

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* A29, 231–234.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 182.
- LESSINGER, L. (1976). *Acta Cryst.* A32, 538–550.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England and Louvain-La-Neuve, Belgium.
- MIRAVITLLES, C., PLANA, F., BRIANSÓ, J. L. & FONT-ALTABA, M. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* 3, 439–442.
- PLANA, F., BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLLES, C. & FONT-ALTABA, M. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* 2, 613–617.
- PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSÓ, J. L. & FONT-ALTABA, M. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* 2, 573–576.
- PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSÓ, J. L. & FONT-ALTABA, M. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* 3, 135–140.
- WOOLFSON, M. M. (1954). *Acta Cryst.* 7, 65–67.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 2664

### Cristallochimie du Sélénium(+IV). III. Structure Cristalline de $\text{CuSe}_2\text{O}_5$

PAR GEORGES MEUNIER,\* CHRISTER SVENSSON ET ALAIN CARPY

*Inorganic Chemistry 2, Chemical Center, University of Lund, LTH Box 740 S-22007, Lund 7, Suède*

(Reçu le 21 janvier 1976, accepté le 10 février 1976)

$\text{CuSe}_2\text{O}_5$ , synthesized by solid-state reaction, crystallizes in the monoclinic system with  $a=12.254$ ,  $b=4.858$ ,  $c=7.960$  Å,  $\beta=110.7^\circ$ ; the space group is  $C2/c$ . The structure is characterized by zigzag strings of composition  $(\text{CuSe}_2\text{O}_5)_n$ , parallel to the  $c$  axis. In each string Cu is strongly bonded to four O atoms which form an approximately square-planar configuration. The Se atoms have a threefold coordination; two  $\text{SeO}_3$  pyramids share a corner to form a  $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$  group. All selenium(+IV) lone pairs belong to a plane parallel to (100).

Dans le système  $\text{CuO-SeO}_2$ , trois phases ont été mises en évidence à  $450^\circ\text{C}$ :  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuSeO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{SeO}_4$  (Meunier, Bertaud & Galy, 1976). La détermination de la structure cristalline de  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$  fait suite à celle des phases  $\text{VSe}_2\text{O}_6$  (Meunier, Bertaud & Galy, 1974) et  $\text{ZnSe}_2\text{O}_5$  (Meunier & Bertaud, 1974). Elle entre ainsi dans le cadre général d'une étude sur la cristallochimie du sélénium(+IV) (Bertaud, 1974).

#### Rappel des données cristallographiques

$\text{CuSe}_2\text{O}_5$  cristallise dans le système monoclinique. Les groupes spatiaux possibles sont  $Cc$  ou  $C2/c$ . La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ( $d=4,49 \pm 0,04$  g  $\text{cm}^{-3}$ ) est en bon accord avec la densité calculée ( $d_x=4,52$  g  $\text{cm}^{-3}$ ) pour quatre motifs  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$  par maille (Tableau 1).

\* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

Tableau 1. *Données radiocristallographiques de  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$*

Système monoclinique	Groupe spatial $C2/c$
$a$ 12,254 (5) Å	$d$ $4,49 \pm 0,04$ g $\text{cm}^{-3}$
$b$ 4,858 (3)	$d_x$ 4,52
$c$ 7,960 (3)	$Z$ 4
$\beta$ 110,7 (1)°	

#### Détermination de la structure

La forme du cristal choisi pour la détermination structurale peut être assimilée à un prisme de section hexagonale, de hauteur 0,09 et de section 0,06 mm.

Les intensités des réflexions  $hkl$  ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius (radiation  $\text{Mo K}\alpha$ ). L'angle maximum de mesure était  $\theta=27,5^\circ$ . Les intensités des 462 réflexions indépendantes retenues pour l'affinement ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion des atomes de cuivre, de sélénium et d'oxygène ont été tirés des tables de Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Les calculs ont été effectués sur Univac 1108.

La méthode d'addition symbolique utilisant le programme GAASA (Lindgren, Lindqvist & Nyborg, 1970) a été utilisée. Bien qu'il n'ait pas été possible de choisir entre les groupes  $Cc$  non-centrosymétrique et  $C2/c$  centrosymétrique, à partir des tests statistiques effectués sur  $|E|$ , l'hypothèse du groupe  $C2/c$  a été envisagée en premier.

Après traitement des données, il a été possible de déterminer la position des atomes lourds (Cu, Se). Après quelques cycles d'affinement, le facteur  $R$  était 0,17.

