

ring and the tosyl groups are arranged (Fig. 2) as sets of alternate layers parallel to (100): the packing is probably responsible for the mentioned deviations from the normal molecular geometry. In compound (XII) (Fig. 4) the aromatic rings of neighbouring molecules are facing each other astride the centre of inversion: their relative distance is 3.65 Å.

There are only van der Waals intermolecular contacts in both compounds.

This work was supported by project R.P.II.10 from the Polish Ministry of National Education.

#### References

BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A. (1971). *ORFFE*. Crystallographic function and error program. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

DEREWENDA, U., STĘPIEŃ, A., OLSZAK, T. A., KRAKOWIAK, K. & PERRIN, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 2167–2169.  
 DUAX, W. L., WEEKS, C. M., ROHRER, D. C. (1976). *Topics in Stereochemistry*, Vol. IX, pp. 271–383.  
 GLINKA, R. (1986). *Structure-Activity Relationship in Dibenzoxadiazonine Systems*. 9th Int. Conf. Med. Chem., West Berlin.  
 KÁLMÁN, A., CZUGLER, M. & ARGAY, GY. (1981). *Acta Cryst.* B37, 868–877.  
 KELLER, E. (1984). *SCHAKAL*. Univ. of Freiburg, Federal Republic of Germany.  
 OLSZAK, T. A., STĘPIEŃ, A., WAJSMAN, E., GRABOWSKI, M. J., GLINKA, R. & LECOCQ, S. (1987). *Acta Cryst.* C43, 2169–2171.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.  
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELX86*. Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.  
 STĘPIEŃ, A., WAJSMAN, E., GRABOWSKI, M. J., GLINKA, R. & PERRIN, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 2164–2165.  
 STĘPIEŃ, A., WAJSMAN, E., GRABOWSKI, M. J., KRAKOWIAK, K. & PERRIN, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 2162–2164.

*Acta Cryst.* (1989). C45, 489–491

### Structure du Nitro-7 Benzothiasélénole-2,1 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 C. LAMBERT

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

(Reçu le 22 juillet 1988, accepté le 6 octobre 1988)

**Abstract.** C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>SSe, *M<sub>r</sub>* = 260.13, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 5.508 (4), *b* = 11.331 (9), *c* = 13.244 (9) Å, *V* = 826.60 (5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 2.090 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo Kα) = 0.7107 Å, μ = 50.9 cm<sup>-1</sup>, *T* = 290 K, m.p. 417–418 K, *F*(000) = 504. Final *R* = 0.072 for 728 observed reflexions. Structure solved by direct method. There is ring closure through an Se–S bond equal to 2.222 (5) Å. An Se...O bonding interaction with an O atom of the nitro group is also observed: 2.51 (1) Å. The cohesion of the crystal is the result of van der Waals interactions.

**Introduction.** L'ebsele (phényl-2 2*H*-benzisosélénazole-1,2 one-3) (Fig. 1*a*) est une molécule organosélénée qui présente, outre des propriétés anti-inflammatoires marquées, une activité catalytique destructrice d'hydroperoxydes (Fisher & Dereu, 1987) similaire au glutathionperoxydase.

La synthèse du dérivé portant un groupement nitré en 7 (Lambert, Christiaens, Renson & Dereu, 1988),

susceptible de stabiliser par un effet de champ le sélénium cationoïde (Reich, Willis & Wollowitz, 1982; Kice & Chiou, 1986), a conduit avec bon rendement,

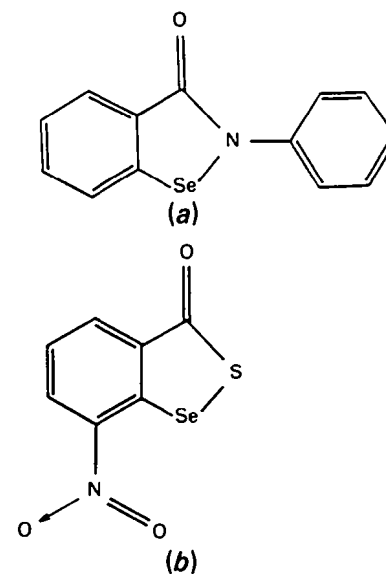


Fig. 1. (a) Formule de l'ebsele; (b) formule du composé étudié.

