

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 285-301
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE LA COMPLEXATION DE SYSTEMES ARENOTROPILIDENIQUES PAR LE FER PENTACARBONYLE

M. EL BORAI, R. GUILARD, P. FOURNARI,

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., LA 33, Faculté des Sciences
"Gabriel", 21000 Dijon Cédex (France)*

Y. DUSAUSOY et J. PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, équipe de recherches associé au C.N.R.S.,
No. 162, Faculté des Sciences, Centre de 2^e Cycle, Case Officielle No. 140, 54037 Nancy
Cédex (France)*

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

Pentacarbonyliron condenses on arenotropilidenes and affords iron tricarbonyl arenotropilidenes. The structure of some of the obtained complexes has been determined from NMR data, that of other products has been defined from three dimensional X-ray diffraction data.

Résumé

Le fer pentacarbonyle se condense sur les arénotropilidènes pour conduire à des arénotropilidènes fer tricarbonyle. La structure de certains des complexes obtenus s'établit aisément par analyse des spectres de RMN protonique, celle des autres produits synthétisés a été définie par spectroscopie RX.

Dans le précédent mémoire [1], nous avons examiné le comportement d'arénotropones vis à vis du chrome hexacarbonyle et dans des publications antérieures [2,3], nous avons signalé les résultats obtenus lorsque des arénotropilidènes sont opposés au même métal carbonyle. Nous avons cherché à préciser l'influence de la nature du métal carbonyle sur les caractéristiques des réactions et des produits obtenus et nous avons opposé le fer pentacarbonyle à des arénotropones et à des arénotropilidènes.

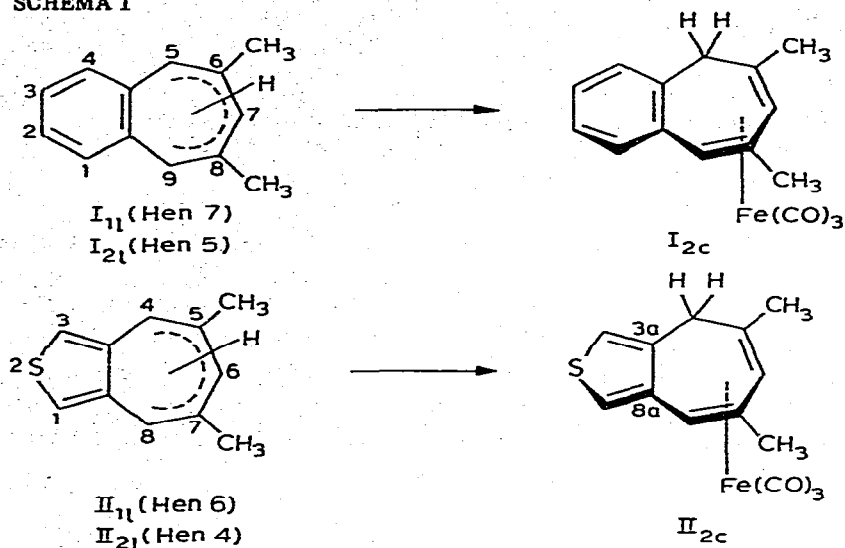
Quel que soit l'arène (benzène, thiophène, furanne) *ortho*-condensé au cycle tronique, aucune arénotropone n'a pu être condensée sur ce métal carbonyle.

En revanche, les arénotropilidènes ont pu être coordonnés au fer tricarbonyle. Ce résultat n'a rien de surprenant car la littérature signale les complexes fer tri-

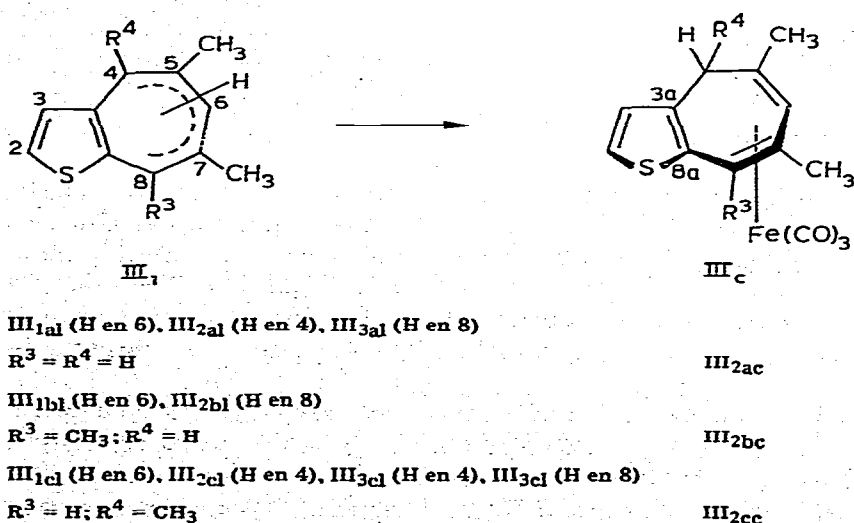
carbonyle de tropilidènes [4], de benzotropilidènes et de méthyl-5 benzotropilidènes [5]: pour ces deux derniers produits, et à l'opposé de ce qui est observé lors de la complexation des benzotropilidènes par le chrome hexacarbonyle, le trépied fer tricarbonyle est lié au cycle tropilidénique. Cette caractéristique résulte du fait que deux des dispositions possibles des doubles liaisons du seul cycle à sept chaînons sont alors adaptées à la formation d'un complexe fer tricarbonyle. Par ailleurs, l'atome de carbone tétragonal est en position 5 tant pour le complexe dérivé des benzotropilidènes que pour celui des méthyl-5 benzotropilidènes.

Nous avons étudié le comportement vis à vis du fer pentacarbonyle de benzo-, de thiophéno- et de furo-[*b*]tropilidènes polyméthylés: les transformations réalisées peuvent être ainsi schématisées comme dans les Schéma 1, 2 et 3.

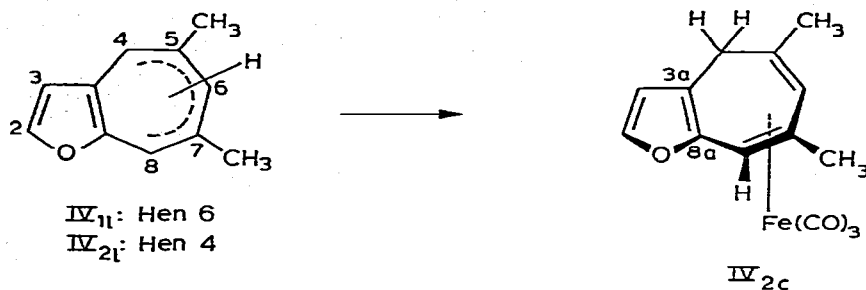
SCHEMA 1



SCHEMA 2



SCHEMA 3



De l'ensemble de ces résultats peuvent être dégagées les quelques remarques suivantes:

(a) quel que soit le cycle *ortho*-condensé au cycle tropilidénique, la complexation intéresse toujours, et ce pour la raison exposée précédemment, le cycle à sept chaînons,

(b) deux (ou trois) arénotropilidènes isomères donnent naissance au même et unique complexe: la réaction est donc toujours totalement stéréosélective,

(c) l'atome de carbone sp^3 des complexes est l'un de ceux liés au cycle benzénique ou à l'hétérocycle; dans ce dernier cas cet atome de carbone est toujours C(4) et, à l'opposé de ce qui a été signalé pour la complexation par le chrome hexacarbonyle de produits triméthylés [2], la présence d'un groupe méthyle en position 4 ou 8 n'a aucune influence sur la position de l'atome de carbone tétraogonal.

