

- KANAGAPUSHPAM, D. & VENKATESAN, K. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1597–1599.
- KLEINMAN, D. A. (1962). *Phys. Rev.* **126**, 1977–1979.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, 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.
- POPLE, J. A. & SEGAL, G. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3289–3296.
- SANDSTRÖM, J. (1983). *Topics in Stereochemistry*, edited by N. L. ALLINGER & E. L. ELIEL. New York: John Wiley.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHMUELI, U., SHANAN-ATIDI, H., HORWITZ, H. & SHVO, Y. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 657–662.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 340–342

Structure de la Nitro-7 Benzoxasélénole-2,1 One-3

PAR M. SBIT, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET C. LAMBERT

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

(Reçu le 18 mars 1987, accepté le 27 octobre 1987)

Abstract. 7-Nitro-2,1-benzoxaselenol-3-one, C₇H₃NO₄Se, $M_r = 244.1$, tetragonal, $P4_1$ or $P4_3$, $a = b = 7.591$ (2), $c = 26.574$ (2) Å, $V = 1531.5$ (9) Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.116$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 51.95$ cm⁻¹, $F(000) = 944$, $T = 290$ K, m.p. = 443 K, final $R = 0.056$ for 1322 observed reflections. The compound is an anhydride of carboxylic and selenic acid moieties with ring closure through an Se—O bond. This bond with the oxygen of the carboxy group is 1.977 (9) Å in molecule *A* and 1.918 (9) Å in *B*. An Se...O bonding interaction with an O atom of the nitro group is also observed: 2.347 (9) (A) and 2.500 (9) Å (B). All atoms are coplanar. The cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions.

Introduction. Lors de synthèses d'hétérocycles sélénés à cinq chaînons, la nitro-7 benzoxasélénole-2,1 one-3 a été isolée avec un rendement de 2%. Différentes modifications des conditions opératoires ont permis d'améliorer celui-ci jusqu'à 75%. La structure chimique du composé a été établie par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire ¹H, ¹³C et ⁷⁷Se ($\delta = 1401,8$), infra-rouge et par analyse élémentaire. Il s'agit d'une nouvelle fonction: un anhydride cyclique mixte entre un acide carboxylique et un acide sélénique. L'étude radiocristallographique a été entreprise pour confirmer cette structure inconnue auparavant.

Partie expérimentale. Cristallisé dans le toluène. Cristal incolore: 0,4 × 0,5 × 0,2 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 27 réflexions ($14 \leq \theta \leq 20^\circ$).

Diffractomètre Siemens. 1582 réflexions mesurées, $2\theta \leq 50^\circ$, monochromateur à lame graphite, balayage ω , 1372 réflexions indépendantes, $-5 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 31$, $R_{\text{int}} = 0,028$. Réflexions de référence: $1040 \leq F_o(217) \leq 1090$, $1730 \leq F_o(217) \leq 1780$. Corrections d'absorption par la méthode empirique de North, Phillips & Mathews (1968): coefficients de transmission compris entre 0,11 et 0,28. Structure déterminée avec *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales), avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotropes affinés pour tous les atomes excepté les hydrogènes. Facteur B global affiné pour les $H = 7$ (2) Å². Facteur R final = 0,056 pour 1322 réflexions observées positives. $wR = 0,059$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,003916 F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,1$. Valeurs minimale et maximale de la densité électronique résiduelle: $-0,7$ et $0,6$ e Å⁻³. Les coordonnées fractionnaires et les $B_{\text{éq}}$ des atomes non-hydrogène sont données dans le Tableau 1.* La Fig. 1 est une vue de la molécule *A* avec la numérotation des atomes.

