

Structure à Configuration Eclipsée du Tétraméthyl-2,2',5,5' Diarsa-1,1' Ferrocène

PAR L. CHICHE* ET J. GALY

Service de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne,
31400 Toulouse, France

ET G. THIOUET ET F. MATHEY

Institut National de Recherche Chimie Appliquée, 91710 Vert-le-Petit, France

(Reçu le 3 septembre 1979, accepté le 1 février 1980)

Abstract

2,2',5,5'-Tetramethyl-1,1'-diarsaferrocene, $C_{12}H_{16}As_2Fe$, $M_r = 365$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with $Z = 4$, $a = 6.37(1)$, $b = 11.266(6)$, $c = 17.515(9)$ Å, $\beta = 97.38(8)^\circ$, $d_x = 1.95$ Mg m $^{-3}$, $\mu(Mo K\alpha) = 6.76$ mm $^{-1}$, and $F(000) = 720$. The data were collected on an automatic single-crystal diffractometer. The structure was deduced from Patterson and Fourier syntheses based on preponderant heavy-atom contributions. The least-squares refinement yielded $R = 0.042$. The Fe atom is sandwiched between two π -bonded arsolyl rings which are neither strictly planar, nor strictly parallel, in an eclipsed configuration. The two As atoms lie out of the planar four-membered C moieties by 0.086 and 0.059 Å. The dihedral angle between the two planar C moieties is 6.2° .

Introduction

La structure des arsoles libres n'est pas connue; cependant, la mise en évidence, par RMN, d'une inversion pyramidale dans la série des arsindoles (Bowman & Mislow, 1972) montre que les arsoles sont probablement, comme les phospholes (Coggon & McPhail, 1973), assez distordus et ne présentent pas une forte aromaticité. En revanche, la structure du tétraphénylarsacymantène révèle un noyau arsolyle plan et des longueurs de liaisons As—C en accord avec une importante aromaticité (Abel, Nowell, Modinos & Towers, 1973). L'aromaticité des composés de ce type a également été suggérée sur des bases chimiques, puisqu'ils sont susceptibles de subir des réactions de Friedel—Crafts (Thiollet, Poilblanc, Voigt & Mathey, 1978). La structure moléculaire du tétraméthyl-diarsaferrocène a été déterminée dans le but de préciser

* Adresse permanente: Laboratoire de Chimie Organique, ENS Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France.

l'aromaticité des noyaux arsolyles et également pour observer les distorsions apportées par les atomes d'arsenic par rapport au ferrocène lui-même (Seiler & Dunitz, 1979; Takusagawa & Koetzle, 1979; Clec'h, Calvarin, Bélar & Kahn, 1978) et au tétraméthyl-3,3',4,4' diphospha-1,1' ferrocène (de Lauzon, Deschamps, Fischer, Mathey & Mitschler, 1980).

Etude radiocristallographique

Le cristal, obtenu après deux recristallisations dans le méthanol à 203 K ($F \approx 317$ K), se présente sous la forme d'une parallélépipède de couleur rouge-brun et de dimension $0,54 \times 0,21 \times 0,20$ mm, allongé suivant l'axe [100], limité par les faces {100}, {010}, {001}.

Tableau 1. Conditions d'enregistrement et d'affinement

(1) Conditions d'enregistrement

Température ambiante
Radiation: molybdène, $\lambda K\alpha = 0,71069$ Å
Monochromatisation: cristal de graphite orienté
Distance cristal—détecteur: 207 mm
Fenêtre du détecteur: hauteur 4 mm, largeur 4 mm
Angle de 'take-off': $4,5^\circ$
Mode de balayage: $\theta-2\theta$
Angle de Bragg maximum: 30°
Amplitude de balayage: $(1,0 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
Valeur déterminant la vitesse de balayage:
 $\sigma_{\text{pré}} = 0,66$, $\sigma = 0,018$, $V_{\text{pré}} = 2^\circ \text{ min}^{-1}$ en θ , $T_{\text{max}} = 60$ s
Contrôle d'intensité: réflexions choisies:
120, 241, 060; périodicité: 3600 s

