

of Mn(5), which is higher than for any other Mn atom, and whose Mn—O bonds are, on the whole, the longest ones, might reflect some partial substitution by lighter atoms.

However, just because the Mn—O bonds are long and therefore weaker than the average, there is no reason why the *real B* should not be higher than that for the other atoms. Moreover, in view of the very limited substitution in medaite, the possible effects of absorption, and the lack of any theoretical estimate for the partition coefficient of Ca^{2+} between the various sites, and since neither a realistic guess of the temperature of formation of this mineral, nor precise packing-energy calculations have been made, it is beyond the scope and the accuracy of the present work to take this possibility into account.

The constant interest and encouragement given to this work by Professor Giuseppe Schiavinato is gratefully acknowledged.

References

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **6**, 129–155.
- BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486–5504.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 845–855.
- FERRARIS, G. (1970). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **26**, 589–598.
- FURNAS, T. C. (1957). *Single Crystal Orienter Instruction Manual*. Milwaukee: General Electric Company.
- GRAMACCIOLI, C. M., GRIFFIN, W. L. & MOTTANA, A. (1979). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **35**, 145–149.
- GRAMACCIOLI, C. M., GRIFFIN, W. L. & MOTTANA, A. (1980a). *Am. Mineral.* **65**, 947–952.
- GRAMACCIOLI, C. M., GRIFFIN, W. L. & MOTTANA, A. (1980b). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **36**, 159–163.
- GRAMACCIOLI, C. M., PILATI, T. & LIBORIO, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2287–2291.
- LAUGHON, R. B. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 193–200.
- LOUISNATHAN, S. J. & GIBBS, G. V. (1972a). *Am. Mineral.* **57**, 1614–1642.
- LOUISNATHAN, S. J. & GIBBS, G. V. (1972b). *Am. Mineral.* **57**, 1643–1663.
- ONDIK, H. & SMITH, D. (1962). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, pp. 257–274. Birmingham: Kynoch Press.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801–811.
- STRUNZ, H. (1977). *Mineralogische Tabellen*, 6th ed. Leipzig: Geest & Portig.
- TOSSELL, J. A. & GIBBS, G. V. (1976). *Am. Mineral.* **61**, 287–294.
- WAN, C., GHOSE, S. & GIBBS, G. V. (1977). *Am. Mineral.* **62**, 503–512.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1978–1982

Structure de Sulfate de Vanadyle—Acide Sulfurique (2 : 1)

PAR M. TACHEZ ET F. THÉOBALD

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32 rue Mégevand,
25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 11 juin 1980, accepté le 7 avril 1981)

Abstract

The structure of $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4$ has been determined by single-crystal X-ray techniques. The compound crystallizes in the tetragonal system, space group $P4_2/mnm$, with cell parameters $a = 8.971$ (3), $c = 15.594$ (2) Å, $Z = 4$, $V = 1254.99$ Å³, $d_m = 2.18$, $d_x = 2.24$ Mg m⁻³. $R = 0.077$ for 340 independent reflexions. VO_6 octahedra are linked by monodentate SO_4 tetrahedra to form polymeric $[VOSO_4]_\infty$ layers

0567-7408/81/111978-05\$01.00

which are joined together by sulphuric acid molecules. Ladwig's hypothesis [Ladwig (1969), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 225–240] concerning α - $VOSO_4 \cdot H_2O$ is confirmed. He suggested an ordered insertion of the water molecules between the layers.

Introduction

Lorsqu'on chauffe à 363 K une solution d'acide sulfurique concentrée (contenant 80% d'acide sulfuri-

© 1981 International Union of Crystallography

que en poids) et saturée en $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20 g/litre) des plaquettes fines bleutées cristallisent au bout de quelques jours. Pour obtenir des plaquettes monocristallines d'épaisseur plus grande, on peut employer la méthode hydrothermale en chauffant la solution à la même température dans un tube scellé de Pyrex, on augmente ainsi le temps de réaction en empêchant l'évaporation. La composition chimique de ces cristaux correspond à la formule $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Ce composé a déjà été signalé par Rohrer, Landford & Kiehl (1942), Sommer (1958) et Tudo, Tudo & Laplace (1971) qui lui attribuent la formule $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 0; 2,5$ ou 3 . Il est très hygroscopique et très instable; il est impossible de le conserver à l'air en présence d'humidité. Les manipulations sur ce produit sont effectuées en boîte à gants.