La décomplexation des produits II_c , III_c et IV_c a été réalisée par photolyse, on obtient (en proportions relatives): à partir de II_{2c} : 49% de II_{11} et 51% de II_{21} ; à partir de III_{2cc} : III_{1cl} , III_{2cl} et III_{3cl} dans les proportions de 13, 60 et 27%; à partir de IV_{2c} : IV_{11} et IV_{21} dans les proportions de 7 et 93%.

Etablissement des structures

De même que pour les arénotropilidènes chrome tricarbonyle [2,3], nous avons tout d'abord tenté d'établir la structure de chacun des complexes fer tricarbonyle synthétisés par analyse des spectres de RMN protonique. Certaines de ces structures peuvent ainsi être définies sans ambiguïté, pour d'autres, des incertitudes demeurent et, afin de les lever, il a été fait appel à la spectroscopie RX.

(1) Etude RMN

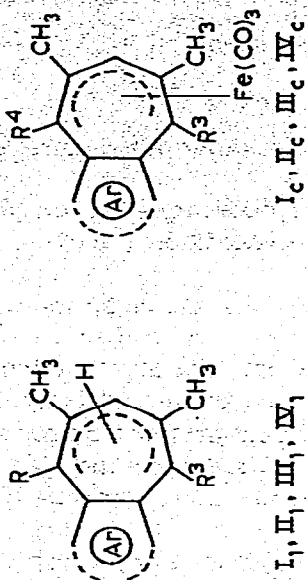
Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques RMN des complexes obtenus; nous y avons également fait figurer celles observées pour les diméthylbenzo-, di- et tri-méthyl thiophéno-, di- et tri-méthyl furo-tropilidènes.

Les caractéristiques RMN du complexe I_{2c} ont été comparées à celles signalées [5] pour les produits de complexation des benzotropilidènes et des méthyl-5 benzotropilidènes; les protons tropilidéniques de I_{2c} apparaissent sous la forme de trois signaux traduisant leur inéquivalence: l'atome de carbone sp^3 est donc en position 5.

Les caractéristiques de symétrie du produit II_{2c} sont identiques à celles de son

(suite à la page 291)

TABLEAU I
 CARACTERISTIQUES RMN (δ , ppm) DES COMPOSES DES TYPES



Composé	Ar	R ³	R ⁴	Protons	
				hétérocycliques	
				H(1)	H(2)
				m/l	6
					H(3)
				m/l	6
					aromatiques
				m/l	6
I ₁₁		H	H	M/4	7.16
I ₂₁		H	H	M/4	7.18
I _{2c}		H	H	M/4	7.08
II ₁₁		H	H	s/2	6.93
II ₂₁		H	H	d/1	6.92
II _{2c}		H	H	d/1	6.92
				s/2	6.93
				d/1	6.72
				M/1	6.77















III _{1a} d		H	d/1	7.06	d/1	6.87
III _{2a} d		H	d/1	7.13	d/1	6.66
III _{3a} d		H	d/1	6.98	d/1	6.80
III _{2a} o		H	d/1	6.76	d/1	6.50
III _{1b} l		CH ₃	d/1	7.06	d/1	6.90
III _{3b} l		CH ₃	d/1	6.90	d/1	6.80
III _{2b} c		CH ₃	d/1	6.95	d/1	6.62
III _{1c} l		H	d/1	7.06	d/1	6.95
III _{2c} l		CH ₃	d/1	7.10	d/1	6.80
III _{3c} l		H	d/1	7.06	d/1	6.94
III _{2c} o		H	d/1	6.76	d/1	6.55
IV ₁ l		H	d/1	7.20	M/2	6.35
IV ₂ l		H	d/1	7.45	M/1	6.20
IV ₂ o		H	d/1	7.05	M/1	6.00

TABLEAU 1 (suite)

Comp- posé	exo-cycliques																							
	H(4)		H(5)		H(6)		H(7)		H(8)		H(9)		CH ₃ (4)		CH ₃ (5)		CH ₃ (6)		CH ₃ (7)		CH ₃ (8)			
	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ	m/l	δ
I ₁₁			q/2	6,33			s/2	2,35			q/2	6,33			d/6	2,04			d/6	2,04			d/6	2,04
I ₂₁			s/2	2,95			q/1	5,65			q/1	6,77			M/6	2,01			M/6	2,01			M/6	2,01
I _{2c}			q/2	5,27			M/1	3,65			M/1	3,65			s/3	1,80			s/3	1,80			s/3	2,20
II ₁₁	M/2	6,32			s/2	2,68			M/2	6,32					d/6	1,93			d/6	1,93			d/6	1,93
II ₂₁	s/2	3,14			M/1	5,60			M/1	6,52					d/6	1,95			d/6	1,95			d/6	1,95
II _{2c}	q/2	3,10			M/1	5,26			M/1	3,76					s/3	1,75			s/3	1,75			s/3	2,17
III _{1a1}	M/2	6,40			s/2	2,40			M/2	6,40					d/6	2,00			d/6	2,00			d/6	2,00
III _{2a1}	s/2	2,97			M/1	5,67			M/1	6,65					M/6	2,00			M/6	2,00			M/6	2,00
III _{3a1}	M/1	6,62			M/1	5,67			s/2	3,08					M/6	2,00			M/6	2,00			M/6	2,00
III _{2ac}	q/2	2,91			M/1	5,17			M/1	3,55					s/3	1,80			s/3	1,80			s/3	2,15
III _{1b1}	q/1	6,32			s/2	2,24			q/1	3,26					d/6	1,98			d/6	1,98			s/3	2,05
III _{3b1}	q/1	6,53			q/1	5,60			q/1	3,26					d/3	1,95			d/3	1,95			d/3	1,90
III _{2bc}	q/2	2,98			s/1	5,10			q/1	3,26					s/3	1,80			s/3	1,80			s/3	2,21
III _{1c1}					s/2	2,30			q/1	6,35					d/6	2,00			d/6	2,00			d/6	2,00
III _{2c1}	q/1	3,20			q/1	5,70			q/1	6,70					d/3	1,15			d/3	1,15			d/3	2,00
III _{3c1}					s/1	5,60			s/2	2,95					s/3	2,20			d/6	1,95			d/6	1,95
III _{2cc}	q/1	3,17			M/1	5,37			M/1	3,57					d/2	1,37			s/3	1,86			s/3	2,13
IV ₁₁	q/1	6,25			s/2	2,45			M/2	6,35					M/6	2,04			M/6	2,04			M/6	2,04
IV ₂₁	s/2	3,00			M/1	5,75			M/2	6,52					M/6	2,00			M/6	2,00			M/6	2,00
IV _{2c}	q/2	2,71			M/1	5,20			M/1	3,40					s/3	1,81			s/3	1,81			s/3	2,15

isostère I_{2c} et l'atome de carbone tétragonal est C(4). Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le fait que les protons thiophéniques H(1) et H(3) ne sont pas équivalents et présentent le couplage caractéristique de protons $\alpha\alpha'$ (J 2.7 Hz).