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les coordonnées des atomes H, les distances aux plans $P1$ et $P2$ et les distances intermoléculaires ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44493: 11 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. Les distances et les angles des liaisons sont conformes aux valeurs attendues (Tableau 2). Il y a cependant quelques différences que l'on peut considérer comme significatives entre les valeurs observées dans les molécules *A* et *B*, respectivement, à moins que ces écarts n'indiquent plutôt une sous-estimation des écarts-type. C'est le cas pour Se—C(1) ($\Delta/\sigma \approx 8$) et Se—O(4) ($\Delta/\sigma \approx 6$), tandis que Se...O(1) diffère de 0,153 (13) Å d'une molécule à l'autre. Les écarts angulaires les plus importants ($\approx 5\sigma$) concernent C(2)—C(1)—Se, C(6)—C(1)—Se et O(2)—N(1)—C(2). Les distances Se—O(4): 1,977 (9) (molécule *A*) et 1,918 (9) Å (*B*) sont nettement plus courtes que la somme des rayons de van der Waals (3,5 Å) du Se et de

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et les B_{eq} des atomes non-hydrogène, avec les écarts-type

$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$, où a_i est la constante de la maille directe.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Se	4023 (2)	1597 (2)	1108	4,01 (3)
C(1)	2068 (14)	2675 (13)	862 (4)	2,7 (2)
C(2)	1957 (14)	3358 (14)	375 (4)	2,7 (3)
C(3)	411 (16)	4029 (15)	192 (4)	3,5 (3)
C(4)	-1042 (21)	4110 (16)	508 (6)	4,6 (4)
C(5)	-939 (15)	3437 (15)	995 (4)	3,2 (3)
C(6)	624 (13)	2726 (14)	1171 (4)	2,6 (2)
C(7)	907 (14)	1935 (16)	1662 (4)	3,1 (3)
N(1)	3580 (15)	3140 (14)	79 (4)	4,0 (3)
O(1)	4835 (11)	2420 (13)	289 (4)	4,6 (3)
O(2)	3601 (18)	3815 (13)	-355 (4)	6,3 (4)
O(3)	-132 (14)	1800 (14)	1998 (4)	4,9 (3)
O(4)	2582 (11)	1340 (12)	1723 (3)	4,0 (2)
Se(10)	628 (2)	-1435 (2)	436 (1)	4,0 (3)
C(11)	815 (12)	-2291 (12)	1107 (4)	2,5 (2)
C(12)	-409 (15)	-2196 (14)	1484 (4)	3,0 (3)
C(13)	-91 (17)	-2833 (16)	1963 (4)	3,8 (3)
C(14)	1536 (21)	-3567 (19)	2058 (6)	4,8 (4)
C(15)	2870 (17)	-3637 (16)	1691 (5)	3,9 (3)
C(16)	2513 (17)	-3018 (13)	1216 (4)	3,3 (3)
C(17)	3662 (17)	-3064 (16)	780 (5)	3,8 (3)
N(11)	-2091 (14)	-1406 (15)	1345 (4)	4,1 (3)
O(11)	-2156 (12)	-797 (12)	905 (4)	4,5 (3)
O(12)	-3290 (12)	-1270 (16)	1641 (4)	5,5 (3)
O(13)	5115 (11)	-3733 (12)	762 (4)	5,1 (3)
O(14)	2972 (11)	-2344 (10)	364 (3)	3,7 (2)

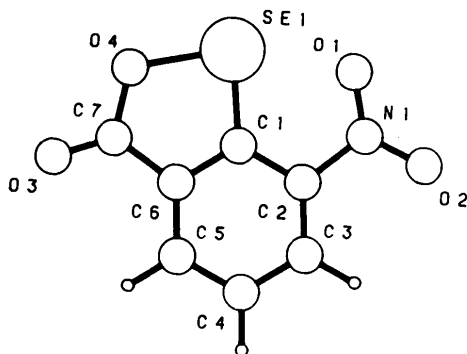


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule *A* avec la numérotation des atomes. Les atomes de la molécule *B* sont numérotés en incrémentant de 10 les nombres correspondants de *A*.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$), avec les écarts-type