Partie expérimentale

Le cristal étudié était une plaquette $0,25 \times 0,1 \times 0,075$ mm placée dans un tube de Lindemann. Les extinctions systématiques ($h + l = 2n + 1$ pour $h0l$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $P4_2nm$ (n° 102), $P4n2$ (n° 118) et $P4_2/mnm$ (n° 136). De plus on observe sur les clichés de précession un certain nombre d'extinctions apparentes ($h + l = 2n + 1$ dans hhl) qui ne correspondent pas à un groupe spatial et qui traduisent probablement le fait que l'arrangement des atomes est dans l'ensemble plus symétrique que ne le laissent prévoir les groupes spatiaux.

Les paramètres cristallins ont été mesurés sur le diffractomètre automatique CAD-4 Nonius de l'Université de Lyon I. La mesure de la densité montre qu'il n'y a pas de molécules d'eau dans la formule. Le spectre infra-rouge ne donne pas les bandes d'absorption des molécules d'eau rencontrées dans d'autres hydrates de sulfate de vanadyle; ce composé est donc anhydre.

L'enregistrement des intensités diffractées avec la radiation $K\alpha_1$ du molybdène a les caractéristiques suivantes: monochromateur graphite, balayage $\omega - 2\theta$; $1 \leq \theta \leq 35^\circ$; $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 14$ et $0 \leq l \leq 25$. Chaque réflexion indépendante est donc en général mesurée deux fois. Le coefficient d'absorption est $\mu = 1,897 \text{ mm}^{-1}$. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Sur 2980 intensités, 585 répondent au critère de validité suivant: $I > 2,5\sigma(I)$.

Détermination de la structure

La résolution de cette structure a été entreprise en supprimant toute symétrie de nos calculs, et en plaçant un atome de vanadium dans une position quelconque (méthode 'P1').

La synthèse de Fourier calculée à partir du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976) nous a permis de localiser un deuxième atome de vanadium et six atomes d'oxygène entourant le premier atome. Il apparaît alors que la liaison $\text{V}=\text{O}$ est dirigée parallèlement à \mathbf{c} ou presque. Une deuxième synthèse de Fourier montre un certain nombre de pics susceptibles de correspondre à des atomes de soufre coordonnés au groupe VO_6 déjà placé. Un calcul d'angles et de distances entre ces pics permet alors de déterminer quelle est la disposition correcte des atomes de soufre par rapport au groupe vanadyle et cette disposition est généralisée à tous les atomes de soufre d'un même plan perpendiculaire à \mathbf{c} . On en déduit que les liaisons $\text{V}=\text{O}$ sont orientées alternativement dans le sens de \mathbf{c} , ou dans le sens contraire. On retrouve là une disposition rencontrée aussi dans $\text{Cs}_2[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (Waltersson, 1979). Une synthèse de Fourier permet alors de localiser la totalité des atomes de soufre et de vanadium dans la maille et de montrer que la structure est centrosymétrique, et qu'il y a un plan de symétrie perpendiculaire à \mathbf{c} ce qui élimine les groupes $P4_2nm$ et $P4n2$. On choisit alors de placer l'origine au centre de symétrie et le plan de symétrie à la cote $\frac{1}{2}$ conformément aux *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). L'affinement des coordonnées des atomes de soufre et de vanadium donne un indice résiduel $R = 0,25$. Une succession de synthèses de Fourier permet de localiser O(1), O(2), O(3), O(4) et O(5), puis S(3) et O(6). Les facteurs d'agitation thermique de S(3) et O(6) sont élevés tandis que ceux des autres atomes sont très bas; lorsqu'on introduit les paramètres d'agitation thermique anisotrope pour V, S(3) et O(6), R atteint 0,077, mais au cours de ce dernier cycle O(6) s'éloigne de S(3), ce qui traduit un désordre certain. Nous ne pouvons pas aller plus loin dans la détermination de cette structure car nous ne disposons pas de suffisamment de données (340 réflexions indépendantes). Le nombre de paramètres à affiner est de 36 au minimum. La proportion élevée de mesures faibles (2395 sur 2980), est dû à plusieurs causes:

- D'une part $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ a une allure de surstructure: si l'on excepte les atomes S(3) et O(6) qui représentent 14% du nombre d'électrons total, chaque feuillet peut être décrit schématiquement dans une maille dont le paramètre a est divisé par $\sqrt{2}$. Il faut noter aussi que tous les atomes lourds vanadium et soufre sont placés très régulièrement en des coordonnées x et y rigoureusement égales à 0 et $\frac{1}{2}$ et z approximativement égales à $\frac{1}{4}$.