De même que dans le cas des complexes chrome tricarbonyle [2,3] la structure des métalloènes III_{2bc} et III_{2cc} dérivés des thiophéno[*b*]- et des furo[*b*]-tropolidènes triméthylés peut être établie de façon certaine; en effet, lorsque l'on passe des arénotropilidènes aux complexes qui en dérivent on peut noter:

(a) une modification peu sensible des déplacements chimiques des protons α et β hétérocycliques,

(b) une identité des valeurs de constantes de couplage des protons $\alpha\beta$ thiophéniques ou furanniques (respectivement 5.3 et 1.8 Hz),

(c) une modification profonde des déplacements chimiques relatifs des protons liés au cycle tropilidénique.

De l'ensemble de ces observations, on déduit que le groupe fer tricarbonyle est lié au carbocycle. De plus, sur le spectre du complexe III_{2bc} ($R^3 = CH_3$, $R^4 = H$) apparaît un signal dû à des protons méthyléniques: l'atome de carbone tétragonal est donc en 4; sur le spectre de III_{2cc} ($R^3 = H$, $R^4 = CH_3$) on observe un couplage méthyle-H, l'atome de carbone tétragonal est donc alors également en position 4.

Pour les complexes diméthylés III_{2ac} et IV_{2c} , la position (4 ou 8) du méthylène, qui se manifeste par un quadruplet (à 2.91 pour III_{2ac} et à 2.71 ppm pour IV_{2c}) ne peut être déterminée de façon certaine et la structure de ces deux complexes a été établie par une étude aux rayons X.

(2) Etude aux rayons X

Les caractéristiques géométriques des deux complexes III_{2ac} et IV_{2c} , respectivement le (3a, 4-8, 8a- η)(diméthyl-5,7 4 *H*-cyclohepta[*b*]thiophène) fer tricarbonyle et le (3a, 4-8, 8a- η)(diméthyl-5,7 4 *H*-cyclohepta[*b*]furanne) fer tricarbonyle, sont indiquées dans les Tableaux 2, 3 et 4.

Dans le cas de III_{2ac} l'unité asymétrique comporte une seule molécule, pour IV_{2c} l'unité asymétrique contient deux molécules qui seront décrites séparément, les numéros des atomes constitutifs de la deuxième molécule étant affectés du signe prime.

Les valeurs des longueurs de liaisons et des angles valentiels, obtenues dans la molécule du composé thiophénique et dans les deux molécules de l'unité asymétrique du complexe furannique, ne présentant pas de différences significatives (à l'exception évidemment de l'hétérocycle), nous décrirons simultanément les deux composés en prenant les valeurs moyennes relatives aux trois molécules.

La complexation a opéré sur le cycle à sept chaînons, plus particulièrement sur les atomes de carbone C(5), C(6), C(7), C(8). Ces quatre atomes forment un plan faisant un angle de 20° avec le plan déterminé par les trois atomes de carbone des groupes carbonyle. L'atome de fer se situe entre ces deux plans à 1.55 Å du premier et 0.86 Å du second. La géométrie de ces complexes est identique à celle de fragments butadiéniques coordonnés au fer tricarbonyle [6-8]. Nous décrirons brièvement leurs caractéristiques (la Fig. 1 représente la projection de la molécule III_{2bc} et la Fig. 2 donne les caractéristiques angulaires entre les différents plans des molécules étudiées).

TABLEAU 2
DISTANCES INTERATOMIQUES

III ₂ ac	IV ₂ c				
	1ère molécule		2ème molécule		
S—C(2)	1.71(2)	O—C(2)	1.41(3)	O'—C(2')	1.43(4)
C(2)—C(3)	1.40(2)	C(2)—C(3)	1.36(4)	C(2')—C(3')	1.38(5)
C(3)—C(3a)	1.53(2)	C(3)—C(3a)	1.47(4)	C(3a)—C(3'a)	1.51(4)
C(3a)—C(8a)	1.34(2)	C(3a)—C(8a)	1.35(4)	C(3'a)—C(8'a)	1.43(4)
C(8a)—S	1.76(2)	C(8a)—O	1.37(4)	C(8'a)—O'	1.36(3)
C(3a)—C(4)	1.55(2)	C(3a)—C(4)	1.54(4)	C(3'a)—C(4')	1.47(4)
C(4)—C(5)	1.54(2)	C(4)—C(5)	1.57(4)	C(4')—C(5')	1.54(4)
C(5)—C(6)	1.43(2)	C(5)—C(6)	1.44(4)	C(5')—C(6')	1.44(3)
C(6)—C(7)	1.41(3)	C(6)—C(7)	1.39(3)	C(6')—C(7')	1.47(4)
C(7)—C(8)	1.45(2)	C(7)—C(8)	1.52(3)	C(7')—C(8')	1.40(4)
C(8)—C(8a)	1.50(2)	C(8)—C(8a)	1.52(4)	C(8')—C(8'a)	1.47(4)
C(5)—C(9)	1.57(3)	C(5)—C(9)	1.52(4)	C(5')—C(9')	1.48(4)
C(7)—C(10)	1.52(2)	C(7)—C(10)	1.53(4)	C(7')—C(10')	1.52(5)
Fe—CP(1)	1.80(2)	Fe(1)—CP(1)	1.73(3)	Fe(1')—CP(1')	1.78(3)
Fe—CP(2)	1.75(2)	Fe(1)—CP(2)	1.73(3)	Fe(1')—CP(2')	1.78(3)
Fe—CP(3)	1.74(2)	Fe(1)—CP(3)	1.74(2)	Fe(1')—CP(3')	1.84(3)
CP(1)—O(1)	1.15(2)	CP(1)—O(1)	1.22(4)	CP(1')—O(1')	1.16(4)
CP(2)—O(2)	1.17(2)	CP(2)—O(2)	1.16(4)	CP(2')—O(2')	1.17(4)
CP(3)—O(3)	1.17(2)	CP(3)—O(3)	1.19(3)	CP(3')—O(3')	1.14(3)
Fe—C(3a)	3.51(2)	Fe(1)—C(3a)	3.44(3)	Fe(1')—C(3'a)	3.47(2)
Fe—C(4)	3.20(2)	Fe(1)—C(4)	3.26(3)	Fe(1')—C(4')	3.20(3)
Fe—C(5)	2.17(2)	Fe(1)—C(5)	2.21(3)	Fe(1')—C(5')	2.20(3)
Fe—C(6)	2.08(2)	Fe(1)—C(6)	2.06(2)	Fe(1')—C(6')	2.07(2)
Fe—C(7)	2.06(2)	Fe(1)—C(7)	2.09(2)	Fe(1')—C(7')	2.08(3)
Fe—C(8)	2.16(2)	Fe(1)—C(8)	2.16(3)	Fe(1')—C(8')	2.14(2)
Fe—C(8a)	3.05(2)	Fe(1)—C(8a)	3.02(3)	Fe(1')—C(8'a)	3.03(3)
Fe—M(1)	1.98(2)	Fe(1)—M(1)	1.99(2)	Fe(1')—M(1')	1.99(3)
Fe—M(2)	2.00(2)	Fe(1)—M(2)	2.01(3)	Fe(1')—M(2')	2.00(3)

Le groupement Fe(CO)₃. Les longueurs des liaisons fer-carbone sont sensiblement égales (≈ 1.76 Å) et il en est de même pour les liaisons carbone-oxygène (1.16 Å). Les angles CP(1)—Fe—CP(3) et CP(2)—Fe—CP(3) sont égaux à 101° , l'angle CP(1)—Fe—CP(2) a une valeur très voisine de 91° et les trois angles Fe—CP—O ont une valeur de 176° .