Les positions des atomes d'oxygène ont été tirées de cartes de densité électronique. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope par la méthode des moindres carrés conduit à un facteur  $R=0,057$  dans le cas du groupe spatial  $C2/c$ . Dans l'hypothèse du groupe  $Cc$  non-centrosymétrique, le facteur  $R$  prend la valeur 0,06; cette hypothèse n'a pas été retenue, car, malgré l'augmentation du nombre de variables le facteur  $R$  n'est pas amélioré, les facteurs d'agitation thermique plus disparates et les distorsions du motif difficilement explicables.

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés au Tableau 2, les angles et les distances interatomiques sont donnés au Tableau 3, et les facteurs de structure calculés et observés au Tableau 4.

Tableau 3. Distances (Å) et angles interatomiques (°)

Se—Se'	3,209 (2)	O(1)—Cu—O(11)	180
Se—O(12)	1,670 (7)	O(2)—Cu—O(21)	180
Se—O(2)	1,668 (7)	O(1)—Cu—O(2)	83,5 (3)
Se—O(3)	1,831 (5)	O(1)—Cu—O(21)	96,5 (3)
Se—O(13)	2,831 (7)	O(3)—Cu—O(1)	81,8 (2)
Cu—O(1) ( $\times 2$ )	1,922 (7)	O(3)—Cu—O(2)	96,5 (3)
Cu—O(2) ( $\times 2$ )	1,941 (7)	O(1)—O(2)—O(11)	89,5 (2)
Cu—O(3) ( $\times 2$ )	2,725 (7)	O(2)—O(1)—O(21)	90,6 (3)
O(2)—O(12)	2,614 (9)	O(12)—Se—O(2)	103,1 (3)
O(3)—O(12)	2,74 (1)	O(12)—Se—O(3)	102,8 (3)
O(12)—O(13)	2,99 (1)	O(2)—Se—O(3)	101,4 (3)
O(13)—O(2)	3,351 (9)	Se—O(3)—Se'	122,4 (6)
O(1)—O(2)	2,57 (1)		
O(1)—O(21)	2,88 (1)		
O(1)—O(3)	3,104 (7)		
O(2)—O(3)	2,71 (1)		

Tableau 2. Coordonnées réduites des atomes

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont de la forme:  $\exp(-h^2\beta_{11}-k^2\beta_{22}-l^2\beta_{33}-2hk\beta_{12}-2kl\beta_{23}-2hl\beta_{13})$ .  
Les termes  $\beta_{ij}$  sont multipliés par  $10^4$ .

Positions	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu 4(a)	0	0	0	13 (1)	96 (6)	39 (3)	-4 (2)	7 (1)	12 (3)
Se 8(f)	0,1399 (1)	-0,4353 (2)	0,3299 (1)	12 (1)	73 (4)	33 (2)	3 (1)	8 (1)	2 (1)
O(1) 8(f)	0,1258 (6)	0,2251 (15)	-0,0131 (9)	24 (5)	159 (28)	76 (12)	-1 (11)	11 (6)	61 (16)
O(2) 8(f)	0,1256 (6)	-0,2237 (15)	0,1584 (9)	26 (5)	141 (27)	85 (13)	13 (10)	14 (6)	72 (16)
O(3) 4(e)	0	-0,6168 (20)	$\frac{1}{4}$	8 (6)	116 (33)	71 (15)	0	5 (8)	0

