

## ETUDE DE LA CONDENSATION DU FER PENTACARBONYLE ET DU FER NONACARBONYLE SUR LE BENZO[*b*]THIOPHENE DIOXYDE-1,1

ROGER GUILARD \*

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au CNRS, LA 33, Faculté des Sciences  
 "Gabriel" 21000 Dijon Cedex (France)*

et YVES DUSAUSOY

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, équipe de Recherches associée au CNRS  
 No. 162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème cycle, Case Officielle No. 140, 54037-Nancy  
 Cedex (France)*

(Reçu le 27 mars 1974)

### Summary

The reaction of iron pentacarbonyl or iron nonacarbonyl with benzo[*b*]-thiophen-1,1-dioxide leads to two complexes: benzo[*b*]thiophen-1,1-dioxide tricarbonyliron and -tetracarbonyliron. The structures of products are determined by NMR and mass spectroscopy. That of benzo[*b*]thiophen-1,1-dioxide tetracarbonyliron is confirmed by X-ray spectroscopy.

### Résumé

L'action du fer pentacarbonyle ou du fer nonacarbonyle sur le benzo[*b*]-thiophène dioxyde-1,1 conduit à deux complexes: les benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 fer tricarbonyle et fer tétracarbonyle. La structure des deux produits obtenus est établie par spectroscopie RMN et par spectroscopie de masse. La structure du benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 fer tétracarbonyle est confirmée par étude cristallographique RX.

---

### Introduction

On sait que certains diènes, particulièrement réactifs, tel le cyclobutadiène, peuvent être stabilisés en les complexant par l'intermédiaire de métaux carbonyles. Cette méthode de stabilisation a été étendue à diverses structures comme celles des diméthyl-2,5, tétraphényl thiophène dioxides-1,1 et du thiophène dioxyde-1,1 [1]. La synthèse par voie photochimique est généralement la plus satisfaisante,

---

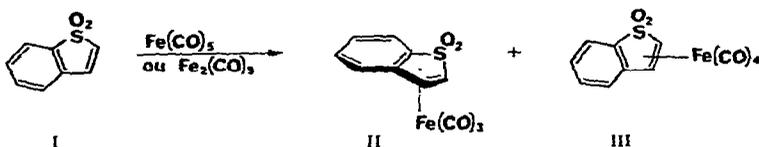
\* Avec la collaboration technique de M. FONTESE.

le métal carbonyle utilisé est le fer pentacarbonyle et le produit finalement obtenu est un dérivé sandwich comportant un trépied fer tricarbonyle (le passage par un intermédiaire fer tétracarbonyle a été envisagé par Chow et Coll. [1]).

Nous avons cherché à compléter les recherches précédentes par l'étude des possibilités de complexation d'un système diénique "dissymétrique" celui du benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1, I.

La métallation de I a été réalisée soit en l'irradiant en présence de fer pentacarbonyle, soit en le traitant, à température ambiante, par le fer nonacarbonyle.

Quelle que soit la voie utilisée, la réaction conduit à deux complexes II et III:



D'après les résultats des études antérieures [1], la présence de II était normalement attendue, celle de III apparaît d'autant plus singulière que III est le composé majoritaire, sa proportion dépendant, toutes choses égales par ailleurs, de la durée de la réaction. Il semble donc que la formation de II soit suivie de celle de III, particulièrement stable dans le cas envisagé.

Notons de plus que la complexation n'intéresse pas le cycle benzénique *ortho*-condensé.

### Etablissement des structures

La structure de I dérive immédiatement de l'analyse du spectre RMN et de celle du spectre de masse. L'interprétation du spectre de masse de III est délicate en raison de la quasi absence du pic moléculaire; une étude cristallographique RX de III nous est alors apparue indispensable à l'établissement définitif de sa structure.