La liaison Fe-substrat. La liaison entre le coordinat et le cycle à sept chaînons ne s'effectue que sur quatre atomes de carbone du cycle: C(5), C(6), C(7), C(8). Les distances Fe—C(5), Fe—C(8) (2.19 et 2.15 Å) sont plus longues que celles du fer aux atomes de carbone médians du motif butadiénique (les longueurs Fe—C(6) et Fe—C(7) sont respectivement 2.07 et 2.08 Å). Les distances du métal aux milieux des trois liaisons sont de 1.99 et 2.00 Å pour les liaisons extrêmes C(5)—C(6) et C(7)—C(8) et de 1.94 Å pour la liaison médiane C(6)—C(7).

Entourage du fer. Les quatre atomes de carbone C(5), C(8), CP(1), CP(2) et les deux atomes d'oxygène O(1) et O(2) forment un plan, la distance des atomes à ce plan étant de l'ordre de 0.1 Å et celle de l'atome de fer de 0.75 Å; la liaison Fe—Fe—CP(3)—O(3) est perpendiculaire à ce plan. A partir de caractéristiques géométriques identiques, Mills et Robinson [7] dans le cas du butadiène fer tricarbonylé ont considéré l'entourage du fer comme étant une pyramide à base carrée alors que De Cian et al. [8] dans le cas de le carbéthoxy-1 (1*H*)-diazépine-

TABLEAU 3
ANGLES VALENTIELS ^a

III _{2ac}		IV _{2c}			
		1ère molécule		2ème molécule	
S—C(2)—C(3)	118.0(1.4)	O—C(2)—C(3)	106.5(2.3)	O'—C(2')—C(3')	109.3(2.7)
C(2)—C(3)—C(3a)	102.9(1.3)	C(2)—C(3)—C(3a)	110.0(2.4)	C(2')—C(3')—C(3'a)	106.7(2.6)
C(3)—C(3a)—C(8a)	117.8(1.4)	C(3)—C(3a)—C(8a)	103.0(2.2)	C(3')—C(3'a)—C(8'a)	104.1(2.1)
C(3a)—C(8a)—S	110.3(1.2)	C(3a)—C(8a)—O(1)	112.5(2.3)	C(3'a)—C(8'a)—O(1')	110.9(2.1)
C(8a)—S—C(2)	90.7(0.8)	C(8a)—O—C(2)	108.0(2.0)	C(8'a)—O'—C(2')	108.6(2.1)
C(3)—C(3a)—C(4)	119.9(1.3)	C(3)—C(3a)—C(4)	126.7(2.3)	C(3')—C(3'a)—C(4')	133.5(2.3)
C(8a)—C(3a)—C(4)	122.2(1.5)	C(8a)—C(3a)—C(4)	129.2(2.4)	C(8'a)—C(3'a)—C(4')	122.0(2.1)
C(3a)—C(4)—C(5)	117.1(1.4)	C(3a)—C(4)—C(5)	113.3(2.3)	C(3'a)—C(4')—C(5')	120.8(2.1)
C(4)—C(5)—C(6)	128.7(1.5)	C(4)—C(5)—C(6)	127.1(2.4)	C(4')—C(5')—C(6')	125.6(2.2)
C(5)—C(6)—C(7)	123.6(1.5)	C(5)—C(6)—C(7)	126.0(2.3)	C(5')—C(6')—C(7')	123.2(2.4)
C(6)—C(7)—C(8)	119.3(1.5)	C(6)—C(7)—C(8)	122.2(2.1)	C(6')—C(7')—C(8')	117.4(2.7)
C(7)—C(8)—C(8a)	121.7(1.5)	C(7)—C(8)—C(8a)	114.3(2.2)	C(7')—C(8')—C(8'a)	127.2(2.3)
C(4)—C(5)—C(9)	107.8(1.4)	C(4)—C(5)—C(9)	106.3(2.2)	C(4')—C(5')—C(9')	108.3(2.1)
C(6)—C(5)—C(9)	114.5(1.5)	C(6)—C(5)—C(9)	118.4(2.3)	C(6')—C(5')—C(9')	114.8(2.2)
C(6)—C(7)—C(10)	122.3(1.5)	C(6)—C(7)—C(10)	121.6(2.1)	C(6')—C(7')—C(10')	118.1(2.7)
C(8)—C(7)—C(10)	118.3(1.5)	C(8)—C(7)—C(10)	115.1(2.0)	C(8')—C(7')—C(10')	124.3(2.8)
Fe—CP(1)—O(1)	176.5(1.5)	Fe(1)—CP(1)—O(1)	174.6(2.5)	Fe(1')—CP(1')—O(1')	177.8(2.6)
Fe—CP(2)—O(2)	176.2(1.6)	Fe(1)—CP(2)—O(2)	179.1(2.3)	Fe(1')—CP(2')—O(2')	176.3(2.6)
Fe—CP(3)—O(3)	176.6(1.4)	Fe(1)—CP(3)—O(3)	175.4(1.8)	Fe(1')—CP(3')—O(3')	177.6(2.5)
CP(1)—Fe—CP(2)	91.2(0.8)	CP(1)—Fe(1)—CP(2)	90.5(1.2)	CP(1')—Fe(1')—CP(2')	89.1(1.3)
CP(1)—Fe—CP(3)	100.3(0.7)	CP(1)—Fe(1)—CP(3)	99.2(1.2)	CP(1')—Fe(1')—CP(3')	101.7(1.3)
CP(2)—Fe—CP(3)	101.9(0.8)	CP(2)—Fe(1)—CP(3)	102.6(1.1)	CP(2')—Fe(1')—CP(3')	103.8(1.3)
M(1)—Fe—M(2)	65.5(0.7)	M(1)—Fe(1)—M(2)	67.4(1.0)	M(1')—Fe(1')—M(2')	66.6(1.1)
M(1)—Fe—CP(1)	139.7(0.7)	M(1)—Fe(1)—CP(1)	145.8(1.2)	M(1')—Fe(1')—CP(1')	143.7(1.2)
M(1)—Fe—CP(2)	91.2(0.7)	M(1)—Fe(1)—CP(2)	92.5(1.1)	M(1')—Fe(1')—CP(2')	91.6(1.2)
M(1)—Fe—CP(3)	118.3(0.7)	M(1)—Fe(1)—CP(3)	113.3(1.0)	M(1')—Fe(1')—CP(3')	113.2(1.2)
M(2)—Fe—CP(1)	95.5(0.7)	M(2)—Fe(1)—CP(1)	93.5(1.2)	M(2')—Fe(1')—CP(1')	94.3(1.2)
M(2)—Fe—CP(2)	150.8(0.7)	M(2)—Fe(1)—CP(2)	148.4(1.1)	M(2')—Fe(1')—CP(2')	146.5(1.2)
M(2)—Fe—CP(3)	104.7(0.7)	M(2)—Fe(1)—CP(3)	107.6(1.0)	M(2')—Fe(1')—CP(3')	108.0(1.1)
C(3a)—Fe—C(4)	26.1(0.4)	C(3a)—Fe(1)—C(4)	26.4(0.6)	C(3'a)—Fe(1')—C(4')	25.1(0.6)
C(4)—Fe—C(5)	25.1(0.5)	C(4)—Fe(1)—C(5)	25.1(0.9)	C(4')—Fe(1')—C(5')	25.1(0.8)
C(5)—Fe—C(6)	39.3(0.6)	C(5)—Fe(1)—C(6)	30.1(1.0)	C(5')—Fe(1')—C(6')	39.5(1.0)
C(6)—Fe—C(7)	39.7(0.7)	C(6)—Fe(1)—C(7)	39.0(0.9)	C(6')—Fe(1')—C(7')	41.6(1.2)
C(7)—Fe—C(8)	40.2(0.7)	C(7)—Fe(1)—C(8)	41.8(0.9)	C(7')—Fe(1')—C(8')	38.7(1.1)
C(8)—Fe—C(8a)	27.0(0.6)	C(8)—Fe(1)—C(8a)	28.4(0.9)	C(8')—Fe(1')—C(8'a)	26.7(0.7)
C(8a)—Fe—C(3a)	23.0(0.9)	C(8a)—Fe(1)—C(3a)	23.0(0.6)	C(8'a)—Fe(1')—C(3'a)	24.2(0.6)

