

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

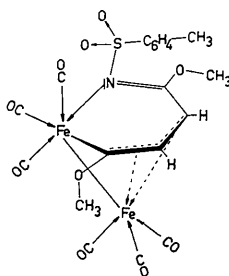
### IV. Structure de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N=C(OCH}_3\text{)-CH=CH-C(OCH}_3\text{)}]^*$

PAR LUC RODRIQUE,† MAURICE VAN MEERSSCHE ET PAUL PIRET

*Laboratoire de Chimie-Physique  
et de Cristallographie, Université de Louvain, Schapenstraat 39, Louvain, Belgique*

(Reçu le 26 avril 1968)

The complex  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N=C(OCH}_3\text{)-CH=CH-C(OCH}_3\text{)}]$  crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ , with two molecules in a unit cell of dimensions  $a=8.43$ ,  $b=11.05$ ,  $c=13.97$  Å,  $\alpha=117.2$ ,  $\beta=94.2$ ,  $\gamma=96.2^\circ$ . The structure has been determined from visually estimated three-dimensional intensity data obtained with Co  $K\alpha$  radiation. The Patterson function permitted the localization of the iron and sulphur atoms; positions of the light atoms were found by the heavy atom method. Successive Fourier syntheses and least-squares refinement led to a final  $R$  value of 14.1%. The molecule can be formulated as:

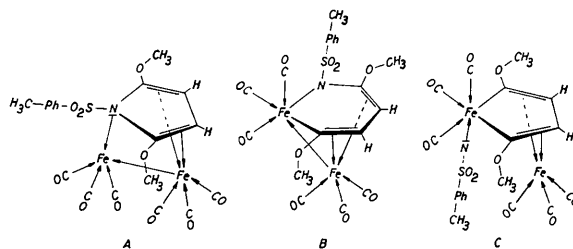


The six-membered ring can be considered as being made up from a penta-atomic chain  $\text{N-C-C-C-C}$  chelated on an  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  group. The second iron carbonyl group is linked to the heterocycle by a metal-metal bond and a  $\mu$ -bond formed between the iron atom and a three-electron donor system  $\text{C-C-C}$ . Main interatomic distances are: Fe-Fe, 2.636; Fe-C (carbonyl), 1.75 (mean); Fe-C( $\sigma$ ), 1.91; Fe-C( $\mu$ ), 2.08, 2.12, 2.14; Fe-N, 2.04; N-C, 1.35; C-C (heterocycle), 1.41, 1.45, 1.47 Å.

#### Introduction

En étudiant la réaction de divers complexes du ferrole avec la  $N,N'$ -dichlorotoluène- $p$ -sulfamide, Braye & Hübel (1967) ont mis en évidence un composé de formule brute  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NSO}_{10}$ , obtenu à partir de la dichloramine T ( $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}_2$ ) et du (1,1,1-tricarbonyl-2,5-diméthoxyferrocyclopentadiène)- $\pi$ -fertricarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COCH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ .‡ L'élucidation par voie chimique de l'architecture de ce composé apparaissant comme un problème ardu, nous avons entrepris, par diffraction des rayons X, une étude structurale à partir de monocristaux de  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NSO}_{10}$ . Braye & Hübel suggéraient un des schémas suivants (communication privée de E. H. Braye, 1963) pour

décrire la molécule:



Notre détermination de structure a montré que le schéma représentatif de la molécule réelle est différent des hypothèses avancées, mais qu'il présente néanmoins une nette analogie avec le schéma B.

#### Partie expérimentale

Les cristaux du complexe, de coloration rouge-orange, se présentent sous deux formes distinctes: aiguilles cy-

\* Partie III: Structure de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (Degrève, Meunier-Piret, van Meerssche & Piret, 1967).

† Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'I.R.S.I.A. (Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture).

‡ Complexe homologue à celui étudié par Hock & Mills (1961).

lindriques et plaquettes plus ou moins rectangulaires, les unes et les autres allongées suivant l'axe *c*.

Les paramètres de la maille unitaire ont d'abord été déterminés par mesure directe sur des films de rotation et de Weissenberg (zone 0); le rayonnement incident était  $\text{Co } K\alpha$  ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ ). Les clichés, obtenus par irradiation de cristaux montés suivant les axes *a* et *c*, ont été étalonnés par le spectre d'un échantillon de poudre de silicium ( $a = 5,43062 \text{ \AA}$ , à  $21,0^\circ\text{C}$ ) (Parrish, 1960). Un affinement des valeurs obtenues a alors été réalisé suivant la technique développée par Main & Woolfson (1963), en utilisant les données:

$$\lambda\alpha_1 = 1,78892, \lambda\alpha_2 = 1,79278 \text{ \AA}.$$

La maille triclinique (groupe spatial  $P\bar{1}$ , déterminé par application du test statistique de Howells, Philips & Rogers (1950) à 250 réflexions  $0kl$ ) présente les caractéristiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 8,427 \pm 0,045 \text{ \AA}; \\ b &= 11,047 \pm 0,025; \\ c &= 13,974 \pm 0,021; \\ \alpha &= 117,20 \pm 0,13^\circ; \\ \beta &= 94,23 \pm 0,25; \\ \gamma &= 96,15 \pm 0,35. \end{aligned}$$

Densité calculée pour deux molécules par maille:  $1,636 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Densité mesurée (méthode de 'flottation'):  $1,631 \text{ g.cm}^{-3}$ .  
Volume de la maille:  $1139,2 \text{ \AA}^3$ .

Les intensités intégrées ont été recueillies par la méthode de Weissenberg (équiu-inclinaison, technique des films multiples) pour les strates  $hk0$  et  $0kl$ ,  $1kl$ , ...  $6kl$ . Des 3325 réflexions comprises à l'intérieur de la sphère de diffraction relative à la radiation  $\text{Co } K\alpha$ , quelque 2850 sont situées dans les sept plans réciproques explorés. Parmi celles-ci, nous avons noté la présence d'environ 2350 réflexions observables dont l'intensité a été mesurée par comparaison à une échelle de noircissement, au moyen d'un photomètre (micro-densitomètre Nonius).

Les valeurs d'intensité ont été corrigées par les facteurs habituels de Lorentz et de polarisation. Etant donné les petites dimensions des cristaux utilisés (pour l'un d'entre eux, orienté suivant *a*, nous avons mesuré:  $0,25$  ( $\equiv$  axe *a*)  $\times 0,20 \times 0,05$  mm) et le coefficient d'absorption linéaire peu élevé ( $\mu = 43,4 \text{ cm}^{-1}$  pour la radiation  $\text{Co } K\alpha$ ), aucune correction d'absorption n'a été appliquée; de même, nous n'avons introduit aucune correction tenant compte des phénomènes d'extinctions primaire et secondaire. Les facteurs de structure ont été placés sur une base absolue par la méthode statistique de Wilson (1942). Cette méthode a aussi permis de déterminer une constante globale de température ( $B = 3,45 \text{ \AA}^2$ ).

