

Structures Cristallines de Deux Halogénures de Benzétellurényle: le Chlorotelluro-2 *N*-Méthyl-benzamide et le Solvate 1 : 1 Bromotelluro-2 Benzamide–Diméthylsulfoxyde

PAR L. DUPONT, O. DIDEBERG ET J. LAMOTTE

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET J. L. PIETTE

Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 18 juillet 1978, accepté le 19 décembre 1978)

Abstract

Crystals of 2-(chlorotelluro)-*N*-methylbenzamide, $C_8H_8ClN\text{OTe}$, $M_r = 297.2$, are orthorhombic, $P2_1ab$, with $a = 7.632$ (3), $b = 16.834$ (5), $c = 7.532$ (3) Å, $Z = 4$, $D_c = 2.04$ Mg m $^{-3}$, $V = 967.6$ Å 3 . Crystals of the 1:1 solvate 2-(bromotelluro)benzamide–dimethyl sulfoxide, $C_7H_6BrN\text{OTe} \cdot C_2H_6OS$, $M_r = 405.8$, are orthorhombic, $P2_12_12_1$, with $a = 12.631$ (4), $b = 21.437$ (6), $c = 4.859$ (2) Å, $Z = 4$, $D_c = 2.05$ Mg m $^{-3}$, $V = 1315.7$ Å 3 . The two structures were determined by direct methods and refined by least squares to final R values of 0.052 and 0.043, respectively, for the Cl and Br compounds. The same *s-cis* conformation is observed here as in the (2-carboxybenzene)tellurenyl halides already studied, with Te–O distances of 2.250 (7) Å in the first title compound and 2.237 (8) Å in the second.

Introduction

Les halogénures de tellurényle aromatiques 2-carbonylés sont des intermédiaires importants en synthèse organique, notamment pour la préparation d'hétérocycles tellurés (Talbot, Piette & Renson, 1976).

Ils se présentent sous une conformation *s-cis* (Fig. 1a) dans laquelle l'atome d'oxygène se trouve près de l'atome de tellure partiellement chargé par l'atome d'halogène. Il s'établit entre Te et O une interaction électrostatique dont les manifestations sont nettement détectées par différentes méthodes spectroscopiques (Baiwir, Llabrès, Denoël & Piette, 1973). En infra-rouge, il n'y a qu'une seule bande C=O, donc probablement un seul conformère, et on observe un abaissement important de la fréquence $\nu_{C=O}$ par rapport au dérivé Te–CH $_3$, abaissement d'autant plus intense que

l'électronégativité du groupement X fixé sur le tellure est forte. En RMN, on détecte, pour les benzaldéhydes (Fig. 1a; $R_1 = H$), un déblindage important du proton aldéhydique dont l'intensité varie avec l'électronégativité de X .

Les benzamides devraient avoir un comportement semblable: c'est effectivement le cas pour les secondaires (Fig. 1b; $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$) et pour les tertiaires (Fig. 1b; $R_2 = R_3 = CH_3$). Cependant, dans le cas des benzamides primaires ($R_2 = R_3 = H$), on observe, quelle que soit l'électronégativité de X , une bande infra-rouge vers 165,0 mm $^{-1}$. Il a paru utile de vérifier si cette apparente anomalie de comportement des benzamides primaires en infra-rouge est due à une conformation différente (*s-trans* au lieu de *s-cis*).

