

**Etude Structurale de Dérivés du Fer Carbonyle.**  
**III. Structure Cristalline et Moléculaire du Bithiényl-2,2' Difer Hexacarbonyle,**  
**(SC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>**

PAR G. LE BORGNE ET D. GRANDJEAN

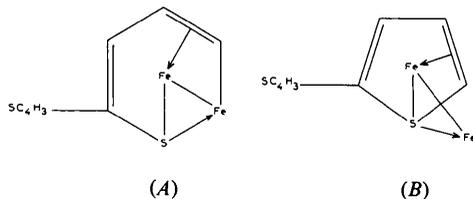
*Laboratoire de Cristalchimie, UER 'Structure et Propriétés de la Matière', avenue du Général Leclerc,  
 35031 Rennes Cédex, France*

(Reçu le 21 mai 1976, accepté le 30 juin 1976)

The crystal and molecular structure of 2,2'-bithienyl-bis(tricarbonyliron), (SC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Pca*2<sub>1</sub> with *a* = 21.77 (1), *b* = 6.235 (3), *c* = 24.17 (1) Å, *Z* = 8. The intensities were measured on a Nonius CAD-3 automatic diffractometer. For various reasons, the refinement of the structure has been stopped at *R* and *R*" values of 0.122 and 0.153 for 780 independent reflexions. The two crystallographically independent molecules are similar. They contain two Fe(CO)<sub>3</sub> groups linked to 2,2'-bithienyl by only one of its thiophene rings, which is converted into a metallocycle by insertion of one Fe atom. There is an Fe–Fe bond of mean length 2.547 (8) Å, bridged through the S atom and one C–C bond of the complexed thiophene ring.

### Introduction

Le bithiényl-2,2' difer hexacarbonyle, (SC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, été préparé par Manuel & Meyer (1964) par action de Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> sur le bithiényl-2,2' en solution dans le cyclohexane. A partir des résultats RMN et IR, ces auteurs proposent pour le complexe formé l'une des deux structures ci-dessous (les trois CO de chaque atome de fer ne sont pas indiqués).



Dans les deux cas, un seul des cycles thiophène est complexé par les groupements Fe(CO)<sub>3</sub>. La principale différence entre les deux structures réside dans le fait que dans le modèle *A*, une des liaisons S–C du cycle thiophène complexé a été détruite, et l'insertion d'un atome de fer conduit à la formation d'un métallocycle à six atomes auquel est lié le second atome de fer.

Dans le cadre d'une étude structurale entreprise sur des dérivés bimétalliques du fer carbonyle, il nous a paru intéressant de déterminer la structure de ce dérivé. Les résultats montrent que la bithiényl-2,2' difer hexacarbonyle cristallise avec la structure *A*.

### Partie expérimentale

Nous avons préparé le bithiényl-2,2' difer hexacarbonyle en suivant le mode opératoire décrit par

Manuel & Meyer (1964). Les cristaux, obtenus par recristallisation dans le pentane, sont de fines aiguilles de couleur rouge-brun, stables à l'air. La densité a été mesurée par la méthode de flottation, dans un mélange d'iode d'éthyle et de bromure d'éthyle. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles  $\theta$  de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

### Données cristallographiques

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 446,0; système orthorhombique: *a* = 21,77 (1), *b* = 6,235 (3), *c* = 24,17 (1) Å; *V* = 3281 Å<sup>3</sup>; *d<sub>m</sub>* = 1,80, *d<sub>c</sub>* = 1,81 g cm<sup>-3</sup>; *Z* = 8; groupe spatial: *Pbcm* ou *Pca*2<sub>1</sub>.

Les tests de centrosymétrie et la résolution de la structure ont montré qu'il s'agissait du groupe non-centrosymétrique *Pca*2<sub>1</sub>.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-3 en utilisant un monocristal approximativement sphérique donnant une valeur de  $\mu R = 0,95$  pour la radiation utilisée (Cu *K*α = 1,5418 Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur graphite; balayage  $\omega$ ; angle de balayage: *S* = 100 + 28 tgθ (en 1/100 de degrés); ouverture du compteur: *D* = 8 + 5 tgθ (en 1/10 de mm).

Un total de 3370 réflexions a été enregistré. Après traitement des données à l'aide du programme *MAXE* (Le Marouille, 1972), notamment les corrections de Lorentz-polarisation et le rejet des plans pour lesquels  $\sigma(I)/I > 1$ , les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées et les corrections d'absorption effec-

tées. Nous disposons finalement de 780 réflexions indépendantes non nulles.