Tableau 1. *Coordonnées atomiques en dix-millièmes des paramètres*

Ecarts-type en millièmes d'Å. Constantes de température en Å<sup>2</sup>. La numérotation est celle de la Fig. 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	<i>B</i>
Fe(1)	4797	2960	2382	2	2	2	$2,94 \pm 0,03$
Fe(2)	2053	2699	1217	2	2	2	$3,00 \pm 0,03$
S	7319	5530	2556	3	3	3	$3,85 \pm 0,05$
O(1)	6445	3829	4550	11	12	12	$6,72 \pm 0,22$
O(2)	3751	0261	2227	10	10	10	$5,84 \pm 0,18$
O(3)	7274	1756	0959	11	12	12	$7,11 \pm 0,23$
O(4)	0211	0393	1318	10	11	11	$6,34 \pm 0,20$
O(5)	3938	1252	-0522	11	12	12	$6,97 \pm 0,22$
O(6)	-0407	2821	-0299	11	12	12	$6,91 \pm 0,22$
O(7)	2187	3018	3572	7	7	7	$3,76 \pm 0,13$
O(8)	4781	6014	1504	8	8	8	$4,47 \pm 0,15$
O(9)	8181	5059	3219	9	9	9	$4,96 \pm 0,16$
O(10)	7920	5287	1563	10	10	11	$5,95 \pm 0,19$
N	5421	4775	2343	9	9	9	$3,70 \pm 0,15$
C(1)	5852	3522	3667	12	12	12	$4,04 \pm 0,19$
C(2)	4192	1367	2263	11	11	11	$3,87 \pm 0,18$
C(3)	6314	2265	1498	14	14	14	$4,90 \pm 0,23$
C(4)	0948	1281	1250	12	12	12	$4,10 \pm 0,20$
C(5)	3260	1861	0242	13	13	13	$4,55 \pm 0,22$
C(6)	0532	2776	0335	12	12	12	$4,30 \pm 0,20$
C(7)	4258	5209	1921	11	11	11	$3,66 \pm 0,18$
C(8)	2596	4874	1938	12	13	12	$4,43 \pm 0,21$
C(9)	1944	4428	2675	11	11	11	$3,83 \pm 0,19$
C(10)	2831	3502	2916	11	11	10	$3,53 \pm 0,17$
C(11)	0662	3365	3924	14	14	14	$5,28 \pm 0,25$
C(12)	3573	6670	1097	16	17	17	$6,50 \pm 0,31$
C(13)	7328	7279	3353	11	11	11	$3,72 \pm 0,18$
C(14)	7796	8222	2987	15	15	15	$5,61 \pm 0,26$
C(15)	7911	9638	3683	17	18	18	$6,91 \pm 0,33$
C(16)	7569	10109	4752	16	16	16	$6,09 \pm 0,29$
C(17)	7091	9161	5066	15	16	16	$5,90 \pm 0,27$
C(18)	6976	7743	4399	13	14	14	$4,98 \pm 0,23$
C(19)	7745	11642	5508	19	20	20	$7,79 \pm 0,38$

### Détermination de la structure

Les facteurs de forme atomique utilisés dans notre analyse structurale sont ceux de Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal, donnés sous forme de développement en fonction de Gauss par Vand, Eiland & Pepinsky (1957). Une correction approximative de la dispersion anormale a été effectuée en enlevant, dans tout le domaine de  $\sin \theta$ , une valeur de 3,89 électrons au facteur de forme atomique du fer (James, 1958).

Les atomes lourds Fe et S ont été localisés grâce aux synthèses de Patterson bidimensionnelles calculées à partir des intensités ponctualisées des réflexions  $hk0$  et  $0kl$ ; cette ponctualisation a été effectuée suivant l'expression:

$$I_s(hkl) = \frac{F_o^2(hkl)}{\exp[-2B(\sin \theta/\lambda)^2] \cdot f_{Fe}^2(hkl)},$$

où les symboles employés ont leur signification usuelle. Un diagramme de la distribution des atomes à l'intérieur d'une demi-maille du cristal a alors été représenté grâce au calcul d'une première série de Fourier partielle, de coefficients  $\sigma_c \cdot |F_o(hkl)|^2$ , où  $\sigma_c$  est le signe de la contribution des atomes lourds à la réflexion d'indices  $(hkl)$ . Nous avons ainsi pu déterminer les coordonnées approchées de la plupart des atomes de carbone, ainsi que des atomes d'azote et d'oxygène de la molécule.

Le calcul consécutif d'une série de Fourier de différences et de deux séries de Fourier normales a permis de réaliser un premier affinement des coordonnées atomiques. En outre, nous avons associé aux divers groupes d'atomes de la molécule un facteur de température isotrope propre à chacun de ces groupes, choisi empiriquement par référence aux valeurs publiées dans des études relatives à des composés analogues et adapté pour certains atomes en fonction de leur localisation dans la molécule. Les facteurs de structure calculés à partir de ces paramètres et les facteurs observés con-

duisent alors à un coefficient de reliabilité,

$$R(hkl) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,231.$$

Les calculs effectués jusqu'à ce stade l'ont été sur une calculatrice IBM 1620 (20 K, bandes); à cet effet, nous avons utilisé certains programmes élaborés au laboratoire de Chimie-Physique, ainsi que les programmes de van der Helm & Patterson (1962).

Un affinement plus poussé des paramètres atomiques et du facteur d'échelle global a été réalisé grâce au programme de moindres carrés de King (1963), sur ordinateur IBM 1620 (20 K, cartes). Cet affinement a porté sur les coordonnées de 33 atomes (la contribution des atomes d'hydrogène a été négligée) et sur un facteur de température isotrope et indépendant pour chaque atome. Les facteurs de forme atomique utilisés pour les atomes de fer et de soufre sont consignés dans la Table 3.3.1 A des *International Tables for X-ray Crystallography* (vol. III, 1962), tandis que ceux de Berghuis *et al.* (1955) ont été utilisés pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Le poids statistique de chaque intensité a été calculé suivant la méthode décrite par Cruickshank (1961).

Après six itérations, le coefficient de désaccord  $R$ , dans le calcul duquel interviennent les réflexions dont l'intensité est inférieure au minimum observable, valait 14,1 % et la variation des paramètres de position et de température n'excédait généralement pas le cinquième de l'écart-type correspondant. Le Tableau 1 donne la valeur de ces paramètres, ainsi que les écarts-types calculés par le même programme de moindres carrés à partir des matrices inverses (Cruickshank, 1959).

Dans le Tableau 2 est rapportée la liste finale des facteurs de structure observés et calculés. Les réflexions marquées N sont celles dont l'intensité est inférieure au minimum observable: on leur a attribué comme valeur la moitié de celui-ci.

Une image de la molécule est donnée à la Fig. 1. Dans le Tableau 3 sont consignées les valeurs des distances de liaison de la molécule, ainsi que les autres distances intramoléculaires inférieures à 3,25 Å. Les angles de valence sont rapportés dans le Tableau 4. Les écarts-type,  $\sigma$ , associés à ces diverses valeurs ont été calculés par les formules de Cruickshank & Robertson (1953), à partir des  $\sigma$  sur les positions atomiques (Tableau 1). L'erreur sur les paramètres de la maille n'est pas incluse.

Les phases déterminées au départ des paramètres affinés par la méthode des moindres carrés ont été utilisées dans le calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle incluant la totalité des réflexions; la carte de densité électronique résultante n'a montré aucune anomalie et les pics 'parasites' présents au début de notre étude ont disparu. En outre, la distribution de densité électronique des divers atomes a confirmé le bien-fondé de notre structure de départ.

