

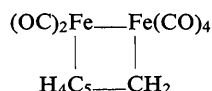
*Acta Cryst.* (1965). 19, 85

## Complexes du Fer-Carbonyle avec l'Acétylène et ses Dérivés. II. Structure du Difer Hexacarbonyle – Méthylène-cyclopentadiényle, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ , Isomère Rouge Foncé (p. déc. 140°C)

PAR JACQUELINE MEUNIER-PIRET, PAUL PIRET\* ET MAURICE VAN MEERSSCHE  
*Laboratoire de Chimie-physique, 39, rue des Moutons, Université de Louvain, Belgique*

(Reçu le 30 octobre 1964)

An X-ray analysis of the crystal structure of the dark-red isomer of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$  has been carried out by three-dimensional Fourier methods. The monoclinic crystals belong to the space group  $P2_1/c$ . The dimensions of the unit cell are  $a = 13.26$ ,  $b = 7.18$ ,  $c = 13.72$  Å,  $\beta = 102^\circ 30'$ ,  $Z = 4$ . The molecular configuration can be represented by the formula:



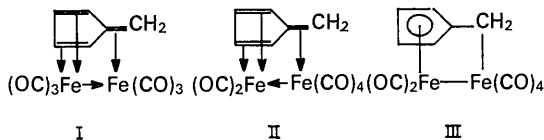
The molecule has an approximate mirror perpendicular to the ring  $\text{H}_4\text{C}_5$  and containing two iron atoms. The interatomic distances are: Fe-Fe 2.679, Fe-C(O) 1.78, Fe-C(ring) 2.07, C-C 1.43, C-O 1.13 Å, the last four values being averages.

### Introduction

Dans un ensemble de recherches sur les complexes organo-métalliques, nous étudions la structure cristalline et moléculaire de 2 isomères de formule empirique  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ . Ils sont obtenus par réaction du fer-dodécacarbonyle avec l'acétylène et séparés par chromatographie (Weiss, Hübel & Merényi, 1962).

Nous présentons, dans cette deuxième analyse, la structure de l'isomère rouge foncé (point de décomposition 140°C). L'autre isomère a fait l'objet d'un précédent article (Piret, Meunier-Piret, Van Meerssche & King, 1965).

Des indications chimiques et spectroscopiques (Communication privée de W. Hübel – Union Carbide European Research Associates) suggéraient un des schémas suivants pour décrire la structure:



Dans les hypothèses (I) et (II), les 3 molécules d'acétylène se seraient groupées en un noyau fulvénique, dans la structure (III) elles formeraient le méthylène-cyclopentadiényle. La détermination de structure par l'analyse des spectres de diffraction X montre que le schéma (III) est correct.

### Détermination de la structure

Les cristaux que nous devons à l'obligeance des Drs Hübel et Braye (Union Carbide European Research

\* Chercheur qualifié du Fonds national belge de la Recherche scientifique.

Associates – Bruxelles) se présentent sous la forme de prismes rouge foncé de densité approximative 1,77.

La maille monoclinique présente les caractéristiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 13,26 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 7,18 \pm 0,02 \\ c &= 13,72 \pm 0,02 \\ \beta &= 102,5 \pm 0,5^\circ \\ Z &= 4 \\ \text{densité calculée} &= 1,86. \end{aligned}$$

Le spectre de diffraction d'un fil d'argent a servi d'étalon ( $a = 4,086$  Å).

Les réflexions ont été observées pour  $hkl$ : sans condition,  $h0l$ : si  $l = 2n$ ,  $0k0$ : si  $k = 2n$ . Ces lois d'extinction correspondent au groupe de symétrie  $P2_1/c$ .

Tableau 1. Coordonnées atomiques  $x, y, z$  (dix-millièmes de paramètres), constantes de température  $B(\text{Å}^2)$ , écarts-type  $\sigma$  (millièmes d'Å) Numérotation de la Fig. 1.

	$x$	$y$	$z$	$B$	$\sigma$
Fe(1)	3148	-0119	1012	4,21	2
Fe(2)	1842	1052	2124	4,29	2
O(1)	1282	-0467	-0544	4,81	12
O(2)	3441	3676	0381	4,28	12
O(3)	4463	-2113	-0090	5,26	12
O(4)	4744	0175	2857	5,01	12
O(5)	3163	3899	3246	5,36	12
O(6)	0722	3566	0636	4,47	12
C(1)	1996	-0282	0066	3,68	15
C(2)	3328	2255	0641	2,97	15
C(3)	3951	-1307	0351	3,96	15
C(4)	4100	0133	2161	3,37	15
C(5)	2668	2760	2770	3,68	15
C(6)	1179	2635	1223	2,88	15
C(7)	2689	-2667	1572	4,19	15
C(8)	2023	-1802	2160	3,81	15
C(9)	0959	-1247	1776	3,36	15
C(10)	0584	-0231	2529	3,58	15
C(11)	1406	-0166	3381	5,04	15
C(12)	2284	-1054	3141	3,94	15

La collecte des intensités s'est faite par la méthode de Weissberg (équi-inclinaison) pour les strates *h0l*, *h1l*...*h5l* au moyen d'une caméra intégrante. Nous avons utilisé la technique des films multiples et effectué la mesure des intensités photométriquement (micro-

photomètre Nonius). Ces intensités ont été corrigées pour les facteurs de Lorentz et de polarisation, mais nous n'avons fait aucune correction d'absorption en raison de la faible section du cristal (0.15 × 0.10 mm<sup>2</sup>) et du coefficient d'absorption ( $\mu = 48,7 \text{ cm}^{-1}$  pour la

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*  
La croix indique une réflexion inférieure au minimum observable.