#### (a) Caractéristiques RMN

L'étude comparée des déplacements chimiques et des constantes de couplage des protons du benzo[*b*]thiophène et du benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 a été effectuée par Chapman et Coll. [2], la présence de l'oxygène sur le soufre se traduit par un net blindage du proton H(2) (alors que la position du signal de H(3) n'est pratiquement pas affectée) et un accroissement de la constante de couplage H(2)H(3) ( $J = 6.7$  Hz, alors que pour le benzothiophène  $J = 5.4$  Hz).

Par ailleurs, il a été montré [3, 4] que pour des thiophènes chrome tricarbonyle, la complexation s'accompagne d'un blindage des protons thiophéniques et de la diminution des constantes de couplage. Ces observations sont valables pour des thiophène dioxydes-1,1 fer tricarbonyle [1].

Les caractéristiques RMN observées pour les composés I, II et III sont rassemblées dans le Tableau 1.

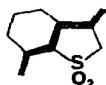
L'examen des valeurs qui figurent au Tableau 1 montre que: les positions des signaux des protons benzéniques de II et III sont très voisines de celles des protons benzéniques de I; le proton H(2) de II et de III est très nettement blindé, H(3) de III l'est un peu moins.

TABLEAU 1  
CARACTERISTIQUES RMN DES PRODUITS I, II ET III

Composés	Protons ( $\delta$ (ppm)) <sup>a</sup>		
	Du cycle thiophénique		benzénique
	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub>
I	d 6.64 (1) <sup>b</sup>	d 7.14 (1)	M entre 7.05 et 7.72 (4)
II	d 3.90 (1)	2d 6.05 (1)	M entre 7.05 et 7.70 (4)
III	d 4.42 (1)	d 4.68 (1)	M entre 7.05 et 7.70 (4)

<sup>a</sup> d = doublet; M = massif. <sup>b</sup> Intensité relative entre parenthèses.

De plus pour les trois composés I, II et III on observe un couplage H(2)—H(3), les valeurs des constantes de couplage étant respectivement 6.7, 4.2 et 6.0 Hz: la complexation a donc entraîné un abaissement, particulièrement net pour II, des constantes de couplage des protons du site de complexation; dans le cas du dérivé II, le doublet du proton H(3) apparaît dédoublé: le faible couplage ( $J \approx 0.9$  Hz) observé est vraisemblablement attribuable à un couplage à longue distance <sup>6</sup> $J$ (H(3)—H(7)) selon:



Un tel couplage <sup>6</sup> $J$  a été signalé dans le cas du benzo[*b*]thiophène et dans celui du benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 [2].

### (b) Spectrométrie de masse

L'analyse par spectrométrie de masse des thiophène dioxydes-1,1 fer tri-carbonyle [1] montre qu'on observe le départ successif des trois groupes CO suivi de celui du groupe SO<sub>2</sub>. Ces caractéristiques se retrouvent sur le spectre de masse de II et des pics intenses apparaissent à ( $M$ -CO), ( $M$ -2CO), ( $M$ -3CO) et ( $M$ -3CO-SO<sub>2</sub>); pour III le pic moléculaire est d'intensité très faible mais on note les mêmes types de fragmentation correspondant respectivement à ( $M$ -CO), ( $M$ -2 CO), ( $M$ -3 CO), ( $M$ -4 CO) et ( $M$ -4 CO-SO<sub>2</sub>).

### (c) Etude cristallographique RX du composé III

La conformation de la molécule est représentée sur la Fig. 1, projection de la molécule sur le plan  $y = 0$ .