Nous avons finalement élaboré une synthèse de Fourier de différences tridimensionnelle, en omettant dans

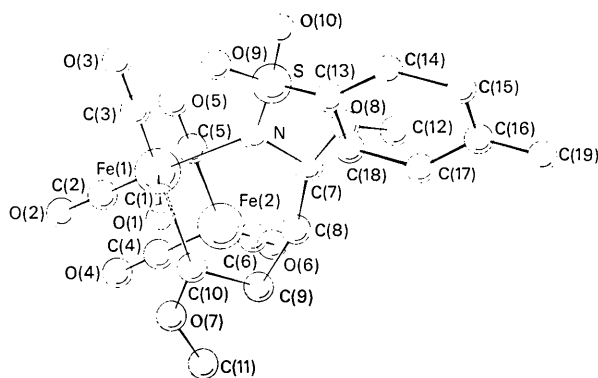


Fig. 1. Configuration moléculaire du composé  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{-CH}=\text{CH-C}(\text{OCH}_3)]$ .









conduit à une déviation standard  $\sigma$  de l'ordre de 0,02 Å dans chacun des cas; cette valeur présente un bon accord avec les écarts-type individuels rapportés dans le Tableau 3 pour les distances considérées. Cet accord se retrouve si l'on compare la valeur de  $\sigma$  calculée pour les angles du noyau benzénique (Tableau 4) à la déviation standard déduite de la dispersion des valeurs angulaires autour de leur valeur moyenne (120°): dans les deux cas, le  $\sigma$  observé est de l'ordre de 1°.

Les Figs. 4, 5 et 6 représentent des projections du complexe suivant les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement; la première de ces projections a porté sur la totalité de la maille cristalline. L'édifice moléculaire mis en évidence au cours de notre travail s'accorde avec les données chimiques et spectroscopiques et révèle une insertion de l'azote du groupement N-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> dans

l'hétérocycle du complexe Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Cette insertion s'opère après rupture d'une liaison  $\sigma$  Fe-C (cycle); de nombreuses réactions avaient déjà mis en évidence le caractère particulièrement labile de ce type de liaison (Braye, Hoogzand, Hübel, Krüerke, Merényi & Weiss, 1961).

Outre qu'elle donne naissance à une structure totalement asymétrique, l'addition du groupement NSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> a aussi pour conséquence d'engendrer un défaut de coplanéité dans l'hétérocycle résultant. D'une façon approximative, les six éléments de cet hétérocycle et les atomes des groupes méthoxy se disposent dans deux plans contenant, le premier, les atomes Fe(1), C(10), O(7), C(11), C(9) et C(8), et le second, les atomes C(10), C(8), C(7), O(8), C(12) et N. Par rapport à un plan contenant les atomes C(8), C(9)

Tableau 3. Distances intramoléculaires inférieures à 3,25 Å

Écarts-type en millièmes d'Å.  $M(1)$  = milieu C(8)-C(9);  $M(2)$  = milieu C(9)-C(10);  $M(3)$  = milieu C(7)-C(8).

Fe(1)-Fe(2)	2,636 ± 0,002	Fe(2)-O(5)	2,923 ± 0,011
Fe(1)-C(1)	1,739 ± 10	Fe(2)-O(6)	2,911 ± 11
Fe(1)-C(2)	1,706 ± 12	Fe(1)-C(5)	2,804 ± 11
Fe(1)-C(3)	1,823 ± 13	Fe(1)-O(7)	2,842 ± 07
Fe(1)-N	2,043 ± 10	Fe(1)-C(7)	2,907 ± 12
Fe(1)-C(10)	1,909 ± 10	Fe(1)-C(8)	3,188 ± 13
Fe(2)-C(4)	1,755 ± 13	Fe(1)-C(9)	2,991 ± 11
Fe(2)-C(5)	1,732 ± 12	Fe(1)-O(9)	3,238 ± 09
Fe(2)-C(6)	1,747 ± 12	Fe(2)-O(7)	3,137 ± 06
Fe(2)-C(8)	2,116 ± 13	Fe(2)-C(2)	3,113 ± 11
Fe(2)-C(9)	2,077 ± 10	C(1)-C(2)	2,466 ± 15
Fe(2)-C(10)	2,138 ± 08	C(1)-C(3)	2,776 ± 15
Fe(2)-M(1)	1,968 ± 12	C(2)-C(3)	2,489 ± 18
Fe(2)-M(2)	1,976 ± 11	C(4)-C(5)	2,674 ± 17
C(1)-O(1)	1,173 ± 14	C(4)-C(6)	2,544 ± 18
C(2)-O(2)	1,215 ± 16	C(5)-C(6)	2,597 ± 18
C(3)-O(3)	1,156 ± 17	O(7)-C(2)	2,755 ± 13
C(4)-O(4)	1,149 ± 17	O(7)-O(2)	3,246 ± 12
C(5)-O(5)	1,197 ± 16	O(7)-C(1)	3,061 ± 14
C(6)-O(6)	1,165 ± 16	O(7)-C(4)	2,946 ± 11
N-C(7)	1,346 ± 14	O(7)-C(9)	2,419 ± 14
C(7)-O(8)	1,323 ± 14	C(11)-C(9)	2,733 ± 18
O(8)-C(12)	1,527 ± 19	C(11)-C(10)	2,421 ± 17
C(7)-C(8)	1,414 ± 16	O(8)-N	2,251 ± 12
C(8)-C(9)	1,447 ± 16	O(8)-C(8)	2,389 ± 15
C(9)-C(10)	1,469 ± 16	O(8)-S	2,742 ± 08
C(10)-O(7)	1,371 ± 13	O(8)-O(10)	2,851 ± 13
O(7)-C(11)	1,437 ± 16	O(8)-C(13)	2,910 ± 12
N-S	1,661 ± 09	O(8)-C(14)	3,158 ± 16
S-O(9)	1,441 ± 09	C(12)-C(7)	2,462 ± 21
S-O(10)	1,430 ± 10	C(12)-C(8)	2,814 ± 22
S-C(13)	1,732 ± 11	S-C(3)	3,193 ± 14
C(13)-C(14)	1,389 ± 19	S-C(7)	2,597 ± 11
C(14)-C(15)	1,401 ± 23	S-C(14)	2,727 ± 16
C(15)-C(16)	1,403 ± 22	S-C(18)	2,682 ± 13
C(16)-C(17)	1,344 ± 24	O(9)-C(1)	2,750 ± 15
C(17)-C(18)	1,396 ± 21	O(9)-O(1)	3,119 ± 14
C(18)-C(13)	1,377 ± 15	O(9)-C(3)	3,066 ± 16
C(16)-C(19)	1,514 ± 26	O(9)-N	2,465 ± 13
		O(9)-C(13)	2,558 ± 15
En outre:		O(9)-C(18)	2,994 ± 16
Fe(2)-N	3,230 ± 09	O(10)-N	2,567 ± 13
Fe(2)-C(7)	2,870 ± 11	O(10)-C(7)	3,160 ± 14
Fe(2)-M(3)	2,421 ± 12	O(10)-C(13)	2,595 ± 14
Fe(1)-O(1)	2,909 ± 10	O(10)-C(14)	2,947 ± 18
Fe(1)-O(2)	2,920 ± 11	C(19)-C(15)	2,526 ± 24
Fe(1)-O(3)	2,978 ± 11	C(19)-C(17)	2,505 ± 27
Fe(2)-O(4)	2,903 ± 11		



et C(10), nous avons calculé des écarts s'élevant à 0,06, 0,21 et 0,09 Å pour les atomes O(7), C(11) et Fe(1) respectivement; de même les atomes C(12), C(8) et C(10) présentent vis-à-vis du plan déterminé par O(8), C(7) et N, des écarts respectifs de 0,13, 0,03 et 0,13 Å (la distance de l'atome de soufre à ce dernier plan s'élève à 0,34 Å, celle de l'atome de fer Fe(1) à 0,80 Å). Les deux plans ainsi définis forment un angle dièdre d'environ 155°.

