

within 0.1 Å the same as those given by Bergin (1971*b*) for biologically active phenethylamines. The geometry of the SKF 556 molecule may explain its strong interaction with monoamine oxidase. No information, however, is available as to whether there is any difference in activity between the two stereoisomers of the *trans* form here investigated.

Crystal packing

Each of the two molecules in the asymmetric unit of the SKF 556 structure is connected to its neighbouring chlorine atom by an unusually short N-H...Cl hydrogen bond; the N...Cl distance being 3.00 Å and 3.04 Å for the *A* and *B* molecules respectively. The hydrogen atom on the amino nitrogen is in both cases pointing towards the chlorine atom with N-H...Cl angles of 163° and 168° respectively, resulting in H...Cl distances of 2.11 and 2.06 Å. The phenylcyclopropylamine cation and the chloride ion thus form a unit. In the structure these units are held together by van der Waals forces only. As can be seen in Fig. 3, which depicts the arrangement of the cations and the anions within a cell, the two independent molecules have virtually identical surroundings. It should be pointed out that the *A* and *B* molecules are related by a non-crystallographic glide translation along [100] at $z = \frac{1}{4}$. Thus, the symmetry operation: $x - \frac{1}{4}, y, \frac{1}{2} - z$ almost brings the *A* and *B* molecules into coincidence. This symmetry operation results in a non-crystallographic centre of symmetry at $x = \frac{1}{8}, y = 0, z = 0$.

The shortest intermolecular distances involving non-hydrogen atoms all exceed 3.59 Å (a Cl...Cl distance) which is well above the sum of van der Waals radii. The same is true for the C...H and N...H intermolecular distances which all are larger than 3.03 Å. The only

short contacts are between hydrogen atoms of neighbouring methyl groups (minimum H...H separation 2.34 Å) and between methyl hydrogen atoms and chloride ions with a shortest H...Cl distance of 2.34 Å. Since the positions of the hydrogen atoms were not accurately determined these figures may not be very reliable. The structure is quite loosely packed resulting in a relatively low density and allowance for high thermal movements which are especially pronounced in the phenyl rings. Since no intra- or intermolecular hydrogen bonds act upon the molecules and the packing is rather loose it is believed that the molecules have assumed a conformation corresponding to an energy minimum.

The author thanks Ingrid Hacksell for skillful technical assistance. The investigation was supported by the Swedish Medical Research Council (Project No 13X-144) and the Swedish Delegation for Applied Medical Defence Research.

References

- BERGIN, R. (1971*a*). Internal Report I/71. Department of Medical Physics, Karolinska Institutet, Stockholm.
 BERGIN, R. (1971*b*). Thesis: *The Molecular Structure of some Sympathomimetic Amines and Related Substances*. Stockholm: Tryckeri Balder.
 CARLSTRÖM, D., BERGIN, R. & FALKENBERG, G. (1973). *Quart. Rev. Biophys.* **6**, 257-310.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 SHORE, P. A. & COHN, V. H. JR (1960). *Biochem. Pharmacol.* **5**, 91-95.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2188

Structure Cristalline et Moléculaire du Bromure d'*o*-Formyl Phénylsélénényle (C₇H₅OSeBr)

PAR M. BAIWIR, G. LLABRES, O. DIDEBERG ET L. DUPONT

Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, 4000-Liège, B-Belgique

ET J. L. PIETTE

Institut de Chimie organique, Université de Liège, Quai Roosevelt, 4000-Liège, B-Belgique

(Reçu le 17 février 1975, accepté le 10 mars 1975)

The crystal and molecular structure of *o*-formylphenylselenenyl bromide has been determined by three-dimensional X-ray analysis. Crystals are orthorhombic, *Pc*2₁*n*, with $a = 15.632$, $b = 4.582$, $c = 11.084$ Å and $Z = 4$. The refinement led to a final *R* value of 0.060. The molecule has a planar *cis* conformation. The structure is compared with that of *o*-formylphenyltellurenyl bromide.

Introduction

La détermination de la structure cristalline et moléculaire du bromure d'*o*-formyl phénylsélénényle

(C₇H₅OSeBr) s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude physico-chimique des benzaldéhydes *ortho*-substitués caractérisés sur la Fig. 1.