### Détermination et affinement de la structure

La fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de trouver une hypothèse pour la position des quatre atomes de fer de l'unité asymétrique. Celle-ci est constituée par deux molécules indépendantes dans le groupe noncentrosymétrique  $Pca2_1$ . Dans ce groupe, la coordonnée  $z$  doit être fixée pour un des atomes. Ultérieurement, un essai de résolution de la structure par utilisation des méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a permis de confirmer l'hypothèse précédente. La méthode de l'atome lourd nous a ensuite permis de trouver les coordonnées des atomes de soufre, d'oxygène et de carbone sur une suite de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles.

L'affinement des coordonnées et des facteurs de température isotropes des 48 atomes (hydrogènes non compris) des deux molécules indépendantes a conduit aux valeurs  $R = \Sigma (|F_o| - K|F_c|) / \Sigma |F_c| = 0,122$  et  $R'' = [\Sigma w(|F_o| - K|F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,153$ . (Ces valeurs sont respectivement de 0,107 et 0,127 en rejetant de l'affinement 32 plans dont l'accord entre  $|F_o|$  et  $|F_c|$  est très mauvais.)

Les affinements ont été effectués à l'aide d'une version locale du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). La fonction minimisée est  $\Sigma w(|F_o| - K|F_c|)^2$ . Nous avons indiqué dans un précédent mémoire (Le Borgne & Grandjean, 1973) les facteurs de diffusion atomiques employés, ainsi que les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  de la dispersion anormale appliqués ici aux atomes de Fe et S. Deux schémas de pondération ont été utilisés, celui de Ibers basé sur les statistiques de comptage, et celui de Hughes utilisant des facteurs de pondération  $w$  différents dans quatre domaines de  $F_o$  délimités par des bornes ajustables  $F_1, F_2, F_3$  et  $F_4$  (Le Marouille, 1972; Bars, Guillevic & Grandjean, 1973). C'est ce dernier schéma qui conduit aux meilleurs résultats.

La poursuite de l'affinement en dessous des valeurs de  $R$  et  $R''$  indiquées plus haut s'est révélée impossible, et ceci pour différentes raisons: (1) Une insuffisance de données expérimentales en regard du nombre de paramètres à affiner, surtout si les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits. Nous avons tenté d'autres enregistrements sur diffractomètre automatique pour pallier à cet inconvénient. Toutefois, la mauvaise cristallisation de ce composé (mise en évidence par des taches de diffraction floues sur les clichés de Weissenberg et de précession, en particulier pour  $h$  impair) n'a pas permis de retenir de façon statistiquement valable un plus grand nombre de réflexions. (2) Outre les éléments de symétrie du groupe  $Pca2_1$ , il apparaît entre les deux molécules indépen-

dantes un pseudocentre de symétrie situé approximativement en  $(3/8, 1/4, 3/8)$ . Il s'ensuit des corrélations très importantes entre des coordonnées théoriquement indépendantes, que nous ne pouvons supprimer, et qui empêchent un processus normal de convergence dans l'affinement. (3) Enfin, un désordre au niveau des cycles thiophène libres, semblable à celui trouvé dans les isomères du bithiényl (Visser, Heeres, Wolters &

