

3a-4:8-8a- η -(Diméthyl-5,7 cyclohepta[*b*]furanne one-6) Chrome Tricarbyl

PAR Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, CO 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 15 décembre 1977, accepté le 5 janvier 1978)

Abstract. $C_{14}H_{10}CrO_5$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.03$ (1), $b = 10.17$ (1), $c = 14.01$ (2) Å, $\beta = 111.9$ (0.4)°, $Z = 4$, $D_c = 1.56$ g cm⁻³. The structure was determined by direct methods and refined to an R of 0.073 for 1039 unique diffractometer data. The structure shows that the heterocycle *ortho*-fused to the tropone ring does not modify the structural arrangement of the complex obtained when hexacarbonylchromium condenses on arenotropones.

Introduction. La tropone et ses dérivés alcoylés se condensent sur le chrome hexacarbonyl pour donner naissance à des métallocènes de structure sandwich (Pauson & Todd, 1970). L'étude comparative de la complexation des arénotropilidènes et des arénotropones (Guilard & Fournari, 1971; Guilard, Tiroufflet & Fournari, 1971; El Borai, Guilard & Fournari, 1974; El Borai, Guilard, Fournari, Dusausoy & Protas, 1977) par le chrome hexacarbonyl nous a conduit à l'étude d'un certain nombre de complexes (Dusausoy, Protas & Guilard, 1973*a,b*) afin de confirmer le site de complexation, préciser leur structure et déterminer l'influence du coordat sur le substrat. L'étude présentée dans ce mémoire concerne l'un de ces composés.

Tableau 1. Paramètres atomiques et déviations standard ($\times 10^4$)

	x	y	z
Cr	1992 (2)	1107 (2)	2889 (1)
C(11)	1639 (13)	2491 (12)	1993 (9)
O(1)	1435 (10)	3374 (9)	1449 (7)
C(12)	1332 (14)	-79 (13)	1822 (10)
O(2)	885 (10)	-747 (9)	1111 (7)
C(13)	215 (13)	1208 (12)	2848 (8)
O(3)	-995 (9)	1303 (9)	2820 (6)
O(4)	3174 (8)	-1816 (9)	4031 (6)
C(2)	2377 (13)	-1868 (11)	4697 (9)
C(3)	2080 (12)	-688 (11)	5025 (8)
C(3a)	2742 (10)	245 (11)	4510 (8)
C(4)	2593 (11)	1648 (11)	4537 (8)
C(5)	3266 (11)	2631 (11)	4133 (8)
C(6)	4317 (12)	2432 (12)	3691 (8)
C(7)	4372 (10)	1258 (12)	3087 (7)
C(8)	4020 (10)	-45 (11)	3232 (8)
C(8a)	3400 (11)	-453 (13)	3901 (8)
C(9)	2934 (10)	4056 (11)	4332 (7)
C(10)	5082 (10)	1465 (10)	2258 (7)
O(5)	5052 (8)	3378 (7)	3635 (5)

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre à trois cercles avec une anticathode de cuivre et un balayage $\theta/2\theta$ (θ_{\min} 4° et θ_{\max} 57°). 1039 réflexions indépendantes satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,20$ ont été conservées pour la résolution et l'affinement de la structure. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

La structure a été déterminée par la méthode directe de détermination de phases à l'aide du système de programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope a été réalisé par une méthode de moindres carrés avec matrice complète (Busing *et al.*, 1971). Le facteur résiduel conventionnel sans pondération des observations est égal à 0,073.* Les valeurs des coordonnées fractionnaires sont consignées dans le Tableau 1.

Discussion. La Fig. 1 représente la molécule projetée sur le plan défini par les atomes de carbone C(4), C(5), C(7) et C(8). Les caractéristiques géométriques, dis-

* 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 33314: 11 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.