^a M(1), M(1'): milieux de C(7)—C(8) et C(7')—C(8'), M(2), M(2'): milieux de C(5)—C(6) et C(5')—C(6').

1,2 fer tricarbonyle le considère comme étant un octaèdre déformé. Dans cette dernière hypothèse, les deux directions axiales sont Fe—CP(3) et Fe—M(3) (M(3) milieu de la liaison C(6)—C(7)). Il est également possible de présenter l'entourage du fer comme étant une bipyramide triangulaire, le plan de base étant formé des liaisons Fe—CP(2)—O(2), Fe—CP(3)—O(3) et Fe—M(2) (M(2) milieu de la liaison C(5)—C(6)), les deux liaisons axiales étant alors Fe—CP(1) et Fe—M(1) (milieu de la liaison C(7)—C(8)).

Conformation du substrat complexé. La présence du coordinat Fe(CO)₃ induit la même modification de conformation sur la diazépine [8] et sur les arénotropili-dènes: le cycle à sept chaînons non coordonné présente une conformation bateau [9,10] et dans le complexe ce même cycle prend une conformation dièdre, l'angle entre les deux plans étant de 40° et la charnière étant définie par les ex-

TABLEAU 4

EQUATION DES PLANS MOYENS. DISTANCES (Å) DES ATOMES AU PLAN, ANGLES ENTRE CES PLANS

Plans no. 1 définis par:

SC(2)C(3)C(3a)C(4)C(5)C(8)C(8a)

 $-1.26189x + 1.10176y + 1.30863z = 3.13980$

S(0.02), C(2)(-0.02), C(3)(0.03), C(3a)(0.00), C(4)(-0.03), C(5)(0.03), C(8a)(0.00)

OC(2)C(3)C(3a)C(4)C(5)C(8)C(8a)

 $0.18031x + 1.81398y + 0.16881z = 13.44764$

O(0.03), C(2)(0.05), C(3)(0.01), C(3a)(-0.09), C(4)(0.02), C(5)(0.04), C(8)(0.00), C(8a)(-0.04)

OC(2')C(3')C(3'a)C(4')C(5')C(8')C(8'a)

 $-0.19396x + 1.85030y - 0.16334z = 3.27127$

O(-0.04), C(2')(-0.01), C(3')(0.00), C(3'a)(-0.03), C(4')(0.04), C(5')(-0.04), C(8'a)(0.02)

Plans no. 2 définis par

C(5)C(6)C(7)C(8) (III_{2ac}) $-0.37640x + 1.59702y + 0.35532z = 12.64186$

C(5)(-0.01), C(6)(0.02), C(7)(-0.02), C(8)(0.01)

C(5)C(6)C(7)C(8) (IV_{2c}, 1ère molécule) $0.63191x + 1.04131y + 1.06029z = 18.76901$

C(5)(-0.01), C(6)(0.03), C(7)(-0.03), C(8)(0.01)

C(5')C(6')C(7')C(8') (IV_{2c}, 2ème molécule) $0.68107x - 1.23324y + 1.08275z = 12.35428$

C(5')(0.00), C(6')(-0.01), C(7')(0.01), C(8')(0.00)

Plans no. 3 définis par

CP(1)CP(2)CO(3) (III_{2ac}) $2.82252x - 4.72034y - 2.62758z = 13.15544$ CP(1)CP(2)CP(3) (IV_{2c}) $-1.23654x - 5.311395y - 2.11354z = 71.06122$

CP(4)CP(5)CP(6)

 $-1.45152x + 5.75485y - 2.27778z = -29.86469$

Angles entre plans moyens

Complexes	III _{2ac}	IV _{2c}	
		1ère molécule	2ème molécule
Plans 1 et 2	41°2	42°4	38°6
Plans 2 et 3	21°3	25°1	20°9
Plans 1 et 3	20°1	17°5	17°8

trémities du fragment butadiénique C(5)—C(8). Les trois liaisons de ce fragment sont sensiblement égales (1.44, 1.43 et 1.45 Å) et les autres liaisons du cycle sont peu affectées par la présence du coordinat: la liaison C(3a)—C(8a) (1.37 Å) conserve son caractère de double liaison et les liaisons C(3a)—C(4) et C(4)—C(5) qui entourent le carbone tétraédrique ont des longueurs de simple liaison (1.51 et 1.55 Å). L'atome de carbone C(5) du fragment butadiénique, d'hybridation sp^2 dans le substrat libre, possède dans le complexe une hybridation partielle sp^3 , en effet, la distance de C(5) au plan défini par les trois atomes de carbone auxquels il est lié est de 0.2 Å.

Enfin, les cycles thiophénique et furannique ne sont pas affectés par la présence du coordinat et réciproquement la présence d'un atome d'oxygène ou de soufre dans l'hétérocycle n'introduit aucune modification significative dans la géométrie du complexe.

La structure des produits obtenus présente donc toutes les caractéristiques observées dans les cas où intervient un coordinat fer tricarbonyle et un substrat butadiénique.