<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i> ± 10 <i>F</i> <sub>o</sub> 10 <i>F</i> <sub>c</sub>
<b><i>h0l</i></b>					
0 2 757 713-	2 8 298 227	4 2 1084 1126-	-5 14 244 260	8 0 870 836-	-10 4 259 225
4 674 583	10 504 402-	4 884 882-	6 0 708 632	2 267 230	6 506 411-
6 330 262-	12 138 158	6 668 641	2 162 93-	4 153 103	8 154 177-
8 388 234-	14 33 38	8 50 16-	4 113 130	6 154 195	10 369 364
10 478 404	-2 2 243 203	10 316 346	6 921 851-	8 16x 3	11 0 73 73-
12 170 171-	4 729 883-	12 105 110-	8 24x 31-	10 209 266-	2 301 246-
14 56 39	6 360 424	-4 2 81 68	10 65 82	-8 2 17x 65	4 325 335
1 0 10x 49-	8 76 66-	4 1259 1481	12 57 60	4 415 395-	6 154 170
2 1481 1933-	10 211 216-	6 577 602-	-6 2 41 36-	6 379 369	-11 2 251 187-
4 578 389-	12 16x 30-	8 370 310	4 343 438-	8 113 118-	4 298 227
6 408 283-	14 82 82-	10 219 169-	6 648 636	10 326 351-	6 186 97
8 583 462	3 0 190 195-	12 289 333	8 41 33-	9 0 194 153	8 138 121-
10 515 460-	2 853 978	14 81 104	10 470 523	2 921 814	10 73 110
12 81 84-	4 885 840-	5 0 515 458-	12 298 342-	4 370 325-	12 0 49 64
14 9x 18	6 535 455-	2 99 156-	7 0 105 99-	6 289 257	2 17x 51-
-1 2 647 839	8 52 58-	4 874 795	2 343 309-	8 280 297-	4 244 276
4 272 267	10 24x 17-	6 544 445	4 451 399-	-9 2 186 170-	-12 2 80 21-
6 146 153	12 186 196	8 388 353-	6 81 108-	4 146 155-	4 488 430-
8 820 796-	-3 2 800 1066	10 279 265	8 424 500	6 340 285-	6 203 204
10 170 165	4 906 1008-	12 81 92-	10 63 63-	8 505 516	8 49 54-
12 57 87	6 408 331-	-5 2 684 844-	-7 2 617 550	10 0 388 302	13 0 32 61-
14 65 74	8 298 285	4 958 1068	4 145 134-	2 186 176-	13 2 40 39-
2 0 1237 1622-	10 234 205-	6 17x 37	6 316 249	4 271 281-	-13 2 361 318
2 868 844	12 270 238	8 435 402	8 515 458-	6 178 172	14 0 126 207-
4 1491 1406	14 299 400-	10 227 234-	10 162 155	8 57 103	-14 2 24 46
6 272 234-	4 0 536 500-	12 352 366-	12 58 90	-10 2 73 122-	4 65 123
<b><i>h1l</i></b>					
0 1 1215 1232	2 8 270 335-	4 6 18x 21-	6 7 450 380-	-8 1 449 389-	-10 10 185 159-
2 235 312-	9 479 464-	7 763 718	8 105 95	2 193 181-	11 0 80 84
3 323 390-	10 90 114-	8 18x 31-	9 97 130	3 538 488	1 333 232-
4 595 488-	11 17x 2	9 18x 32-	10 71 74-	4 61 42	2 53 70
5 61 2	12 99 123	10 177 184	-6 1 470 487	5 18x 24	3 97 108-
6 381 348-	13 19x 30	11 97 86	2 18x 12-	6 342 347	4 71 71
7 459 403-	-2 1 255 378-	12 115 138-	3 660 746-	7 212 241	5 273 223
8 132 138	2 97 96-	4 270 257	4 270 257	8 20x 65-	6 53 93-
9 547 536	3 661 694-	2 856 1055	5 18x 17	9 313 339-	-11 1 88 73-
10 97 101-	4 9x 8-	3 878 1103	6 233 247-	10 212 219	2 79 70
11 89 117	5 322 242-	4 274 191	7 9x 7	11 132 162-	3 18x 34-
12 70 51	6 98 104	5 449 403-	8 9x 6-	12 53 79-	4 44 49-
