

Structure de la Nitro-7 Phényl-2 2H-Benzisoselénazole-1,2 One-3

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

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

ET N. DEREU

Rhône-Poulenc/Nattermann, Forschungszentrum Köln, Nattermannallee 1, D-5000 Köln 30,
République Fédérale d'Allemagne

(Reçu le 17 juin 1988, accepté le 5 juillet 1988)

Abstract. 7-Nitro-2-phenyl-1,2-benzisoselenazol-3(2H)-one, $C_{13}H_8N_2O_3Se$, $M_r = 319.18$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.714$ (1), $b = 7.555$ (2), $c = 12.690$ (4) Å, $\alpha = 99.60$ (2), $\beta = 104.14$ (1), $\gamma = 94.02$ (1)°, $V = 611.31$ (1) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.733$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 30.1$ cm⁻¹, $T = 290$ K, $F(000) = 316$. M.p. 433–436 K, final $R = 0.040$ for 1938 observed reflections. Structure solved by direct methods. There is a ring closure through an Se–N bond equal to 1.896 (3) Å. An Se...O bonding interaction with an O atom of the nitro group is also observed: 2.573 (3) Å. The cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions.

Introduction. La phényl-2 2H-benzisoselénazole-1,2 one-3 (ebselen) (Fig. 1a) est un composé organosélénien de faible toxicité présentant une activité anti-inflammatoire sur différents modèles (Parnham & Graf, 1987). Il catalyse la réduction d'hydroperoxydes par le glutathion (Fischer & Dereu, 1987), de manière assez similaire à la glutathion-péroxydase, une sélénocoenzyme découverte en 1973 (Ganthier & Kraus, 1984; Flohe, 1985). Le mécanisme de cette réduction catalytique est lié à la facilité présentée par le sélénium de modifier son état d'oxydation et de passer notamment par un intermédiaire clé qui est un dérivé sélénénique assez instable. Or il est bien connu qu'un groupement nitré en position *ortho* du sélénium stabilise ces intermédiaires aromatiques par effet de champ, et en modifie la réactivité (Reich, Willis & Wollowitz, 1982; Kice, McAfee & Slabocka-Tilk, 1982; Kice & Chiou, 1986). L'ebselen nitré en position 7 [Fig. 1(b): appelé dans la suite composé (I)] a été synthétisé à cet effet. Il est intéressant d'effectuer la détermination de la structure de ce composé afin de la comparer à celle de l'ebselen dont l'étude structurale est actuellement en cours.

Partie expérimentale. Cristallisé dans un mélange 90%–10% eau–méthanol. Cristal incolore: 0,3 × 0,3 × 0,6 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de

45 réflexions ($22,9 \leq 2\theta \leq 34,9^\circ$). Diffractomètre Siemens, 3793 réflexions mesurées, $3,4 \leq 2\theta \leq 60,0^\circ$, Mo K α , monochromatisé au graphite, balayage ω , 3556 réflexions indépendantes, $9 \leq h \leq 9$, $10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 17$, $R_{\text{int}} = 0,06$. Réflexions de référence: 1484 $\leq F_o(240) \leq 1590$ et $912 \leq F_o(226) \leq 973$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,26 et 0,32. Structure déterminée avec *MULTAN87* (Debaerdemaeker, Germain, Main, Tate & Woolfson, 1987). Affinement basé sur F (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour les atomes C, N, O et Se. H placés à des positions standard. Facteur B global affiné pour les H = 7,5 (6) Å². Facteur résiduel final $R = 0,040$ pour 1938 réflexions considérées comme observées [$I > 2,5\sigma(I)$]; $wR = 0,056$ avec $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,002738F_o^2]$. $\Delta/\sigma \leq 0,2$. Limites des hauteurs de pic dans la série de Fourier-différence finale: $-0,5$ et $0,5$ e Å⁻³. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.* La Fig. 2 montre une vue de la molécule.

Discussion. Les distances et les angles des liaisons (Tableau 2) sont comparables à leurs valeurs observées dans la nitro-7 benzoxasélénole-2,1 one-3 (Sbit, Dupont, Dideberg & Lambert, 1988), où O(4) remplace N(2) dans l'hétérocycle (composé II). Les différences les plus importantes entre les deux structures se situent logiquement au niveau de la distance Se(1)–N(2), plus courte que Se(1)–O(4), et C(7)–N(2) plus longue que

* Les listes des facteurs de structure, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51219: 12 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.