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Molécule I	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	0,4124 (4)	0,1851 (11)	0,500	3,2 (0,2)
Fe(2)	0,5113 (4)	0,2437 (10)	0,5539 (4)	3,4 (0,2)
S(1)	0,4908 (6)	0,4018 (18)	0,4736 (6)	3,0 (0,3)
S(2)	0,5581 (9)	0,1656 (25)	0,3169 (8)	6,6 (0,4)
O(1)	0,3277 (20)	0,5486 (70)	0,4949 (19)	8,8 (1,2)
O(2)	0,3281 (17)	-0,0454 (55)	0,5748 (17)	6,3 (1,0)
O(3)	0,3819 (19)	-0,0205 (60)	0,3970 (19)	6,9 (1,0)
O(4)	0,4384 (17)	0,5266 (51)	0,6192 (16)	4,6 (0,9)
O(5)	0,5203 (19)	-0,0305 (63)	0,6469 (19)	7,6 (1,1)
O(6)	0,6334 (18)	0,4177 (57)	0,5596 (17)	6,5 (1,0)
C(1)	0,3598 (30)	0,3981 (90)	0,4961 (27)	7,6 (1,7)
C(2)	0,3586 (23)	0,0428 (68)	0,5413 (23)	3,6 (1,1)
C(3)	0,3969 (28)	0,0639 (89)	0,4386 (28)	5,8 (1,6)
C(4)	0,4649 (25)	0,4109 (73)	0,5896 (25)	4,7 (1,3)
C(5)	0,5235 (24)	0,0887 (71)	0,6178 (23)	3,3 (1,2)
C(6)	0,5844 (28)	0,3434 (90)	0,5603 (28)	6,2 (1,6)
C(7)	0,5502 (27)	0,3481 (80)	0,2664 (26)	5,4 (1,4)
C(8)	0,5313 (27)	0,5249 (82)	0,2933 (26)	5,2 (1,5)
C(9)	0,5246 (20)	0,5473 (58)	0,3498 (20)	1,9 (0,9)
C(10)	0,5330 (19)	0,3414 (53)	0,3696 (19)	1,3 (0,8)
C(11)	0,5364 (23)	0,2461 (64)	0,4254 (23)	2,7 (1,1)
C(12)	0,5598 (28)	0,0689 (88)	0,4505 (27)	5,9 (1,6)
C(13)	0,5434 (20)	-0,0110 (57)	0,4957 (22)	3,2 (1,0)
C(14)	0,4781 (23)	-0,0128 (69)	0,5123 (23)	3,3 (1,2)
Molécule II	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Fe(3)	0,3363 (4)	0,2988 (10)	0,2610 (4)	3,3 (0,2)
Fe(4)	0,2373 (4)	0,2429 (10)	0,2065 (4)	3,4 (0,2)
S(3)	0,2592 (7)	0,0819 (17)	0,2884 (6)	3,4 (0,3)
S(4)	0,1907 (9)	0,3270 (26)	0,4450 (8)	7,6 (0,5)
O(7)	0,4118 (17)	-0,0794 (57)	0,2676 (17)	6,0 (1,0)
O(8)	0,4159 (16)	0,5285 (50)	0,1843 (17)	5,0 (0,9)
O(9)	0,3677 (18)	0,5108 (59)	0,3643 (17)	6,6 (1,0)
O(10)	0,3093 (18)	-0,0543 (58)	0,1446 (18)	5,9 (1,0)
O(11)	0,2246 (15)	0,5045 (48)	0,1042 (16)	4,4 (0,9)
O(12)	0,1129 (19)	0,0641 (59)	0,2006 (18)	6,8 (1,1)
C(15)	0,3902 (21)	0,0747 (61)	0,2609 (21)	2,5 (1,0)
C(16)	0,3853 (25)	0,4436 (74)	0,2107 (25)	5,2 (1,2)
C(17)	0,3591 (25)	0,4355 (74)	0,3268 (23)	3,8 (1,3)
C(18)	0,2819 (26)	0,0628 (82)	0,1750 (27)	5,3 (1,5)
C(19)	0,2289 (25)	0,3916 (78)	0,1464 (24)	4,8 (1,4)
C(20)	0,1643 (24)	0,1432 (72)	0,2047 (24)	3,6 (1,2)
C(21)	0,2012 (28)	0,1350 (83)	0,4964 (27)	5,6 (1,4)
C(22)	0,2197 (29)	-0,0626 (95)	0,4715 (28)	6,4 (1,7)
C(23)	0,2242 (21)	-0,0701 (66)	0,4083 (22)	2,9 (1,2)
C(24)	0,2149 (24)	0,1402 (72)	0,3924 (24)	5,0 (1,3)
C(25)	0,2155 (26)	0,2410 (81)	0,3353 (26)	5,2 (1,5)
C(26)	0,1904 (26)	0,4304 (73)	0,3169 (24)	3,6 (1,3)
C(27)	0,2055 (19)	0,5133 (53)	0,2610 (20)	2,1 (0,9)
C(28)	0,2740 (21)	0,4940 (67)	0,2444 (22)	2,4 (1,1)

Vos, 1968), semble probable, ainsi qu'en témoignent les valeurs assez anormales des facteurs de température isotropes de certains atomes de ces cycles. Toutefois, pour les raisons exposées ci-dessus, nous n'avons pas pu traiter ce problème de façon rigoureuse.