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
C(1)—Se	1,82 (1)	1,90 (1)
O(4)—Se	1,98 (1)	1,92 (1)
O(1)—Se	2,35 (1)	2,50 (1)
C(2)—C(1)	1,40 (2)	1,37 (2)
C(6)—C(1)	1,37 (2)	1,43 (2)
C(3)—C(2)	1,37 (2)	1,38 (2)
N(1)—C(2)	1,47 (2)	1,46 (2)
C(4)—C(3)	1,39 (2)	1,38 (2)
C(5)—C(4)	1,39 (2)	1,41 (2)
C(6)—C(5)	1,39 (2)	1,37 (2)
C(7)—C(6)	1,45 (2)	1,45 (2)
O(3)—C(7)	1,20 (1)	1,21 (2)
O(4)—C(7)	1,36 (1)	1,34 (2)
O(1)—N(1)	1,23 (2)	1,26 (2)
O(2)—N(1)	1,26 (2)	1,21 (2)
O(4)—Se—C(1)	83,6 (4)	84,4 (4)
C(2)—C(1)—Se	123 (1)	128 (1)
C(6)—C(1)—Se	117 (1)	113 (1)
C(6)—C(1)—C(2)	120 (1)	119 (1)
C(3)—C(2)—C(1)	121 (1)	122 (1)
N(1)—C(2)—C(1)	114 (1)	115 (1)
N(1)—C(2)—C(3)	125 (1)	122 (1)
C(4)—C(3)—C(2)	119 (1)	118 (1)
C(5)—C(4)—C(3)	120 (1)	122 (1)
C(6)—C(5)—C(4)	120 (1)	119 (1)
C(5)—C(6)—C(1)	120 (1)	120 (1)
C(7)—C(6)—C(1)	114 (1)	113 (1)
C(7)—C(6)—C(5)	126 (1)	127 (1)
O(3)—C(7)—C(6)	127 (1)	126 (1)
O(4)—C(7)—C(6)	113 (1)	114 (1)
O(4)—C(7)—O(3)	120 (1)	119 (1)
O(1)—N(1)—C(2)	117 (1)	115 (1)
O(2)—N(1)—C(2)	117 (1)	122 (1)
O(2)—N(1)—O(1)	126 (1)	123 (1)
C(7)—O(4)—Se	113 (1)	115 (1)

O. Bien qu'elles soient plus longues qu'une liaison simple Se—O [1,774 (3) Å dans l'acide (méthylsélényl)-2 benzoïque: Dahlén (1973)], les caractéristiques structurales permettent de considérer la formation d'un hétérocycle à cinq chaînons avec une liaison entre Se et O(4). En effet, les atomes C(1), C(6), C(7), O(4) et Se sont coplanaires (plan moyen *P1*) avec des écarts inférieurs à $3,3\sigma$, dans *A* comme dans *B*. L'angle dièdre formé par les plans *P1* et *P2* (cycle phényle) vaut $1,8(1)^\circ$ dans *A* et $1,7(1)^\circ$ dans *B*. Les distances Se—O(1) (atome d'oxygène du groupe nitro) ont des valeurs [*A*: 2,347 (9) et *B*: 2,500 (9) Å] voisines de la moyenne entre la somme des rayons de van der Waals et la somme des rayons de covalence des deux atomes. Ceci indique donc également une interaction liante Se...O(1), toutefois moins forte que celle entre Se et l'atome d'oxygène du groupe carboxy. Dahlén (1973) considère même, dans une situation analogue, où $d(\text{Se—O}) = 2,378(3)$ Å, qu'il y a formation d'un hétérocycle avec liaison Se—O, le Se étant tétravalent. La liaison Se—C(1) est dissymétrique par rapport au cycle benzénique: les angles Se—C(1)—C(2) et Se—C(1)—C(6) valent respectivement $123,3(9)$ et $116,8(3)^\circ$ (*A*) et $128,1(9)$ et $112,8(8)^\circ$ (*B*), avec en outre Se—C(1) hors plan. Se est, en effet, distant de *P2* de $0,076(1)$ (*A*) et $-0,035(1)$ Å (*B*). Ceci a déjà été mis en évidence

