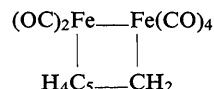


Complexes du Fer-Carbonyle avec l'Acétylène et ses Dérivés.

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 $a = 13.26$, $b = 7.18$, $c = 13.72 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 30'$, $Z = 4$. The molecular configuration can be represented by the formula:



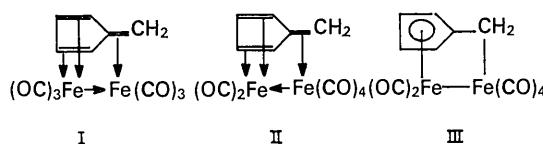
The molecule has an approximate mirror perpendicular to the ring H_4C_5 and containing two iron atoms. The interatomic distances are: Fe-Fe 2.679, Fe-C(O) 1.78, Fe-C(ring) 2.07, C-C 1.43, C-O 1.13 Å, the last four values being averages.

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

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'étaillon ($a = 4,086 \text{ \AA}$).

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 $B(\text{\AA}^2)$, écarts-type σ (millièmes d'\text{\AA}). Numérotation de la Fig. 1.

	x	y	z	B	σ
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

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

La collecte des intensités s'est faite par la méthode de Weissenberg (équi-inclinaison) pour les strates $h0l$, $h1l \dots h5l$ 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 ($0.15 \times 0.10 \text{ mm}^2$) 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.

h	l	$10F_o$	$10F_c$	h	l	$10F_o$	$10F_c$	h	l	$10F_o$	$10F_c$	h	l	$10F_o$	$10F_c$	h	l	$10F_o$	$10F_c$				
hol																							
0	2	757	713-	2	8	298	227	4	2	1084	1126-	-5	14	244	260	8	0	870	836-				
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	150		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	32	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-	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	433	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			
hlz																							
0	1	1215	1232	2	8	270	235-	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	1	616	708-	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					
2	1412	1681-	10	168	150	9	9x	12	12	80	111	3	184	122	8	224	197						
3	234	169	11	63	70-	10	9x	28-	13	132	164-	4	88	95-	9	62	67-						
4	186	157-	12	96	83-	11	62	61-	7	0	381	351-	5	53	70-	10	26	27-					
5	563	440	3	0	111	102	13	324	382	2	371	297	7	79	78-	12	0	88	106-				
6	254	209	1	89	164	5	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	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-	-7	1	769	779	6	9x	20	4	18x	39					
-1	1	1166	1216	9	88	94-	8	141	110	2	18x	49-	7	288	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-	-3	1	283	268	2	213	164-	7	598	630-	10	0	105	2	62	75					
7	659	595-	3	167	151-	3	167	151-	8	371	299-	1	410	342-	-13	1	176	182					
8	9x	18	3	932	1153-	4	499	505	9	283	235-	2	88	88-	2	9x	5						
9	307	312-	4	954	1010-	5	985	1061	10	62	76-	3	440	419-	3	105	96						
10	9x	10-	5	898	940-	6	440	398-	11	194	209	4	229	218	4	88	103						
11	203	225	6	19x	27-	7	9x	37-	12	106	115-	5	175	165	5	223	190-						
12	97	123-	7	270	247	8	150	155	13	72	90-	6	8x	4-	6	9x	7						
13	37x	62	8	223	211-	9	371	309	8	0	44	40	7	52	32	7	62	66					
14	106	131	9	176	203	10	18x	37-	1	342	323-	-10	1	269	221	8	18x	46-					
2	0	205	212-	10	70	53	11	421	436-	2	362	266	2	194	194								

Tableau 2 (suite)