Le présent travail concerne l'étude des structures d'un benzamide primaire: le bromotelluro-2 benzamide et d'un secondaire: le chlorotelluro-2 *N*-méthyl-benzamide (Fig. 2). Il montre que tous les tellurobenzamides, y compris les primaires, ont la même conformation *s-cis* que les autres dérivés d'halogénures de tellurényle aromatiques *o*-carbonylés. Il en résulte que la bande infra-rouge de 165,0 mm $^{-1}$ n'est pas due à un changement hypothétique de conformation, mais est simplement une bande de déformation N–H des benz-

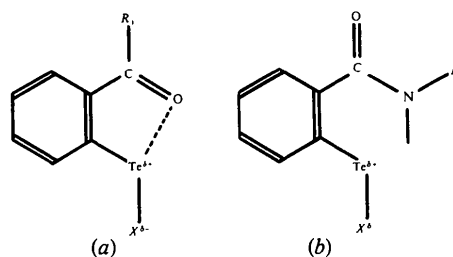


Fig. 1. (a) La conformation des halogénures de tellurényles *o*-carbonylés (*s-cis*). (b) Une conformation *a priori* possible des halogénotelluro-2 benzamide (*s-trans*).

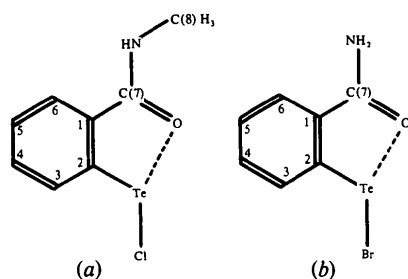


Fig. 2. (a) La molécule de $C_8H_8ClNOTe$. (b) La molécule de $C_7H_6BrNOTe$.

amides primaires, non influencée par des phénomènes électrostatiques; cette bande se superposerait à la bande $\nu_{C=O}$ lorsque $X = CH_3$.

Détermination des structures

Dans la suite, nous appellerons TeBr le dérivé bromé et TeCl, le dérivé chloré. Dans le cas du TeCl, les intensités de 1335 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger & Watts ($Mo K\alpha$); elles ont toutes été considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$]. Pour TeBr, il y avait 2232 réflexions indépendantes dont 502 considérées comme inobservées. Les intensités ont été corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz mais non de l'absorption [$\mu(TeCl) = 3,408 \text{ mm}^{-1}$; $\mu(TeBr) = 5,690 \text{ mm}^{-1}$].

Les positions des atomes lourds (Te, Cl, Br, S) ont été obtenues par méthode directe à l'aide du programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Les coordonnées des autres atomes non-hydrogène ont été déterminées par synthèse de Fourier. L'affinement de la structure TeCl a été réalisé avec la matrice entière des équations normales [programme *SFLS* de Prewitt (1967)] jusqu'à une valeur finale du facteur R conventionnel égale à 0,052 pour 1265 réflexions. Le schéma de pondération utilisé est celui de Cruickshank (1960). Les positions des atomes d'hydrogène ont été introduites dans le calcul des facteurs de structure, mais n'ont pas été affinées. On a procédé de même pour TeBr, mais en utilisant l'approximation des blocs diagonaux. La structure du TeBr contient une molécule de solvant (diméthylsulfoxyde) par unité asymétrique. La valeur finale de R est ici égale à 0,043 pour 1709 réflexions.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs de température anisotrope et les positions calculées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34136: 37 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Discussion

Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques des atomes non-hydrogène. Dans les Tableaux 2 et 3, on trouve les longueurs des liaisons et les angles de valence. La comparaison des distances dans TeCl et dans TeBr montre des différences significatives pour C(7)—C(1) et pour C(7)—N(1). Les plus grandes différences observées au niveau des angles de valence