13 18x 35-	7 814 863	6 124 134	9 391 354	9 0 88 104	5 470 449
14 98 118	8 96 78	7 489 408-	10 18x 82-	1 508 448	6 9x 34-
1 0 358 540-	9 390 356-	8 105 104-	11 132 129	2 184 162-	7 9x 11
1 1412 1681-	10 168 150	9 9x 12	12 80 111	3 184 122	8 224 197
2 88 56-	11 63 70-	10 9x 28-	13 132 164-	4 88 95-	9 62 67-
3 234 169	12 96 83-	11 62 61-	7 0 381 351-	5 53 70-	10 26 27-
4 186 157-	13 79 80-	12 35x 44-	1 390 296-	6 51 25	12 0 88 106-
5 563 440	3 0 111 102	13 324 382	2 371 297	7 79 78-	1 44 27
6 254 209	1 89 164	5 0 606 531	3 52 33-	8 88 144-	2 53 74
7 288 249	2 283 259	1 132 115-	4 47 54-	9 28 75-	3 53 57
8 269 224	3 36x 48	2 79 82-	5 313 284-	-9 1 274 213-	4 53 86-
9 391 294	4 71 84-	3 322 265	6 45 54	2 25 9x 16	5 25 8
10 97 93-	5 558 577-	4 597 566	7 176 197	3 132 115-	-12 1 97 80-
11 392 416-	6 185 150	5 625 587	8 159 202	4 238 199-	2 97 104-
12 169 191	7 79 94	6 18x 31	9 106 130	5 528 468-	3 479 368-
13 35x 52-	8 132 127-	7 323 320-	1 769 779	6 9x 20	4 18x 39
-1 1 1166 1216	9 88 94-	8 141 110	2 18x 49-	7 285 280	5 10x 25
2 467 609-	10 141 159	9 18x 0	3 204 171	8 10x 44-	6 212 195-
3 244 190-	11 257 318	10 18x 35	4 107 143	9 132 108	7 141 117
4 293 264	12 19x 33	11 133 156-	5 54 72	10 52 50-	13 0 79 100-
5 485 500	13 54 78-	-5 1 245 254-	6 212 213	11 105 99-	1 88 73-
6 443 318-	2 283 268	2 213 164-	7 598 630-	10 0 105 105	2 62 75
7 659 595-	3 323 362	3 167 151-	8 371 299-	1 410 342	-13 1 176 182
8 9x 18	4 932 1153-	4 499 505	9 283 235-	2 88 88-	2 9x 5
9 307 312-	5 954 1010-	5 985 1061	10 62 76-	3 440 419-	3 105 96
10 9x 10-	6 440 398-	6 440 398-	11 194 209	4 229 218	4 88 103
11 203 225	7 270 247	7 9x 37-	12 106 115-	5 175 165	5 223 190-
12 97 123-	8 223 211-	8 150 155	13 72 90-	6 8x 4-	6 9x 7
13 37x 62	9 176 203	9 371 309	8 0 44 40	7 52 32	7 62 66
14 106 131	10 70 53	10 18x 37-	1 342 323-	-10 1 269 221	8 18x 46-
2 0 205 212-	11 220 204	11 421 436-	2 362 266	2 194 194	9 80 102-
1 760 1016-	4 0 411 372-	6 0 185 150-	3 420 355	3 202 175	14 0 71 106
2 224 142-	1 294 294	1 186 208	4 124 129-	4 18x 50-	-14 1 88 170-
3 1633 1432	2 401 354-	2 279 238-	5 89 114-	5 61 30-	2 9x 18
4 79 84-	3 596 636-	3 141 131	6 193 180	6 158 148	3 206 271
5 273 208	4 18x 29-	4 9x 20	7 106 108	7 352 333-	4 80 86-
6 241 208	5 82 74	5 430 355-	8 72 83-	8 194 174	
7 9x 5		6 247 257-	9 303 312-	9 97 102	
<b><i>h2l</i></b>					
0 1 223 89	0 5 141 108-	0 9 70 116	0 13 190 212	1 3 1015 871	1 7 260 225
2 358 318-	6 430 391-	10 300 305	1 0 20 47-	4 269 222	8 440 440
3 600 626	7 270 230	11 190 139-	1 279 218	5 635 589-	9 180 180-
4 180 156-	8 30 38	12 60 36	2 279 146	6 344 358	10 310 338-
					11 70 92-