(2) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires:
17
Nombre de réflexions enregistrées: 3734
Nombre de réflexions indépendantes: 3629
Nombre de réflexions utilisées: 2322 [$I \geq 3\sigma(I)$]
Nombre de variables affinées: 148
Facteur de reliabilité:
 $R = \sum |k|F_o| - |F_c| / \sum |k|F_o| = 0,042$

Une étude préliminaire sur chambre de Weissenberg permet de préciser le système cristallin, monoclinique, de relever les extinctions systématiques ($h0l: l = 2n + 1$ et $0k0: k = 2n + 1$) et d'en déduire le groupe spatial, $P2_1/c$. L'indexation des faces du cristal a été réalisée à partir de mesures effectuées sur goniomètre optique.

La collection des données a été conduite à 294 K, pour la radiation Mo $K\alpha$, à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le Tableau 1. L'intensité des réflexions hkl , découlant du traitement des données à l'aide d'un programme local, a été corrigée de l'absorption au moyen d'une version du programme *AGNOST* de J. B. Cohen et J. A. Ibers; le coefficient d'absorption varie entre 0,224 et 0,348. Les calculs cristallographiques ont été réalisés à l'aide de la chaîne *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). Les facteurs de diffusion des atomes de fer et d'arsenic sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

La structure a été résolue après déconvolution partielle de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$, puis application de la méthode de l'atome lourd. Dans un premier temps, la localisation de trois atomes (considérés comme des atomes de fer) et l'affinement de leurs paramètres atomiques et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à un facteur

Tableau 2. *Coordonnées atomiques (Fe, As, C)*

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Fe	0,0026 (1)	0,2640 (1)	0,1267 (1)	2,06
As(1)	0,1437 (1)	0,0750 (1)	0,1692 (1)	3,01
As(2)	0,2407 (1)	0,3061 (1)	0,0348 (1)	2,91
C(1)	-0,145 (1)	0,0973 (6)	0,1297 (4)	3,14
C(2)	-0,244 (1)	0,1828 (7)	0,1704 (4)	3,10
C(3)	-0,109 (1)	0,2402 (7)	0,2303 (4)	2,95
C(4)	0,103 (1)	0,1990 (6)	0,2377 (4)	2,75
C(5)	-0,267 (1)	0,0268 (7)	0,0650 (5)	4,20
C(6)	0,270 (1)	0,2461 (8)	0,2991 (4)	4,11
C(7)	-0,061 (1)	0,3143 (7)	0,0090 (4)	2,86
C(8)	-0,151 (1)	0,3923 (6)	0,0569 (4)	2,78
C(9)	-0,008 (1)	0,4446 (6)	0,1153 (4)	3,00
C(10)	0,203 (1)	0,4118 (6)	0,1159 (4)	2,76
C(11)	-0,181 (1)	0,2505 (8)	-0,0583 (4)	3,75
C(12)	0,381 (1)	0,4615 (8)	0,1728 (5)	4,07

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å)*

Fe-As(1)	2,393 (1)	As(2)-C(7)	1,921 (7)
Fe-As(2)	2,398 (1)	As(2)-C(10)	1,893 (7)
Fe-C(1)	2,105 (7)	C(1)-C(2)	1,40 (1)
Fe-C(2)	2,050 (7)	C(2)-C(3)	1,42 (1)
Fe-C(3)	2,050 (6)	C(3)-C(4)	1,423 (9)
Fe-C(4)	2,099 (6)	C(1)-C(5)	1,51 (1)
Fe-C(7)	2,127 (6)	C(4)-C(6)	1,510 (9)
Fe-C(8)	2,057 (6)	C(7)-C(8)	1,39 (1)
Fe-C(9)	2,045 (7)	C(8)-C(9)	1,41 (1)
Fe-C(10)	2,121 (7)	C(9)-C(10)	1,390 (9)
As(1)-C(1)	1,898 (7)	C(7)-C(11)	1,501 (9)
As(1)-C(4)	1,880 (7)	C(10)-C(12)	1,52 (1)

