

already been observed in the additions to the C(2)=C(3) double bonds of compounds (1a) and (1b) (Adembri, Donati, Lampariello & Scotton, 1982; Adembri, Anselmi, Camparini, Celli & Scotton, 1983).

We thank the Istituto del CNR per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione of Florence for collection of the intensity data. Financial support by 'Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria' del CNR is gratefully acknowledged.

References

- ADEMBRI, G., ANSELMI, C., CAMPARINI, A., CELLI, A. M. & SCOTTON, M. (1983). *Gazz. Chim. Ital.* **113**, 489–492.
 ADEMBRI, G., DONATI, D., LAMPARIELLO, L. R. & SCOTTON, M. (1982). *J. Heterocycl. Chem.* **19**, 353–356.

- CELLI, A. M., LAMPARIELLO, L. R., CHIMICHI, S., NESI, R. & SCOTTON, M. (1982). *Can. J. Chem.* **60**, 1327–1332.
 CELLI, A. M., LAMPARIELLO, L. R., CHIMICHI, S., NESI, R. & SCOTTON, M. (1983). *Gazz. Chim. Ital.* **113**, 427–431.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 YAMADA, S., NAKAYAMA, K., TAKAYAMA, H., ITAI, A. & IITAKA, Y. (1979). *Chem. Pharm. Bull.* **27**, 1949–1955.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 71–73

Structure du Diméthylamino-2 Phényl-2 (Phénylséléno-2 oxo-3 cyclohexyl-1)acétonitrile

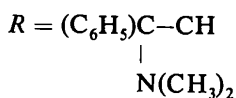
PAR P. CHARPIN, G. CHEVRIER, M. LANCE ET D. VIGNER

CEA-CEN/Saclay – IRDI/DESICP/DPC-SCM, Unité Associée CNRS 331, 91191 Gif Sur Yvette CEDEX, France

(Reçu le 26 mars 1986, accepté le 10 juillet 1986)

Abstract. $C_{22}H_{24}N_2OSe$, $M_r = 411.41$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.9659$ (7), $b = 10.208$ (2), $c = 14.607$ (2) Å, $\alpha = 69.65$ (1), $\beta = 78.77$ (1), $\gamma = 64.27^\circ$ (1), $V = 1001.88$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.364$ g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(Mo K\alpha) = 18.646$ cm⁻¹, $F(000) = 424$, $T = 295$ K, $R = 0.037$ for 1773 independent reflexions [$I > 2\sigma(I)$]. The cyclohexanone ring adopts a twist-boat conformation; the phenylseleno substituent lies in an axial position and the length of the Se–C bond is 1.996 (6) Å.

Introduction. Une étude par RMN de différents complexes *cis* et *trans* de phénylséléno-2 R-3 cyclohexanone montre que le groupe 2-SePh se trouve en position axiale, le cycle cyclohexanone adoptant en général une conformation type 'chaise'. Il n'en est pas de même pour le composé *trans* où



La conformation du cycle cyclohexanone serait type 'bateau déformé' (Zervos, Wartski, Goasdoue & Platzer, 1986).

La structure cristallographique de ce dernier composé a été déterminée en vue d'affiner cette dernière hypothèse.

Partie expérimentale. Les cristaux sont obtenus après addition conjuguée du dérivé lithié du diméthylamino-phénylacétonitrile sur la cyclohexénone-2 dans le THF et piégeage de l'énolate intermédiaire par PhSeBr (Zervos, Wartski, Goasdoue & Platzer, 1986).

Cristal incolore, de forme prismatique (0,25 × 0,20 × 0,65 mm). Groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ imposé par les tests statistiques. Intensités mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur graphite. Paramètres cristallins obtenus à partir de 25 réflexions indépendantes ($8 < \theta < 12^\circ$); corrections de Lorentz-polarisation, facteur de diffusion des atomes neutres des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et f'' (respectivement $-0,178$ et $2,223$ pour le sélénium); facteurs de température des atomes de sélénium, d'azote et d'oxygène rendus anisotropes; atomes d'hydrogène affinés; programmes *SDP-plus* (Frenz, 1983); mesures effectuées entre 1 et $22^\circ\theta$; scan $\omega-2\theta$, ($\Delta\omega = 0,8 + 0,35 \text{tg}\theta$); $10^\circ \text{min}^{-1} \geq$ vitesse de