Tableau 2 (suite)

h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>			h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>			h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>			h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>			h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>			h k l OF <sub>O</sub> OF <sub>C</sub>													
<b>h4z</b>																												
0	1	197	196-	-2	1	98	81	4	0	131	116	-5	7	33	79	-7	4	322	294	-9	3	33	80					
	2	265	254		2	887	967-		1	186	152		8	33	74		5	197	173		4	254	222-					
	3	328	245		3	590	519-		2	481	465-		9	22x	36		6	308	276-		5	131	113-					
	4	452	393-		4	667	615		3	22x	60-		10	131	172-		7	22x	70-		6	11x	16					
	5	263	218-		5	142	93		4	305	253		6	0	22x	17		8	11x	29-		7	197	174				
	6	317	288-		6	22x	32		5	33	106		1	175	126-		9	11x	5-		8	109	77					
	7	22x	55-		7	186	175-		6	22x	46		2	607	574		10	109	130-		9	33	81-					
	8	415	376		8	297	254		7	22x	100-		3	317	302		11	22x	38-		10	171	112					
	1	0	322	374-		9	131	137		8	296	276		4	218	217-		12	66	85		10	0	22x	44-			
	1	22x	1		10	66	98		9	109	148		5	11x	40-		8	0	22x	36		1	22x	11-				
	2	109	78-		11	11x	26		-4	1	164	138-		6	131	130-		1	22x	40		2	109	112-				
	3	55	25		12	87	117-		2	503	494		7	120	140		2	292	252-		-10	1	120	146-				
	4	262	281-		3	0	372	386		3	277	272		8	98	146-		3	186	165-		2	459	449				
	5	437	341-		1	247	235		4	109	71		9	87	42-		4	164	164		3	120	72					
	6	743	646		2	22x	23-		5	120	76-		-6	1	22x	22		5	22x	6-		4	197	190-				
	1	197	164-		3	153	109-		6	33	58		2	22x	62		6	33	68		5	22x	13					
	2	437	434		4	22x	23		7	270	232		3	33	47		7	81	54		6	22x	31					
	3	369	357-		5	131	152		8	416	395-		4	481	435-		-8	1	33	38		7	22x	79				
	4	273	254		6	413	342-		9	131	150-		5	22x	20		2	395	328-		8	197	187-					
	5	305	228		7	131	159-		5	0	619	577-		6	131	72-		3	186	172-		9	11x	11-				
	6	459	415-		8	131	149		1	416	333-		7	334	302-		4	131	125		10	109	144					
	7	131	126-		9	120	126-		2	208	224		8	186	153		5	11x	37-		11	0	272	265-				
	8	22x	68		10	44	78		3	33	58-		9	22x	34		6	131	170		-11	1	131	153-				
	9	33	107-		11	66	31		4	295	283		10	22x	49-		7	22x	49		2	131	122					
	10	349	348-		-3	1	481	467		5	33	74		11	98	118-		8	22x	128-		3	11x	6-				
	11	22x	81-		2	590	577-		6	33	101		12	66	80		9	11x	43-		4	98	121					
	12	153	188		3	44	62		7	22x	46		7	0	405	343		10	98	73-		5	11x	19-				
	2	0	33	46		4	273	317-		8	120	146-		1	33	58		9	0	152	150		6	120	102			
	1	22x	38		5	33	72		9	98	96		2	164	148-		1	22x	61		12	0	22x	63-				
	2	87	56		6	426	384-		10	120	147-		3	33	38		2	208	215		-12	1	11x	43				
	3	11x	7		7	33	32		-5	1	109	92-		4	383	358-		3	22x	61-		2	164	155-				
	4	252	217		8	131	176-		2	109	73		5	175	187-		4	22x	76		3	11x	15					
	5	120	126		9	22x	76-		3	306	269		6	197	202		5	120	129		4	22x	45					
	6	260	236		10	481	427		4	33	94-		-7	1	22x	23		6	176	193-		5	11x	9				
	7	164	138		11	22x	88		5	164	120-		2	33	114		-9	1	33	70								
	8	416	399-		12	131	132-		6	513	470		3	33	54-		2	22x	24									
<b>h5x</b>																												
0	1	238	260		1	6	38	66		-2	1	500	550-		-3	2	119	115		5	3	229	262		-6	2	48	108
	2	36	53		7	230	244		2	155	123-		3	536	535-		-5	1	248	162-		3	48	115				
	3	350	283		-1	1	250	252-		3	0	12x	37-		4	0	131	145		2	50	70-		4	48	75-		
	4	12x	23		2	192	214-		1	131	124		1	389	356-		3	214	210-		5	28	361-					
	5	493	405-		3	607	540		2	188	172		2	155	162		4	24	39-		7	0	48	194				
	1	0	214	212		2	0	40	48		3	12x	3		3	212	187-		5	226	252-		-7	1	36	69		
	1	155	116-		1	309	270		4	214	204		-4	1	476	424		6	0	24	6-		2	60	32-			
	2	45	39		2	116	72-		5	40	127-		2	190	152		1	298	304		3	238	296					
	3	370	341-		3	23	27		6	167	167-		5	0	12x	59-		2	24	17-		4	48	80-				
	4	12x	12		4	210	199		7	274	288-		1	157	166-		3	167	168		5	119	63-					
	5	12x	21		5	274	273		-3	1	462	427		2	12x	3-		-6	1	48	80-							

radiation Co K $\alpha$ ). Les intensités des diverses strates ont été mises à la même échelle grâce aux diagrammes de Weissenberg obtenus en faisant osciller le cristal autour de l'axe [001].

