanthracene. The compound crystallizes as the monohydrate in space group *Pbca*, with lattice dimensions *a* = 11.530 (5), *b* = 8.399 (5), *c* = 52.930 (3) Å. There are 8 dimer molecules and 8 water molecules of crystallization in the unit cell, and the observed and calculated densities are 1.500 and 1.499 g cm<sup>-3</sup> respectively. The structure was solved by the heavy-atom method with diffractometer data, and refined using the block-diagonal least-squares procedure to a final *R* value of 0.081 for 3072 observed reflexions. The ring system of the central portion of the molecule with the symmetric pattern of hetero-atoms is unusual. The fully saturated ring junction is *trans*, and the three heterocyclic rings have chair, half-chair and sofa conformations. One phenyl group is nearly perpendicular to the central tricyclic system, while the aromatic ring of the benzylidene group is twisted about 33° from coplanarity with the adjacent conjugated double bond system. Dimer molecules are hydrogen bonded alternately with water molecules into chains along *b*, which are separated from each other by van der Waals contact distances.

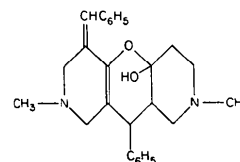
### Introduction

McElvain & Parker (1955) proposed structure (I) for the dimeric product of the condensation reaction between benzaldehyde and 1-methyl-4-piperidone under basic conditions. Mass spectral data were not entirely consistent with this model and n.m.r. data were inconclusive (Lyle, Dziark, Connor & Huber, 1973);

consequently an X-ray analysis was undertaken and showed that the dimer structure is (II).



(I)



(II)

\* Issued as NRCC No. 13123.