- D'autre part, la symétrie de l'octaèdre VO_6 est très voisine de C_{4v} .

- Enfin la molécule d'acide sulfurique n'est liée aux feuillettes que par deux atomes fixes; l'atome de soufre et les deux autres atomes d'oxygène sont mobiles dans un plan perpendiculaire à \mathbf{c} .

La liste des facteurs de structures observés et

Tableau 1. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique et écarts-type dans $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

			x	y	z	B_{eq}/B (\AA^2)
V	8(j)	m	0,2498 (7)	0,2498 (7)	0,2141 (2)	0,57 (7)†
S(1)	4(d)	4	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,7 (5)
S(2)	4(e)	mm	0	0	0,2447 (9)	0,3 (3)
S(3)	4(f)	mm	0,3155 (10)	0,3155 (10)	0	2,3 (3)†
O(1)	8(j)	m	0,2455 (28)	0,2455 (28)	0,3149 (8)	1,2 (2)
O(2)	8(j)	m	0,2520 (30)	0,2520 (30)	0,0751 (8)	1,2 (2)
O(3)	16(k)	l	0,4152 (21)	0,1020 (22)	0,1985 (10)	0,31 (25)
O(4)	8(j)	m	0,0889 (30)	0,0889 (30)	0,1831 (20)	1,3 (7)
O(5)	8(j)	m	0,4087 (29)	0,4087 (29)	0,1873 (18)	0,95 (60)
O(6)	8(i)	m	0,2365 (99)	0,4890 (34)	0	11,3 (2,6)†

$$\dagger B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

calculés contient 20 réflexions pour lesquelles l'écart entre F_o et F_c est plus grand que 2σ .* Le Tableau 1 rassemble les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique.

Description de la structure

Chaque atome de vanadium est entouré de six atomes d'oxygène pour former un octaèdre très déformé; la liaison courte $\text{V}-\text{O}(1) = 1,57(1) \text{\AA}$ représente le groupement vanadyle, les atomes $2 \times \text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ et $\text{O}(5)$ appartiennent en même temps à des groupements sulfates et l'atome d'oxygène $\text{O}(2)$ forme la liaison longue $\text{V}-\text{O}(2) = 2,17(1) \text{\AA}$ habituelle. Chaque octaèdre partage donc quatre sommets avec quatre groupements sulfates et chaque groupement sulfate partage ses quatre sommets avec quatre octaèdres. Le Tableau 2 donne les distances à l'intérieur des octaèdres et des tétraèdres. La Fig. 1 montre la disposition relative des atomes projetés sur le plan $(x,y,0)$. Nous avons représenté seulement les atomes de

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36151: 6 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.

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA)

(a) Octaèdre VO_6			
$\text{V}-\text{O}(1)$	1,57 (1)	$\text{V}-\text{O}(4)$	2,10 (4)
$\text{V}-\text{O}(2)$	2,17 (1)	$\text{V}-\text{O}(5)$	2,06 (4)
$\text{V}-\text{O}(3)$	2,00 (2)		
(b) Tétraèdre $\text{S}(1)\text{O}_4$			
$4 \times \text{S}(1)-\text{O}(3)$	1,44 (2)		
(c) Tétraèdre $\text{S}(2)\text{O}_4$			
$2 \times \text{S}(2)-\text{O}(4)$	1,48 (3)	$2 \times \text{S}(2)-\text{O}(5)$	1,57 (3)
(d) Molécule d'acide sulfurique			
$2 \times \text{S}(3)-\text{O}(2)$	1,42 (2)	$2 \times \text{S}(3)-\text{O}(6)$	1,71 (4)