#### Coordination du fer

L'atome de fer est entouré par cinq ligandes se situant aux sommets d'une bipyramide triangulaire. Le plan équatorial est formé par les deux liaisons Fe-CP(2)-O(2), Fe-CP(3)-O(3) et une troisième liaison Fe-(C(2)-C(3)) réalisée entre le métal et l'une des deux doubles liaisons du noyau thiophène. Les deux atomes de carbone C(2) et C(3), doublement liés, sont situés également dans le plan équatorial de la bipyramide. Le Tableau 5 montre en effet que l'écart maximum à ce plan est de 5/100 Å pour l'atome de fer. Si l'on désigne par M le point milieu de la liaison C(2)-C(3), les angles des trois ligandes sont respectivement: CP(2)-Fe-CP(3): 111° ( $\sigma$  0.7°); M-Fe-CP(2): 126° ( $\sigma$  0.7°);

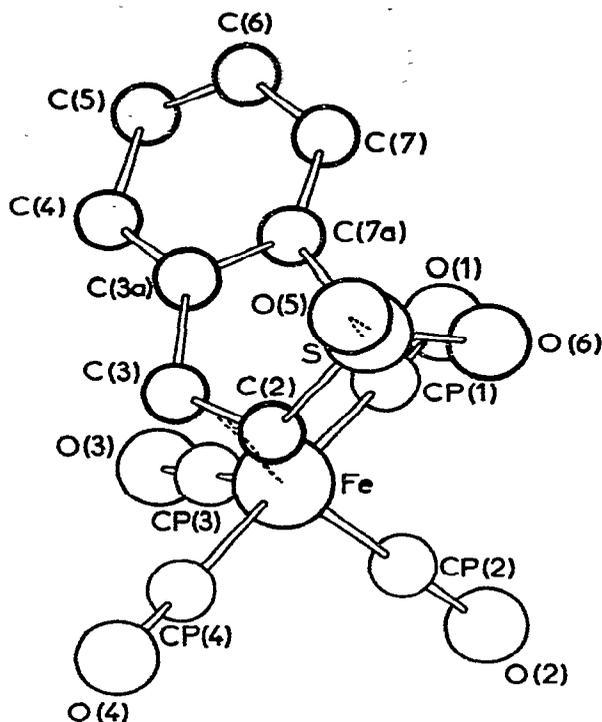


Fig. 1. La conformation de la molécule benzo [b] thiophène 1,1 dioxyde: projection sur le plan yOz.

M—Fe—CP(3): 122° ( $\sigma$  0.7°). La valeur de 111° est plus petite que la valeur théorique de 120° mais cet écart doit résulter du fait que le troisième ligande n'est pas monoatomique. L'axe de la bipyramide est formé par les liaisons O(1)—CP(1)—Fe—CP(4)—O(4), (l'angle CP(1)—Fe—CP(4) est de 175° ( $\sigma$  0.7°)). Cet axe est sensiblement perpendiculaire au plan moyen de la bipyramide puisque les différents angles de liaisons (CP(4)—Fe—CP(2)...) sont compris entre 87 et 89°. Les longueurs

TABLEAU 2

COEFFICIENT D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ( $\times 10^4$ )<sup>a</sup>

Fe	96	62	58	-4	45	-17
S	96	68	55	4	79	-18
C(2)	122	38	40	17	41	35
C(3)	87	58	104	4	75	-35
C(3a)	39	116	65	-1	22	-68
C(4)	83	133	67	39	45	-29
C(5)	117	79	88	43	97	69
C(6)	95	48	99	-39	59	13
C(7)	103	18	76	5	59	79
C(7a)	76	80	62	-60	98	-27
CP(1)	95	86	38	84	-32	17
CP(2)	115	72	74	45	55	29
CP(3)	137	83	66	61	31	32
CP(4)	128	117	74	70	-1	-64
O(1)	136	74	72	-12	39	-13
O(2)	218	112	84	35	73	-26
O(3)	188	178	100	-22	173	0
O(4)	243	78	75	2	-3	-12
O(5)	145	81	133	-13	211	-41
O(6)	184	88	61	-36	95	-10

<sup>a</sup>  $T_{ij} = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$ .