Les coordonnées des atomes de fer ont été aisément déduites de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Le calcul de la densité électronique avec les signes dus aux atomes de fer a révélé la molécule à l'exception toutefois d'un groupement carbonyle. Deux séries de Fourier consécutives ont simultanément fait apparaître les 2 atomes manquants et affiné les coordonnées des autres atomes. Les facteurs de structure calculés à partir de ces coordonnées présentent avec les facteurs observés un désaccord global

$$R(hkl) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,20.$$

Finalement les paramètres de position et de température ont été précisés par la méthode des moindres carrés. Ce calcul a été réalisé sur une calculatrice Wegematic 1000 au moyen d'un programme mis au point par J. De Kerf (Germain, Piret, Van Meerssche & De Kerf, 1962). Nous avons introduit dans ce calcul un paramètre de température isotrope et indépendant pour

chaque atome. Les facteurs de forme atomique utilisés sont ceux de Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal donnés sous forme de développement en fonction de Gauss par Vand, Eiland & Pepinsky (1957). Nous avons attribué aux facteurs de structure inobservés, les  $\frac{2}{3}$  de la valeur minimale observable dans la zone. Aucune correction n'a été introduite pour la dispersion anormale du fer.

Le Tableau 1 contient les coordonnées (dix-millièmes de paramètres), les constantes de température (Å<sup>2</sup>) et les valeurs de l'écart-type (millièmes d'Å) déterminées par la méthode de Cruickshank. Dans le Tableau 2, nous avons consigné les facteurs de structure observés et calculés à partir des valeurs du Tableau 1. Le coefficient de désaccord  $R(hkl)$  correspondant vaut 0,150.

#### Description et discussion de la structure

La Fig. 1 donne une image de la molécule. Dans les Tableaux 3 et 4 sont consignées les longueurs des liaisons intramoléculaires (Tableau 3) et les angles valentiels (Tableau 4). La précision sur ces longueurs et angles vaut approximativement:

$$\begin{aligned} \sigma(\text{Fe-Fe}) &= 0,003 \text{ \AA} & \sigma(\text{Fe-C-O}) &= 1,4^\circ \\ \sigma(\text{Fe-C}) &= 0,015 & \sigma(\text{C-Fe-C}) &= 0,7^\circ \\ \sigma(\text{C-O}) &= 0,019 & \sigma(\text{C-C-C}) &= 1,4^\circ \\ \sigma(\text{C-C}) &= 0,021 \end{aligned}$$

L'erreur sur les paramètres n'est pas incluse.

Tableau 3. Longueurs de liaison

Fe(1)-Fe(2)	2,679 Å		
Fe(1)-C(1)	1,781	C(1)-O(1)	1,127 Å
Fe(1)-C(2)	1,809	C(2)-O(2)	1,101
Fe(1)-C(3)	1,761	C(3)-O(3)	1,157
Fe(1)-C(4)	1,802	C(4)-O(4)	1,135
Fe(2)-C(5)	1,751	C(5)-O(5)	1,157
Fe(2)-C(6)	1,767	C(6)-O(6)	1,118
Fe(1)-C(7)	2,123	C(7)-C(8)	1,457
Fe(2)-C(8)	2,062	C(8)-C(9)	1,450
Fe(2)-C(9)	2,020	C(9)-C(10)	1,438
Fe(2)-C(10)	2,083	C(10)-C(11)	1,416
Fe(2)-C(11)	2,122	C(11)-C(12)	1,426
Fe(2)-C(12)	2,054	C(12)-C(8)	1,420

Tableau 4. Angles valentiels

$i$  = centre de gravité du cycle pentagonal.

Fe(1)-C(1)-O(1)	176° 41'	C(7)-C(8)-C(9)	125° 2'
Fe(1)-C(2)-O(2)	177 20	C(8)-C(9)-C(10)	109 48
Fe(1)-C(3)-O(3)	178 37	C(9)-C(10)-C(11)	106 36
Fe(1)-C(4)-O(4)	174 16	C(11)-C(12)-C(8)	108 20
Fe(2)-C(5)-O(5)	174 47	C(12)-C(8)-C(7)	129 16
Fe(2)-C(6)-O(6)	176 21	C(12)-C(8)-C(9)	104 59
C(1)-Fe(1)-C(2)	90 5	C(3)-Fe(1)-C(4)	90 26
C(1)-Fe(1)-C(3)	96 25	C(3)-Fe(1)-C(7)	91 14
C(1)-Fe(1)-C(7)	86 31	C(4)-Fe(1)-C(7)	88 22
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	82 58	C(4)-Fe(1)-Fe(2)	96 29
C(2)-Fe(1)-C(3)	100 23	C(5)-Fe(2)-C(6)	93 46
C(2)-Fe(1)-C(4)	92 22	C(5)-Fe(2)-Fe(1)	95 35
C(2)-Fe(1)-Fe(2)	90 19	C(6)-Fe(2)-Fe(1)	95 5'
$i$ -Fe(2)-Fe(1)	104 41	C(7)-Fe(1)-Fe(2)	78 5'
$i$ -Fe(2)-C(5)	127 28	Fe(1)-C(7)-C(8)	95 6'
$i$ -Fe(2)-C(6)	132 45		