Tableau 4. *Angles interatomiques (°)*

C(1)-As(1)-C(4)	85,9 (3)	As(1)-C(4)-C(6)	125,0 (5)
C(7)-As(2)-C(10)	85,7 (3)	As(2)-C(7)-C(8)	111,5 (5)
As(1)-C(1)-C(2)	112,7 (5)	As(2)-C(7)-C(11)	123,6 (5)
As(1)-C(1)-C(5)	125,8 (6)	C(8)-C(7)-C(11)	124,7 (6)
C(2)-C(1)-C(5)	121,4 (7)	C(7)-C(8)-C(9)	115,1 (6)
C(1)-C(2)-C(3)	114,8 (6)	C(8)-C(9)-C(10)	115,4 (6)
C(2)-C(3)-C(4)	113,3 (6)	C(9)-C(10)-As(2)	112,2 (5)
C(3)-C(4)-As(1)	113,0 (5)	C(9)-C(10)-C(12)	123,2 (7)
C(3)-C(4)-C(6)	121,8 (7)	As(2)-C(10)-C(12)	124,5 (5)

résiduel $R = 0,21$. Les deux atomes d'arsenic se distinguent alors du fer par des facteurs d'agitation thermique isotrope particulièrement bas indiquant un manque d'électrons. Une série de Fourier permet par ailleurs de localiser tous les atomes de carbone.

Un affinement par moindres carrés, agitation thermique isotrope incluse, portant sur l'atome de fer, les deux atomes d'arsenic et tous les atomes de carbone, conduit à un facteur $R = 0,080$. Après affinement des ellipsoïdes de vibration des mêmes atomes, $R = 0,047$.

A ce stade, les atomes d'hydrogène peuvent être observés sur une série de Fourier différence. Ils sont introduits pour la suite des calculs dans une position théorique, sur la base d'une distance C-H de 0,97 Å, et affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à une unité de plus que le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent du carbone porteur Cp [$B(\text{H}) (\text{Å}^2) = B_{\text{eq}}(\text{Cp}) + 1$]. Dans le dernier cycle d'affinement, les atomes d'hydrogène de type cyclopentadiénique 'suivent' le carbone porteur, alors que les groupements méthyles sont affinés en groupe rigide. R final = 0,042.

Une série de Fourier 'différence' finale montre l'existence de deux faibles pics, de 0,9 à 1,3 e Å⁻³, proches de chacun des atomes de fer et d'arsenic. Ceux-ci, qui ne correspondent certainement pas à des atomes d'hydrogène, sont peut-être dus à l'approximation faite lorsque l'on considère tous les atomes neutres, comme cela a été proposé pour le bis-(ferrocényl)-1,2 éthane (Doyle, Baenziger & Davis, 1974).

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont portés dans le Tableau 2.* Les distances et angles interatomiques sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4. Les écarts types, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35133: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

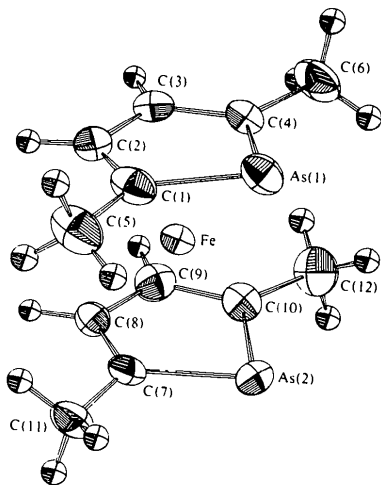


Fig. 1. Vue perspective (ORTEP) de la molécule. Pour plus de clarté, les rayons des sphères de vibration thermique des atomes d'hydrogène ont été divisés par deux.

Description et discussion de la structure

Une vue perspective de la molécule, obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965), est donnée sur la Fig. 1. L'atome de fer est pris en sandwich entre les deux noyaux arsolyles avec lesquels il est π -lié. Ce résultat confirme pleinement l'aromaticité des deux hétérocycles. La valeur moyenne des distances As—C est de 1,90 Å; celle-ci s'accorde bien avec une importante délocalisation des doubles liaisons, puisqu'elle se trouve plus proche des valeurs observées pour des dérivés de l'arsabenzène indiscutablement aromatiques, soit 1,87 et 1,85 Å (Sanz & Daly, 1973; Wong, Ashe & Bartell, 1975), que de celle trouvée pour la triméthylarsine (Lide, 1959), soit 1,96 Å.