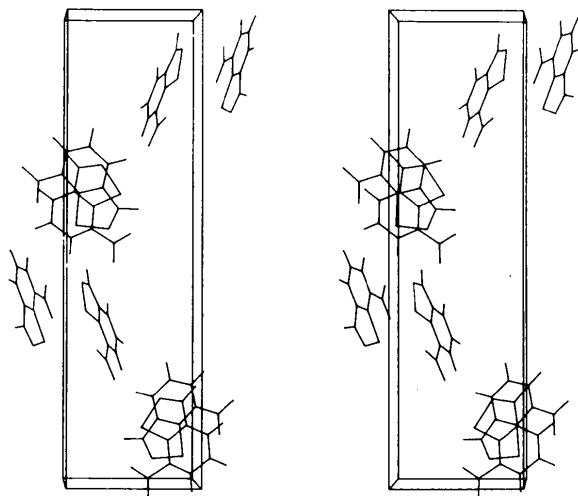


Fig. 2. Vue stéréoscopique selon [010] de la structure.

précédemment, notamment dans la structure du di-séléniure de bis(*p*-nitrophényl) (Morris & Einstein, 1986). Ceux-ci concluent que ces distorsions ne paraissent pas résulter d'encombrement stérique mais plutôt de forces très faibles. Il en est de même, mais dans une moindre mesure, pour les deux autres substitutions sur le benzène: C(7)–C(6) et N(1)–C(2). C(7) est hors du plan *P*2 avec les écarts suivants:

0,035 (8) (*A*) et 0,035 (9) Å (*B*), tandis que N(1) dévie de 0,037 (7) (*A*) et –0,018 (8) Å (*B*). On peut considérer l'ensemble de la molécule comme plane. Aucun angle de torsion n'a une valeur moyenne calculée sur *A* et *B* dépassant 5 (1)°, en valeur absolue. L'ensemble des interactions intermoléculaires correspond à des liaisons du type van der Waals. Les distances intermoléculaires les plus courtes sont O(11)⋯O(13) (–1+*x*, *y*, *z*) et N(1)⋯O(3) (*y*, –*x*, 0,25+*z*), qui valent toutes deux 3,07 (2) Å. La Fig. 2 montre une vue (010) de la structure.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance au niveau des mesures diffractométriques.

Références

- DAHLÉN, B. (1973). *Acta Cryst.* B29, 595–602.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, 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. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.
 MORRIS, G. D. & EINSTEIN, F. W. B. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1433–1435.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1988). C44, 342–347

Small Helical Aromatic Molecules. 1. 5-Propylphenanthrene-4-carboxylic Acid (PPC) and 5-Propyl-9,10-dihydrophenanthrene-4-carboxylic Acid (DPPC)

BY GERD SCHRUMPF

Institut für Organische Chemie der Universität, Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

AND PETER G. JONES

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

(Received 3 July 1987; accepted 2 October 1987)

Abstract. PPC, C₁₈H₁₆O₂, *M_r* = 264.3, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 9.966 (2), *b* = 12.666 (3), *c* = 10.689 (2) Å, β = 92.02 (2)°, *V* = 1348.4 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.30 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 0.5 cm⁻¹, *F*(000) = 560, *T* = 293 K. *R* = 0.054 for 1668 unique [*>*4σ(*F*)] observed reflections. DPPC, C₁₈H₁₈O₂, *M_r* = 266.4, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 9.736 (3), *b* = 12.795 (5), *c* = 11.073 (2) Å, β = 94.52 (2)°, *V* =

1375.4 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.29 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 0.7 cm⁻¹, *F*(000) = 568, *T* = 293 K. *R* = 0.055 for 1749 unique observed reflections. The compounds are to a good approximation isostructural, although the helicity of DPPC is greater than that of PPC. The helicity is induced by the bulky substituents at C(4) and C(5); the steric strain is relaxed primarily by conformational rotation of the substituent groups,

0108-2701/88/020342-06\$03.00

© 1988 International Union of Crystallography