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

$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$, où a_i est la constante de la maille directe. La correction de température $q_r = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a_{11}^2 + \dots + 2U_{13}kha_{13}^*a_3^* + \dots)]$.

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	871 (6)	2700 (5)	5784 (4)	3,4 (1)
C(2)	1841 (7)	2878 (6)	6905 (4)	4,0 (1)
C(3)	828 (9)	2307 (6)	7633 (4)	5,0 (2)
C(4)	-1234 (9)	1524 (7)	7221 (4)	4,9 (2)
C(5)	-2224 (7)	1318 (6)	6098 (4)	4,1 (1)
C(6)	-1153 (6)	1894 (5)	5385 (4)	3,4 (1)
C(7)	-2008 (6)	1690 (5)	4194 (4)	3,6 (1)
C(8)	-889 (7)	2495 (6)	2572 (4)	3,8 (1)
C(9)	800 (9)	2938 (8)	2184 (4)	5,6 (2)
C(10)	556 (11)	3103 (10)	1094 (5)	7,2 (2)
C(11)	-1374 (11)	2818 (9)	361 (5)	7,0 (2)
C(12)	-3038 (11)	2347 (10)	737 (5)	7,3 (2)
C(13)	-2824 (8)	2212 (8)	1840 (5)	5,8 (2)
N(1)	3982 (7)	3668 (6)	7273 (4)	5,2 (1)
N(2)	-590 (5)	2418 (4)	3711 (3)	3,4 (1)
O(1)	4732 (5)	4236 (5)	6578 (4)	5,9 (1)
O(2)	4942 (7)	3742 (7)	8220 (4)	7,8 (2)
O(3)	-3767 (5)	974 (5)	3691 (3)	5,0 (1)
Se(1)	2009 (1)	3369 (1)	4703 (1)	3,6 (1)

Tableau 2. *Distances* (Å) *et angles de valence* ($^\circ$) *avec les écarts-type entre parenthèses*

C(2)—C(1)	1,393 (6)	C(9)—C(8)	1,384 (6)
C(6)—C(1)	1,385 (6)	C(13)—C(8)	1,379 (7)
Se(1)—C(1)	1,846 (4)	N(2)—C(8)	1,422 (6)
C(3)—C(2)	1,378 (7)	C(10)—C(9)	1,381 (8)
N(1)—C(2)	1,449 (6)	C(11)—C(10)	1,377 (9)
C(4)—C(3)	1,402 (8)	C(12)—C(11)	1,364 (9)
C(5)—C(4)	1,394 (7)	C(13)—C(12)	1,393 (8)
C(6)—C(5)	1,389 (6)	O(1)—N(1)	1,236 (6)
C(7)—C(6)	1,458 (6)	O(2)—N(1)	1,208 (6)
N(2)—C(7)	1,381 (5)	Se(1)—N(2)	1,896 (3)
O(3)—C(7)	1,234 (5)	Se(1)—O(1)	2,573 (3)
C(6)—C(1)—C(2)	119,1 (4)	C(13)—C(8)—C(9)	118,3 (5)
Se(1)—C(1)—C(2)	127,2 (3)	N(2)—C(8)—C(9)	119,3 (4)
Se(1)—C(1)—C(6)	113,7 (3)	N(2)—C(8)—C(13)	122,3 (4)
C(3)—C(2)—C(1)	121,8 (4)	C(10)—C(9)—C(8)	120,9 (6)
N(1)—C(2)—C(1)	116,9 (4)	C(11)—C(10)—C(9)	120,9 (6)
N(1)—C(2)—C(3)	121,3 (4)	C(12)—C(11)—C(10)	118,3 (6)
C(4)—C(3)—C(2)	118,5 (5)	C(13)—C(12)—C(11)	121,6 (6)
C(5)—C(4)—C(3)	120,5 (5)	C(12)—C(13)—C(8)	120,0 (5)
C(6)—C(5)—C(4)	119,5 (4)	O(1)—N(1)—C(2)	116,9 (4)
C(5)—C(6)—C(1)	120,6 (4)	O(2)—N(1)—C(2)	119,8 (5)
C(7)—C(6)—C(1)	115,2 (4)	O(2)—N(1)—O(2)	123,3 (5)
C(7)—C(6)—C(5)	124,2 (4)	C(8)—N(2)—C(7)	126,8 (4)
N(2)—C(7)—C(6)	110,8 (3)	Se(1)—N(2)—C(7)	114,7 (3)
O(3)—C(7)—C(6)	124,3 (4)	Se(1)—N(2)—C(8)	118,5 (3)
O(3)—C(7)—N(2)	124,8 (4)	N(2)—Se(1)—C(1)	85,5 (2)
		O(1)—Se(1)—C(1)	71,4 (2)