Des travaux récents ont été consacrés aux composés

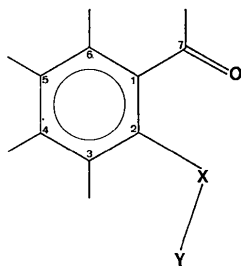
tellurés (Baiwir, Llabres, Denoel & Piette, 1973; Baiwir, Llabres, Dideberg, Dupont & Piette, 1974a). La résonance magnétique nucléaire (r.m.n.) et la spectroscopie infra-rouge ont montré l'influence du substituant Y sur le groupement aldéhydique: l'électronégativité croissante de Y entraînant à la fois l'augmentation du déplacement chimique du proton aldéhydique et l'abaissement de la fréquence de vibration du groupement carbonyle. Un modèle a été proposé pour rendre compte de ces observations: la molécule adopte une conformation du type *cis* si l'on considère la position relative du carbonyle et du substituant en *ortho*. La détermination au moyen de la diffraction des rayons X de la structure du dérivé bromé (TeBr) a confirmé ce résultat.

Dans le présent travail, nous rapportons les premiers résultats relatifs aux analogues sélénés des composés décrits plus haut et, plus particulièrement, la structure du benzaldéhyde substitué en *ortho* par la fonction Se-Br.

Partie expérimentale

Le produit étudié a été obtenu par bromation directe suivie de déquaternisation dans l'alcool éthylique de l'*o*-méthylsélénobenzaldéhyde. Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution à chaud du composé dans l'éthanol; ils ont une coloration orange et une forme tabulaire (101) allongée suivant l'axe *b*.

Les données physiques et cristallographiques du composé étudié sont reprises dans le Tableau 1.



X = S, Se, Te
Y = Cl, Br, I, CN, CH₃

Fig. 1. Molécules étudiées.

Tableau 1. *Données physiques et cristallographiques du bromure d'o-formyl phénylsélénylène*

C ₇ H ₅ OSeBr	$V = 793,9 \text{ \AA}^3$
P.M. 264,0	$\rho_c = 2,208 \text{ g cm}^{-3}$
Orthorhombique: $a = 15,632 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 131,78 \text{ cm}^{-1}$
$b = 4,582 (1)$	$F(000) = 496$
$c = 11,084 (3)$	Dimensions du cristal =
$Pc2_1n, Z = 4$	$0,2 \times 0,2 \times 0,04 \text{ mm}$
	$\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$

Les intensités de 574 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger-Watts. Les valeurs des intensités des différents blocs de mesure ont été corrélées et remises à échelle, puis corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz.

Détermination et affinement de la structure

Les positions des atomes de brome et de sélénium ont été obtenues par méthode directe au moyen du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les coordonnées des atomes de carbone ont été déduites de la synthèse ($F_o - F_c$). Les premiers cycles d'affinement ont été réalisés avec l'approximation des blocs diagonaux (9×9 pour Se et Br, 4×4 pour C et O) à l'aide du programme *NRC-10* de Ahmed (1966). Ensuite, l'affinement a été poursuivi en utilisant la matrice entière des équations normales au moyen du programme *SFLS* de Prewitt (1967) dans une version modifiée. Les poids sont calculés suivant le schéma de Cruickshank (1960).

La valeur finale du facteur $R = \sum |F_o - F_c| / F_o$ est égale à 6% pour 489 réflexions et celle de $R_w = \sum w |F_o - F_c| / \sum w |F_o|$ à 7,8%.*