de liaisons Fe—CP(1) et Fe—CP(4) de l'axe de la pyramide sont très légèrement plus longues (1.84 et 1.82 Å) que les liaisons Fe—CP(2) et Fe—CP(3) (1.80 et 1.78 Å) dans le plan équatorial de la bipyramide, la moyenne Fe—CP étant de 1.81 Å. Les longueurs des liaisons des groupes carbonyle sont comprises entre 1.13 et 1.16 Å et les distances Fe—O sont sensiblement les mêmes et comprises entre 2.95 et 2.97 Å. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Hanson [5] dans la structure cristalline à basse température du fer pentacarbonyle où les distances Fe—C sont comprises entre 1.79 et 1.84 Å (moyenne 1.82 Å) et les distances Fe—O entre 2.92 et 2.98 Å (moyenne 2.95 Å). Toutefois, il faut remarquer que Luxmoore et Truter ont trouvé dans l'acrylonitrile fer tétracarbonyle [6] une différence nettement plus marquée entre les distances Fe—C (2.00—1.98 Å) de l'axe et celles (1.78—1.75 Å) du plan équatorial de la bipyramide. Par contre les distances de l'atome de fer aux deux atomes de carbone (2.09—2.10 Å) de la double liaison de l'acrylonitrile sont identiques à celles que nous avons observées (2.08—2.11 Å). Enfin le plan équatorial de la bipyramide fait un angle de 69° avec le plan moyen thiophénique.

#### *Le substrat organique*

Le cycle benzénique est plan et régulier (Tableaux 3 et 4). Les longueurs des liaisons sont comprises entre 1.396 et 1.421 Å avec une valeur moyenne de 1.41 Å ( $\sigma_{\text{moy}}$  0.02 Å) supérieure à la valeur théorique de la liaison C—C du benzène libre. Mais la présence de la coordination métal—double liaison du cycle thiophène doit perturber la distribution électronique de l'ensemble des deux cycles avec un allongement des liaisons C—C.

Le cycle thiophène n'est pas plan. L'atome de soufre se trouve situé à une distance de 0.15 Å du plan défini par les quatre atomes de carbone du cycle. L'angle entre le plan défini par ces quatre atomes avec le plan (S, C(2), C(7a)) est de 6° 63'. Ce résultat peut dériver de deux effets complémentaires: d'une part la répulsion dipolaire intramoléculaire entre l'oxygène O(1) du carbonyle et l'oxygène O(6) (O(1)—O(6)) 3.15 Å d'autre part la complexation du fer tétracarbonyle sur la double liaison C(2)—C(3) du noyau thiophène. Un résultat analogue avait été observé sur un noyau thiophène métallé par un chrome tricarbonyle où la complexation opérait sur les deux doubles liaisons de l'hétérocycle [7]. Par ailleurs les longueurs des liaisons soufre—carbone et carbone—

TABLEAU 3  
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ECARTS-TYPE

S—C(2)	1.806 Å	(15)	Fe—CP(4)	1.842 Å	(14)
S—C(7a)	1.766	(14)	CP(1)—O(1)	1.138	(15)
C(2)—C(3)	1.430	(26)	CP(2)—O(2)	1.150	(19)
C(3)—C(3a)	1.502	(16)	CP(3)—O(3)	1.164	(26)
C(3a)—C(7a)	1.421	(22)	CP(4)—O(4)	1.132	(17)
C(3a)—C(4)	1.421	(23)	Fe—O(1)	2.950	(9)
C(4)—C(5)	1.420	(22)	Fe—O(2)	2.952	(12)
C(5)—C(6)	1.418	(31)	Fe—O(3)	2.947	(15)
C(6)—C(7)	1.396	(27)	Fe—O(4)	2.973	(10)
C(7)—C(7a)	1.406	(16)	Fe—C(2)	2.078	(14)
S—O(5)	1.424	(9)	Fe—C(3)	2.112	(12)
S—O(6)	1.433	(10)	Fe—M <sup>a</sup>	1.969	(9)
Fe—CP(1)	1.815	(12)	O(6)—O(1)	3.156	(17)
Fe—CP(2)	1.802	(15)	O(6)—CP(1)	2.960	(22)
Fe—CP(3)	1.783	(21)			

<sup>a</sup> Point milieu de la liaison C(2)—C(3).