h	t	$10F_o$	$10F_c$	h	t	$10F_o$	$10F_c$	h	t	$10F_o$	$10F_c$	h	t	$10F_o$	$10F_c$	h	t	$10F_o$	$10F_c$				
-1	1	379	383-	3	4	250	284-	-4	11	100	96	-6	7	230	240-	-8	8	391	411-				
2	379	494		5	560	562		12	120	157		8	340	319	9	10x	9-	11	1	210	213-		
3	924	812-		6	387	312-		13	20	12-		9	330	323	10	120	150-	3	60	85			
4	602	538		7	20	46-		14	50	38		10	230	229	11	161	141	4	50	34			
5	462	409		8	110	114		5	0	249	226-	11	70	60-	9	0	10x	11	5	10x	10-		
6	60	77		9	141	162-		1	645	511-		12	90	114-	1	190	221	6	120	80			
7	366	350-		10	250	257		2	30	39-		13	20	121	2	481	381	-11	1	250	218-		
8	398	516-		11	90	138		3	20	58		14	70	118-	3	270	226-	2	10x	3			
9	180	156		-3	1	90	170		4	210	222	7	0	10x	25	4	70	100-	3	131	176		
10	0	10x	23-	2	151	126-		5	180	135		1	161	140-	5	70	88	4	270	218			
11	151	156-		3	100	17-		6	180	138		2	353	291-	6	60	46-	5	20	34-			
12	290	312		4	688	771-		7	110	113-		3	120	116	7	70	61-	6	60	78			
13	60	84		5	20	36		8	151	176-		4	409	344-	8	110	127-	7	10x	32-			
14	60	116		6	344	272-		9	190	208		5	430	344-	-9	1	239	236	8	60	47-		
2	0	166	214-	7	409	346		10	60	96-		6	100	126	2	370	330-	9	20	49			
1	20	19		8	441	506		11	50	70-		7	70	85	3	70	52-	10	100	155-			
2	70	21-		9	30	22		-5	1	570	556-	-7	1	10x	35	4	290	228-	11	0	10x	5	
3	258	177-		10	171	199		2	220	230-		2	452	505	5	300	293-	12	0	10x	5		
4	602	560		11	240	213		3	409	420		3	376	446-	6	10x	14	1	60	59-			
5	70	112-		12	30	34		4	409	436		4	10x	37	7	230	224	2	50	59			
6	280	212-		13	60	62-		5	151	180-		5	120	187	8	131	165	3	70	90			
7	70	110		14	110	170-		6	398	446		6	409	456-	9	240	215-	-12	1	10x	10		
8	250	294-		4	0	258	204-	7	160	140		7	419	402-	10	10x	7	2	250	197-			
9	320	299-		1	230	232		8	140	168		8	300	292-	11	180	204	3	20	44			
10	200	186-		2	322	282-		9	110	96		9	20	10	10	0	270	223	4	171	186-		
11	120	121		3	441	410-		10	140	160-		10	70	32	1	20	32-	5	10x	46			
12	20	51		4	190	196-		11	100	94-		11	20	37-	2	10x	12	6	220	205			
-2	1	151	227	6	310	278		12	161	165-		12	171	179	3	10x	33	7	120	120-			
2	1212	1455-		7	473	444-		6	0	560	544	8	0	419	403-	4	10x	61-	8	110	144		
3	30	76-		8	320	304		1	409	387-		1	100	87	5	10x	14	13	0	151	157		
4	141	86		9	80	46		2	10x	52		2	100	64	6	10x	64	1	70	104			
5	549	517		10	40	51		3	419	407		3	260	221-	7	30	37-	-13	1	141	158		
6	230	246		11	60	64-		5	280	258-		5	20	33-	2	300	222	3	50	68-			
7	270	200-		12	110	172-		6	240	168-		6	20	36	3	240	175	4	180	176-			
8	30	72		-4	1	217	220-	7	100	83		7	30	74	4	20	38	5	110	96			
9	230	238		2	387	433		8	30	59-		8	60	42-	5	180	190-	6	110	114-			
10	300	359-		3	131	122		9	30	6		9	60	69-	6	190	192-	7	30	58-			
11	70	104-		4	190	158		10	141	145		-8	1	290	305	7	180	158	8	30	47-		
12	161	182-		5	161	185-		-6	1	398	345-	2	180	152	8	60	80-						
13	180	179-		6	410	430-		3	2	60	8	3	409	360-	9	171	181-						
3	0	20	59	7	398	355		3	20	52		4	180	164	10	180	167						
1	1258	1265		8	230	256-		4	463	470-		5	200	173	11	50	55	12	70	121			
2	463	508		9	300	265-		5	90	41-		6	436	448	11	0	310	302-					
3	240	248-		10	30	57		6	70	98		7	30	30-									
h3t																							
0	1	474	505	2	2	421	423	-3	12	10x	12	-5	7	270	246	-7	11	21	30	10	2	21x	17-
2	145	108-	3	10x	10-	13	83	152-	4	0	494	499	8	406	369	8	0	21x	61-	3	73	76-	
3	368	300	4	536	539-	5	154	282	1	558	608-	6	0	218	240-	1	281	252-	4	10x	26		
4	421	387	5	354	282	6	589	570	2	526	504-	2	21x	75	5	52	52-	5	83	95-			
5	747	801-	6	781	273-	7	281	273-	3	358	359-	1	558	524	3	94	104	-10	1	229	196		
7	10x	46	8	10x	37-	9	379	352	2	379	352	2	218	183	4	83	78-	2	125	147			
8	260	226	9	291	294-	5	187	153-	3	198	180	3	198	180	5	312	346	3	125	108			
9	83	74	-2	1	718	901-	6	94	125-	4	198	148-	6	73	79	4	94	95					
10	125	137-	2	21x	57-	7	354	389	5	333	334-	5	21x	26-	7	21x	26-	5	239	227-			
11	146	156	3	187	174-	8	10x	2	-6	1	187	156-	8	52	80-	6	21x	18-					
12	104	152	4	400	315-	9	10x	6	2	125	114-	-8	1	156	154-	7	156	60-					
1	0	179	5	198	179	10	125	164	3	187	133	2	125	91-	11	0	21x	46					
1	177	148-	6	83	77	-4	1	452	461	4	114	117	3	177	148-	1	83	98-					
2	284	241	7	10x	35-	2	208	244	5	280	247-	5	280	247-	4	343	299-	2	10x	12-			
3	208	218-	8	239	212-	3	166	273	6	442	418-	6	281	255	3	52	78						
4	260	266-	9	21x	69	4	21x	85-	7	281	298	6	260	210	4	21x	30						
5	218	184	10	312	286	5	249	184	8	10x	6	7	83	45-	5	52	92						
6	426	389-	11	364	409-	6	343	335	9	218	234	8	260	241-	-11	1	281	192-					
7	270	314	12	166	150-	7	94	112-	10	41	45-	9	114	138-	2	302	253-						
8	260	184	3	0	166	160	8	21x	125-	11	10x	36-	10	187	209	3	187	160					
9	125	118-	1	274	256	3	260	279	6	21x	42-	6	10x	1-	4	114	134						
10	94	78-	2	166	173	10	239	214-	7	0	410	457-	9	0	166	186	5	10x	36-				
11	21x	87-	3	21x	40-	11	218	231	1	197	167-	1	94	99	6	187	153-						
12	95	135	4	410	331-	12	125	112	2	364	325	2	21x	40-	7	62	80						
13	94	149-	5	281	242-	5	0	10x	12	3	530	508-	3	291	244	8	114	108					
1	294	347	6	410	321	1	431	440-	4	271	212-	4	10x	1	9	208	249-						
2	669	682-	7	291	243-	2	684	666-	5	21x	#6-	5	10x	40-	10	52	90-						
3	900	906	8	291	275-	3	260	279	6	21x	42-	6	10x	1-	12	0	198	166-					
4	281	254	9	270	265	4	505	521	7	21x	21-	7	125	160-	-12	1	156	196-					
5	10x	18-	-3	1	621	643	5	83	100	8	62	26	-9										