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

	x	y	z
$C_8H_8ClNOTe$			
Te	7613 (0)	8428 (0)	-2981 (1)
Cl	7671 (14)	9863 (2)	-2052 (4)
N	7269 (27)	5955 (6)	-1734 (13)
O	7396 (16)	7101 (4)	-3253 (9)
C(1)	8635 (15)	7214 (6)	-258 (12)
C(2)	8646 (16)	8036 (7)	-500 (12)
C(3)	9191 (22)	8541 (8)	882 (18)
C(4)	9774 (21)	8188 (11)	2447 (19)
C(5)	9704 (21)	7381 (9)	2678 (15)
C(6)	9229 (19)	6907 (8)	1332 (14)
C(7)	7765 (65)	6728 (7)	-1816 (16)
C(8)	7563 (41)	5498 (6)	-3358 (18)
$C_7H_6BrNOTe \cdot C_2H_6OS$			
Te	6946 (1)	2400 (0)	514 (2)
Br	7423 (1)	1361 (1)	-2154 (3)
N	7543 (7)	4283 (4)	2979 (21)
O	6771 (5)	3343 (3)	2429 (18)
C(1)	8292 (6)	3534 (4)	-258 (21)
C(2)	8179 (7)	2930 (4)	-1224 (20)
C(3)	8879 (8)	2703 (5)	-3267 (22)
C(4)	9690 (7)	3093 (6)	-4215 (27)
C(5)	9787 (8)	3690 (6)	-3160 (27)
C(6)	9090 (8)	3915 (5)	-1239 (23)
C(7)	7505 (8)	3727 (5)	1837 (22)
S(51)	5043 (2)	4443 (1)	8539 (7)
O(51)	6004 (6)	4701 (4)	7090 (23)
C(51)	4882 (9)	3676 (5)	7273 (33)
C(52)	3926 (10)	4787 (7)	6903 (43)

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å)

	$C_8H_8ClNOTe$ ($X = Cl$)	$C_7H_6BrNOTe \cdot C_2H_6OS$ ($X = Br$)
Te—X	2,516 (3)	2,646 (1)
Te—O	2,250 (7)	2,237 (8)
Te—C(2)	2,133 (10)	2,105 (9)
N(1)—C(7)	1,36 (2)	1,31 (1)
N(1)—C(8)	1,46 (2)	
O(1)—C(7)	1,28 (2)	1,27 (1)
O(1)—C(2)	1,40 (2)	1,39 (1)
C(1)—C(6)	1,38 (2)	1,38 (1)
C(1)—C(7)	1,58 (2)	1,48 (1)
C(2)—C(3)	1,41 (2)	1,42 (1)
C(3)—C(4)	1,39 (2)	1,40 (2)
C(4)—C(5)	1,37 (2)	1,38 (2)
C(5)—C(6)	1,34 (2)	1,37 (2)
S—O(52)		1,51 (1)
S—C(51)		1,77 (1)
C—C(52)		1,78 (2)

concernent N—C(7)—O, N—C(7)—C(1) (environ 4°) et dans une moindre mesure O—Te—C(2) (environ 3°). L'allongement de la liaison C(7)—O par rapport à sa valeur classique dans les amides [1,23 (1) Å], les valeurs des angles Te—C(2)—C(1) et C(7)—C(1)—C(2) qui avoisinent 115°, et les distances Te—O (~2,24 Å) conduisent, comme pour le bromure du formyl-2 benzénétellurényle (Baiwir, Llabrès, Dideberg, Dupont & Piette, 1974) à l'hypothèse d'une résonance entre deux formules dont l'une présenterait une cyclisation C(1)C(7)OTeC(2). Les distances et les angles dans le diméthylsulfoxyde sont conformes aux valeurs attendues; en particulier, les deux distances S—C (1,77 et 1,78 Å) sont égales, aux erreurs expérimentales près, et peuvent être comparées à la moyenne des distances

Tableau 3. Angles des liaisons (°)