C(7)—O(4), mais on observe également un allongement significatif de C(7)—O(3): 1,234 (5) au lieu de 1,205 (5) Å, en moyenne dans (II). La distance Se(1)—O(1) = 2,573 (3) Å est aussi plus longue que la moyenne des valeurs équivalentes des deux molécules indépendantes de (II) [2,42 (1) Å]. Pour les angles, on remarque une ouverture d'environ 5° de N(2)—C(7)—O(3) et une fermeture de près de 2° de C(6)—C(7)—O(3) par rapport à (II), amenant les deux angles à des valeurs presque identiques [moyenne: 124,6 (4) $^\circ$]. La géométrie du groupement C(2)—NO₂ est proche de

celle dans la molécule B de (II) avec une dissymétrie des angles C(2)—N(1)—O(1) et C(2)—N(1)—O(2) liée à la présence de l'interaction liante Se(1)···O(1). Celle-ci est en effet intermédiaire entre une liaison covalente (1,77 Å) et une interaction de van der Waals ($\sim 3,45$ Å) (Dahlén, 1973). Comme dans (II), les caractéristiques structurales permettent de considérer la formation d'un hétérocycle à cinq chaînons avec une liaison Se(1)—N(2). L'ensemble de la molécule est approximativement plan. Le plan C(1)—C(6) (P1) contient tous ses atomes dans la limite $2,1\sigma$. Les liaisons Se(1)—C(1) et

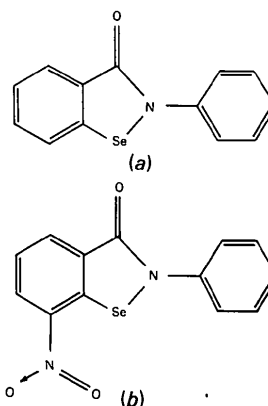


Fig. 1. (a) Formule de l'ebselen. (b) Formule du composé étudié.

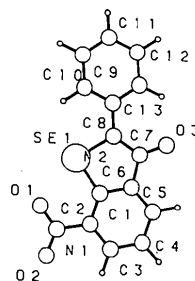


Fig. 2. Vue de la molécule, avec la numérotation des atomes.

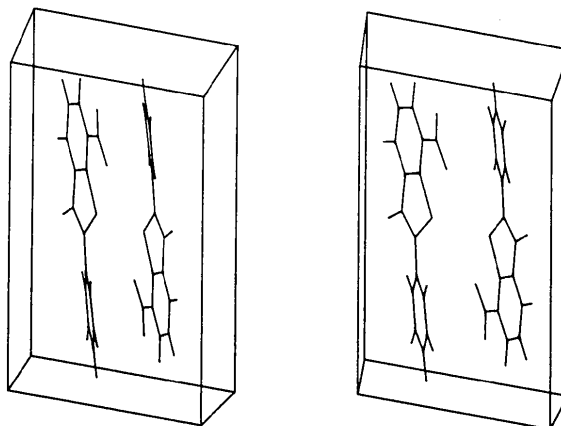


Fig. 3. Vue stéréoscopique (100) de la maille cristalline.