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents

	x	y	z	B(Å ²)
Se	0,18676 (8)	0,44312 (6)	0,18019 (4)	4,17 (1)*
O	-0,1478 (5)	0,3984 (4)	0,3611 (3)	5,5 (1)*
N(1)	0,1155 (5)	0,0432 (4)	0,0820 (3)	3,2 (1)*
N(2)	0,4788 (6)	0,0251 (6)	0,1775 (4)	5,8 (1)*
C(1)	-0,1370 (7)	0,4112 (5)	0,2753 (4)	3,7 (1)
C(2)	0,0375 (6)	0,3157 (5)	0,2295 (3)	2,9 (1)
C(3)	0,0156 (6)	0,2657 (5)	0,1459 (3)	3,0 (1)
C(4)	-0,1906 (7)	0,3256 (5)	0,1263 (4)	3,7 (1)
C(5)	-0,2844 (7)	0,4948 (6)	0,1148 (4)	4,3 (1)
C(6)	-0,2976 (7)	0,5254 (6)	0,2102 (4)	4,4 (1)
C(7)	0,1241 (6)	0,0895 (5)	0,1648 (3)	2,9 (1)
C(8)	0,1729 (7)	0,1280 (6)	-0,0130 (4)	4,5 (1)
C(9)	0,2253 (8)	-0,1190 (6)	0,0944 (4)	4,7 (1)
C(10)	0,3250 (7)	0,0549 (5)	0,1756 (4)	3,4 (1)
C(11)	0,2852 (6)	0,4007 (5)	0,3021 (3)	3,2 (1)
C(12)	0,4327 (7)	0,2652 (6)	0,3367 (4)	4,0 (1)
C(13)	0,5071 (8)	0,2343 (6)	0,4235 (4)	4,6 (1)
C(14)	0,4348 (8)	0,3387 (6)	0,4740 (4)	4,8 (1)
C(15)	0,2865 (8)	0,4722 (6)	0,4412 (4)	4,7 (1)
C(16)	0,2116 (7)	0,5050 (6)	0,3536 (4)	4,3 (1)
C(21)	0,0501 (6)	0,0014 (5)	0,2592 (3)	2,64 (9)
C(22)	-0,1056 (6)	-0,0262 (5)	0,2579 (3)	3,1 (1)
C(23)	-0,1768 (7)	-0,1033 (5)	0,3424 (4)	3,7 (1)
C(24)	-0,0937 (7)	-0,1541 (5)	0,4301 (4)	4,0 (1)
C(25)	0,0600 (7)	-0,1282 (5)	0,4325 (4)	3,9 (1)
C(26)	0,1314 (6)	-0,0518 (5)	0,3482 (4)	3,3 (1)

$$* B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos \gamma)\beta(1,2) + ac(\cos \beta)\beta(1,3) + bc(\cos \alpha)\beta(2,3)].$$

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques

Se—C(2)	1,996 (6)	C(7)—C(10)	1,510 (7)
Se—C(11)	1,920 (5)	C(7)—C(21)	1,529 (6)
O—C(1)	1,204 (7)	C(11)—C(12)	1,372 (5)
N(1)—C(7)	1,467 (7)	C(11)—C(16)	1,374 (8)
N(1)—C(8)	1,464 (6)	C(12)—C(13)	1,383 (9)
N(1)—C(9)	1,461 (6)	C(13)—C(14)	1,363 (9)
N(2)—C(10)	1,131 (7)	C(14)—C(15)	1,360 (6)
C(1)—C(2)	1,498 (6)	C(15)—C(16)	1,389 (9)
C(1)—C(6)	1,519 (7)	C(21)—C(22)	1,390 (8)
C(2)—C(3)	1,541 (8)	C(21)—C(26)	1,390 (7)
C(3)—C(4)	1,531 (7)	C(22)—C(23)	1,380 (7)
C(3)—C(7)	1,567 (6)	C(23)—C(24)	1,385 (8)
C(4)—C(5)	1,515 (7)	C(24)—C(25)	1,369 (9)
C(5)—C(6)	1,506 (9)	C(25)—C(26)	1,376 (7)