	C ₈ H ₈ CINOTe (X = Cl)	C ₇ H ₆ BrNOTe.C ₂ H ₆ OS (X = Br)
X—Te—O	168,6 (3)	170,7 (2)
X—Te—C(2)	92,7 (3)	95,1 (2)
O—Te—C(2)	78,5 (4)	75,6 (3)
C(7)—N—C(8)	115,1 (18)	
Te—O—C(7)	113,1 (15)	114,8 (6)
C(2)—C(1)—C(7)	114,8 (14)	115,1 (8)
C(2)—C(1)—C(6)	118,8 (14)	120,7 (8)
C(6)—C(1)—C(7)	126,2 (14)	124,2 (8)
Te—C(2)—C(1)	114,7 (8)	116,4 (6)
Te—C(2)—C(3)	124,8 (9)	123,9 (7)
C(1)—C(2)—C(3)	120,3 (11)	119,7 (8)
C(2)—C(3)—C(4)	117,6 (13)	118,8 (10)
C(3)—C(4)—C(5)	121,1 (14)	119,7 (11)
C(4)—C(5)—C(6)	120,3 (14)	121,3 (11)
C(1)—C(6)—C(5)	121,5 (12)	119,7 (10)
N—C(7)—O	116,5 (23)	121,2 (10)
N—C(7)—C(1)	125,5 (22)	121,2 (9)
O—C(7)—C(1)	117,9 (22)	117,5 (9)
O(51)—S—C(51)		105,7 (6)
O(51)—S—C(52)		106,1 (6)
C(51)—S—C(52)		98,0 (7)

Tableau 4. Angles de torsion (°)

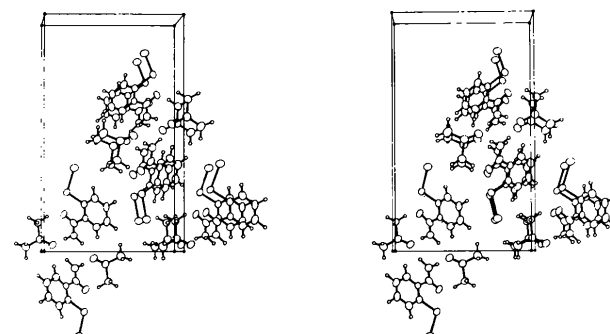
	C ₈ H ₈ CINOTe (X = Cl)	C ₇ H ₆ BrNOTe (X = Br)
X—Te—C(2)—C(3)	-4,2 (3)	3,7 (2)
X—Te—C(2)—C(1)	171,2 (3)	-176,1 (2)
Te—C(2)—C(1)—C(7)	-3,3 (9)	-1,3 (7)
Te—C(2)—C(3)—C(4)	177,6 (9)	-178,2 (7)
C(2)—C(1)—C(7)—O	10,3 (22)	-4,1 (9)
C(2)—C(1)—C(7)—N	-165,4 (22)	178,0 (9)
C(1)—C(7)—N—C(8)	-142,4 (23)	
C(1)—C(6)—C(5)—C(4)	-6,4 (14)	2,1 (11)
C(6)—C(5)—C(4)—C(3)	6,5 (14)	-1,4 (11)
C(5)—C(4)—C(3)—C(2)	-4,5 (14)	-0,5 (11)
N—C(7)—C(1)—C(6)	8,9 (23)	-2,2 (10)
O—C(7)—C(1)—C(6)	-175,4 (22)	175,7 (9)
C(8)—N—C(7)—O	41,8 (23)	
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	2,5 (11)	1,6 (8)
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-2,4 (13)	-1,0 (10)
C(5)—C(6)—C(1)—C(2)	4,4 (12)	0,9 (10)

(1,730 et 1,802 Å) obtenues dans la structure de l'acide trimésique sulfoxide (Herbstein, Kapon & Wasserman, 1978).

L'examen du Tableau 4 (angles de torsion) montre que la molécule TeBr est quasi plane. Les écarts à la planéité sont en effet inférieures à 4°. Dans TeCl, par contre, ces écarts vont jusqu'à 15°: ainsi l'angle C(2)—C(1)—C(7)—N vaut -165,4°. Les atomes C(1), C(7), N et O sont coplanaires, de même que C(1), C(2), C(6) et C(7), dans les deux structures; les sommes des angles de valence autour de C(1) et autour de C(7) valent chaque fois 360°.