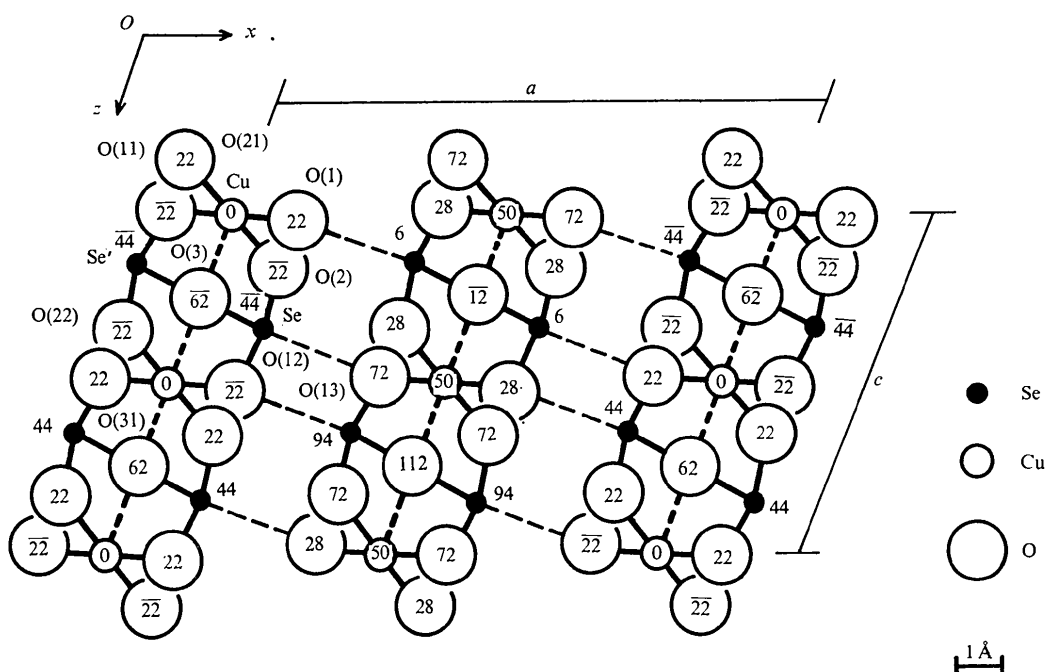

 Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$  sur le plan (010).

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0	0	0	100	100	0	0	0	100	100
1	0	0	100	100	1	0	0	100	100
2	0	0	100	100	2	0	0	100	100
3	0	0	100	100	3	0	0	100	100
4	0	0	100	100	4	0	0	100	100
5	0	0	100	100	5	0	0	100	100
6	0	0	100	100	6	0	0	100	100
7	0	0	100	100	7	0	0	100	100
8	0	0	100	100	8	0	0	100	100
9	0	0	100	100	9	0	0	100	100
10	0	0	100	100	10	0	0	100	100
11	0	0	100	100	11	0	0	100	100
12	0	0	100	100	12	0	0	100	100
13	0	0	100	100	13	0	0	100	100
14	0	0	100	100	14	0	0	100	100
15	0	0	100	100	15	0	0	100	100
16	0	0	100	100	16	0	0	100	100
17	0	0	100	100	17	0	0	100	100
18	0	0	100	100	18	0	0	100	100
19	0	0	100	100	19	0	0	100	100
20	0	0	100	100	20	0	0	100	100
21	0	0	100	100	21	0	0	100	100
22	0	0	100	100	22	0	0	100	100
23	0	0	100	100	23	0	0	100	100
24	0	0	100	100	24	0	0	100	100
25	0	0	100	100	25	0	0	100	100
26	0	0	100	100	26	0	0	100	100
27	0	0	100	100	27	0	0	100	100
28	0	0	100	100	28	0	0	100	100
29	0	0	100	100	29	0	0	100	100
30	0	0	100	100	30	0	0	100	100
31	0	0	100	100	31	0	0	100	100
32	0	0	100	100	32	0	0	100	100
33	0	0	100	100	33	0	0	100	100
34	0	0	100	100	34	0	0	100	100
35	0	0	100	100	35	0	0	100	100
36	0	0	100	100	36	0	0	100	100
37	0	0	100	100	37	0	0	100	100
38	0	0	100	100	38	0	0	100	100
39	0	0	100	100	39	0	0	100	100
40	0	0	100	100	40	0	0	100	100
41	0	0	100	100	41	0	0	100	100
42	0	0	100	100	42	0	0	100	100
43	0	0	100	100	43	0	0	100	100
44	0	0	100	100	44	0	0	100	100
45	0	0	100	100	45	0	0	100	100
46	0	0	100	100	46	0	0	100	100
47	0	0	100	100	47	0	0	100	100
48	0	0	100	100	48	0	0	100	100
49	0	0	100	100	49	0	0	100	100
50	0	0	100	100	50	0	0	100	100
51	0	0	100	100	51	0	0	100	100
52	0	0	100	100	52	0	0	100	100
53	0	0	100	100	53	0	0	100	100
54	0	0	100	100	54	0	0	100	100
55	0	0	100	100	55	0	0	100	100
56	0	0	100	100	56	0	0	100	100
57	0	0	100	100	57	0	0	100	100
58	0	0	100	100	58	0	0	100	100
59	0	0	100	100	59	0	0	100	100
60	0	0	100	100	60	0	0	100	100
61	0	0	100	100	61	0	0	100	100
62	0	0	100	100	62	0	0	100	100
63	0	0	100	100	63	0	0	100	100
64	0	0	100	100	64	0	0	100	100
65	0	0	100	100	65	0	0	100	100
66	0	0	100	100	66	0	0	100	100
67	0	0	100	100	67	0	0	100	100
68	0	0	100	100	68	0	0	100	100
69	0	0	100	100	69	0	0	100	100
70	0	0	100	100	70	0	0	100	100
71	0	0	100	100	71	0	0	100	100
72	0	0	100	100	72	0	0	100	100
73	0	0	100	100	73	0	0	100	100
74	0	0	100	100	74	0	0	100	100
75	0	0	100	100	75	0	0	100	100
76	0	0	100	100	76	0	0	100	100
77	0	0	100	100	77	0	0	100	100
78	0	0	100	100	78	0	0	100	100
79	0	0	100	100	79	0	0	100	100
80	0	0	100	100	80	0	0	100	100
81	0	0	100	100	81	0	0	100	100
82	0	0	100	100	82	0	0	100	100
83	0	0	100	100	83	0	0	100	100
84	0	0	100	100	84	0	0	100	100
85	0	0	100	100	85	0	0	100	100
86	0	0	100	100	86	0	0	100	100
87	0	0	100	100	87	0	0	100	100
88	0	0	100	100	88	0	0	100	100
89	0	0	100	100	89	0	0	100	100
90	0	0	100	100	90	0	0	100	100
91	0	0	100	100	91	0	0	100	100
92	0	0	100	100	92	0	0	100	100
93	0	0	100	100	93	0	0	100	100
94	0	0	100	100	94	0	0	100	100
95	0	0	100	100	95	0	0	100	100