Description de la structure

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique anisotropes avec leurs déviations standard. La Fig. 2 montre une vue stéréographique de la molécule, paral-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30994: 7 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.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$) avec leurs déviations standard*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Br(1)	828 (1)	7898 (0)	4262 (2)	34 (1)	872 (18)	121 (2)	83 (5)	13 (1)	34 (8)
Se(1)	1746 (1)	5449 (14)	2841 (2)	39 (1)	714 (16)	97 (2)	-27 (5)	-18 (1)	-88 (9)
O(1)	2690 (11)	3155 (57)	1547 (15)	65 (9)	841 (120)	121 (18)	-351 (40)	28 (11)	-92 (54)
C(1)	3550 (13)	6317 (49)	2694 (18)	38 (9)	417 (163)	64 (18)	28 (29)	10 (10)	20 (41)
C(2)	2784 (12)	7149 (45)	3320 (19)	32 (9)	325 (123)	82 (18)	-44 (26)	-12 (10)	20 (39)
C(3)	2899 (13)	9184 (60)	4308 (25)	25 (9)	691 (165)	155 (31)	-88 (32)	-59 (14)	-39 (62)
C(4)	3715 (13)	10130 (78)	4556 (19)	38 (10)	800 (204)	92 (19)	-159 (45)	-1 (11)	53 (60)
C(5)	4440 (15)	9358 (64)	3916 (23)	40 (10)	713 (176)	113 (24)	111 (36)	1 (14)	-40 (53)
C(6)	4349 (15)	7342 (65)	2973 (22)	42 (11)	610 (202)	121 (25)	-54 (41)	29 (14)	28 (60)
C(7)	3413 (17)	4143 (65)	1797 (25)	29 (13)	671 (171)	104 (25)	-144 (40)	10 (16)	-38 (56)

lément à l'axe *c* de la maille (programme *ORTEP* II, Johnson, 1971). Les Figs. 3 et 4 montrent l'empilement des molécules dans la maille à l'aide de projections (010) et (001). Les distances et angles de liaison sont repris dans les Tableaux 3 et 4. Les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å sont reprises dans le Tableau 5.

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å) et déviations standard

Se—Br	2,403 (4)	C(3)—C(4)	1,376 (31)
Se—C(2)	1,876 (19)	C(4)—C(5)	1,381 (33)
O—C(7)	1,248 (33)	C(5)—C(6)	1,397 (38)
C(1)—C(7)	1,420 (36)	C(1)—C(6)	1,370 (32)
C(1)—C(2)	1,433 (28)	Se···O	2,305 (19)
C(2)—C(3)	1,445 (34)		

Tableau 4. Angles des liaisons (°) et déviations standard

C(2)—Se—Br	98,0 (6)	C(2)—C(3)—C(4)	118 (2)
C(1)—C(2)—Se	118 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	125 (2)
C(2)—C(1)—C(7)	113 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	118 (2)
C(1)—C(7)—O	123 (2)	C(5)—C(6)—C(1)	119 (2)
C(3)—C(2)—Se	126 (2)	C(6)—C(1)—C(2)	124 (2)
C(6)—C(1)—C(7)	122 (2)	C(2)—Se···O	79,1 (8)
C(1)—C(2)—C(3)	116 (2)	C(7)—O···Se	106 (2)

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å)

Code de symétrie

ii $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; iii $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$; iv $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$.

Br—C(6 ⁱⁱ)	3,945
Br—C(7 ⁱⁱ)	3,992
Br—C(1 ⁱⁱⁱ)	3,972
Br—C(7 ⁱⁱⁱ)	3,489
Br—Br ^{iv}	3,820
O—C(3 ⁱⁱⁱ)	3,202
O—C(4 ⁱⁱⁱ)	3,401
C(4)—C(5 ^{iv})	3,861
C(5)—C(5 ^{iv})	3,746

Discussion

Planéité de la molécule

Nous avons calculé l'équation du plan moyen de la molécule par la méthode des moindres carrés:

$$-0,1322x + 0,7432y - 0,6558z + 0,5965 = 0$$

(r.m.s. = 0,026).

L'écart maximum à ce plan est de 0,04 Å alors que la déviation standard de cet écart est de 0,03 Å. On peut donc considérer que, dans la limite des erreurs expérimentales, la molécule étudiée est plane.

Comparison avec le composé telluré

Dans le cas des halogénures d'*o*-formylphényl tellurényl, nous avons proposé un modèle dans lequel le groupement carbonyle est polarisé dans le sens C^{s+}···O^{s-} par suite d'une interaction électrostatique avec le groupement Te^{s'+}—Br^{s'-}. Ce modèle repose sur des données spectroscopiques (déblindage du proton aldéhydique et diminution de la fréquence de vibration de la liaison C=O avec l'accroissement de l'électronégativité du substituant lié au tellure). Il a été corroboré par l'étude aux rayons X du bromure [allongement de

la longueur de la liaison C=O et diminution de celle de la liaison C(1)—C(7)].