Les noyaux arsolyles ne sont pas rigoureusement plans: les atomes d'arsenic s'écartent en effet des plans stricts des quatre atomes de carbone voisins, en direction opposée à l'atome de fer (Tableau 5). Les noyaux présentent donc une cassure le long de C(1)—C(4) et C(7)—C(10), avec un angle dièdre entre le plan moyen (1) et le plan As(1)—C(1)—C(4) de $3,6^\circ$ et de $2,4^\circ$ entre le plan moyen (2) et le plan As(2)—C(7)—C(10). Il est à remarquer que l'atome de fer est très légèrement plus près du noyau arsolyte le plus distordu (cf. Tableau 5), phénomène déjà observé pour le tétraméthylidiphosphaferrocène (de Lauzon *et al.*, 1980). Il faut encore noter la forte contrainte cyclique qui règne dans les noyaux arsolyles puisque l'angle moyen C—As—C est de $85,8^\circ$ contre 96° pour la triméthylarsine (Lide, 1959).

En ce qui concerne la structure ferrocénique, il faut relever, au delà d'une bonne analogie d'ensemble avec le ferrocène, quelques particularités: tout d'abord le léger allongement des distances entre l'atome de fer et

Tableau 5. Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes de fer et d'arsenic à ces plans

Plan (1): C(1)—C(2)—C(3)—C(4)			
$0,304x + 0,701y - 0,646z = -1,057$			
Fe	1,638 (10)	As(1)	0,086 (8)
Plan (2): C(10)—C(11)—C(12)—C(13)			
$-0,218x - 0,758y + 0,615z = -2,499$			
Fe	1,658 (10)	As(2)	0,059 (8)

les atomes de carbone C(1), C(4), C(7) et C(10) dont la moyenne s'élève à 2,11 contre 2,05 Å pour les autres distances Fe—C et 2,033 Å pour le ferrocène (Seiler & Dunitz, 1979); ensuite que les plans moyens (1) et (2) ne sont pas tout à fait parallèles, contrairement au cas du ferrocène, mais font entre eux un angle dièdre de $6,2^\circ$. Notons qu'une déformation de ce type, mais moins prononcée ($3,8^\circ$) est également observée pour le tétraméthylidiphosphaferrocène.

L'orientation respective des deux noyaux arsolyles a été appréciée par la valeur de l'angle dièdre entre les plans As(1)—G(1)—G(2) et As(2)—G(1)—G(2) soit $2,1^\circ$ [G(1) et G(2) sont les centres de gravité de chacun des noyaux arsolyles]. Par conséquent, les deux atomes d'arsenic sont en position quasi-éclipsée. Ce résultat contraste avec la configuration du tétraméthylidiphosphaferrocène pour lequel le phosphore d'un cycle est au dessus du carbone en β de l'autre cycle.

En conclusion, cette étude montre bien l'aromaticité des noyaux arsolyles, la majorité des distorsions du système ferrocénique pouvant être raisonnablement liées à la taille des atomes d'arsenic, sensiblement différente de celle des atomes de carbone. En revanche, la différence entre le diarsa- et le diphosphaferrocène, quant à l'orientation respective des deux hétérocycles, s'explique plus difficilement; il est possible, comme l'ont suggéré Bohn & Haaland (1966), que cette orientation soit principalement fonction de l'empilement moléculaire.