En définitive, nous avons retenu comme solution finale celle issue d'un affinement utilisant une matrice 'block-diagonal' (ne tenant donc pas compte des corrélations interatomiques) qui nous a donné les résultats les plus homogènes pour les facteurs de température

isotropes *B* et pour l'ensemble des distances et angles de liaison.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotropes finaux sont donnés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui donne la projection des deux molécules indépendantes sur le plan *ac*. Les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le Tableau 2.\*

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Distances interatomiques (Å)

Molécule I		Molécule II	
Fe(1)—Fe(2)	2,543 (11)	Fe(3)—Fe(4)	2,550 (12)
Fe(1)—S(1)	2,268 (14)	Fe(3)—S(3)	2,254 (15)
Fe(2)—S(1)	2,223 (17)	Fe(4)—S(3)	2,271 (16)
Fe(1)—C(14)	1,91 (5)	Fe(3)—C(28)	1,87 (5)
Fe(2)—C(13)	2,18 (4)	Fe(4)—C(27)	2,25 (4)
Fe(2)—C(14)	2,02 (5)	Fe(4)—C(28)	1,98 (5)
S(1)—C(11)	1,81 (5)	S(3)—C(25)	1,78 (6)
S(2)—C(7)	1,68 (6)	S(4)—C(21)	1,74 (6)
S(2)—C(10)	1,77 (4)	S(4)—C(24)	1,80 (6)
C(7)—C(8)	1,34 (8)	C(21)—C(22)	1,43 (8)
C(8)—C(9)	1,38 (8)	C(22)—C(23)	1,53 (9)
C(9)—C(10)	1,38 (5)	C(23)—C(24)	1,38 (6)
C(10)—C(11)	1,48 (7)	C(24)—C(25)	1,52 (8)
C(11)—C(12)	1,36 (7)	C(25)—C(26)	1,38 (7)
C(12)—C(13)	1,33 (8)	C(26)—C(27)	1,48 (7)
C(13)—C(14)	1,27 (7)	C(27)—C(28)	1,55 (6)
Fe(1)—C(1)	1,76 (6)	Fe(3)—C(15)	1,83 (4)
Fe(1)—C(2)	1,78 (5)	Fe(3)—C(16)	1,85 (6)
Fe(1)—C(3)	1,70 (7)	Fe(3)—C(17)	1,87 (5)
Fe(2)—C(4)	1,69 (5)	Fe(4)—C(18)	1,67 (6)
Fe(2)—C(5)	1,84 (5)	Fe(4)—C(19)	1,73 (6)
Fe(2)—C(6)	1,72 (6)	Fe(4)—C(20)	1,71 (5)
C(1)—O(1)	1,17 (7)	C(15)—O(7)	1,08 (5)
C(2)—O(2)	1,18 (6)	C(16)—O(8)	1,06 (7)
C(3)—O(3)	1,18 (8)	C(17)—O(9)	1,04 (7)
C(4)—O(4)	1,17 (6)	C(18)—O(10)	1,20 (7)
C(5)—O(5)	1,03 (7)	C(19)—O(11)	1,24 (7)
C(6)—O(6)	1,16 (7)	C(20)—O(12)	1,23 (6)

(b) Angles de liaison (°)

Molécule I		Molécule II	
Fe(1)—S(1)—Fe(2)	69,0 (0,3)	Fe(3)—S(3)—Fe(4)	68,6 (0,3)
Fe(1)—C(14)—Fe(2)	80,5 (1,7)	Fe(3)—C(28)—Fe(4)	82,9 (1,7)
S(1)—Fe(1)—C(14)	82,3 (1,3)	S(3)—Fe(3)—C(28)	85,0 (1,3)
S(1)—Fe(2)—C(14)	81,1 (1,3)	S(3)—Fe(4)—C(28)	82,0 (1,3)
Fe(1)—C(1)—O(1)	175,6 (2,0)	Fe(3)—C(15)—O(7)	163,6 (1,6)
Fe(1)—C(2)—O(2)	170,9 (2,7)	Fe(3)—C(16)—O(8)	175,6 (1,9)
Fe(1)—C(3)—O(3)	175,4 (2,2)	Fe(3)—C(17)—O(9)	175,0 (2,6)
Fe(2)—C(4)—O(4)	171,6 (3,9)	Fe(4)—C(18)—O(10)	169,1 (2,1)
Fe(2)—C(5)—O(5)	161,1 (4,2)	Fe(4)—C(19)—O(11)	177,3 (3,0)
Fe(2)—C(6)—O(6)	173,6 (4,9)	Fe(4)—C(20)—O(12)	176,1 (1,6)
C(10)—S(2)—C(7)	94,1 (2,3)	C(24)—S(4)—C(21)	91,2 (2,8)
S(2)—C(7)—C(8)	103,7 (4,8)	S(4)—C(21)—C(22)	109,2 (4,6)
C(7)—C(8)—C(9)	126,4 (3,5)	C(21)—C(22)—C(23)	117,7 (4,7)
C(8)—C(9)—C(10)	103,6 (4,6)	C(22)—C(23)—C(24)	103,9 (4,9)
C(9)—C(10)—S(2)	111,6 (2,6)	C(23)—C(24)—S(4)	117,3 (3,7)