L'entourage de l'atome de fer Fe(1) peut être approximativement décrit comme un octaèdre dont cinq des sommets sont occupés par trois carbones des groupes carbonyle, par l'atome d'azote et par le carbone C(10); on peut aussi assimiler cet entourage à une pyramide à base carrée. Le sixième site octaédrique est occupé par l'atome de carbone C(5) du carbonyle C(5)O(5); la déviation de 8° par rapport à la linéarité que présente l'angle Fe(2)-C(5)-O(5), paraît significative ( $3\sigma = 3^\circ$  pour les angles Fe-C-O) et nous amène à admettre une interaction - évidemment très faible, au vu d'une distance Fe(1)···C(5) de 2,80 Å - entre ces deux atomes (Degreuve, Meunier-Piret, Van Meerssche & Piret, 1967).

L'atome de fer Fe(2) se greffe sur l'hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison métal-métal et d'interac-

tions du type  $\pi$  entre le métal et le système C(8)-C(9)-C(10) 'donneur de trois électrons'. L'atome métallique Fe(2) est en outre porteur de trois groupes carbonyle. L'axe ternaire de cet ensemble s'oriente perpendiculairement au plan des atomes de carbone C(8), C(9) et C(10). Les distances de liaison  $\mu$  Fe(2)-C(8), Fe(2)-C(9) et Fe(2)-C(10) présentent une valeur moyenne de 2,11 Å.

Les distances interatomiques Fe-C correspondant à cette liaison délocalisée sont assez variables et les écarts de 0,06 et 0,04 Å observés entre la plus petite de ces distances et les deux autres sont probablement significatifs ( $3\sigma = 0,03$  Å). Par contre, les distances de Fe(2) aux points milieux des liaisons C(8)-C(9) et C(9)-C(10) sont semblables et valent respectivement 1,97 et 1,98 Å. Le polyèdre de coordination de Fe(2) peut ainsi être assimilé à un octaèdre déformé: trois des sommets sont occupés par les carbones des groupes carbonyle, tandis que l'atome de fer Fe(1) et les points milieux des liaisons C(8)-C(9) et C(9)-C(10) occupent les trois autres sites.

La distance Fe-Fe est de 2,636 Å. Elle s'inscrit logiquement dans un Tableau (voir Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965) qui met en évidence l'influence sur les distances intermétalliques du nombre

Tableau 4. Angles de valence avec écarts-type (en degrés)

C(1)-Fe(1)-C(2)	91,4 ± 0,6	Fe(1)-N-C(7)	116,6 ± 0,8
C(1)-Fe(1)-C(3)	102,3 ± 0,6	Fe(1)-N-S	123,0 ± 0,5
C(2)-Fe(1)-C(3)	89,6 ± 0,6	Fe(1)-C(10)-C(9)	124,1 ± 0,8
N-Fe(1)-C(1)	95,0 ± 0,5	Fe(1)-C(10)-O(7)	119,2 ± 0,8
N-Fe(1)-C(2)	173,6 ± 0,4	Fe(2)-C(4)-O(4)	176,9 ± 1,0
N-Fe(1)-C(3)	87,9 ± 0,5	Fe(2)-C(5)-O(5)	172,1 ± 1,1
C(10)-Fe(1)-C(1)	94,2 ± 0,5	Fe(2)-C(6)-O(6)	175,5 ± 1,1
C(10)-Fe(1)-C(2)	89,3 ± 0,5	Fe(2)-C(10)-C(9)	67,4 ± 0,5
C(10)-Fe(1)-C(3)	163,5 ± 0,5	Fe(2)-C(10)-O(7)	125,3 ± 0,7
C(10)-Fe(1)-N	91,4 ± 0,5	Fe(2)-C(9)-C(10)	71,9 ± 0,6
Fe(2)-Fe(1)-C(1)	147,4 ± 0,4	Fe(2)-C(9)-C(8)	71,3 ± 0,6
Fe(2)-Fe(1)-C(2)	88,9 ± 0,4	Fe(2)-C(8)-C(9)	68,4 ± 0,7
Fe(2)-Fe(1)-C(3)	159,7 ± 0,4	Fe(2)-C(8)-C(7)	107,1 ± 0,9
Fe(2)-Fe(1)-N	86,3 ± 0,3	Fe(1)-C(10)-Fe(2)	81,1 ± 0,3
Fe(2)-Fe(1)-C(10)	53,3 ± 0,3	N-C(7)-C(8)	123,5 ± 1,1
C(4)-Fe(2)-C(5)	100,1 ± 0,6	N-C(7)-O(8)	115,0 ± 1,0
C(4)-Fe(2)-C(6)	93,1 ± 0,6	C(7)-O(8)-C(12)	119,3 ± 1,0
C(5)-Fe(2)-C(6)	96,5 ± 0,6	O(8)-C(7)-C(8)	121,5 ± 1,1
C(9)-Fe(2)-C(10)	40,8 ± 0,4	C(7)-C(8)-C(9)	124,8 ± 1,1
C(8)-Fe(2)-C(9)	40,4 ± 0,5	C(8)-C(9)-C(10)	116,0 ± 1,0
C(8)-Fe(2)-C(4)	146,2 ± 0,5	C(9)-C(10)-O(7)	116,8 ± 0,9
C(8)-Fe(2)-C(5)	113,4 ± 0,6	C(10)-O(7)-C(11)	119,1 ± 1,0
C(8)-Fe(2)-C(6)	87,6 ± 0,5	C(7)-N-S	119,1 ± 0,8
C(8)-Fe(2)-C(10)	71,1 ± 0,5	N-S-O(9)	105,0 ± 0,5
C(9)-Fe(2)-C(4)	107,2 ± 0,5	N-S-O(10)	112,1 ± 0,5
C(9)-Fe(2)-C(5)	145,5 ± 0,5	N-S-C(13)	106,2 ± 0,5
C(9)-Fe(2)-C(6)	102,5 ± 0,5	O(9)-S-O(10)	116,0 ± 0,6
C(10)-Fe(2)-C(4)	87,7 ± 0,5	O(9)-S-C(13)	107,0 ± 0,5
C(10)-Fe(2)-C(5)	122,2 ± 0,5	O(10)-S-C(13)	109,9 ± 0,6
C(10)-Fe(2)-C(6)	140,5 ± 0,5	S-C(13)-C(14)	121,4 ± 0,9
Fe(1)-Fe(2)-C(4)	100,6 ± 0,4	S-C(13)-C(18)	118,8 ± 1,0
Fe(1)-Fe(2)-C(5)	76,8 ± 0,4	C(13)-C(14)-C(15)	119,9 ± 1,2
Fe(1)-Fe(2)-C(6)	165,6 ± 0,4	C(14)-C(15)-C(16)	120,3 ± 1,6
Fe(1)-Fe(2)-C(8)	83,5 ± 0,3	C(15)-C(16)-C(17)	117,8 ± 1,6
Fe(1)-Fe(2)-C(9)	77,8 ± 0,3	C(15)-C(16)-C(19)	119,9 ± 1,6
Fe(1)-Fe(2)-C(10)	45,7 ± 0,3	C(19)-C(16)-C(17)	122,3 ± 1,4
Fe(1)-C(1)-O(1)	173,6 ± 1,2	C(16)-C(17)-C(18)	123,5 ± 1,3
Fe(1)-C(2)-O(2)	177,1 ± 0,9	C(17)-C(18)-C(13)	118,8 ± 1,3
Fe(1)-C(3)-O(3)	175,4 ± 1,4	C(18)-C(13)-C(14)	119,7 ± 1,2