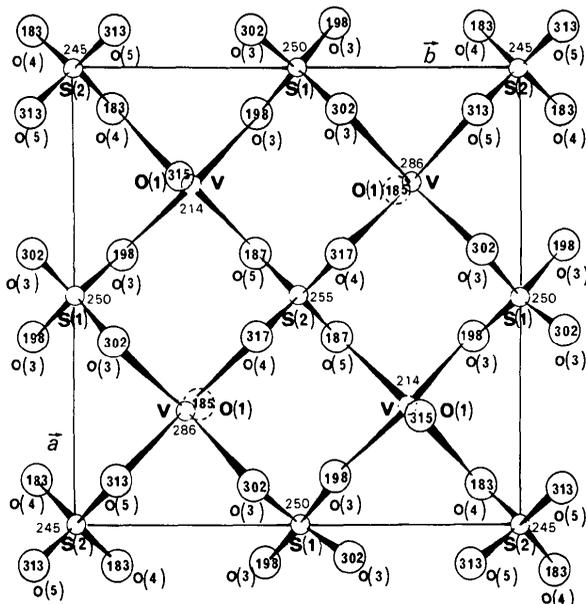


Fig. 1. Projection sur ab parallèlement à a représentant les atomes d'un feuillet. Les cotes sont exprimées en milliè. Seuls les atomes V, S(1), S(2), O(1), O(3), O(4) et O(5) ayant une cote inférieure à 0,5 ont été représentés.

vanadium et de soufre dont la cote est inférieure à $\frac{1}{2}$ ainsi que leur environnement respectif. Cet enchaînement forme un feuillet perpendiculaire à l'axe c de cote moyenne $\frac{1}{2}$; le feuillet suivant se déduit par symétrie par rapport au plan perpendiculaire à z de cote $\frac{1}{2}$ de sorte que les liaisons vanadyle sont anti-parallèles (Fig. 2). Les atomes S(2), O(4), V, O(5), O(1) et O(2) sont tous situés dans un plan de type (110) , les atomes S(1), O(3) et V dans un plan de type $(1\bar{1}0)$.

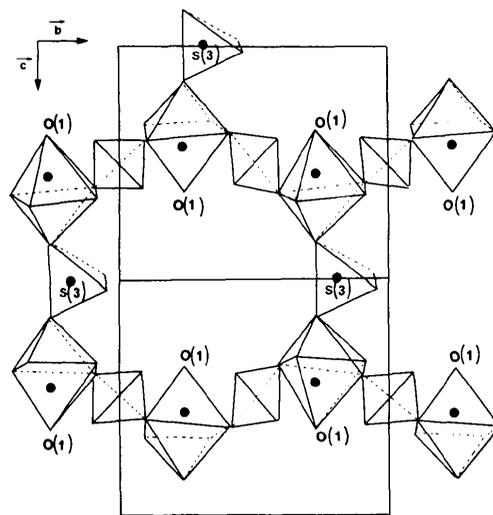


Fig. 2. Vue de la structure représentée par des octaèdres et des tétraèdres idéalisés. Seuls les polyèdres des atomes de vanadium et de soufre ayant une abscisse inférieure à 0,5 sont schématisés.

Les feuillets sont liés par des molécules d'acide sulfurique comme le montre la Fig. 2.

Les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisé directement.

Discussion

O(6) est l'atome qui porte l'atome d'hydrogène de la molécule d'acide sulfurique. La distance de O(6) à l'atome d'oxygène le plus proche [3,49 (4) Å] ne peut correspondre qu'à des liaisons hydrogène très faibles. La molécule d'acide sulfurique liée par deux de ses atomes d'oxygène à deux atomes de vanadium est très faiblement liée au réseau du côté de O(6). Du point de vue de l'encombrement, elle dispose de suffisamment de place pour pouvoir décrire un tour complet autour de l'axe O(2)—O(2); ceci explique les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique U_{11} et U_{22} pour les atomes S(3) et O(6). On peut imaginer aussi un désordre statistique dans la position des atomes de soufre S(3) car *a priori* quatre positions sont possibles pour loger chacun d'eux, sans que les molécules d'acide sulfurique se gênent entre elles. Ces positions sont symétriques par rapport au segment O(2)—O(2) parallèle à *c*. La difficulté de localiser l'atome O(6) vient du fait que nos mesures ont été faites à la température ambiante, ce qui donne une très forte agitation thermique pour cet atome qui n'est pas lié à d'autres éléments.