Tableau 2 (suite)

	h	z	$10F_o$	$10F_c$		h	z	$10F_o$	$10F_c$		h	z	$10F_o$	$10F_c$		h	z	$10F_o$	$10F_c$			
<u>$h4z$</u>																						
0	1	197	196-	-2	1	98	81	4	0	131	116	-5	7	33	79	-7	4	322	294			
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	6	22x	17	8	11x	29-	7	197	174		
6	317	288-		6	22x	52		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	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	151	72-		3	186	172-	9	11x	11-		
6	459	415-	8	151	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						
<u>$h5z$</u>																						
0	1	238	260	1	6	38	66	-2	1	500	550-	-3	2	119	115	5	3	229	262			
2	36	53	2	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	-4	1	476	424	6	0	24	6-	-7	1	36	69
1	155	116-	1	309	270		4	214	204		2	190	152		1	298	304	3	238	296		
2	45	39	2	116	72-		5	40	127-	5	0	12x	59-		2	24	17-	4	48	80-		
3	370	341-	3	23	27		6	167	167-	7	274	288-		1	157	166-	3	167	168	5	119	63-
4	12x	12	4	210	199		7	274	288-	2	12x	3-	-6	1	48	80-						
5	12x	21	5	274	273	-3	1	462	427													

radiation Co K α). 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 Weematic 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 anomale du fer.