et de la nature des ponts entre atomes métalliques. Entre les atomes de fer existe un pont à un atome de carbone: C(10). Le seul autre dérivé dimétal-carbonyle ne comportant qu'un pont à un atome de carbone montre une distance Fe-Fe de 2,64 Å (Mills & Redhouse, 1966).

Les distances moyennes Fe-C (carbonyle) et C-O de 1,75 et 1,18 Å, respectivement, sont en bon accord avec les distances similaires que présentent les autres complexes dérivés du fer-carbonyle. Si l'on excepte la valeur de 172°, les angles Fe-C-O présentent des écarts par rapport à la linéarité compris dans un domaine de 3 à 6°; bien que de telles déviations soient couramment observées dans les études structurales relatives aux dérivés des métaux-carbonyle, nous noterons cependant que les angles de 174° pour Fe(1)-C(1)-O(1) et 175° pour Fe(1)-C(3)-O(3) pourraient résulter de répulsions stériques entre le groupement SO<sub>2</sub> et les carbonyles C(1)O(1) et C(3)O(3) (voir Tableau 3).

Les angles valentiels des atomes d'azote et de carbone de l'hétérocycle sont en faveur d'une hybridation du type *sp*<sup>2</sup>. Les distances C-C présentent deux types distincts de valeur. La distance de liaison C(7)-C(8) de 1,41 Å reste très semblable à la valeur moyenne de 1,42 Å observée dans les molécules Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(COH)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>) (Hock & Mills, 1961) et Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> (King, 1962). Cette valeur de 1,42 Å est aussi la distance moyenne que l'on trouve dans la littérature pour les cyclopentadiényles insérés dans des dérivés de métaux-carbonyle (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965).

Par contre, les distances C(8)-C(9) et C(9)-C(10) présentent des valeurs de 1,45 et 1,47 Å, respectivement, très proches des distances de liaison simple entre carbones trigonaux (1,48 Å). Dans les composés ferro-carbonylés mentionnés au paragraphe précédent, la liaison  $\mu$  s'établit entre un atome de fer et un système de quatre ou cinq atomes de carbone. Dans le complexe que nous décrivons, par contre, l'effet 'electro-captur' de l'atome métallique s'exerce sur un système de trois atomes de carbone seulement. Cette différence de configuration entraîne, ainsi que semble le traduire l'allongement des distances de liaison C(8)-C(9) et C(9)-C(10), un transfert de charge relativement plus intense au niveau des liaisons C-C envisagées.

La liaison covalente  $\sigma$  Fe(1)-C(10) présente une distance de 1,91 Å, la plus courte observée à ce jour pour ce type de liaison. Nous avons constaté d'autre part que, dans chacune des molécules Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-isomère rouge (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965) et Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> (King, 1962), il existe une liaison  $\sigma$  entre un atome de fer et un atome de carbone dont les quatre électrons de valence sont impliqués dans des liaisons à doublet électronique localisé.

Les longueurs de ces deux liaisons  $\sigma$  Fe-C présentent des valeurs très semblables ( $2,12 \pm 0,015$  et  $2,10 \pm 0,010$  Å, respectivement). A partir de leur moyenne, nous proposons pour l'atome de fer - par soustraction de

la valeur 0,77 Å relative au rayon covalent d'un carbone tétragonal - un rayon de liaison covalente simple de l'ordre de 1,34 Å. Il apparaît d'un autre côté que

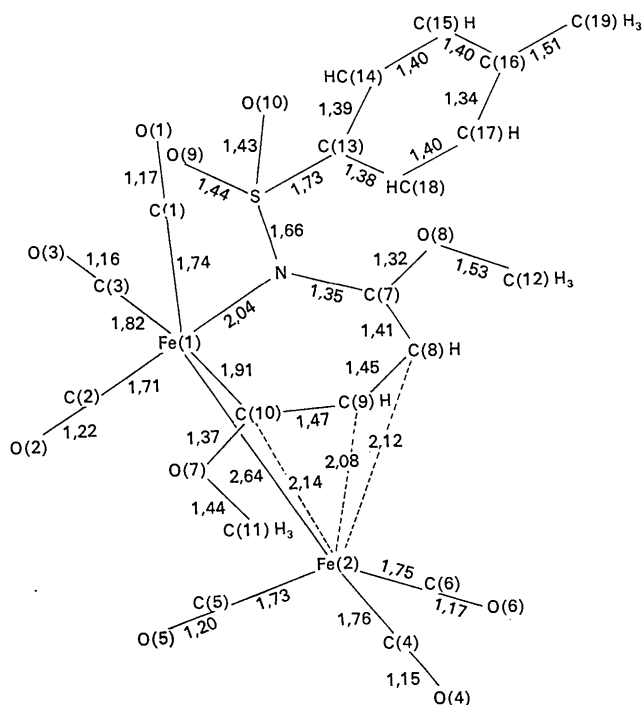


Fig. 2. Longueurs de liaison du composé Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>[CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-N=C(OCH<sub>3</sub>)-CH=CH-C(OCH<sub>3</sub>)].