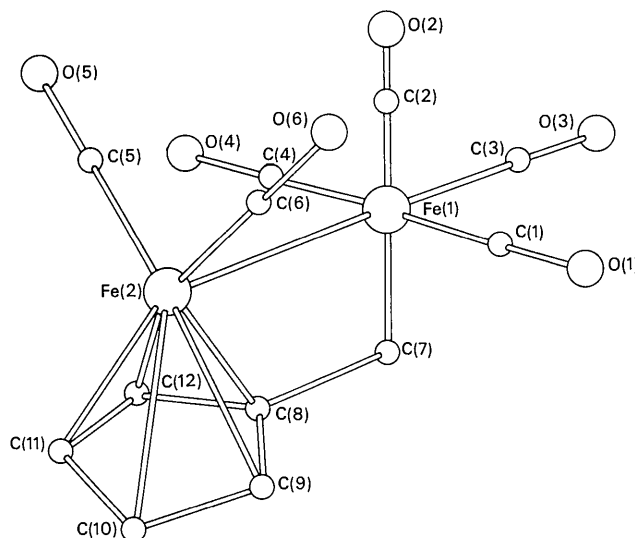


Fig. 1. Représentation de la molécule  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2)$ .

Le noyau organique du complexe (issu de 3 molécules d'acétylène) est constitué par le méthylène-cyclopentadiényle. L'atome de fer porteur de 2 groupes carbonyle vient se greffer sur le cycle par des interactions semblables à celles du ferrocène (Fischer & Fritz, 1959). Le second atome métallique (tétracarbonylé) forme une liaison  $\sigma$  avec le carbone méthylénique. Le cycle est plan, aux erreurs d'expérience près, mais le carbone du groupe  $\text{CH}_2$ , dans le champ de Fe(1), sort de ce plan. Nous avons calculé (Tableau 5), l'écart de chacun de ces atomes au plan défini par l'équation

$$0,293x' + 0,656y' - 0,263z' + 1,000 = 0.$$

Les coordonnées  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  sont exprimées en Å et rapportées au système d'axes orthogonaux  $a$ ,  $b$ ,  $c^*$ .

Tableau 5. Ecart des atomes au plan moyen du cycle pentagonal

C(7)	-0,129 Å	C(10)	-0,009 Å
C(8)	0,015	C(11)	0,022
C(9)	-0,007	C(12)	-0,014

La distance Fe-Fe (2,679 Å) est nettement plus longue que celles trouvées dans tous les autres dérivés ferrocarbonylés connus à ce jour. Cela est très probablement dû au fait qu'entre les deux atomes de fer, il y a, dans le cas présent, un seul pont à deux atomes de carbone, alors que dans les autres exemples, on trouve toujours plusieurs ponts à un seul atome de carbone. Sumner, Klug & Alexander (1964) ont déjà fait remarquer l'influence des ponts carbonyle sur les distances interatomiques. Nous avons systématisé et généralisé cette remarque, quant à la distance intermétallique, en mettant en évidence (Tableau 6) l'influence du nombre de ponts entre atomes métalliques et aussi celle de la nature de ce pont [C, C-C, S ou Cl]. Sans faire une étude quantitative de ce phénomène, qui nécessiterait la connaissance d'un plus grand nombre d'exemples, on peut voir déjà que la présence et l'augmentation du nombre de ponts tendent à diminuer les distances intermétalliques, tandis que ces distances augmentent avec la longueur du pont. Nous nous sommes limités dans ce tableau à des molécules contenant seulement 2 atomes métalliques liés. D'autres types de molécules s'y intègrent cependant assez bien. Ainsi dans  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (pas de pont, si ce n'est 1 pont à 1 Os), la distance moyenne Os-Os vaut 2,88 Å (Corey & Dahl, 1962); dans  $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$  (1 pont à 1 C, 1 pont à 1 Fe), la distance moyenne Fe-Fe vaut 2,64 Å (Braye, Dahl, Hübel & Wample, 1962). Ce tableau montre aussi que la substance que nous décrivons dans ce mémoire est le seul dérivé dimétal-carbonyle comportant un pont à 2 atomes de carbone.

Les distances moyennes Fe-C(O) et C-O valent respectivement 1,779 et 1,133 Å. Tous les écarts à ces moyennes sont compris dans  $2\sigma$ . La distance moyenne fer-carbone (interaction du type ferrocène) vaut 2,068 Å. Deux écarts sur cinq dépassent  $3\sigma$ . Ces écarts, probablement significatifs, indiquent une fois de plus que

ces distances Fe-C sont assez variables. Par contre les distances C-C dans le cycle pentagonal montrent une dispersion particulièrement faible: tous les écarts à la distance moyenne, 1,430 Å, sont inférieurs à  $\sigma$ . Il s'agit donc bien du méthylène-cyclopentadiényle, où les électrons  $\pi$  sont complètement délocalisés. La Fig. 3 permet de comparer ces distances avec celles du dimé-

thylfulvène (Norman & Post, 1961). On voit que la délocalisation entraîne un allongement des liaisons doubles, sans faire varier appréciablement les longueurs des liaisons simples. La distance moyenne (1,430 Å) est proche de celles que l'on peut trouver dans la littérature pour les cyclopentadiényles insérés dans des dérivés de métaux-carbonyles. La moyenne générale

Tableau 6. Longueurs de liaisons intermétalliques en rapport avec le nombre et la nature des ponts

(1) Diamètre métallique pour la coordinence 12, Pauling, 1960; (2) Dahl & Rundle, 1963; (3) Powell & Ewens 1939; (4) Mills, 1958; (5) Van Meerssche, Piret, Meunier-Piret & Degréve, 1964; (6) ce travail; (7) King, 1962; (8) Hock & Mills, 1961; (9) Thomas, Robertson & Cox, 1958; (10) Sumner, Klug & Alexander, 1964; (11) Sly, 1959; (12) Mills & Robinson, 1959; (13) Wilson & Shoemaker, 1957; (14) Dahl, Martell & Wampler, 1961; (15) Dahl, Ishishi & Rundle, 1957.