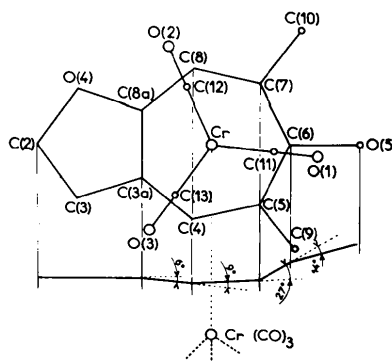


Fig. 1. Projection de la molécule sur le plan moyen des cycles et conformation du substrat organique.

tances et angles valentiels, sont données dans les Tableaux 2, 3 et 4.

Comme dans le cas des thiéno- ou furo[b]-tropolidènes la complexation a opéré sur le cycle à sept chaînons avec une orientation du trépied carbonyle vers les maxima de densité électronique du substrat de départ: les liaisons C(3a)–C(8a), C(4)–C(5), C(7)–C(8). Compte tenu des résultats antérieurs (Dusausoy *et al.*, 1973a,b) il est raisonnable d'admettre que dans les cycles à sept chaînons *ortho*-condensés à un hétérocycle, la délocalisation des électrons n'est que partielle.

Le cycle troponique non complexé a une conformation qui semble dépendre de la nature des substituants. En première approximation, la tropone libre décrite par Barrow, Mills & Filippini (1973) est plane malgré l'alternance des liaisons (1,42 et 1,35 Å); il en est de même pour la 4,5-benzotropone et la dibromo-2,4 benzof[*f*]tropone, mais le cycle troponique est en conformation bateau dans la dibenzotropone (Shimanouchi, Hata & Sasada, 1968; Hata, Shimanouchi & Sasada, 1969; Iyata, Hata, Shimanouchi & Sasada, 1972). La conformation moléculaire de la furo[b]tropone n'ayant pu être étudiée (la qualité des cristaux ne permettant pas une étude structurale par diffractométrie X), il n'est pas possible de déterminer si la formation du complexe a induit un degré plus grand de planéité ou de non planéité du

cycle. Celui-ci (Tableau 4) présente la conformation décrite Fig. 1: le plan C(4)–C(5)–C(7)–C(8) forme un angle de 9° avec C(3a)–C(4)–C(8)–C(8a) et un angle de 27° avec C(5)–C(6)–C(7). L'atome d'oxygène O(5) se trouve en dehors du plan C(5)–C(6)–C(7). L'atome de chrome est à une distance sensiblement égale (2,30 Å) de six des atomes de carbone du cycle mais est distant du septième atome de carbone [C(6)] de 2,56 Å. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par Barrow & Mills (1971) pour la tropone chrome tricarbonyle. La présence ou l'absence de l'hétérocycle *ortho*-condensé n'apporte donc aucune modification sensible au niveau du cycle troponique coordonné au groupe chrome tricarbonyle.

Enfin, le cycle furannique est parfaitement plan et forme un angle de 6° avec le plan des quatre atomes de carbone C(3a), C(4), C(8) et C(8a). Cette valeur est inférieure à celle trouvée dans le cas des complexes furo[b]tropolidéniques. La liaison C(2)–C(3) (1,36 Å) garde son caractère de double liaison, mais la liaison commune aux cycles C(3a)–C(8a) perd une partie de son caractère de double liaison (1,44 Å), quant à C(3)–C(3a) (1,49 Å) elle apparaît simple.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

O(4)–C(2)	1,438 (17)	Cr–C(11)	1,830 (13)
C(2)–C(3)	1,357 (17)	C(11)–O(1)	1,146 (16)
C(3)–C(3a)	1,490 (17)	Cr–C(11)	1,840 (14)
C(3a)–C(8a)	1,444 (18)	C(12)–O(2)	1,149 (16)
C(8a)–O(4)	1,427 (16)	Cr–C(13)	1,765 (14)
C(3a)–C(4)	1,437 (16)	C(13)–O(3)	1,203 (16)
C(4)–C(5)	1,435 (16)	Cr–C(3a)	2,283 (11)
C(5)–C(6)	1,423 (19)	Cr–C(4)	2,227 (11)
C(6)–C(7)	1,477 (17)	Cr–C(5)	2,326 (10)
C(7)–C(8)	1,405 (17)	Cr–C(6)	2,560 (11)
C(8)–C(8a)	1,367 (18)	Cr–C(7)	2,303 (11)
C(5)–C(9)	1,535 (16)	Cr–C(8)	2,237 (11)
C(6)–O(5)	1,232 (15)	Cr–C(8a)	2,241 (11)
C(7)–C(10)	1,587 (17)	Cr–O(5)	3,667 (7)