Si on admet que la position de l'atome O(6) est celle donnée par le pic de la synthèse de Fourier différence avant affinement ($x = 0,27$; $y = 0,48$ et $z = 0$), les longueurs de liaisons dans la molécule d'acide sulfurique (symétrie *mm*) sont en accord avec celles publiées par Pascard-Billy (1965) qui ont déterminé la structure précise de l'acide sulfurique à 110 K (symétrie C_2): 1,42 (2) Å au lieu de 1,426 (15) Å pour la liaison S—O et 1,53 Å au lieu de 1,535 (15) Å pour la liaison S—OH.

Ladwig (1969) avait montré que lorsqu'on passe de α -VOSO₄ ($a = b = 6,26$ Å, $c = 4,1$ Å) à α -VOSO₄.H₂O ($a = b = 6,26$ Å, $c = 6,1$ Å) le gonflement de la maille suivant la direction *c* s'explique par le fait que les molécules d'eau d'hydratation viennent s'insérer entre les feuillets formés de groupement VO₅ (pyramides à base carrée) et SO₄ (tétraèdres). Ici, suivant *a* et *b* nous retrouvons le même type de feuillets, le même enchaînement de groupements VO₆ (octaèdres) et SO₄ (tétraèdres) que dans α -VOSO₄. $a = b = 8,79$ Å correspondent aux diagonales de la base de la maille quadratique de α -VOSO₄ mais l'octaèdre VO₆ est assez déformé par rapport à celui de α -VOSO₄ qui lui a un axe de symétrie d'ordre 4; ici, il n'y a qu'un plan de symétrie contenant V=O. Il y a deux types de sulfates dans le feuillet: S(1) est sur un site 4 comme dans α -VOSO₄, mais S(2) forme un tétraèdre très

Tableau 3. Ligands du cation vanadyle (V=O)²⁺ dans divers sulfates de vanadyle

	H ₂ O	SO ₄ ²⁻	—O—V
VOSO ₄ .6H ₂ O	5		
β -VOSO ₄ .5H ₂ O	5		
VOSO ₄ .5H ₂ O	4	1	
VOSO ₄ .3H ₂ O	3	2	
α -VOSO ₄		4	1
β -VOSO ₄		4	1
2VOSO ₄ .H ₂ SO ₄		5	

déformé comportant deux plans de symétrie. La distance entre deux feuillets est $c/2 = 7,797$ Å. Les molécules d'acide sulfurique sont donc venues s'intercaler entre les pyramides à base carrée; les deux atomes d'oxygène terminaux de (HO)₂SO₂ complètent chacun une pyramide pour former l'environnement octaédrique habituel du vanadyle. Le vide important laissé entre les feuillets explique certainement l'instabilité de ce composé qui peut retenir jusqu'à trois molécules d'eau sans que le spectre RX de poudre soit changé (Tudo, Tudo & Laplace, 1971).

Conclusion

A notre connaissance, 2VOSO₄.H₂SO₄ est le premier composé mettant en évidence la présence d'une molécule d'acide sulfurique libre.

Nous connaissons les structures de sept sulfates de vanadyle; ils peuvent tous être décrits comme un assemblage d'octaèdres VO₆ et de tétraèdres SO₄. L'atome de vanadium est entouré de six atomes d'oxygène. On retrouve toujours une liaison courte axiale V=O et une liaison longue axiale, ainsi que quatre liaisons équatoriales de 2 Å environ. Les atomes d'oxygène appartiennent soit à des molécules d'eau, soit à des groupements sulfates, soit à un autre octaèdre VO₆. Le Tableau 3 montre l'environnement du radical vanadyle dans les sept sulfates de vanadyle dont la structure est connue.