TABLEAU 4  
ANGLES VALENTIELS

C(7a)—S—C(2)	94.8	0.6	Fe—CP(3)—O(3)	177.8	1.5
S—C(2)—C(3)	108.2	1.0	Fe—CP(4)—O(4)	177.5	1.4
C(2)—C(3)—C(3a)	113.1	1.2	CP(1)—Fe—CP(2)	89.3	0.6
C(3)—C(3a)—C(7a)	113.3	1.1	CP(1)—Fe—CP(3)	87.8	0.7
C(3a)—C(7a)—S	109.7	0.9	CP(1)—Fe—CP(4)	175.5	0.6
C(3)—C(3a)—C(4)	127.5	1.2	CP(2)—Fe—CP(3)	111.3	0.7
C(3a)—C(4)—C(5)	116.7	1.3	CP(2)—Fe—CP(4)	89.6	0.6
C(4)—C(5)—C(6)	122.5	1.5	CP(3)—Fe—CP(4)	88.4	0.7
C(5)—C(6)—C(7)	121.0	1.4	O(1)—Fe—O(2)	88.7	0.3
C(6)—C(7)—C(7a)	116.2	1.3	O(1)—Fe—O(3)	85.6	0.3
C(7)—C(7a)—C(3a)	124.1	1.2	O(1)—Fe—O(4)	172.4	0.3
C(7)—C(7a)—S	126.0	1.0	O(2)—Fe—O(3)	111.7	0.3
O(5)—S—O(6)	116.9	0.5	O(2)—Fe—O(4)	88.8	0.3
C(2)—S—O(5)	107.3	0.6	O(3)—Fe—O(4)	88.6	0.3
C(2)—S—O(6)	114.4	0.6	C(2)—Fe—C(3)	39.9	0.5
C(7a)—S—O(5)	109.9	0.5	C(2)—Fe—CP(2)	105.9	0.6
C(7a)—S—O(6)	111.0	0.10	C(3)—Fe—CP(3)	102.5	0.6
Fe—CP(1)—O(1)	174.2	1.3	M—Fe—CP(2)	126.0	0.6
Fe—CP(2)—O(2)	178.8	1.3	M—Fe—CP(3)	122.3	0.6

carbone sont toutes plus longues de 0.04 Å par rapport aux longueurs de liaisons analogues dans le dibenzothiophène sulfone [8] par suite, probablement, de la présence de la liaison métal—C(2)—C(3).

Le plan défini par S—O(5)—O(6) est perpendiculaire au plan thiophène (87° 5'), les longueurs de liaison S—O sont égales à 1.42 et 1.43 Å et l'angle O—S—O est de 117°, valeurs très voisines de celles trouvées dans la *cis*-butène-2 épisulfone [9] (1.41 et 1.44 Å, 120°). Dans le dibenzothiophène dioxyde-9,9 les longueurs S—O sont plus longues et égales à 1.49 Å.

Enfin, aucune liaison inférieure à 3.5 Å n'est observée entre les diverses molécules.

## Partie expérimentale

### (1) Synthèses

Le benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [10]: Rdt. 85%, F 142—143°C.

*Benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 fer tricarbonyle, II, et benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 fer tétracarbonyle, III*

Ces produits ont été obtenus par l'une ou l'autre des méthodes A et B suivantes.