Discussion

La coordinnence du cuivre est en tout point comparable à celle rencontrée en particulier dans l'oxyde CuO (Åsbrink & Norrby, 1970). Les distances Cu-O équatoriales sont de 1,922 et 1,941 Å (1,951 et 1,961 Å dans CuO) et la distance axiale est de 2,725 Å (2,784 Å dans CuO).

Le groupement (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> est représenté à la Fig. 3. Les distances et les angles interatomiques sont très voisins de ceux trouvés précédemment dans VSe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Meunier, Bertaud & Galy, 1974) et ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Meu-

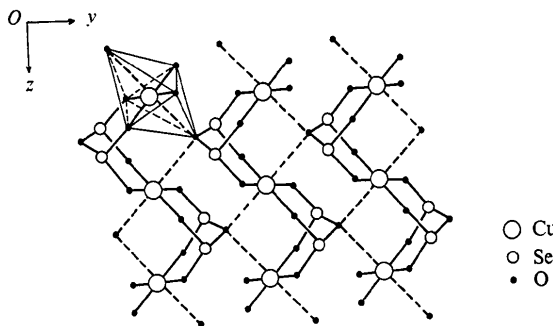


Fig. 2. Représentation de trois chaînes (CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> à la même cote x.

Description de la structure

La structure cristalline de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est différente de celle du composé homologue de tellure(+IV), CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, étudiée par Hanke, Kupčik & Lindqvist (1973).

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée à la Fig. 1.

Le cuivre occupe le centre d'un carré légèrement déformé aux sommets duquel se trouvent quatre atomes d'oxygène. Deux autres atomes d'oxygène [O(3) et O(31)] plus éloignés, forment avec les précédents un octaèdre allongé suivant la direction Oz.

Le sélénium est lié à trois atomes d'oxygène voisins avec lesquels il forme une pyramide à base triangulaire. Deux pyramides SeO<sub>3</sub> et Se'O<sub>3</sub> mettent un sommet en commun, O(3), formant ainsi un groupement (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>.

Dans la direction [001], les groupements (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> sont reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes de cuivre de façon à former une chaîne en zigzag de composition (CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> (Fig. 2). Sur cette figure sont représentées trois chaînes à la même cote x; elles sont reliées entre elles par les liaisons Cu-O(3)=2,725 Å, les distances Se-O les plus voisines étant de l'ordre de 3,15Å.

Dans le plan (010), deux chaînes consécutives sont vraisemblablement connectées par des liaisons longues: Se-O(13)=2,831 Å (Fig. 1).

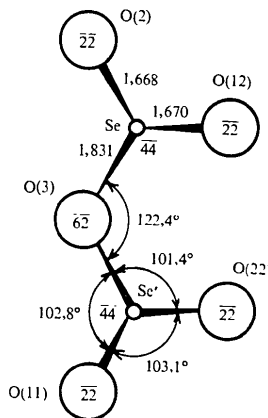


Fig. 3. Représentation du groupement (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>.