La question se pose de savoir dans quelle mesure ce modèle peut s'appliquer au dérivé sélénié. Les résultats de mesures par spectroscopie infra-rouge et par r.m.n. sont résumés dans les Tableaux 6 et 7. Ils montrent clairement que les phénomènes rencontrés dans les dérivés tellurés et décrits ci-dessus se manifestent

Tableau 6. Fréquences de vibration C=O (cm⁻¹) (Piette: résultats non publiés, 1974)

Solvant utilisé: CCl ₄ .			
Benzaldéhyde	1690	SeCl	1620
TeCl	1589	SeBr	1625
TeBr	1588	SeCN	1670
TeI	1594		
TeCN	1642		

Tableau 7. Déplacement chimique du proton aldéhydique (ce travail)

Solvant utilisé: CS ₂ .			
Benzaldéhyde	10,00 p.p.m. (TMS)		
TeCl	10,56	SeCl	10,17 p.p.m
TeBr	10,50	SeBr	10,11
TeI	10,26	SeCN	10,06
TeCN	10,22		



Fig. 2. Vue stéréographique de la molécule parallèlement à l'axe *c*.

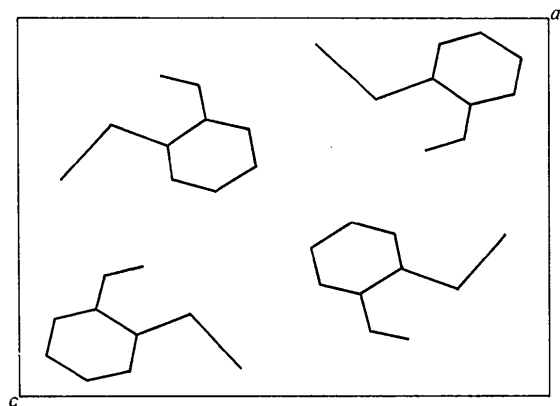


Fig. 3. Projection (010) de la structure.

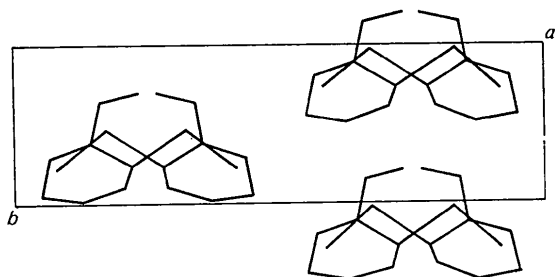


Fig. 4. Projection (001) de la structure.

dans les dérivés séléniés mais de façon moins intense. Comme on pouvait s'y attendre, le modèle décrit s'applique encore d'une manière satisfaisante aux composés séléniés. Par ailleurs, la détermination de la structure cristalline du composé SeBr confirme ce résultat, le Tableau 8 illustrant l'allongement de la liaison C=O dans ce composé. En effet, si on excepte, l' α -bromoacétophenone, ce qui se conçoit aisément, cette distance ne dépasse jamais 1,22 Å dans les composés décrits dans la littérature, alors que nous mesurons respectivement 1,25 Å (SeBr) et 1,28 Å (TeBr). On notera ici également un effet plus marqué dans le cas du composé telluré. De la même façon, on remarque un raccourcissement significatif de la liaison C(1)-C(7): 1,42 Å (SeBr) et 1,44 Å (TeBr) alors que l'on rencontre habituellement des valeurs de l'ordre de 1,5 Å dans la littérature.

Tableau 8. *Groupements formyl et acétyl*

Composé	$r_{C=O}$	$r_{C(1)-C(7)}$	Références
C ₆ H ₄ .COH. SeBr	1,247 Å	1,420 Å	Ce travail
C ₆ H ₄ .COH. TeBr	1,283	1,440	Baiwir <i>et al.</i> (1974)
<i>o</i> -Nitrobenzaldéhyde	1,204	1,506	Coppens (1964)
Acétophénone	1,216	1,494	Tanimoto <i>et al.</i> (1973)
α -Bromoacétophénone	1,258	1,486	Gupta & Prasad (1971)
<i>p</i> -Nitroacétophénone	1,207	1,494	Kim <i>et al.</i> (1973)
Acétyl-4 nitro-2' biphényl	1,216	1,494	Sutherland <i>et al.</i> (1974)

La comparaison entre TeBr et SeBr nous amène encore à envisager l'existence d'une liaison Se-O. La distance mesurée, 2,305 Å, élimine pratiquement cette hypothèse car elle dépasse largement celles citées dans la littérature.