**Méthode A.** On irradie 2.65 g de benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1, I, et 11 cm<sup>3</sup> de fer pentacarbonyle dissous dans 800 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. Après élimination par filtration du solide et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne d'acide silicique (éluant: éther anhydre—pentane 3/1). Les premières fractions d'éluion laissent déposer III sous forme d'un solide jaune qui est recristallisé dans le mélange benzène anhydre—hexane 1/1. Les autres fractions contiennent le produit de départ I et le complexe II. L'analyse du mélange est réalisée par une nouvelle chromatographie sur colonne d'acide silicique (éluant: benzène anhydre—éther anhydre—éther de pétrole 4/1/1). Les proportions relatives des produits finalement isolés dépendent de la durée de l'irradiation; on obtient: après 16 h d'irradiation: 0.65 g de III F 169° (dec.),

TABLEAU 5

## EQUATION DES PLANS MOYENS, DISTANCES DES ATOMES A CES PLANS ET ANGLE ENTRE LES PLANS

## (1) Plan benzénique

$$1.5065x - 0.3631y + 0.9192z = 1.1823$$

$$C(3a) 0.007 \text{ \AA}, C(4) -0.004 \text{ \AA}, C(5) 0.006 \text{ \AA}, C(6) -0.010 \text{ \AA}, C(7) 0.017 \text{ \AA}, C(7a) -0.017 \text{ \AA}$$

## (2) Plan formé par les quatre atomes de carbone du plan thiophénique

$$1.6672x - 0.3625y + 0.9928z = 1.4314$$

$$C(2) 0.009 \text{ \AA}, C(3) -0.019 \text{ \AA}, C(3a) 0.018 \text{ \AA}, C(7a) -0.008 \text{ \AA}$$

## (3) Plan formé par les atomes S, C(2), C(7a)

$$-2.4857x + 0.5583y - 1.9016z = -2.9773$$

## (4) Plan formé par les atomes O(5), S, O(6)

$$-0.2431x - 1.8018y - 0.0944z = -6.8718$$

## (5) Plan formé par les atomes Fe, CP(2), O(2), CP(3), O(3), C(2), C(3)

$$0.6942x + 2.2964y + 1.7847z = 9.1243$$

$$Fe 0.054 \text{ \AA}, CP(2) 0.014 \text{ \AA}, CP(3) -0.007 \text{ \AA}, O(2) -0.031 \text{ \AA}, O(3) -0.003 \text{ \AA}, C(2) 0.008 \text{ \AA}, C(3) -0.036 \text{ \AA}$$

Angle entre le plan 1 et le plan 2:  $1^\circ 21'$

Angle entre le plan 2 et le plan 3:  $6^\circ 55'$

Angle entre le plan 2 et le plan 4:  $87^\circ 54'$

Angle entre le plan 4 et le plan 5:  $69^\circ 19'$

1.42 g de I et des traces de II; après 3 h d'irradiation: 0.30 g de III, 1.68 g de I et 0.02 g de II.

*Méthode B.* A température ambiante et à l'abri de la lumière, on agite durant 6 h, 1 g de benzo[*b*]thiophène dioxyde-1,1 et 8.7 g de fer nonacarbonyle dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant. Le mélange réactionnel est ensuite traité comme il est indiqué précédemment et l'on isole finalement: en opérant avec le pentane comme solvant: 0.65 g de III et 0.16 g de II. F 158°C (dec.); en opérant avec le benzène comme solvant: 0.32 g de III et 0.08 g de II.

## (2) Spectroscopie RMN

Les spectres ont été relevés sur un appareil JEOL C 60 HL. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 40 mg dissous dans 0.4 cm<sup>3</sup> de CDCl<sub>3</sub> contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

## (3) Spectroscopie de masse

Le spectrographe de masse utilisé était un appareil Varian MAT CH5 à simple focalisation magnétique (température de source: 250°C, énergie: 70 eV.)

## (4) Spectroscopie RX

Ce composé cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants:  $a 9.81 \pm 0.02$ ;  $b 10.81 \pm 0.02$ ;  $c 13.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $\beta 111^\circ 55' \pm 20'$ ;  $Z 4$ ;  $d_{\text{calc}} 1.02$ .