Tableau 5. Contacts intermoléculaires <3,5 Å entre atomes non-hydrogène

C ₈ H ₈ CINOTe		C ₇ H ₆ BrNOTe.C ₂ H ₆ OS	
(i) $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$		(i) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$	
(ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$			
(iii) $x, \frac{1}{2} + y, -z$			
Cl—N ^{III}	3,41 (1)	N—O(51 ^I)	2,88 (1)
N—C(3 ^I)	3,18 (2)	N—O(51)	2,93 (1)
N—C(2 ^I)	3,37 (2)	O—C(51)	3,43 (2)
C(2)—C(7 ^{II})	3,32 (5)	C(6)—O(51 ^I)	3,38 (1)
C(3)—C(7 ^{II})	3,43 (4)		

Fig. 3. Vue suivant c de la structure de C₈H₈CINOTe.Fig. 4. Vue suivant c de la structure de C₇H₆BrNOTe.

Le Tableau 5 donne la liste des liaisons inférieures à 3,5 Å. Dans la structure TeBr, il y a deux liaisons NH...O avec l'oxygène du diméthylsulfoxyde. Les Figs. 3 et 4 montrent l'empilement, respectivement dans TeCl et dans TeBr, suivant l'axe *c*.

Les auteurs remercient MM les Professeurs J. Toussaint et M. Renson pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- BAIWIR, M., LLABRÈS, G., DENOËL, J. & PIETTE, J. L. (1973). *Mol. Phys.* **25**, 1–7.
- BAIWIR, M., LLABRÈS, G., DIDEBERG, O., DUPONT, L. & PIETTE, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 139–143.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, édité par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- HERBSTEIN, F. H., KAPON, M. & WASSERMAN, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1613–1617.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PREWITT, C. T. (1967). *SFLS*. State Univ. of New York, Stony Brook, Long Island, New York 11794, USA.
- TALBOT, J. M., PIETTE, J. L. & RENSON, M. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 294–296.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 852–856

The Molecular and Crystal Structures of 2-(1-Naphthyl)-1,3-indandione and 2-(2-Naphthyl)-1,3-indandione

BY INGBORG CSÖREGH

Department of Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-106 91 Stockholm, Sweden

AND MARIAN ECKSTEIN

Department of the Chemical Technology of Drugs, N. Copernicus Academy of Medicine, ul. Skaleczna 10, 31-065 Kraków, Poland

(Received 26 October 1978; accepted 15 December 1978)

Abstract

The crystal structures of the 2-(1-naphthyl) and 2-(2-naphthyl) derivatives of 1,3-indandione, C₁₉H₁₂O₂, were determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. Both unit cells are monoclinic, space group *P*2₁/*c*, with *a* = 10.792 (1), *b* = 14.305 (2), *c* = 8.700 (2) Å and β = 101.96 (2)° for the 1-naphthyl derivative and *a* = 5.387 (3), *b* = 8.818 (4), *c* = 28.115 (28) Å and β = 94.20 (5)° for the 2-naphthyl derivative. The structures were solved by direct methods and refined by least squares to final linear *R* values of 0.045 (1208 reflexions) for the 1-naphthyl derivative and 0.043 (1177 reflexions) for the 2-naphthyl derivative. Both compounds crystallize in the diketone form. The crystal structures are held together by van der Waals forces.

0567-7408/79/040852-05\$01.00

Introduction

The 2-aryl-1,3-indandiones exhibit antithrombotic activity with varying efficiency. 2-(1-Naphthyl)-1,3-indandione is a strong oral anticoagulant with a mode of action and potency comparable with that of dicoumarol (Molho, 1955). However, its 2-isomer is practically inactive (Sterkowicz, Guminska & Eckstein, 1972 and references therein). A similar difference exists between the 1- and 2-naphthyl derivatives of 4-hydroxycoumarin (Morau, 1956) and also between the corresponding derivatives of dicoumarol (Guminska & Eckstein, 1961). The present X-ray structure analysis of the 1- and 2-naphthyl isomers of 1,3-indandione was performed as part of a research program concerning the relationship between anti-clotting activity and steric conformation.

© 1979 International Union of Crystallography