Le Tableau 1 contient les coordonnées (dix-millièmes de paramètres), les constantes de température (\AA^2) et les valeurs de l'écart-type (millièmes d' \AA) 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:

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

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

Tableau 3. Longueurs de liaison

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

Tableau 4. Angles valentiel
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		

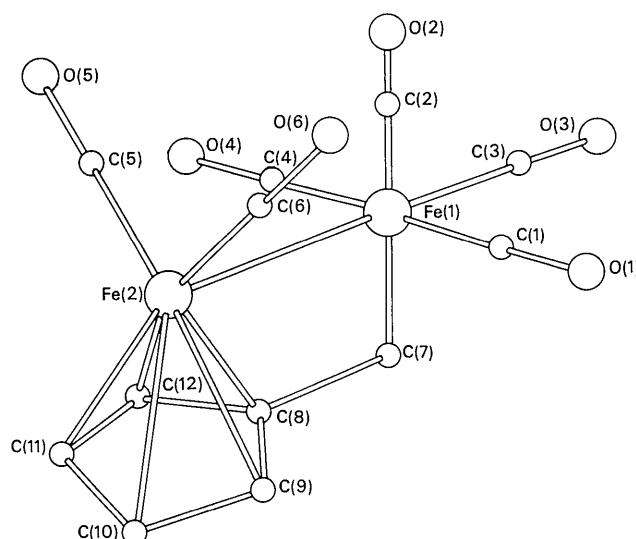


Fig. 1. Représentation de la molécule $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_2)$.

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 σ avec le carbone méthylénique. Le cycle est plan, aux erreurs d'expérience près, mais le carbone du groupe CH_2 , dans le champ de $\text{Fe}(1)$, 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 \AA et rapportées au système d'axes orthogonaux a , b , c^* .

Tableau 5. Ecarts 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 $\text{Fe}-\text{Fe}$ (2,679 Å) est nettement plus longue que celles trouvées dans tous les autres dérivés ferrocycliques 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 $\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ et $\text{C}-\text{O}$ valent respectivement 1,779 et 1,133 Å. Tous les écarts à ces moyennes sont compris dans 2σ . La distance moyenne fer-carbone (interaction du type ferrocène) vaut 2,068 Å. Deux écarts sur cinq dépassent 3σ . 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 σ . Il s'agit donc bien du méthylène-cyclopentadiényle, où les électrons π 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 & Degrève, 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
Mn	2,54	$Mn_2(CO)_{10}$	0 pont 1p. (C-C) 2p. (C) 3p. (C) 2p. (S) 2p. (Cl)	2
Fe	2,52	$Fe_2(CO)_9$ $Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$ $Fe_2(CO)_6(C_2H_2)_3$ $Fe_2(CO)_6(C_5H_4 \cdot CH_2)$ $Fe_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)$ $Fe_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2H)_3$ $Fe_2(CO)_8H_2(CH_3 \cdot C_2 \cdot CH_3)$ $Fe_2S_2(NO)_4(C_2H_5)_2$	2,92 2,49 2,53 2,68 2,51 2,50 2,49 2,72	3 4 5 6 5 7 8 9
Co	2,50	$Co_2(CO)_8$ $Co_2(CO)_6(C_6H_5 \cdot C_2 \cdot C_6H_5)$ $Co_2(CO)_9(C_2H_2)$	2,52 2,47 2,5	10 11 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	14
Re	2,75	$Re_2(CO)_{10}$	3,02	15