Tableau 4. Equations des plans moyens et distances des atomes au plan (Å)

Plan 1: plan du noyau furannique: C(2), C(3), C(3a), C(8a), O(4)
 $1,06924x - 0,06827y + 1,39580z = 8,57588$
 C(2) –0,004; C(3) 0,002; C(3a) –0,001; C(8a) 0,003;
 O(4) 0,005

Plan 2: défini par C(3a), C(8a), C(4), C(8)
 $2,35883x + 0,20215y + 2,73570z = 16,99937$
 C(3a) –0,003; C(4) 0,001; C(8a) 0,001; C(8) 0,003

Plan 3: défini par C(4), C(5), C(7), C(8)
 $2,09851x - 0,29772y + 2,89669z = 17,07059$
 C(4) –0,004; C(5) 0,006; C(7) –0,006; C(8) 0,005

Plan 4: défini par C(5), C(6), C(7)
 $-0,52798x + 0,79553y - 1,46045z = -6,30191$

Angles entre plans moyens

Plan 1/Plan 2	6,4°
Plan 2/Plan 3	9,3
Plan 3/Plan 4	27,1

Tableau 3. Angles valentiels (°)

Cr–C(11)–O(1)	178,5 (1,2)	C(8)–Cr–C(8a)	35,6 (0,4)	C(6)–C(7)–C(8)	127,7 (1,0)
Cr–C(12)–O(2)	175,2 (1,3)	C(8a)–Cr–C(3a)	37,2 (0,4)	C(7)–C(8)–C(8a)	126,0 (1,0)
Cr–C(13)–O(3)	178,8 (1,0)	C(8a)–O(4)–C(2)	104,9 (1,2)	C(8)–C(8a)–C(3a)	132,8 (1,2)
C(11)–Cr–C(12)	91,6 (0,6)	O(4)–C(2)–C(3)	115,6 (1,0)	C(8a)–C(3a)–C(4)	126,4 (1,2)
C(11)–Cr–C(13)	89,9 (0,6)	C(2)–C(3)–C(3a)	101,7 (1,0)	C(4)–C(5)–C(9)	114,9 (1,0)
C(12)–Cr–C(13)	87,7 (0,6)	C(3)–C(3a)–C(8a)	110,9 (1,0)	C(6)–C(5)–C(9)	117,3 (1,0)
C(3a)–Cr–C(4)	37,1 (0,4)	C(3a)–C(8a)–O(4)	105,8 (1,0)	C(5)–C(6)–O(5)	118,3 (1,0)
C(4)–Cr–C(5)	36,7 (0,4)	C(3)–C(3a)–C(4)	123,4 (1,0)	C(7)–C(6)–O(5)	116,3 (1,0)
C(5)–Cr–C(6)	33,4 (0,4)	C(3a)–C(4)–C(5)	127,8 (1,0)	C(6)–C(7)–C(10)	115,6 (1,0)
C(6)–Cr–C(7)	34,8 (0,4)	C(4)–C(5)–C(6)	127,3 (1,0)	C(8)–C(7)–C(10)	116,0 (1,0)
C(7)–Cr–C(8)	35,9 (0,4)	C(5)–C(6)–C(7)	123,9 (1,0)	C(8)–C(8a)–O(4)	121,0 (1,1)