Métal	$d_{12}^{(1)}$	Formule	Nombre et nature des ponts. Distances métal-métal.					Références
			0 pont	1p. (C-C)	2p. (C)	3p. (C)	2p. (S)	
Mn	2,54	$Mn_2(CO)_{10}$	2,92					2
Fe	2,52	$Fe_2(CO)_9$				2,46		3
		$Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$				2,49		4
		$Fe_2(CO)_6(C_2H_2)_3$				2,53		5
		$Fe_2(CO)_6(C_5H_4 \cdot CH_2)$	2,68					6
		$Fe_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)$				2,51		5
		$Fe_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2H)_3$				2,50		7
		$Fe_2(CO)_8H_2(CH_3 \cdot C_2 \cdot CH_3)$				2,49		8
		$Fe_2S_2(NO)_4(C_2H_5)_2$					2,72	9
		Co	2,50	$Co_2(CO)_8$				2,52
$Co_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)$						2,47		11
$Co_2(CO)_9(C_2H_2)$						2,5		12
Mo	2,77	$Mo_2(CO)_6(C_5H_5)_2$	3,22					13
Rh	2,68	$Rh_2(CO)_4Cl_2$	3,31				3,12	14
Re	2,75	$Re_2(CO)_{10}$	3,02					15

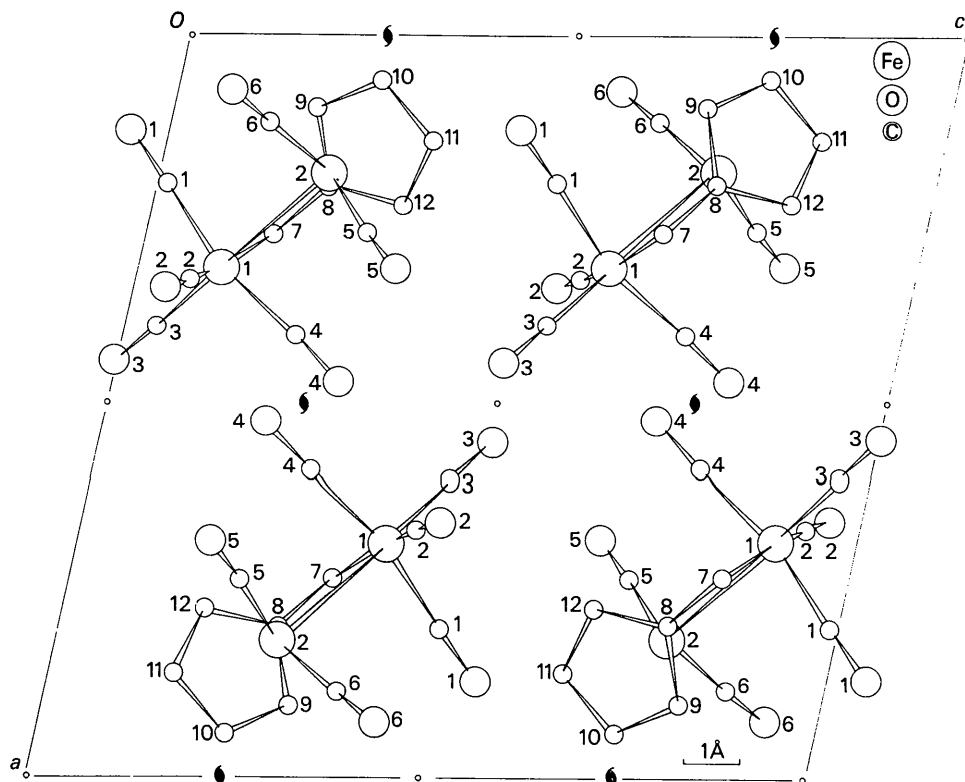


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille.

pour les 7 composés suivants, que nous avons répertoriés, vaut 1,420 Å. [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Dunitz, Orgel & Rich, 1956): 1,403 Å; Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Hardgrove & Templeton, 1959): 1,434; Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Wilson & Shoemaker, 1957): 1,416; Mn(CO)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (Berndt & Marsh, 1963): 1,420; Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Mills, 1958): 1,410; Co(CO) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) (Dahl & Smith, 1961): 1,430; Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>) ce travail: 1,430].

La coordination de l'atome de fer Fe(1) est octaédrique. Cinq atomes de carbone (4 appartenant à des groupes CO et le 5ième au groupe méthylénique) et le second atome métallique occupent les sites octaédriques. Le polyèdre de coordination autour de l'atome Fe(2) pourrait être considéré comme un tétraèdre déformé dont les sommets seraient deux atomes de carbone appartenant chacun à un CO, l'autre atome métallique et le centre de cycle. Remarquons toutefois que les angles C(5)-Fe(2)-Fe(1)=96°, C(6)-Fe(2)-Fe(1)=95° et C(5)-Fe(2)-C(6)=94° suggèrent plutôt un entourage octaédrique partiel.