Description de la structure et discussion

Pour toutes les raisons indiquées précédemment, il est évident que la précision de cette détermination structurale n'est pas comparable à celle des autres structures déterminées dans le cadre de cette série. Les distances et les angles de même nature présentent une grande dispersion. Nous devons donc être prudents au niveau des comparaisons de distances et d'angles interatomiques, et, en particulier, il nous est impossible de dire au vu des résultats si les deux molécules cristallographiquement indépendantes présentent entre elles des différences significatives. Nous décrirons dans la suite du texte la structure de la première molécule, mais les valeurs des

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32032: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

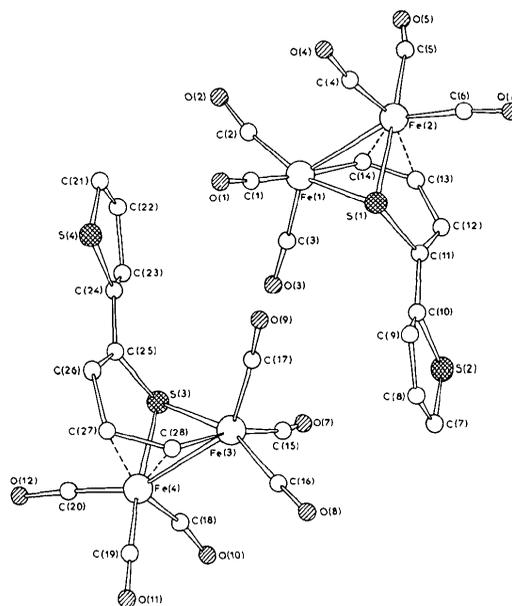


Fig. 1. Projection des deux molécules indépendantes de  $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$  sur le plan *ac*.

distances et angles indiqués constituent la moyenne de celles obtenues pour les deux molécules.

La structure moléculaire de  $(SC_4H_3)_2Fe_2(CO)_6$  est en accord avec le modèle *A* proposé par Manuel & Meyer (1964), décrit ci-dessus. Elle consiste en deux groupements  $Fe(CO)_3$  liés par une liaison métal-métal de longueur moyenne 2,547 (8) Å. Le ligande organique réactionnel, le bithiényl-2,2', est lié à ces deux groupements  $Fe(CO)_3$  par l'intermédiaire d'un seul des cycles thiophène. Une des deux liaisons S—C de ce cycle a été détruite, et l'atome de fer Fe(1) s'est intercalé entre le soufre S(1) et le carbone C(14), pour donner un métallo-cycle à six atomes. L'atome de fer Fe(2) est lié à ce métallo-cycle d'une part par l'intermédiaire de S(1), et d'autre part par une liaison dissymétrique avec les deux atomes de carbone adjacents C(13) et C(14). La liaison Fe(1)—Fe(2) est donc doublement pontée, d'une part par l'atome de soufre S(1), et d'autre part par la liaison C(13)—C(14), mais de manière non-symétrique, car seul l'atome C(14) est lié aux deux atomes de fer. Les distances moyennes (calculées sur les deux molécules) sont respectivement de 1,89 (4) pour Fe(1)—C(14), 2,00 (4) pour Fe(2)—C(14) et 2,21 (3) Å pour Fe(2)—C(13). Le soufre est équidistant des deux atomes de fer, la moyenne des distances Fe—S étant de 2,254 (8) Å.