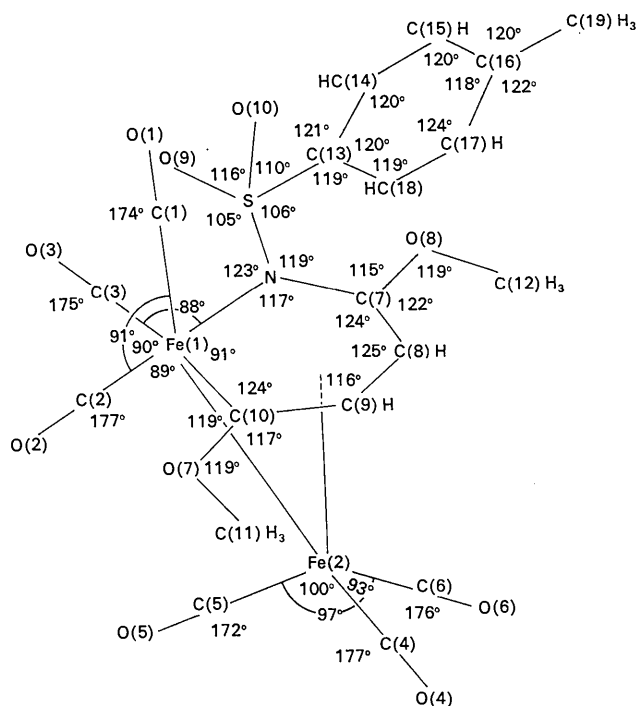


Fig. 3. Angles de valence du composé Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>[CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-N=C(OCH<sub>3</sub>)-CH=CH-C(OCH<sub>3</sub>)].

les liaisons  $\sigma$  Fe-C où l'atome de carbone (à hybridation trigonale) intervient dans une liaison  $\mu$  avec un second atome de fer, présentent des distances assez variables, mais inférieures le plus souvent à 2,08 Å :  $1,95 \pm 0,01$  Å (moyenne) pour  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COH})_2(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{CH}_3)$  (Hock & Mills, 1961);  $1,97 \pm 0,01$  Å (moyenne) pour  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  (Degrève, Meunier-Piret, Van Meerssche & Piret, 1967);  $1,99 \pm 0,03$  Å (moyenne) pour  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ -isomère orange (Piret, Meunier-Piret & Van Meerssche, 1965);  $2,01$  et  $2,09$  ( $\pm 0,01$  Å) pour  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H})_3$  (King, 1962);  $2,05 \pm 0,015$  Å (moyenne) pour  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ -isomère noir (Dodge & Schomaker, 1965);  $1,91 \pm 0,01$  Å pour ce travail. Un tel raccourcissement de la longueur de liaison nous semble un argument en faveur de l'existence d'une fraction de liaison  $\pi$  Fe-C formée à partir d'orbitales  $d$  occupées de l'atome de fer et de l'orbitale  $2p$  du carbone, partiellement libérée par suite de la formation d'une liaison  $\mu$ .

La distance observée pour la liaison  $\sigma$  Fe(1)-N (2,04 Å) est égale à la valeur calculée à partir du rayon de liaison simple de l'azote (0,70 Å) et du rayon covalent de l'atome métallique, tel que nous l'avons défini précédemment (1,34 Å).

La distance de liaison C(7)-N (1,35 Å) est proche de celle que l'on trouve dans les hétérocycles du pyrrole (1,38 Å) et de la pyridine (1,34 Å) (*Tables of Interatomic Distances, Supplement*, 1965), tous deux à 'caractère aromatique' prononcé.

Il est par ailleurs significatif que, d'une part, l'angle valentiel de l'atome d'oxygène (C-O-C) présente dans

les groupements méthoxy une valeur de  $119^\circ$  (hybridation du type  $sp^2$ ) et que, d'autre part, les distances C(10)-O(7) et C(7)-O(8) sont semblables aux distances C-OH trouvées dans les composés phénoliques: 1,35 Å dans la résorcine, 1,36 Å dans la phloroglucine, de même que dans l'acide salicylique: 1,36 Å (*Tables of Interatomic Distances, Supplement*, 1965). Pour les éthers-oxydes, par contre, dont l'angle C-O-C correspond à une hybridation tétraédrique de l'oxygène [ $111,5^\circ$  pour  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $108^\circ$  pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ], les distances C-O sont caractéristiques d'une longueur de liaison simple: 1,42 et 1,43 Å pour les éthers diméthylque et diéthylique respectivement (*Tables of Interatomic Distances, Supplement*, 1965). La délocalisation partielle d'électrons de paires libres de l'oxygène vers le carbone de l'hétérocycle s'accorde avec la conception suivant laquelle les liaisons  $\pi$  formées entre l'atome de fer Fe(2) et le groupement allylique substitué exercent un effet attracteur sur les électrons de ce système.

La valeur observée pour la liaison O(7)-C(11)H<sub>3</sub> (1,44 Å) ne révèle pas d'effet sensible au niveau de cette liaison. Par contre, la distance O(8)-C(12)H<sub>3</sub> est supérieure de 0,10 Å à la longueur de liaison simple. Cet allongement significatif va de pair avec un caractère de double liaison assez prononcé pour le lien C(7)-O(8). On peut sans doute voir dans ce fait une conséquence de l'effet inductif fortement attracteur d'électrons du système NSO<sub>2</sub>, lequel s'ajoute à l'effet de même sens dû aux liaisons  $\pi$ .

Les données stéréochimiques que présente l'entourage de l'atome de soufre sont comparables à celles

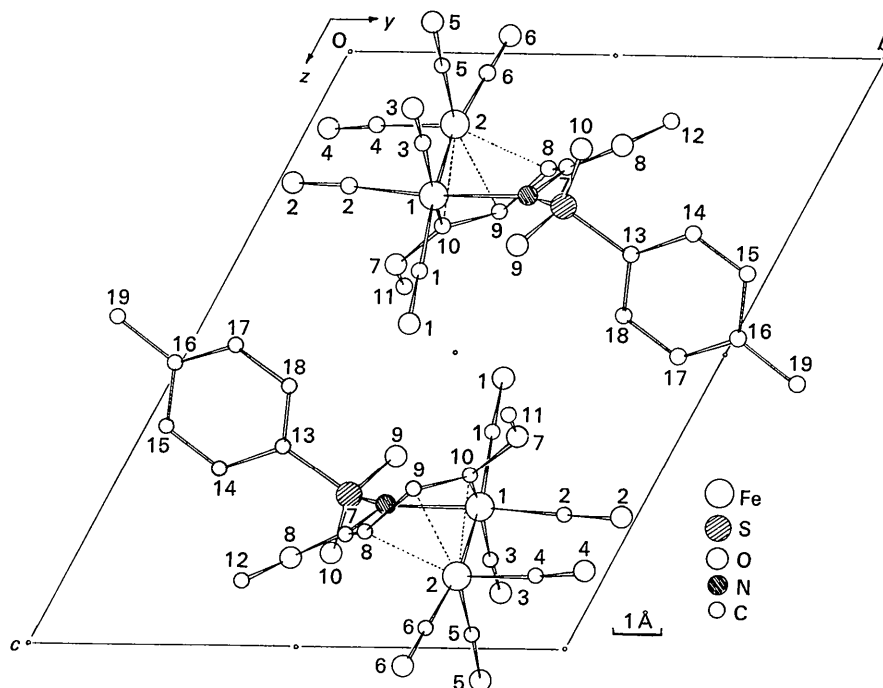


Fig.4. Disposition des molécules dans la maille: projection suivant a.

provenant de molécules de formule générale  $\text{SO}_2\text{X}_2$  (Sands, 1963). La configuration observée est tétraédrique par suite de l'hybridation en  $sp^3$  des orbitales du soufre. Les courtes distances de liaison S-O (moyenne: 1,435 Å) sont révélatrices d'un mode de liaison  $\pi$  faisant intervenir les orbitales  $3d$  du soufre. La déviation des angles de valence par rapport à l'angle tétraédrique de  $109,47^\circ$  a d'ailleurs été attribuée également à l'intervention de ces orbitales  $d$ . Les distances que l'on peut prévoir pour les liaisons simples N-S et S-C(13) sont respectivement de 1,74 et 1,78 Å. Les écarts observés semblent de nouveau traduire un caractère partiel de double liaison, acquis par l'intermédiaire des orbitales  $3d$  du soufre et  $2p$  du carbone et de l'azote.