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

$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ , où  $a_i$  est la constante de la maille directe.  
La correction de température

$$a_r = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a_1^2 + \dots + 2U_{13}kha_1^*a_3^* + \dots)].$$

	x	y	z	$B_{eq}$
C(1)	10728 (29)	7319 (11)	2905 (11)	2,8 (4)
C(2)	8631 (32)	8082 (14)	3059 (9)	3,3 (3)
C(3)	7906 (31)	8409 (14)	4026 (13)	3,5 (4)
C(4)	5934 (36)	9154 (14)	4153 (12)	4,2 (5)
C(5)	4711 (37)	9574 (14)	3324 (13)	4,1 (5)
C(6)	5512 (28)	9287 (11)	2340 (10)	2,6 (4)
C(7)	7487 (33)	8536 (15)	2201 (11)	3,4 (4)
N(1)	4257 (31)	9733 (13)	1445 (14)	4,4 (4)
O(1)	12043 (21)	6919 (12)	3578 (9)	4,4 (3)
O(2)	2582 (29)	10416 (13)	1607 (11)	6,3 (4)
O(3)	5009 (24)	9421 (9)	600 (9)	4,1 (3)
S(1)	11351 (10)	6926 (4)	1627 (3)	4,6 (1)
Se(1)	8492 (3)	8035 (2)	919 (1)	3,7 (1)

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

C(2)–C(1)	1,46 (2)	C(7)–C(6)	1,39 (2)
O(1)–C(1)	1,23 (2)	N(1)–C(6)	1,46 (2)
S(1)–C(1)	1,78 (2)	Se(1)–C(7)	1,87 (2)
C(3)–C(2)	1,39 (2)	O(2)–N(1)	1,22 (2)
C(7)–C(2)	1,40 (2)	O(3)–N(1)	1,24 (2)
C(4)–C(3)	1,39 (2)	Se(1)–S(1)	2,222 (5)
C(5)–C(4)	1,37 (2)	Se(1)–O(3)	2,51 (1)
C(6)–C(5)	1,41 (2)		
O(1)–C(1)–C(2)	125,6 (15)	C(6)–C(7)–C(2)	118,0 (15)
S(1)–C(1)–C(2)	115,7 (11)	Se(1)–C(7)–C(2)	119,5 (13)
S(1)–C(1)–O(1)	118,7 (12)	Se(1)–C(7)–C(6)	122,4 (11)
C(3)–C(2)–C(1)	120,9 (15)	O(2)–N(1)–C(6)	115,7 (16)
C(7)–C(2)–C(1)	117,6 (13)	O(3)–N(1)–C(6)	118,3 (14)
C(7)–C(2)–C(3)	121,4 (16)	O(3)–N(1)–O(2)	126,0 (17)
C(4)–C(3)–C(2)	119,9 (16)	Se(1)–S(1)–C(1)	97,1 (5)
C(5)–C(4)–C(3)	119,9 (16)	S(1)–Se(1)–C(7)	89,9 (5)
C(6)–C(5)–C(4)	120,3 (17)	S(1)–Se(1)–O(3)	164,7 (5)
C(7)–C(6)–C(5)	120,4 (15)	C(7)–Se(1)–O(3)	74,8 (11)
N(1)–C(6)–C(5)	121,3 (15)	N(1)–O(3)–Se(1)	106,3 (11)
N(1)–C(6)–C(7)	118,2 (13)		

lors de l'action de  $\text{SOCl}_2$  en excès sur un précurseur ouvert, l'acide nitro-3 méthylséléno-2 benzoïque, à une substance inattendue dont l'analyse élémentaire et spectroscopique est en accord avec un dérivé d'insertion de soufre dans la molécule et qui serait le nitro-7 benzothiasélénole-2,1 one-3 (Fig. 1b) [appelé (I) dans la suite].