La moyenne des distances Fe—C(O) est de 1,76 (2), et celle des distances C—O de 1,15 (2) Å. Ces valeurs sont normales, mais la dispersion des résultats est grande. Il en est de même pour les angles Fe—C—O dont la moyenne est de 172,1 (0,8)°, valeur relativement faible, sans doute liée à la mauvaise précision. Les cycles thiophène non complexés présentent des distances et angles à peu près normaux, mais là aussi la faible précision empêche une discussion plus poussée et une comparaison avec les structures du bithiényl-2,2' (Visser *et al.*, 1968) ou du thiophène (Bak, Christensen, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1961; Bonham & Momany, 1963). Les cycles thiophène libres peuvent être considérés comme plans dans la limite de précision expérimentale. L'écart maximum aux plans moyens des deux cycles est de 0,07 Å (Tableau 3). Ces deux cycles sont quasiment parallèles, l'angle entre leurs normales étant de 2°. Les atomes issus du second cycle thiophène inclus dans le métallo-cycle s'écartent du plan moyen défini par le cycle libre, en particulier S(1) et C(14) nettement décalés vers Fe(1). Le métallo-cycle n'est pas plan et présente une torsion importante en direction de l'atome de fer. Celle-ci peut être caractérisée par l'angle entre le plan moyen du cycle libre et le plan moyen défini par les atomes Fe(1), S(1), C(13) et C(14) qui est en moyenne de 108,5° pour les deux molécules.

Les distances moyennes Fe—Fe et Fe—S, ainsi que les angles Fe—S—Fe [moyenne: 68,8 (0,2)° pour les deux molécules] sont en bon accord avec les valeurs correspondantes obtenues dans des dérivés binucléaires

du fer carbonyle à liaison métal-métal pontée par deux atomes de soufre (Dahl & Wei, 1963; Weber & Bryan, 1967; Coleman, Wojcicki, Pollick & Dahl, 1967), et ceci bien que dans la présente structure il y ait un seul atome de soufre ponteur, l'autre pont étant constitué par deux atomes de carbone liés de manière dissymétrique aux atomes de fer. Dans la structure de  $C_5H_4N(CO)_6Fe_2-\mu_4S-Fe_2(CO)_6SC_5H_4N$  (Le Borgne & Grandjean, 1975), nous trouvons une longueur de 2,598 (1) Å pour une des liaisons Fe—Fe pontée par un atome de soufre d'une part, et une liaison C—N symétrique par rapport aux deux atomes de fer d'autre part. Dans la structure de  $(C_6H_4SNH)Fe_2(CO)_6$  (Le Borgne & Grandjean, 1973) où la liaison Fe—Fe est pontée par un soufre d'une part, et par un azote de l'autre, la longueur de la liaison métal-métal est de 2,411 (1) Å. Dans le complexe *cis*-( $\pi$ - $C_5H_5$ ) $_2Fe_2(CO)_3SO_2$  où les deux atomes de fer sont pontés par un atome de soufre d'une part, et un carbone d'un CO d'autre part, la distance moyenne Fe—Fe est de 2,591 (1) Å (Churchill & Kalra, 1973). Dans cet article, il est signalé que cette distance est plus longue que celle que l'on trouve dans des dérivés binucléaires ayant deux atomes de carbone de groupements CO comme atomes ponteurs, où la liaison Fe—Fe a une longueur comprise entre 2,508 et 2,534 Å pour quatre dérivés.

La longueur de la liaison Fe—Fe dans les dérivés binucléaires du fer carbonyle doublement pontés semble donc pouvoir varier dans des limites importantes, d'une part selon la nature des atomes ponteurs, et d'autre part selon que chaque pont est constitué par un atome unique ou que l'un des ponts est constitué par deux atomes liés. Dans ce cas, le fait que la liaison avec les atomes métalliques soit symétrique ou dissymétrique paraît également se répercuter sur la longueur de la liaison métal-métal.

Tableau 3. Distances (Å) des atomes aux plans moyens des cycles thiophène

*X, Y, Z*, sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux *a, c\** × *a, c\**.