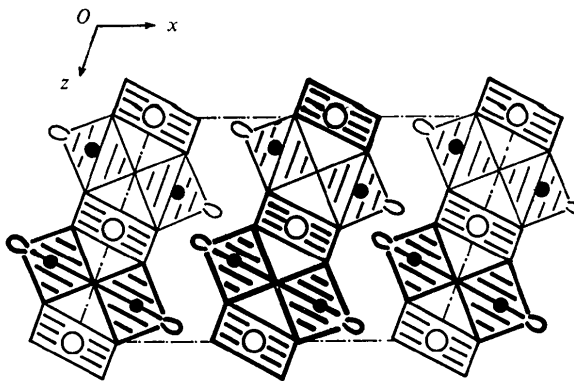


Fig. 4. Projection idéalisée de la structure de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010).

nier & Bertaud, 1974). En particulier l'angle Se–O(3)–Se' égal à 122,4 est très proche de 119,6 (VSe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) et 121,6° (ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Bien que la coordination trois du sélénium ait été retenue il faut noter la présence d'un quatrième atome d'oxygène à une distance de 2,831 Å du sélénium [Se–O(13)]. Cette liaison faible assure vraisemblablement la cohésion du réseau (Fig. 1).

Par application de la théorie sur le rôle stéréochimique des paires électroniques non liées, avancée par Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975), l'environnement du sélénium peut être décrit par un tétraèdre quasi régulier; les trois atomes d'oxygène O(12), O(2) et O(3) forment la base du tétraèdre, l'atome de sélénium n'occupe pas le centre; il est situé plus près de l'apex que des sommets qui constituent la base.

A la Fig. 4 est schématisée la projection de la structure de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010). Les paires *E* non liées sont pratiquement situées dans des plans parallèles au plan (100) et pointent alternativement dans des directions opposées. La distance paire–paire au sein de ces plans, calculée à partir du modèle proposé par Galy, Meunier, Andersson & Åström, est de 2,38 Å.

Les auteurs remercient les Drs Sten Andersson et Jean Galy pour les nombreuses discussions critiques et fructueuses, qu'ils ont eues avec eux. Ce travail a reçu l'aide financière du Conseil National Suédois de la Recherche Scientifique et du Centre National de la Recherche Scientifique.

#### Références

- ÅSBRINK, S. & NORRBY, L. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 8–15.  
 BERTAUD, M. (1974). Thèse de Doctorat en Chimie, Univ. Bordeaux I.  
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* 13, 142–159.  
 HANKE, K., KUPČIK, V. & LINDQVIST, O. (1973). *Acta Cryst.* B29, 963–970.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040–1044.  
 LINDGREN, G., LINDQVIST, O. & NYBORG, J. (1970). *Acta Chem. Scand.* 24, 732–737.  
 MEUNIER, G. & BERTAUD, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2840–2843.  
 MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2834–2839.  
 MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1976). A paraître.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 2667

## The Crystal and Molecular Structure of 6-Deoxy-6-azido-14-hydroxydihydroisomorphine, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

BY ALAJOS KÁLMÁN AND ZSUZSA IGNÁTH

*Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,  
H-1525-Budapest, P.O.B. 17, Hungary*

KÁLMÁN SIMON

*Chinoin Works for Pharmaceutical and Chemical Products, H-1045-Budapest IV, Tó utca 5, Hungary*

AND REZSŐ BOGNÁR AND SÁNDOR MAKLEIT

*Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, H-4010-Debrecen, Hungary*

(Received 12 March 1976; accepted 9 April 1976)

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (3,14β-dihydroxy-4,5α-epoxy-6β-azido-17-methylmorphinane) (14-OH-azidomorphine), monoclinic, *P*2<sub>1</sub>, *a* = 7.442 (4), *b* = 13.232 (8), *c* = 7.920 (5) Å, β = 95.41 (10)°, *Z* = 2. The structure was solved by direct methods. An *R* of 0.134 was obtained for 1250 observed reflexions after least-squares refinement. A comparison with the structure of azidomorphine [Sasvári, Simon, Bognár & Makleit, *Acta Cryst.* (1974), B30, 634–641] shows that the substitution of an OH group for the H atom on C(14) does not alter the chair conformation of rings *C* and *D*, but the orientation of the azido group is different.

#### Introduction

The introduction of a C(6)-azido group into dihydroisomorphine increases analgesic activity and considerably decreases tolerance capacity and dependence liability relative to morphine (Knoll, Fürst & Kelemen, 1971). It is known that the introduction of a 14-OH

group into morphine decreases toxicity and, because the analgesic activity is usually increased, compounds with a better safety margin are produced (Seki, 1965). With this in mind we synthesized (Bognár, Makleit, Knoll, Berényi & Horváth, 1975; Makleit, Knoll, Bognár, Berényi, Somogyi & Kiss, 1976) 3,14β-dihydroxy-4,5α-epoxy-6β-azido-17-methylmorphinane (14-