

## Hexafluorophosphate [1:1] de ( $\eta^5$ -Cyclopentadiényl){3a-7a- $\eta^6$ -[hexahydro-2,2',3,3',5',6' spiro(1H-indène-1:4'-pyranne)]} fer

PAR G. PRÉCIGOUX ET F. LEROY

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS,  
Université de Bordeaux I, 33405-Talence, France*

ET J. C. BOUTONNET ET E. ROSE

*Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Organique, T.44-45, 4 Place Jussieu,  
75230-Paris CEDEX, France*

(Reçu le 10 septembre 1981, accepté le 20 octobre 1981)

**Abstract.**  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$ ,  $M_r = 454$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 18.024$  (6),  $b = 13.183$  (5),  $c = 16.129$  (6) Å,  $\beta = 109.63$  (5)°,  $Z = 8$ ,  $V = 3610$  Å<sup>3</sup>,  $d_x = 1.67$  Mg m<sup>-3</sup>. The product distribution obtained by the addition of an anion to the title compound was studied. In order to understand this distribution, the X-ray conformation is described. The structure was solved from Mo  $K\alpha$  diffractometer data by the heavy-atom method and refined to  $R = 0.049$  for 1577 observed reflexions.

**Introduction.** La distribution des produits obtenus par l'addition de nucléophiles sur des cations d'( $\eta^6$ -arène)-( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)fer a été décrite (Pauson, 1980). Il a été montré que le cation (I) (Fig. 1), traité par l'anion  $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$  dans le tétrahydrofuran, fournit le complexe (II) (Fig. 1). L'oxydation de ce complexe par le *N*-bromo-succinimide suivi d'un traitement au benzène livre les nitriles (III) (Fig. 1) dont l'hydrolyse conduit aux acides (IV) (Fig. 1) substitués en positions

C(4), C(5) et C(6) dans les proportions 43; 14 et 41 (Boutonnet & Rose, 1982).

Afin d'essayer de prévoir quel sera le produit majoritaire obtenu lors de l'addition d'un nucléophile sur un complexe du fer, comme c'est souvent le cas dans la chimie des arènes-chrome-tricarbyles (Boutonnet, Le Martret, Mordenti, Précigoux & Rose, 1982), la détermination de la structure du cation de l'( $\eta^6$ -arène)-( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)fer a été entreprise.

Le cristal utilisé, obtenu par lente évaporation d'une solution dans l'acétone, a l'aspect d'une plaquette brun-jaune de dimensions 0,5 × 0,2 × 0,4 mm. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène filtrée par une lame de zirconium.

Parmi les 3000 réflexions mesurées, 1577 ont été considérées comme observées [ $I > 3\sigma(I)$ ]. L'intensité de la réflexion de référence n'a pas varié durant les mesures effectuées dans un domaine compris entre 2 et 24° ( $\theta$ ). Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir de clichés de Bragg et de Weissenberg et affinés à l'aide de 17 réflexions ( $8 < \theta < 16^\circ$ ).

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les mesures des intensités diffractées.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd.

Les facteurs de structure calculés à partir des coordonnées de l'atome de fer, localisé sur section de Patterson, ont permis de déterminer la position de l'atome de phosphore. Un nouveau calcul a alors généré tous les atomes lourds (C, O) de la molécule.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés (blocs diagonaux) avec des paramètres d'agitation thermique anisotropes pour les atomes de fer, de phosphore, d'oxygène et de carbone.

Pour le calcul des facteurs de structure, les termes de dispersion anormale ont été introduits dans les facteurs de diffusion du fer.

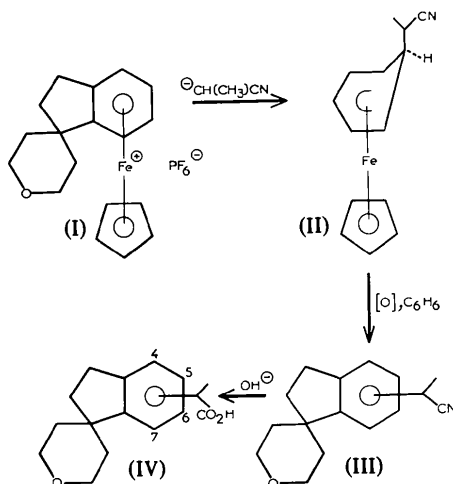


Fig. 1. Séquence réactionnelle.



Le cycle aromatique est plan. L'écart maximum au plan moyen du cycle est relevé pour l'atome C(7) qui s'en éloigne de 0,013 (6) Å. Le cyclopentène adopte une conformation proche de l'enveloppe théorique (Bucourt, 1974) et l'hétérocycle une conformation chaise.