Tableau 5. Distances intermoléculaires inférieures à 3,56 Å

Les chiffres romains se rapportent aux molécules considérées. Le chiffre I désigne la molécule de référence (coordonnées  $x, y, z$ , Tableau 1).

Les coordonnées relatives aux autres molécules sont:

pour II	$1+x, y, z$	pour VI	$1-x, 1-y, 1-z$
III	$1-x, 1-y, -z$	VII	$-x, -y, -z$
IV	$-x, 1-y, -z$	VIII	$1-x, -y, -z$
V	$x, 1+y, z$		

O(3)I...C(4)II	3,22	O(9)I...C(11)VI	3,55
O(3)I...O(4)II	3,15	C(18)I...O(7)VI	3,35
O(3)I...C(6)II	3,19	O(4)I...C(4)VII	3,21
O(3)I...O(6)II	3,19	O(4)I...O(4)VII	3,36
O(9)I...C(9)II	3,39	O(4)I...C(6)VII	3,15
O(9)I...C(11)II	3,33	O(4)I...O(6)VII	3,19
O(10)I...O(6)II	3,33	C(4)I...C(4)VII	3,45
C(12)I...O(5)III	3,35	C(5)I...O(4)VII	3,47
C(12)I...O(6)IV	3,02	O(5)I...C(2)VIII	3,45
C(12)I...O(2)V	3,52	O(5)I...O(2)VIII	3,16
C(19)I...O(1)V	3,48	O(5)I...C(3)VIII	3,45
O(1)I...O(7)VI	3,27	O(5)I...O(3)VIII	3,13
O(1)I...C(11)VI	3,42	C(5)I...O(3)VIII	3,52

Le noyau benzénique se présente comme un hexagone régulier dans les limites de la précision expérimentale et la coplanéité observée dans l'ensemble S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> est assez remarquable: par rapport à un plan passant par les points milieux des liaisons C(13)-C(14), C(15)-C(16) et C(17)-C(18), nous observons des écarts tous inférieurs à 0,01 Å pour les atomes C(13) à C(18) et des écarts de 0,05 et 0,14 Å pour les atomes C(19) et S respectivement. La distance C(16)-C(19)H<sub>3</sub> (1,51 Å) est celle que l'on obtient en prenant la somme des rayons de liaison covalente simple d'un carbone tétraédrique et d'un carbone trigonal.

Dans le Tableau 5 se trouvent rapportées les distances intermoléculaires inférieures à 3,56 Å. On constate que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par des contacts O...O, O...C (carbonyle) et O...C (méthyle), auxquels correspondent des liaisons

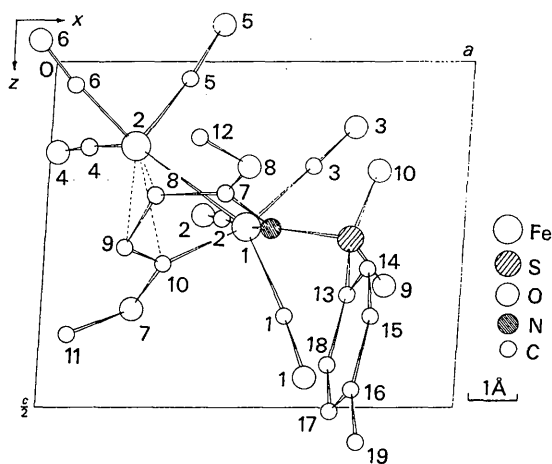


Fig. 5. Projection d'une molécule suivant b.

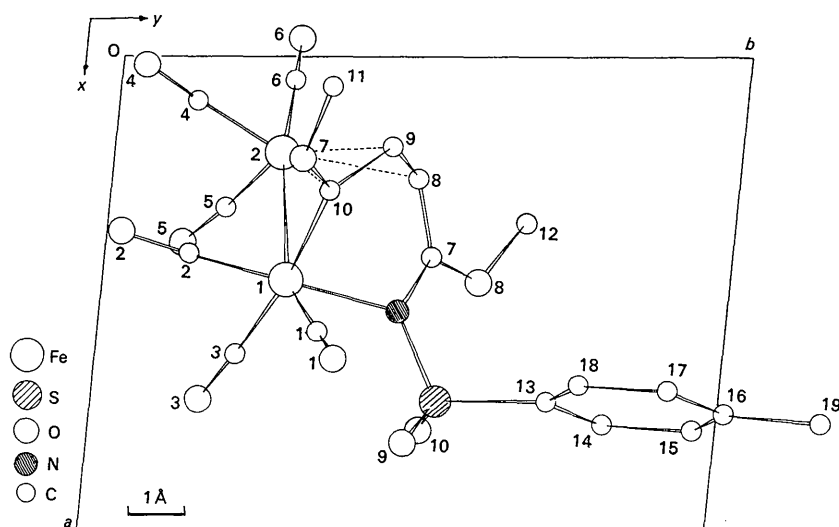


Fig. 6. Projection d'une molécule suivant c.

peu énergétiques du type van der Waals. Ces interactions ont été schématisées dans la Fig. 7. Certaines distances entre les groupes méthyle et les atomes d'oxygène voisins, telles que :

O(9)I...C(11)II	3,33 Å
O(1)I...C(11)VI	3,42
O(9)I...C(11)VI	3,55
C(12)I...O(5)III	3,35
C(12)I...O(6)IV	3,02
C(12)I...O(2)V	3,52
C(19)I...O(1)V	3,48

sont proches du contact van der Waals (3,40 Å) (Pauling, 1960) et laissent supposer de faibles interactions d'hydrogène ( $C-H^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$ ). La polarisation positive des hydrogènes méthyliques est due, soit à la délocalisation partielle d'électrons de paires libres de l'oxygène dans les groupements méthoxy, soit à l'hyperconjugaison dans le groupement *p*-tolyle. Une interaction semblable existe probablement au niveau des contacts O(9)I...C(9)II (3,39 Å) et C(18)I...O(7)VI (3,35).

Les éléments de symétrie de la maille cristalline reproduisent le noyau benzénique de la molécule suivant deux colonnes orientées parallèlement à l'axe *a*. Les distances du cycle de la molécule de référence (coordonnées *x*, *y*, *z*) aux cycles supérieur (coordonnées  $2-x$ ,  $2-y$ ,  $1-z$ ) et inférieur (coordonnées  $1-x$ ,  $2-y$ ,  $1-z$ ) valent respectivement 4,11 et 3,80 Å. Cette dernière distance est proche de celle observée entre les plans moléculaires d'hydrocarbures aromatiques tels

que le naphthalène, l'anthracène et le pyrène (3,5 à 3,7 Å) (Robertson, 1953). Les interactions entre noyaux benzéniques superposés sont donc également du type van der Waals.

Nous tenons à remercier les Drs W. Hübel, E. H. Braye et G. S. King qui ont soumis ce projet de recherche à notre attention, nous ont accordé de fructueuses discussions et ont collaboré à l'affinement de la structure. Nous remercions également le Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale et Collective pour le soutien financier accordé au laboratoire et l'I.R.S.I.A. pour le mandat accordé à l'un d'entre nous.