C(2)—Se—C(11)	97,8 (2)	C(3)—C(7)—C(21)	111,1 (4)
C(7)—N(1)—C(8)	114,5 (5)	C(10)—C(7)—C(21)	109,0 (4)
C(7)—N(1)—C(9)	112,8 (4)	N(2)—C(10)—C(7)	174,7 (6)
C(8)—N(1)—C(9)	107,8 (4)	Se—C(11)—C(12)	119,1 (4)
O—C(1)—C(2)	120,6 (4)	Se—C(11)—C(16)	120,8 (3)
O—C(1)—C(6)	121,3 (4)	C(12)—C(11)—C(16)	120,1 (5)
C(2)—C(1)—C(6)	118,1 (5)	C(11)—C(12)—C(13)	119,7 (5)
Se—C(2)—C(1)	104,3 (4)	C(12)—C(13)—C(14)	120,0 (4)
Se—C(2)—C(3)	109,7 (3)	C(13)—C(14)—C(15)	120,7 (6)
C(1)—C(2)—C(3)	117,4 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	119,7 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	110,7 (4)	C(11)—C(16)—C(15)	119,7 (4)
C(2)—C(3)—C(7)	111,2 (4)	C(7)—C(21)—C(22)	119,7 (4)
C(4)—C(3)—C(7)	114,2 (5)	C(7)—C(21)—C(26)	122,5 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	109,9 (5)	C(22)—C(21)—C(26)	117,8 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	111,1 (4)	C(21)—C(22)—C(23)	120,8 (5)
C(1)—C(6)—C(5)	113,7 (4)	C(22)—C(23)—C(24)	120,1 (6)
N(1)—C(7)—C(3)	111,4 (4)	C(23)—C(24)—C(25)	119,7 (5)
N(1)—C(7)—C(10)	108,6 (4)	C(24)—C(25)—C(26)	120,2 (5)
N(1)—C(7)—C(21)	110,4 (5)	C(21)—C(26)—C(25)	121,4 (6)
C(3)—C(7)—C(10)	106,2 (5)		

L'écart type sur le dernier chiffre significatif est indiqué entre parenthèses.

balayage $\geq 1,5^\circ \text{ min}^{-1}$); réflexions de référence (136, 143 et 300) contrôlées toutes les heures avec une perte d'intensité négligeable (0,2% en 34,8 heures); 2679 réflexions mesurées; 1773 réflexions indépendantes, $0 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 10$, $-14 \leq l \leq 14$, telles que $I \geq 3\sigma(I)$ conservées pour la détermination de la structure.

L'atome de sélénium a été positionné après interprétation de la fonction de Patterson, les autres atomes par synthèse de Fourier-différences successives, alternées avec des cycles d'affinement basés sur F ; le facteur résiduel est alors $R = 0,037$, $wR = 0,040$ ($w = 1$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,09$ [sur le paramètre y de C(8)]; la fluctuation de densité électronique sur la dernière carte de Fourier est inférieure à $0,43 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les distances interatomiques et les angles de liaison dans le Tableau 2.

Les deux cycles phényliques sont rigoureusement plans [écart maximum aux plans moyens: 0,010 (6) Å – atome C(14) – pour le premier cycle], ces deux cycles formant entre eux un angle de 92° .

Le cycle cyclohexanone est du type 'bateau' légèrement déformé: l'écart au plan moyen construit avec les atomes C(2), C(3), C(5) et C(6) est respectivement de 0,091 (5), $-0,095$ (5), 0,097 (6) et $-0,094$ (6) Å; C(1) et C(4) se trouvent respectivement à $-0,310$ (5) et $-0,693$ (5) Å de ce plan. Les angles entre ce plan et les deux cycles phényliques sont respectivement $13,9^\circ$ pour le cycle 1 et $103,7^\circ$ pour le cycle 2.

Les deux groupements 2-SePh et 3-R [$R = (\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CN})\text{N}(\text{CH}_3)_2$] sont en position *trans*: l'atome de sélénium est en position axiale et l'atome de carbone C(7) en position équatoriale. La longueur de la liaison C(2)—Se [1,996 (6) Å] est compatible avec les données de la littérature [1,98 (2) Å – *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1958)] (Fig. 1).

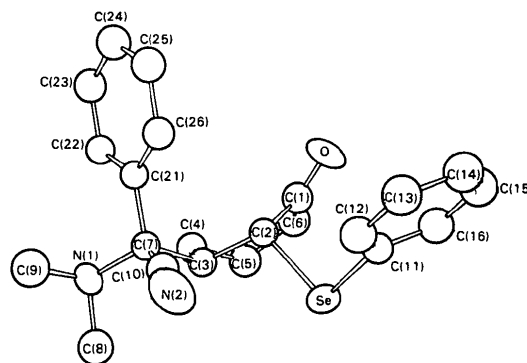


Fig. 1. Vue perspective de la molécule avec la nomenclature des atomes (hors atomes d'hydrogène) (ORTEPII, Johnson, 1976).