La présence des réflexions sur  $h0l$  ( $l = 2n$ ) et sur  $0k0$  ( $k = 2n$ ) conduit au groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre à trois cercles CAD 3 Nonius en utilisant la radiation  $K_\alpha$  du cuivre: 827 réflexions indépendantes satisfaisant au critère  $\sigma(I)/I < 0.20$  ont été utilisées pour résoudre

TABLEAU 6

COORDONNEES FRACTIONNAIRES ET ECARTS-TYPE ( $\times 10^5$ )

Fe	30721	(17)	15860	(16)	17694	(17)
S	9154	(30)	34218	(31)	25487	(23)
C(2)	10076	(141)	21766	(103)	16630	(128)
C(3)	13118	(152)	26990	(101)	7729	(156)
C(3a)	16512	(126)	40583	(120)	9080	(123)
C(4)	20313	(120)	48470	(146)	1921	(126)
C(5)	22999	(157)	61088	(148)	5033	(179)
C(6)	21586	(140)	65881	(115)	14606	(165)
C(7)	18024	(149)	58175	(104)	21758	(152)
C(7a)	15127	(116)	45726	(111)	18573	(113)
CP(1)	41139	(152)	28118	(114)	26665	(128)
CP(2)	37021	(125)	5234	(115)	29045	(144)
CP(3)	43336	(158)	16713	(118)	10876	(168)
CP(4)	21501	(138)	2978	(130)	8561	(139)
O(1)	48701	(114)	35218	(77)	32424	(96)
O(2)	40846	(98)	-1674	(89)	36194	(109)
O(3)	51741	(122)	17626	(113)	6592	(108)
O(4)	16305	(140)	-5107	(93)	2999	(110)
O(5)	-5938	(90)	36062	(73)	23720	(78)
O(6)	19147	(108)	33018	(75)	36605	(95)

la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

Les signes des facteurs de structure normalisés ( $E(H) > 1.4$ ) ont été déterminés directement à l'aide du programme d'addition symbolique automatique LSAM [11]. Des sections de densité électronique effectuées avec les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier ont fait apparaître les atomes de fer et de soufre au milieu de nombreux pics de poids inégalement élevés parmi lesquels il ne nous a par été possible de mettre en évidence la molécule entière. Nous avons donc procédé à un affinement des coordonnées de ces deux atomes et de nouvelles sections de densité électronique ont fait apparaître l'ensemble de la structure. L'affinement par une méthode de moindres carrés utilisant l'approximation diagonale des coordonnées fractionnaires de chaque atome, affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope et individuel, conduit au facteur résiduel  $R = 0.061$ . Le Tableau 6 donne les valeurs de ces coordonnées fractionnaires et leurs écarts-type.

## Bibliographie

- 1 Y.L. Chow, J. Fossey et R.A. Perry, *Chem. Commun.*, (1972) 501.
- 2 N.B. Chapman, D.F. Ewing, R.M. Scrowston et R. Westwood, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 764.
- 3 A. Mangini et F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 12.
- 4 R. Guillard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 195.
- 5 A.W. Hanson, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 930.
- 6 A.R. Luxmoore et M.R. Truter, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 1117.
- 7 Y. Dusauroy, J. Protas et R. Guillard, *Acta Cryst.*, B, 29 (1973) 726.
- 8 L.R. Kronfeld et R.L. Sass, *Acta Cryst.*, B, 24 (1968) 981.
- 9 R. Desiderato et R.L. Sass, *Acta Cryst.*, B, 23 (1967) 430.
- 10 W.F. Taylor et T.J. Wallace, *Tetrahedron*, 24 (1968) 5081.
- 11 G. Germain, P. Main et M.M. Wolfson, *Acta Cryst.*, A, 27 (1971) 368;  
G. Germain et M.M. Wolfson, *Acta Cryst.*, B, 24 (1968) 91.