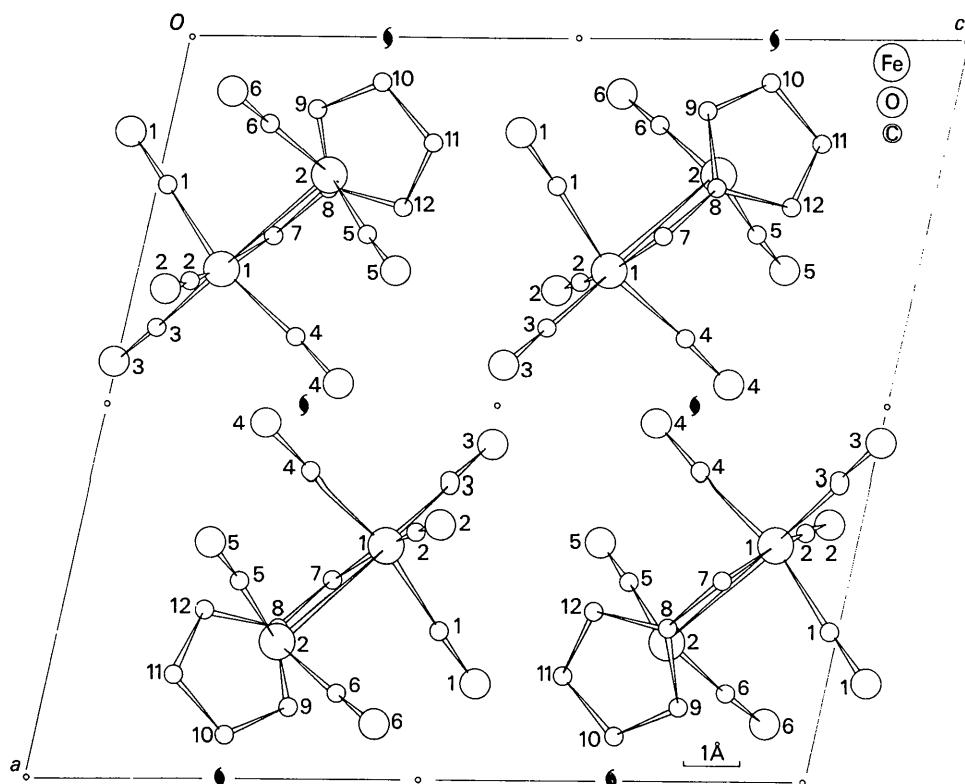


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille.

pour les 7 composés suivants, que nous avons répertoriés, vaut 1,420 Å. [Fe(C₅H₅)₂ (Dunitz, Orgel & Rich, 1956): 1,403 Å; Ru(C₅H₅)₂ (Hardgrove & Templeton, 1959): 1,434; Mo₂(CO)₆(C₅H₅)₂ (Wilson & Shoemaker, 1957): 1,416; Mn(CO)₃ (C₅H₅) (Berndt & Marsh, 1963): 1,420; Fe₂(CO)₄ (C₅H₅)₂ (Mills, 1958): 1,410; Co(CO) (C₅H₅) (CH₃-C₂-CH₃) (Dahl & Smith, 1961): 1,430; Fe₂(CO)₆ (C₅H₄-CH₂) 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 σ .

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	$\cdots O(6)II$	3,08 Å
O(3)I	$\cdots O(3)III$	3,34
C(7)I	$\cdots O(5)IV$	3,34
C(7)I	$\cdots O(2)IV$	3,36
O(2)I	$\cdots O(3)V$	3,43
O(5)I	$\cdots O(1)VI$	3,47
O(5)I	$\cdots C(1)VI$	3,36
O(5)I	$\cdots O(2)VI$	3,42
O(5)I	$\cdots C(2)VI$	3,35
O(5)I	$\cdots O(3)VI$	3,44
O(5)I	$\cdots C(3)VI$	3,33
C(11)I	$\cdots O(1)VII$	3,48
C(12)I	$\cdots O(1)VII$	3,51

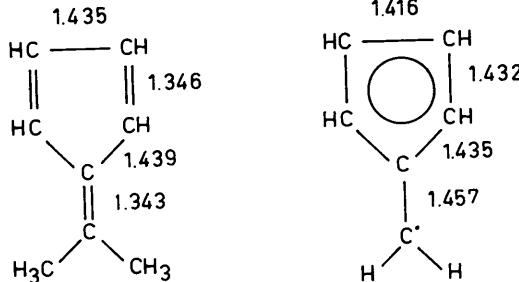


Fig. 3. Comparaison des distances dans le diméthylfulvène et le méthylène-cyclopentadiényle de Fe₂(CO)₆(C₅H₄-CH₂) (Moyennes sur les distances reliées par le plan de symétrie).

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. Hübel, 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.