Plan I: plan du cycle S(2), C(7), C(8), C(9), C(10)

Equation du plan:

$$-0,9543X - 0,2646Y - 0,1387Z + 12,9226 = 0$$

Fe(1)	2,37	C(7)	0,03	C(11)	- 0,05
Fe(2)	0,04	C(8)	0,04	C(12)	- 0,33
S(1)	0,48	C(9)	- 0,05	C(13)	0,20
S(2)	-0,01	C(10)	0,05	C(14)	1,29

Plan II: plan du cycle S(4), C(21), C(22), C(23), C(24)

Equation du plan:

$$-0,9596X - 0,2629Y - 0,1004Z + 5,6053 = 0$$

Fe(3)	-2,54	C(21)	-0,02	C(25)	-0,10
Fe(4)	-0,25	C(22)	-0,03	C(26)	0,15
S(3)	-0,64	C(23)	0,05	C(27)	-0,16
S(4)	0,01	C(24)	-0,07	C(28)	-1,52

## Références

- BAK, B., CHRISTENSEN, D., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1961). *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 58–63.
- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.
- BONHAM, R. A. & MOMANY, F. A. (1963). *J. Phys. Chem.* **67**, 2474–2477.
- CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1650–1656.
- COLEMAN, J. M., WOJCICKI, A., POLLICK, P. J. & DAHL, L. F. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1236–1242.
- DAHL, L. F. & WEI, C. H. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 328–333.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1040–1046.
- LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1975). *J. Organomet. Chem.* **92**, 381–392.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème Cycle. Rennes.
- MANUEL, T. A. & MEYER, T. J. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1049–1051.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & Vos, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.
- WEBER, H. P. & BRYAN, R. F. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 182–191.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 348–355

**Structures Cristallines de Dérivés des Acides Dipropylacétique et Tripropylacétique.  
V. Composés Homologues: Carbamate de Propyl-2 Pentyle à  $-100^{\circ}\text{C}$  et  
N-Phénylcarbamate de Propyl-4 Heptyle à  $20^{\circ}\text{C}$**

PAR C. COHEN-ADDAD ET G. D'ASSENZA

*Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS), Université Scientifique et Médicale de Grenoble,  
BP n° 53, 38041 Grenoble Cédex, France*

ET G. TAILLANDIER ET M. BENOIT-GUYOD

*Laboratoire de Chimie et Toxicologie, Groupe d'Etude et de Recherche des Médicaments, Avenue de Verdun,  
38240 Meylan, France*

(Reçu le 3 juin 1976, accepté le 30 juin 1976)

2-Propylpentyl carbamate,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-C(=O)-NH}_2$  (DPEC), and 4-propylheptyl *N*-phenylcarbamate,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-O-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_5$  (DPBC), are derivatives of dipropylacetic acid (DPA), an anticonvulsant drug. They crystallize in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with the following lattice parameters:  $a = 4.9770$  (6),  $b = 13.713$  (6),  $c = 15.723$  (6) Å,  $\beta = 92.70$  (5)° at  $-100^{\circ}\text{C}$  for DPEC;  $a = 5.095$  (1),  $b = 19.999$  (5),  $c = 16.875$  (5) Å,  $\beta = 100.65$  (5)° at  $20^{\circ}\text{C}$  for DPBC. The diffracted intensities were collected with an automatic diffractometer at  $20^{\circ}\text{C}$  (DPBC) and at  $-100^{\circ}\text{C}$  (DPEC) ( $\lambda$  Cu). The structures were solved by the direct multiresolution method. Full-matrix least-squares refinements resulted in weighted reliability indices of 0.11 (DPEC) and 0.09 (DPBC). The conformation of the dipropyl part, which is different in the two compounds, is compared with previous studies. As in most DPA derivatives, this group is a planar, fully extended chain in DPBC but not in DPEC. In both compounds, an  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond links the molecule along **a**.

La série des acides dipropylacétique,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-CH-COOH}$  (DPA), et tripropylacétique,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{-C-COOH}$  (TPA), présente plusieurs activités pharmacologiques pour lesquelles le reste dipropyle paraît jouer un rôle stérique important. En particulier, les amides et les acides ont une activité sur le système nerveux central (Benoit-Guyod, 1967).

La conformation à l'état cristallin de plusieurs dérivés a été déterminée et reliée à l'activité biochimique du DPA et du TPA qui sont des inhibiteurs compétitifs de la GABA-transaminase (GABA-T), vis à vis de son substrat, l'acide 4-aminobutyrique (GABA) (Cohen-Addad & Grand, 1974; Cohen Addad & D'Assenza, 1976; Ferrandes, Cohen-Addad, Benoit-Guyod &