Les atomes de fluor de l'ion hexafluorophosphate ont des facteurs de température relativement élevés [ $B_{eq} = 8,5 (3) \text{ \AA}^2$ ] ce qui est souvent observé dans le cas de molécule à symétrie sphérique (Forder, Gale & Prout, 1975). Malgré les facteurs thermique élevés, l'ion ne

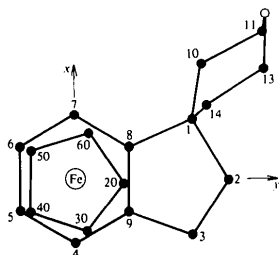


Fig. 4. Projection de la molécule dans le plan moyen des atomes C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-C(8)

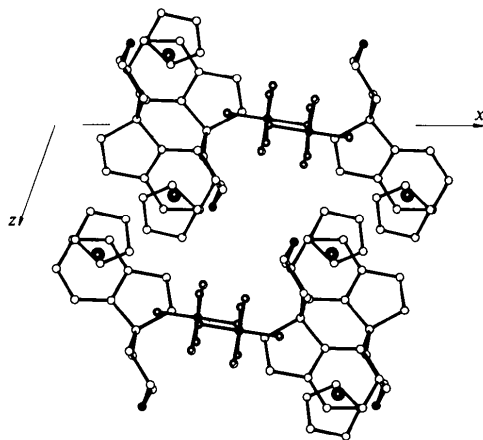


Fig. 5. Projection selon [010].

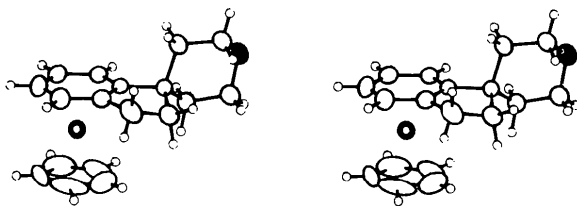


Fig. 6. Vue stéréoscopique du complexe.

présente aucune distorsion et les distances interatomiques P-F ainsi que les angles de valence sont respectivement équivalents.

L'atome de fer est situé à égale distance des atomes de carbone du cyclopentadiène tandis qu'il est légèrement déplacé vers la partie la moins encombrée du cycle aromatique (Fig. 3) comme l'indiquent les distances interatomiques différentes [Fe-C(8) = 2,11 (1) et Fe-C(5) = 2,05 (1) Å].

Il est à remarquer que l'anion <sup>-</sup>CH(CH<sub>3</sub>)CN s'additionne surtout sur les carbones C(4) et C(6) ce qui pourrait signifier que l'attaque du nucléophile sur le complexe n'est pas gouvernée par les distances de l'atome de fer aux différents carbones de l'arène.

L'atome de fer est situé à des distances au plan moyen des cycles arénique et cyclopentadiényle respectivement égales à 1,67 (1) et 1,53 (1) Å. La Fig. 4 représente la projection du complexe ferrocène dans le plan du cycle aromatique et montre une même orientation des cycles en C<sub>5</sub>.

En milieu cristallin, les molécules s'arrangent en couches alternatives de molécules organiques et d'ions hexafluorophosphate parallèles au plan (011) (Fig. 5). Entre ces plans, il n'existe que de faibles contacts de van der Waals C-F: C(11)-F(55) = 3,25 (1), C(6)-F(45) = 3,22 (1), C(7)-F(45) = 3,24 (1) et C(6)-F(65) = 3,25 (1) Å.

La Fig. 6 représente une projection stéréoscopique du complexe ferrocène.

## Références

- BOUTONNET, J. C., LE MARTRET, O., MORDENTI, L., PRÉCIGOUX, G. & ROSE, E. (1982). *J. Organomet. Chem.* Sous presse.
- BOUTONNET, J. C. & ROSE, E. (1982). *J. Organomet. Chem.* Sous presse.
- BUCOURT, R. (1974). *Top. Stereochem.* **8**, 159-224.
- BUSH, M. A. & SIM, G. A. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2225-2229.
- FORDER, R. A., GALE, G. D. & PROUT, K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 297-299.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- PAUSON, P. L. (1980). *J. Organomet. Chem.* **200**, 207-221.
- SKRZYPCZAK-JANKUN, E., HOSER, A., GRZESIAK, E. & KALUSKI, Z. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 934-935.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- ZAKHAROV, L. N., STRUCHKOV, Y. T., SHARUTIN, V. V. & SUVOROVA, O. N. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 439-444.