### Références

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BRAYE, E. H., HOOGZAND, C., HÜBEL, W., KRÜERKE, U., MERÉNYI, R. & WEISS, E. (1961). *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*. Sixth Int. Conf. on Coord. Chem. (Detroit), p.190. N.Y.: Macmillan.
- BRAYE, E. H. & HÜBEL, W. (1967). *J. Organometal. Chem.* **9**, 370.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p.45. Oxford: Pergamon Press.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. II, p.330. Birmingham: Kynoch Press.

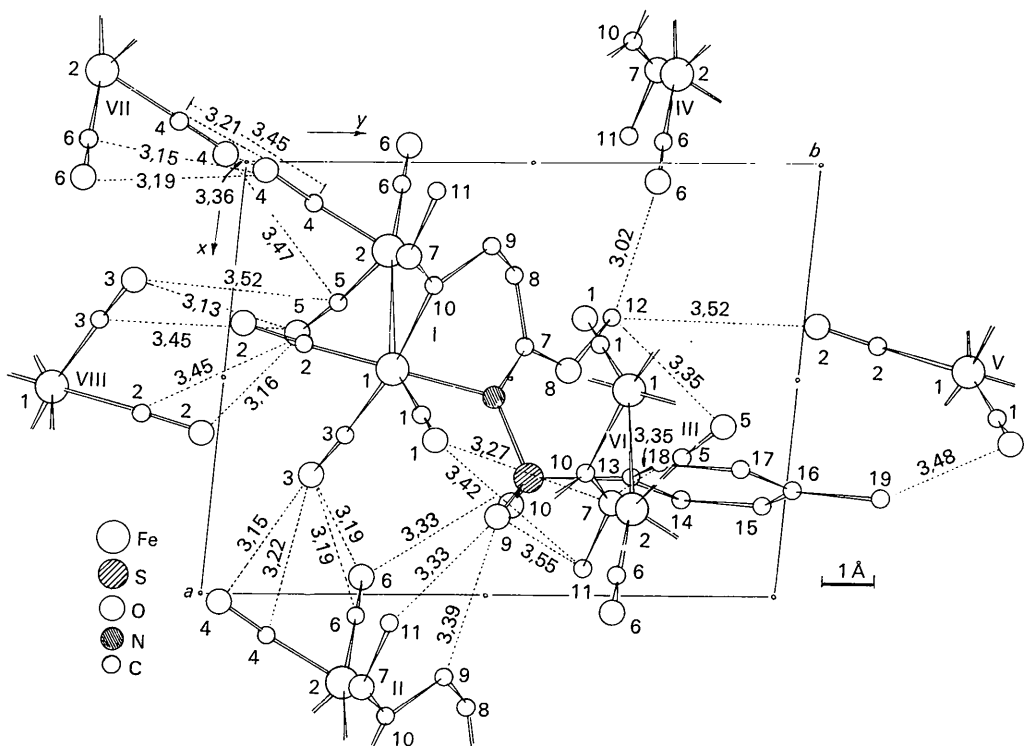


Fig. 7. Distances intermoléculaires inférieures à 3,56 Å (voir Tableau 5).

- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
- DEGRÈVE, Y., MEUNIER-PIRET, J., MEERSSCHE, M. VAN & PIRET, P. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 119.
- DOGE, R. P. & SCHOMAKER, V. (1965). *J. Organometal. Chem.* **3**, 274.
- HELM, D. VAN DER & PATTERSON, A. L. (1962). *Programs ICR* 1, 4, 6. Institute for Cancer Research, Philadelphia.
- HOCK, A. A. & MILLS, O. S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 139.
- HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JAMES, R. W. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 608. London: Bell.
- KING, G. S. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 243.
- KING, G. S. D. (1963). 1620 *Least Squares Refinement Program ERA* 302. Union Carbide European Research Associates, Bruxelles 18.
- MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 731.
- MEUNIER-PIRET, J., PIRET, P. & MEERSSCHE, M. VAN (1965). *Acta Cryst.* **19**, 85.
- MILLS, O. S. & REDHOUSE, A. D. (1966). *Chem. Comm.* p. 444.
- PARRISH, W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 838.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PIRET, P., MEUNIER-PIRET, J. & MEERSSCHE, M. VAN (1965). *Acta Cryst.* **19**, 78.
- ROBERTSON, J. M. (1953). *Organic Crystals and Molecules*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SANDS, D. E. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 245.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement 1956-1959 (1965). London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 532

## The Crystal Structure of *N*-Acetyl-*N'*-phenylselenourea

BY M. PEREZ-RODRIGUEZ AND LÓPEZ-CASTRO

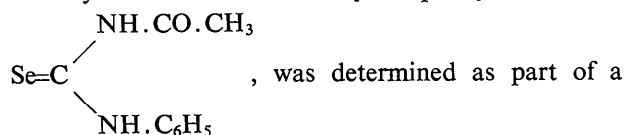
*División de Ciencias Matemáticas, Médicas y de la Naturaleza, C.S.I.C. Departamento de Óptica, Universidad de Sevilla, Spain*

(Received 5 March 1968)

The crystal structure of *N*-acetyl-*N'*-phenylselenourea,  $C_6H_5.NH.CSe.NH.CO.CH_3$ , was determined by single-crystal methods. The monoclinic unit cell is,  $a = 10.22$ ,  $b = 22.42$ ,  $c = 9.33$  Å,  $\beta = 113.40$ ,  $Z = 8$ , space group  $P2_1/c$ . The structure was determined by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses from visual inspection of intensity data made with Cu  $K\alpha$  radiation. Isotropic and anisotropic refinement was carried out by differential syntheses, as far as is reasonable with the existing data. The final  $R$  value is 0.116. Each molecule consists of three planar parts, the  $SeC(NH)_2$  group, the acetyl group and the phenyl group.

### Introduction

The crystal structure of *N*-acetyl-*N'*-phenylselenourea,



study of selenourea and some *N*-substituted selenoureas. The principal aim of the investigation was to obtain information about the carbon double bond.

Work was first begun on selenourea and the location of the selenium atoms was under way when Dr C. Calvo, Canada, informed us of his investigation of this compound, which was almost complete. Attention was therefore turned to other compounds such as *N*-phenyl-*N'*-benzoylselenourea (Perez-Rodriguez & Cubero, 1963; Hope, 1965) and *N*-acetyl-*N'*-phenylselenourea.

### Experimental

The crystals of *N*-acetyl-*N'*-phenylselenourea were supplied by Dr Pino, University of Seville. They were prepared according to the procedure given by Douglas (1928). Yellow prismatic crystals were obtained after recrystallization from alcoholic solution.

The unit-cell dimensions were measured from oscillation and Weissenberg photographs. For the intensity measurements a crystal of  $0.15 \times 0.12 \times 0.16$  mm was used. Equi-inclination multiple-film Weissenberg photographs were taken from the zero to the fourth layer about the  $c$  axis and at the zero level about the  $a$  axis. Out of 2641 non-symmetry related reflexions accessible to film observation, 1275 reflexions were observed. The intensities were corrected for Lorentz and polarization effects in the usual way. No absorption correction was made ( $\mu = 53.6 \text{ cm}^{-1}$ ). The non-equar-