C(7)–C(6) sont, comme N(1)–C(2), dissymétriques par rapport au cycle benzénique et, de plus, hors plan avec les distances suivantes à P1: Se(1) 0,0073 (4), C(7) 0,057 (4) et N(1) 0,037 (5) Å. Le plan moyen P2 de l'hétérocycle est caractérisé par un écart maximum égal à 0,014 (4) Å [atome C(7)]. L'angle dièdre P1–P2 vaut 1,2 (1)° [1,8 et 1,7 (1)° dans (II)]. Les atomes C(2), N(1), O(1) et O(2) sont coplanaires avec des distances au plan moyen P3 inférieures à 0,1 σ . Angle P1–P3 = 5,1 (1)° [(II): 3,4 (1) et 4,9 (1)°]. Quant au plan moyen P4 des atomes du cycle benzénique C(8) à C(13), il forme un angle dièdre égale à 13,2 (1)° avec P2. N(2) est distant de P4 de 0,053 (3) Å. Les interactions intermoléculaires correspondent à des liaisons du type van der Waals, moins courtes que dans (II), ce qui est conforme aux valeurs calculées des densités respectives. La Fig. 3 montre une vue (100) de la maille cristalline.

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

Acta Cryst. (1988). C44, 2161–2163

Structure of the Monoclinic Form of 2,6-Di-*tert*-butyl-4-phenylphenol

BY K. BEKKOUCH, M. PERRIN AND A. THOZET

Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS (UA 805), 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Received 17 November 1987; accepted 25 July 1988)

Abstract. C₂₀H₂₆O, $M_r = 282.4$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 23.277(8)$, $b = 8.197(2)$, $c = 9.033(4)$ Å, $\beta = 94.63(3)^\circ$, $V = 1718(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.092$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 4.28$ cm⁻¹, $F(000) = 616$, $T = 293$ K, final $R = 0.065$ for 2807 observed independent diffractometer-measured intensity data. The two *tert*-butyl groups have approximately the same orientation about the ring plane and the dihedral angle between the two ring planes has the value 37.7(4)°. There are no hydrogen bonds as usually found in phenol molecules due to steric hindrance, but there is a weak intramolecular interaction C–H...O.

Introduction. This study was undertaken to discover the molecular conformation of this phenol with large substituents near the OH position. The steric hindrance at the *ortho* position of the OH group gives particular properties to the phenolic function: the H atom of the hydroxyl group is often out of the benzene ring plane (Rumpf & Lumbroso, 1950); the benzene ring is

Références

- DAHLÉN, B. (1973). *Acta Cryst.* B29, 595–602.
 DEBAERDEMAEKER, T., GERMAIN, G., MAIN, P., TATE, C. & WOOLFSON, M. M. (1987). *MULTAN87. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 FISCHER, H. & DEREU, N. (1987). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96, 757–768.
 FLOHE, L. (1985). *Curr. Top. Cell. Regul.* 27, 473.
 GANTHIER, H. & KRAUS, R. (1984). *Meth. Enzymol.* 107, 593–602.
 KICE, J. & CHIOU, S. (1986). *J. Org. Chem.* 51, 287–301.
 KICE, J., MCAFFEE, F. & SLABOCKA-TILK, H. (1982). *Tetrahedron Lett.* 23, 3323–3326.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
 PARNHAM, M. J. & GRAF, E. (1987). *Biochem. Pharmacol.* 36, 3095–3102.
 REICH, H. J., WILLIS, W. W. JR & WOLLOWITZ, S. (1982). *Tetrahedron Lett.* 23, 3319–3320.
 SBIT, M., DUPONT, L., DIDEBERG, O. & LAMBERT, C. (1988). *Acta Cryst.* C44, 340–342.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

deformed (Demerseman, Reynaud, Lechartier, Pène, Chentin, Royer & Rumpf, 1966). In addition it is interesting to know the dihedral angle between the two benzene rings and to compare its value with the value in *p*-phenylphenol.

Experimental. Suitable crystals were grown by slow evaporation of a mixture of ethyl ether and hexane or ethyl ether and propanol at room temperature, or from chloroform at low temperature. Needle approximately 0.7 × 0.3 × 0.3 mm used for data collection; crystals seem to have different morphology in various solvents. Preliminary unit-cell parameters were obtained at room temperature from Weissenberg photographs; accurate values were determined by least squares from setting angles of 25 reflexions in the range 3.8 < θ < 44.4°, using a Nonius CAD-4 diffractometer, ω -2 θ scan technique used to collect intensities of 7425 independent reflexions with $\theta < 73^\circ$ (range of hkl : $h-28 \rightarrow 28$, $k-10 \rightarrow 10$, $l-11$), 2807 of which considered as observed [$I > 3\sigma(I)$]. One standard reflexion