Il existe un plan de symétrie approximatif dans la molécule contenant les deux atomes de fer, les groupes carbonyle 2 et 3 et les atomes de carbone 7 et 8. Les différences entre les distances reliées par symétrie et leurs moyennes sont toujours inférieures à  $\sigma$ .

Tableau 7. Distances intermoléculaires inférieures à 3,55 Å

Les chiffres romains entre parenthèses désignent à quelle molécule appartiennent les atomes.

I	x, y, z (cfr Tableau 1)	
II	-x, 1-y, -z	
III	1-x, -y, -z	
IV	x, y-1, z	
V	x, y+1, z	
VI	x, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +z	
VII	x, - $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +z	
O(6)I	... O(6)II	3,08 Å
O(3)I	... O(3)III	3,34
C(7)I	... O(5)IV	3,34
C(7)I	... O(2)IV	3,36
O(2)I	... O(3)V	3,43
O(5)I	... O(1)VI	3,47
O(5)I	... C(1)VI	3,36
O(5)I	... O(2)VI	3,42
O(5)I	... C(2)VI	3,35
O(5)I	... O(3)VI	3,44
O(5)I	... C(3)VI	3,33
C(11)I	... O(1)VII	3,48
C(12)I	... O(1)VII	3,51

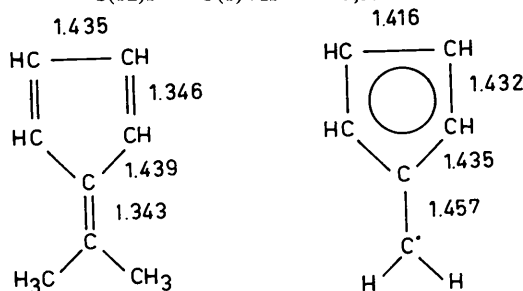


Fig. 3. Comparaison des distances dans le diméthylfulvène et le méthylène-cyclohexadiényle de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>) (Moyennes sur les distances reliées par le plan de symétrie).

La Fig. 2 montre la disposition des molécules dans la maille. Le Tableau 7 indique les distances intermoléculaires inférieures à 3,55 Å, correspondant aux interactions de Van der Waals les plus fortes.

Nous remercions les Drs W. Hübél, E. H. Braye et G. S. D. King (Union Carbide European Research Associates) pour la préparation des cristaux, l'exécution de certains calculs et les nombreuses et fructueuses discussions. Nos remerciements vont aussi à Mr J. De Kerf (Gevaert S. A.) pour les nombreux calculs effectués. Mesdemoiselles Jacqueline Preudhomme et Jenny Simon ont contribué à l'obtention de résultats préliminaires. Les auteurs remercient le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour le mandat octroyé à P. P. et le Fonds de la Recherche Scientifique fondamentale collective pour le soutien financier accordé au laboratoire.

#### Références

- BERNDT, A. F. & MARSH, R. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 118.  
 BRAYE, E. H., DAHL, L. F., HÜBEL, W. & WAMPLER, D. L. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4633.  
 COREY, R. & DAHL, L. F. (1962). *Inorg. Chem.* **1**, 521.  
 DAHL, L. F., ISHISHI, E. & RUNDLE, R. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 1750.  
 DAHL, L. F., MARTELL, C. & WAMPLER, D. L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1761.  
 DAHL, L. F. & RUNDLE, R. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 419.  
 DAHL, L. F. & SMITH, D. L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 752.  
 DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. & RICH, A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 373.  
 FISCHER, E. O. & FRITZ, H. P. (1959). *Advances in Inorganic Chemistry*. New York: Academic Press.  
 GERMAIN, G., PIRET, P., VAN MEERSSCHE, M. & DE KERF, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 373.  
 HARDGROVE, G. L. & TEMPLETON, D. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 28.  
 HOCK, A. A. & MILLS, O. S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 139.  
 KING, G. S. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 243.  
 MILLS, O. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 620.  
 MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1959). *Proc. Chem. Soc.* p. 156.  
 NORMAN, N. & POST, B. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 503.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 PIRET, P., MEUNIER-PIRET, J., VAN MEERSSCHE, M. & KING, G. S. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 78.  
 POWELL, H. M. & EWENS, R. V. G. (1939). *J. Chem. Soc.*, p. 286.  
 SLY, W. G. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 18.  
 SUMNER, G. G., KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 732.  
 THOMAS, J. T., ROBERTSON, J. H. & COX, E. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 599.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.  
 VAN MEERSSCHE, M., PIRET, P., MEUNIER-PIRET, J. & DEGREVE, Y. (1964). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73**, 824.  
 WEISS, E., HÜBEL, W. & MERÉNYI, R. (1962). *Chem. Ber.* **95**, 1155.  
 WILSON, F. C. & SHOEMAKER, D. P. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 809.