Références

- ABEL, E. W., NOWELL, I. W., MODINOS, A. G. J. & TOWERS, C. (1973). *Chem. Commun.* pp. 258–259.
- BOHN, R. K. & HAALAND, A. (1966). *J. Organomet. Chem.* **5**, 470–476.
- BOWMAN, R. H. & MISLOW, K. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2861–2862.
- CLECH, G., CALVARIN, G., BÉRAR, J. F. & KAHN, R. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 315–317.
- COGGON, P. & MCPHAIL, A. T. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1888–1891.
- DOYLE, J. R., BAENZIGER, N. C. & DAVIS, R. L. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 101–105.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LAUZON, G. DE, DESCHAMPS, B., FISCHER, J., MATHEY, F. & MITSCHLER, A. (1980). A paraître.
- LIDE, D. R. JR (1959). *Spectrochim. Acta*, **15**, 473–476.
- SANZ, F. & DALY, J. J. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* pp. 511–514.
- SEILER, P. & DUNITZ, J. D. (1979). *B35*, 1068–1074.
- SHELDRIK, G. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TAKUSAGAWA, F. & KOETZLE, T. F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1074–1081.
- THIOLLET, G., POILBLANC, R., VOIGT, D. & MATHEY, F. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **30**, L294.
- WONG, T. C., ASHE, A. J. III & BARTELL, L. S. (1975). *J. Mol. Struct.* **25**, 65.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1347–1350

Bis[(oxamide oxime)(oxamide oximato)palladium(II)] Sulfate Hydrate

BY HELMUT ENDRES

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg 1, Federal Republic of Germany*

(Received 18 December 1979; accepted 4 February 1980)

Abstract

$[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_8\text{O}_4 \cdot \text{Pd}^+ \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 797.25$, is triclinic, $P\bar{1}$ with $a = 6.840$ (1), $b = 9.762$ (3), $c = 17.947$ (3) Å, $\alpha = 92.79$ (2), $\beta = 97.95$ (1), $\gamma = 91.14$ (2)°, $V = 1185$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 2.23$ Mg m⁻³. Final $R = 0.041$ for 5677 independent diffractometer data. The complex molecules carry one positive charge each. The planar molecules form dimers, linked by the sulfate ions *via* H-bonding. The dimers are arranged in stacks along **a**. Each of the two independent complex molecules has one intramolecular H-bridge replaced by bridging H₂O or SO₄²⁻.

Introduction

We are presently investigating the variability of the crystal structures of oxamide oxime (diaminoglyoxime, oaoH₂) complexes of Ni, Pd, Pt. Preceding papers have dealt with Ni and Pt complexes (Endres & Schlicksupp, 1980, 1979 and references therein). The crystal structures of two Co complexes are also known (Bekaroglu, Sarisaban, Koray & Ziegler, 1977; Bekaroglu, Sarisaban, Koray, Nuber, Weidenhammer, Weiss & Ziegler, 1978). In the following, the first crystal structure of a Pd complex of oaoH₂ is described.

Experimental

Oxamide oxime was prepared according to Ephraim (1889) by reacting dithiooxamide with hydroxyl-

ammonium chloride. As the reaction of acetone solutions of oaoH₂ and Pd acetate yields Pd(oaoH)₂ as a yellow microcrystalline body which cannot be recrystallized, the growing of larger crystals by a diffusion process was tried. A glass frit was placed into an Erlenmeyer beaker filled with H₂O. PdCl₂ was added outside the frit, oaoH₂, which dissolves only slowly in cold H₂O, in the inner part of the frit. In a few months large crystals had grown in low yield. They were contaminated by an amorphous precipitate. Two species of crystals could be discerned: large orange blocks, which are the subject of this paper, and a majority of yellow columns, the structure of which is presently being solved.

Lattice parameters were derived from the setting angles of 25 reflections centered on a diffractometer. Data collection (Syntex R3, Mo K α radiation, graphite monochromator, θ - 2θ background-peak-background scans, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) yielded 5677 independent reflections with $I > 3.0\sigma(I)$. An empirical absorption correction was applied.

Calculations were carried out on an IBM 370/168 computer (Universitätsrechenzentrum Heidelberg) with the XRAY system (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) and scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Unit weights were used for all reflections. Plots were drawn by *ORTEP* (Johnson, 1965).

Structure determination and refinement

The Pd positions were derived from a Patterson synthesis. Fourier syntheses yielded the positions of the