Par ailleurs la détermination de la position de l'atome de carbone tétragonal

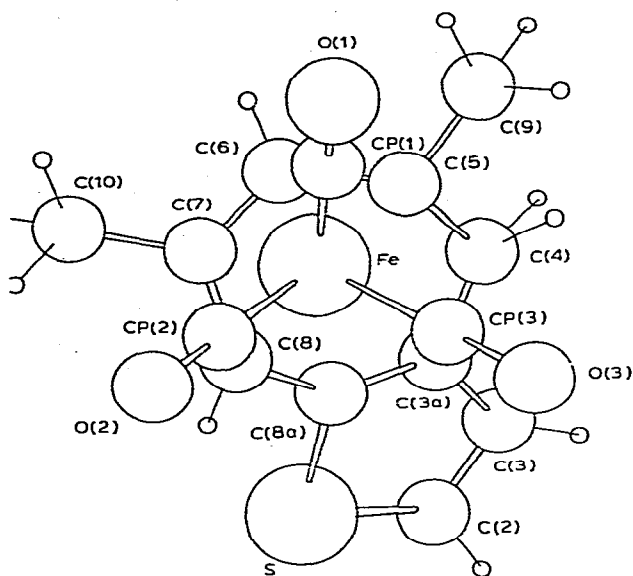


Fig. 1. Projection du (3a,4-8,8a-7)(diméthyl-5,7 4H-cyclohepta[b]thiophène) fer tricarbonyle (III_{2ac}) sur le plan moyen défini par le fragment butadiénique.

permet d'interpréter certaines des caractéristiques RMN observées pour les complexes III_{2ac} et IV_{2c}. Ainsi l'assignation des signaux des protons méthiniques de III_{2ac} et IV_{2c} (voir Tableau 1) découle de l'examen comparatif des valeurs observées et de celles indiquées par la littérature [11] pour des butadiène-fer tricarbonyle; pour ces derniers composés, les protons butadiéniques médians sont plus déblindés que les protons extrêmes. Donc dans le cas des arénotropilidène fer tricarbonyle III_{2ac} et IV_{2c}, H(8) doit apparaître à un champ plus élevé que H(6).

De l'ensemble des résultats observés dans la condensation du chrome hexacarbonyle et du fer pentacarbonyle sur des systèmes carbocycliques à sept chaînons *ortho*-condensés à des arènes se dégagent les quelques conclusions suivantes:

(a) les benzo-, furo- et thiophéno-[*b*]tropones conduisent à des complexes chrome tricarbonyle, le site de complexation dépendant de la nature du cycle arénique; les furo- et les thiophéno-[*c*]tropones ne se condensent pas sur le chrome hexacarbonyle et de façon générale les arénotropones ne se coordinent pas au fer carbonyle,

(b) les benzo- et thiophéno-[*c*]tropilidènes réagissent avec le chrome hexacarbonyle, la coordination intéressant le cycle benzénique ou thiophénique,

(c) les aréno[*b*]tropilidènes se comportent de façon assez analogue lorsqu'ils sont successivement opposés au chrome hexacarbonyle et au fer pentacarbonyle et la coordination d'arénotropilidènes isomères appartenant à une même famille conduit très généralement à un même complexe, ce quels que soient: la nature du cycle arénique, le chaînons de l'hétérocycle intéressé par l'*ortho*-condensation avec le cycle à sept chaînons, ou la nature du métal coordinateur.

Toutefois la structure du complexe formé (donc certaines des caractéristiques

Complexes	III _{2ac}	IV _{2c}	
		1 ^{ère} mol.	2 ^{ème} mol.
α	41° 2'	42° 4'	38° 6'
β	20° 1'	17° 5'	17° 8'
γ	21° 3'	25° 3'	20° 9'
d_1	1.59 Å	1.52 Å	1.54 Å
d_2	1.14 Å	1.15 Å	1.17 Å
d_3	0.86 Å	0.86 Å	0.87 Å
d_4	0.55 Å	0.58 Å	0.55 Å

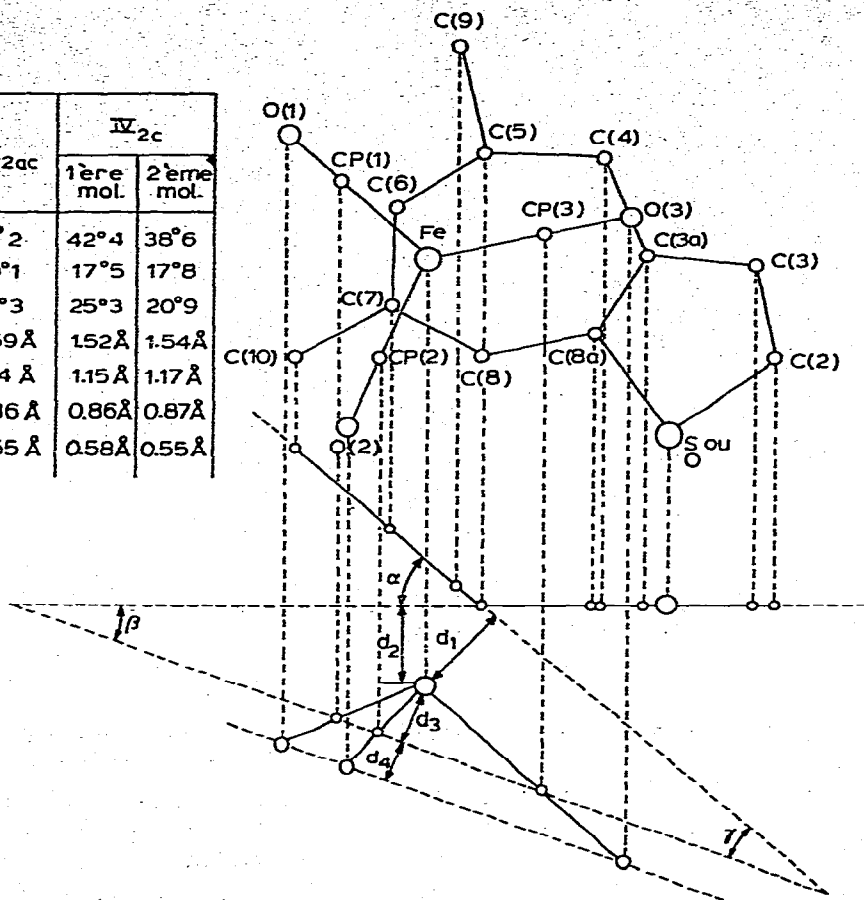


Fig. 2. Caractéristiques angulaires entre les différents plans moyens.

RMN) dépendent et de la position des substituants portés par le carbocycle et du métal carbonyle.

La prototropie (pour laquelle un processus réactionnel a été proposé dans le cas des thiophénotropilidènes chrome tricarbonyle [2]) résulterait dans tous les cas de l'arrachement d'un ion hydrure et de sa fixation sur un groupe $M(CO)_n$, la perturbation ainsi induite se traduirait par une déficience électronique sur l'un des sommets du carbocycle, la position de l'atome de carbone intéressé étant liée à l'influence du métal carbonyle et à l'effet donneur des groupes méthyle.