La structure des feuillets de 2VOSO₄.H₂SO₄ est du même type que celle de α -VOSO₄. Les groupements vanadyle sont presque en ligne droite et les sulfates sont orientés par rapport aux octaèdres VO₆ de la même façon. Dans un travail antérieur (Tachez & Théobald, 1976), nous avons distingué deux types de sulfates de vanadyle cristallisant avec moins de trois molécules d'eau: α et β . 2VOSO₄.H₂SO₄ appartient donc à la série α .

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.
LADWIG, G. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 225–240.

PASCARD BILLY, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 827–829.
 ROHRER, C. S., LANDFORD, O. E. & KIEHL, S. J. (1942). *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2810–2816.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Hamburg.
 TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 530–539.
 TUDO, J., TUDO, M. & LAPLACE, G. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 841–850.
 WALTERSSON, K. (1979). *J. Solid State Chem.* **29**, 195–204.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1982–1985

The Structures of Bis[η^5 -(1-cyclopentadienyl-2-iodoethane)]diiodomolybdenum and Bis[η^5 -(2-cyclopentadienylethyl)]molybdenum

BY ANDRÉ GOURDON AND KEITH PROUT

Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England

(Received 10 February 1981; accepted 30 March 1981)

Abstract

The crystal structures of the title compounds have been determined. (I) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I})_2\text{I}_2]$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{I}_4\text{Mo}$, $M_r = 787.8$, is monoclinic, space group $C2/c$, $a = 22.260$ (3), $b = 7.165$ (7), $c = 13.155$ (4) Å, $\beta = 118.03$ (8)°, $U = 1852$ Å³, $D_c = 2.83$ Mg m⁻³ for $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 7.4$ mm⁻¹, $F(000) = 1416$. (II) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Mo}$, $M_r = 280.2$, is monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 12.259$ (2), $b = 6.372$ (6), $c = 17.550$ (3) Å, $\beta = 126.62$ (2)°, $U = 1100$ Å³, $D_c = 1.69$ Mg m⁻³ for $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 1.1$ mm⁻¹, $F(000) = 568$. The structures were refined to $R_w = 0.048$ for 1883 reflexions (I) and $R_w = 0.033$ for 2628 reflexions (II). The molecules have a bent bis(η^5 -cyclopentadienyl)-metal complex geometry distorted in the compound (II) to accommodate a σ bond from the alkyl side chain to the metal atom.

Introduction

Cocondensation of Mo with spiro[3.3]heptadiene gives the compound (II) $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ which reacts with iodine giving the ring-functionalized compound (I) $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I})_2\text{I}_2$.

These reactions can be considered as an example of a general synthetic route towards ring-functionalized bent bis(η^5 -cyclopentadienyl)-metal complexes which would make possible the synthesis of many potentially interesting new compounds. A preliminary account of this work has been published (Barretta, Cloke, Feigenbaum, Green, Gourdon & Prout, 1981).

Experimental

The crystals were supplied by A. Barretta, F. G. N. Cloke and M. L. H. Green.

The deep-green (I) (0.7 × 0.4 × 0.15 mm) and red (II) (0.6 × 0.3 × 0.3 mm) crystals were sealed under argon in a glass capillary. After a survey by precession photography, the crystals were set up on a Nonius CAD-4 diffractometer and cell dimensions and orientation matrix obtained from the setting angles of 25 reflexions.

The intensities of reflexions with $\sin \theta/\lambda < 0.7$ Å⁻¹ were measured by an $\omega/2\theta$ scan with a variable scan rate and an ω scan angle of $(1.20 + 0.35 \tan \theta)^\circ$. Reflexions with $I < 3\sigma(I)$ were not included in subsequent calculations. Lorentz and polarization and, for (I), empirical absorption corrections (North, Phillips & Mathews, 1968) were applied to the final merged data sets of 1883 (I) and 2631 (II) independent structure amplitudes.

Structure solution and refinement

Both structures were solved by heavy-atom techniques from unsharpened Patterson functions. The subsequent F_o syntheses indicated C atom positions. The refinements were by least squares with a two-block approximation, one from the derivatives of the positional parameters and the other from the temperature factors and the scale factor. Difference syntheses permitted the location of the H atoms in their expected positions. They were, however, positioned geometrically ($\text{C-H} = 1.0$ Å, $U_{150} = 0.05$ Å²), their location being adjusted after each refinement cycle. For (II), the