En conclusion, comme dans le cas du dérivé telluré, mais de façon beaucoup moins nette, on note ici une tendance à la formation d'un cycle à cinq pièces.

La coordination du sélénium

Les travaux de Foss et de ses collaborateurs ont montré que le tellure bivalent pouvait acquérir la coordination 4 (Foss, 1970). Nous avons rencontré une telle coordination dans le bromure d'*o*-formyl phenyl-tellurényle, le modèle de Foss permettent notamment d'expliquer la 'liaison' Te-O.

Si on excepte le 1,4-diselenocyanatobenzène (McDonald & Pettit, 1970) une telle coordination n'a jamais été décrite dans le cas du sélénium. En ce qui concerne le composé Se-Br, nous avons déjà signalé que l'hypothèse d'une liaison Se-O était peu réaliste et, de plus, on voit mal quel pourrait être le quatrième ligand dans le cas où on envisagerait un modèle analogue à celui de Foss (*cf.* Figs. 3 et 4).

On admettra donc que le sélénium adopte dans notre composé la coordination 2 classique, l'angle de valence (98°) ayant une valeur intermédiaire entre l'angle

mesuré dans H₂Se (91°) et la valeur moyenne mesurée dans les dérivés séléniés (104°) (Abrahams, 1956).

La distance Se-C mesurée est assez voisine de la distance mesurée dans le cas du séléno-phène; elle est plus courte que celle rencontrée dans le cas de sélénium bivalent exocyclique (Tableau 9), résultat en accord avec la tendance à la formation d'un cycle à cinq pièces.

Tableau 9. *Distances Se-C*

Composé	r (Å)	Référence
C ₆ H ₄ .COH. SeBr	1,876	Ce travail
Séléno-phène	1,863	Brown <i>et al.</i> (1968)
C ₆ H ₅ .Se.Se.C ₆ H ₅	1,93	Marsh (1952)
Diseleno-1,4 cyanatobenzène	1,916	McDonald & Pettit (1970)

Quant à la distance Se-Br, il n'en existe aucune mesure parue récemment dans la littérature. Bornons-nous donc à signaler que la distance mesurée, 2,403 Å peut difficilement être comparée à celle donnée par McCullough & Marsh (1950): 2,55 Å.

Nous tenons à remercier MM les Professeurs H. Brasseur, J. Toussaint et M. Renson pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.

Références

- ABRAHAMS, S. C. (1956). *Quart. Rev.* **A31**, 407-436.
 AHMED, F. R. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, National Research Council, Canada.
 BAIWIR, M., LLABRES, G., DENOEL, J. & PIETTE, J. L. (1973). *Mol. Phys.* **25**, 1-7.
 BAIWIR, M., LLABRES, G., DIDEBERG, O., DUPONT, L. & PIETTE, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 139-143.
 BROWN, R. D., BURDEN, F. R. & GODFREY, P. D. (1968). *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 415-421.
 COPPENS, P. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 573-578.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
 FOSS, O. (1970). *Pure Appl. Chem.* **24**, 31-48.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 GUPTA, M. P. & PRASAD, S. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1649-1653.
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
 KIM, J. K. S., BOYKO, E. R. & CARPENTER, G. B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1141-1144.
 MCCULLOUGH, J. D. & MARSH, R. E. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 41-45.
 McDONALD, W. S. & PETIT, L. D. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2044-2046.
 MARSH, R. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 458-462.
 PREWITT, C. T. (1967). *SFLS* program, Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware.
 SUTHERLAND, H. H., HOGG, J. H. C. & WILLIAMS, D. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1562-1565.
 TANIMOTO, Y., KOBAYASHI, H., NAGAKURA, S. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1822-1826.