Partie expérimentale

(1) Synthèses

(a) Matières premières

Les benzo-, thiophéno- et furo-[c] et [b]tropilidènes ont été préparés selon les données de la littérature citées: 5 et 7 *H*-benzocycloheptatriène [12], diméthyl-

5,7 4 et 6 *H*-cyclohepta[*c*]thiophènes [13], diméthyl-5,7 4 et 6 *H*-cyclohepta[*b*]furannes [3].

(b) Complexes fer tricarbonyle

La condensation des thiophéno[*c*] et [*b*] et des furo[*b*]tropolidènes et du fer pentacarbonyle peut être effectuée à partir d'un produit pur ou à partir d'un mélange d'isomères selon trois voies. Chacune de ces méthodes est exposée dans un cas particulier.

*Méthode a: (3a,4-8,8a-η)(Triméthyl-4,5,7 4H-cyclohepta[*b*]thiophène) fer tricarbonyle (III_{2cc}). On irradie, à la température ambiante et sous atmosphère d'azote, 1 g d'un mélange de triméthyl-4,5,7, 4,6 et 8*H*-cyclohepta[*b*]thiophènes et 5 cm³ de fer pentacarbonyle dissous dans 25 cm³ de benzène anhydre durant 12 h.*

Après élimination par filtration du solide qui apparaît au cours de la réaction et évaporation du solvant le résidu est chromatographié sur colonne d'acide silicique (éluant: pentane). Les premières fractions d'éluion permettent de récupérer 300 mg de produit de départ, les fractions suivantes laissent déposer 210 mg (Rdt. 12%) d'un solide jaune orangé qui est recristallisé dans l'hexane. F. 94°C.

*Méthode b: (1-3,3a,8a-η)(Diméthyl-5,7 4H-cyclohepta[*c*]thiophène) fer tricarbonyle (II_{2c}). On porte à reflux, sous atmosphère d'azote, 500 mg d'un mélange de diméthyl-5,7 4 et 6*H*-cyclohepta[*c*]thiophènes et 5 g de fer nonacarbonyle dissous dans 150 cm³ de benzène anhydre. On maintient à reflux et sous agitation durant 24 h. Après un traitement identique à celui indiqué précédemment le résidu est chromatographié sur colonne d'acide silicique (éluant: pentane). Les premières fractions d'éluion permettent d'isoler 150 mg de produit de départ et les fractions suivantes laissent déposer, après évaporation, 160 mg (Rdt. 18%) d'un solide jaune. F. 72°C (après recristallisation dans l'hexane).*

*Méthode c: (3a,4-8,8a-η)(Diméthyl-5,7 4H-cyclohepta[*b*]furanne) fer tricarbonyle (IV_{2c}). Dans un tube scellé, on porte à 110-120°C, 0.9 g d'un mélange de diméthyl-5,7 4 et 6*H*-cyclohepta[*b*]furannes et 3 cm³ de fer pentacarbonyle et on maintient la température durant 4 jours. Après traitement classique on isole 70 mg (Rdt. 7%) de cristaux jaunes qui fondent à 84°C après recristallisation dans le pentane.*

Les caractéristiques des réactions et celles des complexes obtenus sont groupées Tableau 5.

(c) Décomplexation

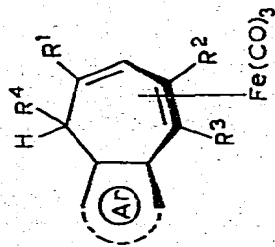
Du (1-3,3a,8a-η)(diméthyl-5,7 4*H*-cyclohepta[*c*]thiophène) fer tricarbonyle (II_{2c}). Une solution étherée de complexe II_{2c} est abandonnée 3 jours à la lumière solaire. La photolyse conduit à un mélange de diméthyl-5,7 4 et 6*H*-cyclohepta[*c*]thiophènes, dans les proportions suivantes: 49% de II₁₁ (6*H*) et 51% de II₂₁ (4*H*).

Du (3a,4-8,8a-η)(triméthyl-4,5,7 4*H*-cyclohepta[*b*]thiophène) fer tricarbonyle (III_{2cc}). Selon les mêmes modalités le complexe III_{2cc} donne naissance à un mélange de triméthyl-4,5,7 4,6 et 8*H*-cyclohepta[*b*]thiophènes: 13% de III_{1c1} (6*H*), 60% de III_{2c1} (4*H*) et 27% de III_{3c1} (8*H*).

Du (3a,4-8,8a-η)(diméthyl-5,7 4*H*-cyclohepta[*b*]furanne) fer tricarbonyle (IV_{2c}). A partir du complexe IV_{2c} on isole un mélange de diméthyl-5,7 4 et 6*H*-

TABLEAU 5

ARENOTROPILIDÈNES FER TRICARBONYLE



Composé	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Méthode	Durée de réaction (h)	Solvant de recristallisation	Rdt. (%)	F. (°C)	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé (calc.)(%)			
												C	H	S	Fe
I _{1c}		CH ₃	CH ₃	H	H	b	24	pentane	23	78	C ₁₆ H ₁₄ O ₃ Fe	61,9 (61,08)	4,6 (4,52)	—	18,1 (18,07)
II _{2c}		CH ₃	CH ₃	H	H	b	24	hexane	18	72	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ SFe	53,0 (53,16)	3,9 (3,81)	—	9,7 (10,18)
III _{2ac}		CH ₃	CH ₃	H	H	b	24	pentane	10	70	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ SFe	52,6 (53,16)	3,9 (3,81)	—	17,7 (17,72)
III _{2bc}		CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	a	12	hexane	12	94	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ SFe	54,9 (54,54)	4,3 (4,24)	—	9,4 (9,70)
III _{2cc}		CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	a	12	pentane	13	97	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ SFe	54,3 (54,54)	4,2 (4,24)	—	9,6 (9,70)
IV _{2c}		CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	b (ou c)	4	pentane	11 (7)	84	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ Fe	56,0 (56,03)	— (4,03)	—	18,8 (18,62)

Eluant pour chromatographie: pentane.

TABLEAU 6
CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS D'ENREGISTREMENT

Complexes	III ₂ ac	IV ₂ c
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Paramètres et densité calculée	a 11.00(2), b 9.66(2), c 6.77(1) Å α 88°.05(5), β 79°.35(5), γ 79°.40(5) D_c 1.51 g cm ⁻³ , $Z = 2$	a 12.42(2), b 7.19(1), c 29.31(3) Å β 93°.00(5) D_c 1.53 g cm ⁻³ , $Z = 4$ (2 mol/ unité asym.)
Enregistrement et longueur d'onde	Diffractomètre à 3 cercles Balayage θ , 2 θ ; Cu-K α θ_{\min} 4°, θ_{\max} 57°	Diffractomètre à 3 cercles Balayage θ , 2 θ ; Cu-K α θ_{\min} 4°, θ_{\max} 57°
Réflexions indépendantes	$\sigma(I)/I < 0.20$, 582	$\sigma(I)/I < 0.35$, 834
Corrections	Lorentz et polarisation	Lorentz et polarisation
Facteur de reliabilité $R = (\Sigma KF_O - F_C)/\Sigma KF_O $	0.069	0.078

cyclohepta[*b*]furannes dans les proportions de 7% de IV₁₁ (6*H*) et 93% de IV₂₁ (4*H*).