Références

- BARROW, M. J. & MILLS, O. S. (1971). *Chem. Commun.* pp. 119–120.
- BARROW, M. J., MILLS, O. S. & FILIPPINI, G. (1973). *Chem. Commun.* pp. 66–67.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS 3*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & GUILARD, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 477–488.
- DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & GUILARD, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 726–730.
- EL BORAI, M., GUILARD, R. & FOURNARI, P. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1383–1388.
- EL BORAI, M., GUILARD, R., FOURNARI, P., DUSAUSOY, Y. & PROTAS, J. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 75–82.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GUILARD, R. & FOURNARI, P. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1437–1454.
- GUILARD, R., TIROUFLET, J. & FOURNARI, P. (1971). *J. Organomet. Chem.* **33**, 195–213.
- HATA, T., SHIMANOCHI, J. & SASADA, Y. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 753–754.
- IBATA, K., HATA, T., SHIMANOCHI, H. & SASADA, Y. (1972). *Chem. Commun.* pp. 339–340.
- PAUSON, P. L. & TODD, K. H. (1970). *J. Chem. Soc. C*, pp. 2315–2318.
- SHIMANOCHI, H., HATA, T. & SASADA, Y. (1968). *Tetrahedron Lett.* p. 3573.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1716–1718

{2-4:6-7- η -(8-Acetylbicyclo[3.2.1]octadienylium)}tricarbonyliron Hexafluorophosphate

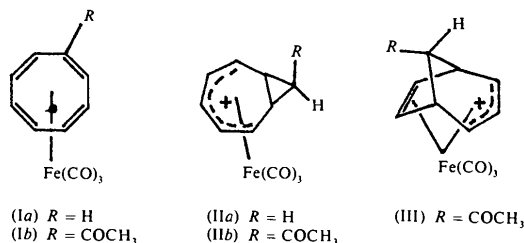
BY A. VALENTINA RIVERA AND GEORGE M. SHELDRIK

University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England

(Received 9 January 1978; accepted 21 January 1978)

Abstract. $[(C_{10}H_{11}O)Fe(CO)_3]^+[PF_6]^-$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.052$ (4), $b = 14.419$ (4), $c = 14.980$ (4) Å, $\beta = 114.43$ (6)°, $U = 1583.5$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.812$ g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 10.6$ cm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined to an R of 0.047 for 1207 unique diffractometer data. A bicyclo[3.2.1]octadienylium ligand is found in contrast to the originally proposed [5.1.0] structure. The acetyl group is *endo* to the localized double bond, and the PF_6^- anion is disordered.

Introduction. Johnson, Lewis & Randall (1971) showed that tricarbonyl(cyclooctatetraene)iron (Ia) reacts with acetyl chloride under Friedel-Crafts conditions to produce the cation $[C_8H_8COCH_3Fe(CO)_3]^+$ together with a little (Ib). They proposed structure (IIb) for the cation by analogy with the protonation of (Ia) which gives (IIa) (Davison, McFarlane, Pratt & Wilkinson, 1962; Brookhart & Davis, 1971). Further chemical and spectroscopic evidence indicated the bicyclo[3.2.1] structure (III), confirmed by this analysis; this evidence and preliminary details of the crystal structure have been given by Charles, Diversi, Johnson, Karlin, Lewis, Rivera & Sheldrick (1977).



Intensities were measured with a Stoe STADI-2 two-circle diffractometer, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation, and two crystals, $0.27 \times 0.27 \times 0.23$ mm and $0.19 \times 0.23 \times 0.23$ mm, mounted about [010] and [001] respectively. 3398 reflexions were measured, L_p corrections were applied but no absorption corrections were made; interlayer scale factors were derived by linear least squares from common reflexions. Equivalent reflexions were then averaged to give 1207 unique reflexions with $F > 4\sigma(F)$ based on counting statistics. Cell dimensions were obtained by a least-squares fit to 585 diffractometer ω medians for reflexions in both zero layers. The Fe and P atoms were located by multi-resolution \sum_2 sign expansion, and the remaining atoms from difference syntheses. The structure was refined by