Il est remarquable de constater que les liaisons C—H obtenues avec les atomes d'hydrogène affinés sans contraintes restent proches de 0,95 Å et les angles obtenus pour les liaisons sp^3 et sp^2 de 109 et 120°.*

Les angles de torsion H(2)C(2)C(3)H(3), H(3)-C(3)C(4)H(41) et H(3)C(3)C(4)H(42) sont -112 (2), 58 (2) et 169 (2)°; une analyse rapide des spectres de RMN avait conduit à des valeurs approchées de ± 100 , ± 30 et $\pm 150^\circ$ (Zervos & Wartski, 1986).

Nous remercions M. Zervos et L. Wartski (Laboratoire des Carbocycles, UA 478 - CNRS, Bât.

* La valeur des liaisons et angles entre atomes (y compris les atomes d'hydrogène), les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitations thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43232: 24 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.

420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay CEDEX, France) pour la préparation des monocristaux, et D. Boinnard et F. Theobald (Laboratoire de la Chimie du Solide Cristallin, Bât. 420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay CEDEX, France) pour les examens préliminaires en chambre de Weissenberg.

Références

- FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius Structure Determination Package; SDP Users Guide*, version du 6 janvier 1983. Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1958). Spec. Publ. No. 11. Londres: The Chemical Society.
- ZERVOS, M. & WARTSKI, L. (1986). Communication privée.
- ZERVOS, M., WARTSKI, L., GOASDOUE, N. & PLATZER, N. (1986). *J. Org. Chem.* 51, 8, 1293.

Acta Cryst. (1987). C43, 73-76

Structures of (Z)- and (E)-1,2-Diphenyl-2-(4-tolylvinyl) Bromide

BY YAOGUANG LUO, RICHARD J. BARTON AND BEVERLY E. ROBERTSON

Faculty of Science, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada S4S 0A2

AND CHOI CHUCK LEE AND DAVE WANIGASEKERA

Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada S7N 0W0

(Received 9 May 1986; accepted 13 July 1986)

Abstract. $C_{21}H_{17}Br$, $M_r = 394.27$. (*E*)-isomer: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 17.454$ (4), $b = 9.763$ (3), $c = 10.574$ (2) Å, $\alpha = 75.85$ (2), $\beta = 79.62$ (2), $\gamma = 77.56$ (2)°, $V = 1690.58$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.37$, $D_m = 1.34$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 24.00$ cm⁻¹, $F(000) = 356$, $T = 291$ K, $R = 0.049$ for 3983 observed reflections. (*Z*)-isomer: monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.653$ (3), $b = 5.762$ (2), $c = 33.365$ (10) Å, $\beta = 83.15$ (3)°, $V = 1651.65$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.41$, $D_m = 1.39$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 24.57$ cm⁻¹, $F(000) = 712$, $T = 291$ K, $R = 0.051$ for 1564 observed reflections. Both isomers have a propeller conformation. The vinylic double bond in both isomers is twisted. All aryl rings are planar.

Introduction. Triarylvinyl bromides have been of interest in the study of solvolytic rearrangements of triarylvinyl cations. Structures of 1-anisyl-2,2-diphenylvinyl bromide (Kaftory, Apeloig & Rappoport, 1985) and (*E*)-1,2-dianisyl-2-tolylvinyl bromide

(Wanigasekera, Lee, Houminer, Aviv & Rappoport, 1984) have been recently investigated in association with the solvolytic study. The title compounds were prepared and X-ray structure determinations were carried out as a part of solvolytic rearrangement studies with ¹⁴C- or ¹³C-labeled 1,2-diphenyl-2-(4-tolylvinyl) bromides.

Experimental. Crystals of the title compounds can be prepared either from ordinary deoxybenzoin or from 1,2-diphenylethanone prepared from 90% ¹³C-enriched BaCO₃. The (*Z*)- and (*E*)-isomers were separated by fractional crystallization from 10% acetone-90% methanol at room temperature. A pale yellow crystal of the (*E*)-isomer, with approximate dimensions 0.1 × 0.2 × 0.4 mm, and a colorless crystal of the (*Z*)-isomer, with a cylinder shape of approximate diameter 0.1 mm and height 0.3 mm, were chosen for study. Densities by flotation. All intensity data were collected with a modified Picker four-circle diffractometer with