(2) Spectroscopie RMN

Les spectres ont été relevés sur un appareil JEOL C 60 HL. Les mesures ont

TABLEAU 7
PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS

Les facteurs de température sont de la forme:

$$I_j = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$$

Les coordonnées fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique sont $\times 10^4$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	7469(1)	6364(3)	3339(4)	70	90	202	-35	-53	26
S	6795(2)	1.0459(6)	-277(8)	142	138	276	-19	-35	53
C(2)	7925(18)	1.1416(20)	-17(31)	109	84	378	-104	223	-114
C(3)	8573(13)	1.1083(13)	1588(20)	31	18	53	33	40	-134
C(3a)	8055(14)	9804(17)	2536(26)	36	103	249	-7	-68	-206
C(8a)	7149(13)	9383(17)	1763(23)	71	101	108	8	6	-12
C(4)	8571(14)	9052(23)	4343(23)	77	139	191	-114	-176	-20
C(5)	7948(15)	7828(19)	5308(26)	71	121	210	-12	-13	-176
C(6)	6641(16)	7728(17)	5721(24)	63	86	189	14	14	-53
C(7)	5882(16)	7862(17)	4240(27)	64	70	262	30	-13	-95
C(8)	6403(16)	8224(17)	2198(28)	58	67	334	19	-74	-42
C(9)	8713(19)	7139(23)	6949(26)	120	163	145	41	-171	30
C(10)	4536(13)	7611(19)	4886(29)	10	172	372	-69	31	91
CP(1)	7798(14)	4846(18)	4891(24)	88	144	149	-91	-114	-41
O(1)	8007(13)	3832(15)	5803(21)	146	153	358	88	-89	161
CP(2)	6802(17)	5413(18)	1796(27)	106	64	305	85	-86	36
O(2)	6324(16)	4848(15)	723(23)	185	156	492	-95	-308	14
CP(3)	8959(15)	6365(16)	1916(22)	77	36	126	-24	30	25
O(3)	9963(9)	6422(122)	1020(17)	66	133	236	-54	11	-11

été effectuées sur des échantillons de 40 mg dissous dans 0.4 cm³ de deutérochloroforme contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

(3) Etude aux rayons X

Les systèmes cristallins, les paramètres des mailles, les groupes d'espace, les conditions expérimentales d'enregistrement du réseau réciproque et les corrections faites sur les intensités observées sont rassemblés dans le Tableau 6. Les structures ont été réalisées par une méthode directe de détermination de phases [14]. Elles ont été affinées par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale; pour le premier composé, chaque atome est affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope; pour le deuxième composé, le nombre d'informations n'est pas suffisant pour introduire six paramètres thermiques par atome,

TABLEAU 8

COORDONNEES FRACTIONNAIRES ET ECARTS TYPES X (10⁴), FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE

	x	y	z	B _j (Å ²)
O	-1203(15)	9335(22)	3411(7)	3.8(4)
C(2)	-1439(23)	9575(36)	2940(10)	3.7(6)
C(3)	-490(24)	9396(33)	2734(10)	3.4(6)
C(3a)	391(19)	9004(29)	3078(10)	2.3(5)
C(4)	1610(27)	8989(33)	3000(11)	3.6(6)
C(5)	2328(24)	8733(32)	3452(10)	3.2(5)
C(6)	2123(22)	7523(34)	3829(9)	2.7(5)
C(7)	1179(16)	7455(29)	4063(8)	1.1(4)
C(8)	266(25)	8844(33)	3975(10)	3.2(5)
C(8a)	-116(24)	9025(33)	3475(10)	2.9(5)
C(9)	3485(21)	9004(31)	3324(10)	2.8(5)
C(10)	1086(26)	6242(35)	4490(11)	3.9(6)
O	3781(15)	4244(21)	3430(7)	3.7(4)
C(2')	3483(27)	4071(42)	2955(12)	4.8(7)
C(3')	4401(29)	4172(39)	2706(12)	4.6(7)
C(3'a)	5348(18)	4416(27)	3048(9)	2.1(5)
C(4')	6514(22)	4710(30)	3003(9)	2.8(5)
C(5')	7287(22)	4874(32)	3428(9)	2.9(5)
C(6')	7143(24)	6079(31)	3812(9)	2.9(5)
C(7')	6171(27)	6054(41)	4081(13)	4.8(7)
C(8')	5345(19)	4813(30)	3944(8)	1.8(4)
C(8'a)	4863(22)	4545(31)	3478(9)	2.3(5)
C(9')	8409(22)	4763(36)	3280(11)	3.5(5)
C(10')	6159(27)	7279(38)	4505(13)	4.7(7)
Fe(1)	1825(3)	10152(4)	4076(1)	2.9(1)
CP(1)	1485(16)	12111(28)	3753(7)	1.8(5)
O(1)	1214(14)	13379(23)	3508(7)	4.5(4)
CP(2)	3157(26)	10693(32)	4228(11)	3.2(5)
O(2)	4065(18)	11141(27)	4367(8)	5.7(5)
CP(3)	1446(20)	10773(30)	4615(9)	2.2(5)
O(3)	1206(22)	11193(25)	4979(8)	5.6(5)
Fe(1')	6862(3)	3418(4)	4046(1)	2.9(1)
CP(1')	8234(25)	2917(33)	4204(10)	3.2(5)
O(1')	9119(17)	2543(30)	4316(9)	5.7(5)
CP(2')	6470(22)	1362(38)	3699(9)	4.7(7)
O(2')	6217(20)	136(28)	3473(9)	6.3(5)
CP(3')	6513(23)	2796(33)	4608(11)	3.7(6)
O(3')	6225(23)	2396(30)	4969(9)	6.6(5)

l'agitation thermique est laissée isotrope. Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique de chaque atome sont donnés dans les Tableaux 7 et 8.

Bibliographie

- 1 M. El Borai, R. Guillard et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) 277.
- 2 R. Guillard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 195.
- 3 M. El Borai, R. Guillard, P. Fournari, Y. Dusausoy et J. Protas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 75.
- 4 R. Burton, L. Pratt et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 594.
- 5 D.J. Bertelli et J.M. Viebrock, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1240.
- 6 R.P. Dodge, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 5429.
- 7 O.S. Mills et G. Robinson, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 758.
- 8 (a) A. De Cian, P.M. L'Huillier et R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 451; (b) A. De Cian, P.M. L'Huillier et R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 457.
- 9 R.E. Davis et A. Tulinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4583.
- 10 Y. Dusausoy, J. Protas et R. Guillard, *Acta Cryst. B*, **29** (1973) 726.
- 11 R. Guillard et Y. Dusausoy, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 393.
- 12 R. Guillard, Thèse Univ. de Dijon, 1971.
- 13 R. Guillard et P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1437.
- 14 (a) G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, **27** (1971) 368; (b) G. Germain et M.M. Woolfson, *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 91.