Cette structure inhabituelle méritait d'être confirmée définitivement par l'analyse aux rayons X.

**Partie expérimentale.** Cristallisé dans le méthanol additionné de quelques gouttes d'eau. Cristal incolore:  $0,2 \times 0,4 \times 0,4$  mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 20 réflexions ( $30,7 \leq 2\theta \leq 33,0^\circ$ ). Diffractomètre Siemens, 1140 réflexions mesurées,  $3,1 \leq 2\theta \leq 55,0^\circ$ , Mo  $K\alpha$  monochromatisé au graphite, balayage  $\omega$ , 1120 réflexions indépendantes,  $R_{int} = 0,01$ ,  $0 \leq h \leq 7$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 17$ . Réflexions de référence:  $2886 \leq F_o(\bar{1}34) \leq 3089$ ,  $1383 \leq F_o(\bar{1}34) \leq$

1760. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,14 et 0,39. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELXL76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de température anisotrope affinés pour tous les atomes sauf les H. Ceux-ci placés à des positions standard. Facteur *B* global affiné pour les H  $8,0 (4) \text{ \AA}^2$ . Facteur résiduel  $R = 0,072$  pour 728 réflexions dont  $I > \sigma(I)$ ;  $wR = 0,072$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,004918F_o^2]$ ;  $R = 0,054$  pour 534 réflexions dont  $I > 2,5\sigma(I)$ .  $\Delta/\sigma$  dans le cycle final  $\leq 0,02$ . Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final:  $-0,6$  et  $0,6 \text{ e \AA}^{-3}$ . Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\* La Fig. 2 donne la numérotation des atomes.

**Discussion.** Les distances et les angles des liaisons (Tableau 2) sont comparables aux valeurs observées dans le dérivé benzoxasélénole [appelé (II) dans la suite] (Sbit, Dupont, Dideberg & Lambert, 1988). Les caractéristiques structurales permettent de considérer l'existence d'un hétérocycle à cinq chaînons avec une liaison Se–S: la distance Se(1)–S(1) [2,222 (5) Å] est

\* 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 51472: 7 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.

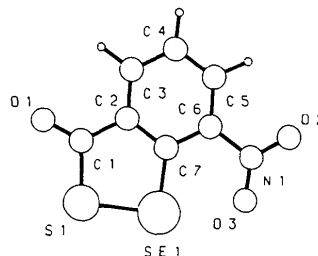


Fig. 2. Vue de la molécule, avec la numérotation des atomes.

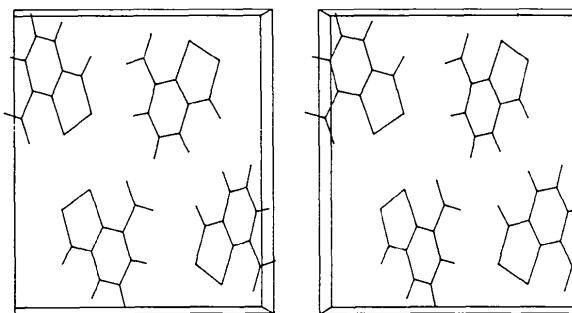


Fig. 3. Vue stéréoscopique (100) de la maille cristalline.

légèrement plus longue qu'une liaison Se—S simple [2,202 (2) Å dans le bis(*o*-nitrobenzenesélényle) sulfide (Eriksen, 1975)], mais elle est nettement plus courte que la somme des rayons de van der Waals de Se et S (~3,7 Å). Il y a en outre une interaction liante Se(1)···O(3) du groupe nitro. Cette distance Se···O [2,51 (1) Å] a une valeur proche de celle observée dans (II), molécule *B* [2,50 (2) Å] et correspond approximativement à la moyenne de la somme des rayons de van der Waals de S et O (~3,5 Å) et d'une liaison simple Se—O [1,774 (3) Å dans l'acide (méthylsélényle)-2 benzoïque (Dahlén, 1973)]. L'ensemble de la molécule peut être considéré comme plan. En particulier, le cycle benzène est (plan *P1*) dans la limite  $1,2\sigma$ . C(1) et N(1) sont également dans *P1* [distance (*d*) à *P1*, 0,015 (14) et -0,009 (15) Å, respectivement], tandis que Se(1) en est distant de -0,079 (2) Å [0,076 (1) et -0,035 (1) Å, pour (IIA) et (IIB)]. Les atomes de l'hétérocycle sont coplanaires: l'écart maximum à ce plan moyen (*P2*) concerne C(1) [ $d=0,044$  (14) Å], C(3) [ $d=-0,066$  (16)], C(6) [ $d=-0,041$  (14)] et O(3) [ $d=0,002$  (12) Å] sont très proches de *P2* tandis que O(1) s'en écarte de 0,117 (13) Å. L'angle dièdre *P1*-*P2* vaut 2,6 (1)° [1,8 (1) et 1,7 (1)° pour (IIA) et (IIB), respectivement]. (I) est donc moins plane que (II). Ceci est confirmé par les angles de torsion: valeur maxima 7 (1) contre 5 (1)° pour (II). La liaison Se(1)—C(7) est moins dissymétrique par rapport au cycle benzène que dans (II): la différence angulaire entre Se(1)—C(7)—C(2) et Se(1)—C(7)—C(6) vaut ici 3 (1)°, alors qu'elle est égale à 7 (1) et 16 (1)°,

respectivement dans (IIA) et (IIB). La même conclusion peut être faite en ce qui concerne la dissymétrie des liaisons N(1)—C(6) et C(1)—C(2):  $\Delta$  entre N(1)—C(6)—C(5) et N(1)—C(6)—C(7) vaut 3 (1)°, alors que dans (IIA) et (IIB), on a respectivement, 9 (1) et 7 (1)°; quant à C(1)—C(2), les  $\Delta$  correspondants sont égaux à 3 (1) (I), 12 (1) (IIA) et 14 (1)° (IIB). La cohésion du cristal est assurée uniquement par des liaisons de van der Waals. La Fig. 3 montre une vue suivant (100) 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.  
 ERIKSEN, R. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 517–522.  
 FISHER, H. & DEREU, N. (1987). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96**, 757–768.  
 KICE, J. & CHIOU, S. (1986). *J. Org. Chem.* **51**, 287–301.  
 LAMBERT, C., CHRISTIAENS, L., RENSON, M. & DEREU, N. (1988). *J. Org. Chem.* A publier.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 REICH, H., WILLIS, W. & 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.  
 SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 491–495

## Structures of Two Isomeric 17-Picolinylidene\* Derivatives of 5-Androsten-16-ones

BY SLOBODANKA STANKOVIĆ† AND BÉLA RIBÁR

*Institute of Physics, Faculty of Sciences, 21000 Novi Sad, Ilije Djuričića 4, Yugoslavia*

DUŠAN MILJKOVIĆ AND KATARINA GAŠI

*Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad, Yugoslavia*

AND CHRISTIAN COURSEILLE

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux I, France*

(Received 10 May 1988; accepted 28 September 1988)

**Abstract.**  $C_{27}H_{33}NO_3$ ,  $M_r = 419.56$ ,  $F(000) = 904$ ; *Z*-3β-acetoxy-17-(α-picolinylidene)-5-androsten-16-

one (I), orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 19.186$  (4),  $b = 18.840$  (3),  $c = 6.319$  (2) Å,  $V = 2284$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m$ (flotation) = 1.221,  $D_x = 1.220$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$ (Cu Kα) = 1.54178 Å,  $\mu = 5.85$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.057$  for 1829 unique observed reflections; *E*-3β-acetoxy-17-(α-pico-

\* α-Picoline is 2-methylpyridine.

† Author to whom correspondence should be addressed.