

## Bioanorganische Chemie

## Selenol-Nitrosierung und Se-Nitrososelenol-Homolyse: ein Reaktionspfad mit möglichen biochemischen Implikationen

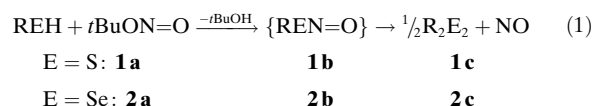
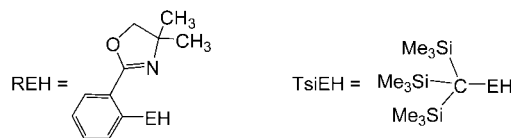
Cathleen Wismach, Wolf-Walther du Mont,\*  
Peter G. Jones, Ludger Ernst, Ulrich Papke,  
Govindasamy Muges, Wolfgang Kaim,  
Matthias Wanner und Klaus D. Becker

Professor Reinhard Schmutzler  
zum 70. Geburtstag gewidmet

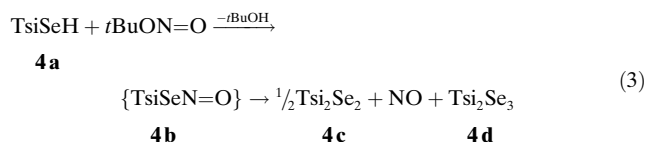
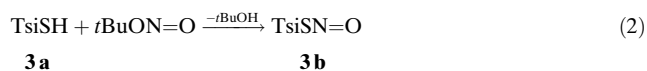
Die biologische Wirksamkeit von Stickstoffmonoxid (NO) als sekundärem Messenger, z. B. im kardiovaskulären System, ist seit längerem bekannt. Zum aktiven Transport von NO dient die Nitrosierung von Cysteinresten des Oxyhämoglobins; aus den so gebildeten *S*-Nitrosothiolen (RSNO) kann das NO enzymatisch wieder freigesetzt werden. Daher sind *S*-Nitrosothiole ähnlich wie NO wirkungsvolle gefäßerweiternde Mittel (Vasodilatoren), sind aber auch ebenso toxisch.<sup>[1–3]</sup> *Se*-Nitrososelenole (RSeNO) sind bisher nicht bekannt, aber es gibt Hinweise auf Schnittstellen zwischen den biologischen Zyklen von NO und Selenoproteinen.<sup>[4]</sup> So sind Selenoproteine wirkungsvolle Reduktionsmittel für Peroxynitrit,<sup>[5]</sup> und *S*-Nitrosothiole können als Substrate von mammalen Selenoenzymen fungieren (Glutathionperoxidasen, GPx und Thio-redoxinreduktasen, TrxR).<sup>[6–10]</sup> Es ist noch nicht geklärt, ob und wie die Selenocystein-Einheiten (Sec) in den aktiven Zentren von TrxR und GPx bei der enzymatischen Freisetzung von NO aus *S*-Nitrosothiolen mitwirken. Nach Wang et al.<sup>[10]</sup> wird während der katalytischen In-vitro-Zersetzung von *S*-nitrosiertem Glutathion (GSNO) durch GPx und durch Bis(4-chlorphenyl)diselenid die NO-Freisetzung durch Selenole ausgelöst. Wir halten es für möglich, dass die Schlüsselschritte dieser Katalyse eine Selenol-Nitrosierung und eine anschließende *Se*-Nitrososelenol-Homolyse sind, eine in der Selenoproteinchemie bisher nicht bekannte Reaktionssequenz. Diese Hypothese haben wir durch Modellreaktionen zur Nitrosierung verschiedener Selenole und Thiole überprüft. Um möglichst langlebige *Se*-Nitrososelenole zu erhalten, wählten wir als Modellsubstrate Selenole

mit Substituenten aus, die sich schon bei der Stabilisierung von – normalerweise unbeständigen – kovalenten Selen-Iod-Bindungen bewährt hatten: Selenole mit der Fähigkeit zu intramolekularer Koordination<sup>[11,12]</sup> oder mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.<sup>[13,14]</sup>

2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolin-2-yl)phenylthiol (**1a**), dessen Oxazolinylgruppe über das N3-Atom intramolekular koordinieren kann, reagiert mit *tert*-Butylnitrit bei Temperaturen über –20°C zum roten *S*-Nitrosothiol **1b**, das in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Bei Raumtemperatur zerfällt es zu NO und dem Disulfid **1c** [Gl. (1)]. Das entsprechende Selenol **2a** gibt mit Nitrosie-



rungsreagentien (*tert*-Butylnitrit oder NOCl) hingegen schon bei –78°C augenblicklich tiefrote Lösungen, die jedoch bei dieser Temperatur innerhalb von 1–2 h bräunlich gelb werden und NO abgeben, wobei das beständige Diselenid **2c** entsteht. Deutlich beständiger als **1b** und **2b** sind die Trisylverbindungen **3b** und **4b** [Gl. (2), (3), Tsi = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C].



Das Selenol **4a** wird durch *tert*-Butylnitrit schon bei –78°C sofort angegriffen; das bei –78°C relativ stabile tiefrote Produkt der Nitrosierung von **4a** weist im IR-Spektrum die für das *Se*-Nitrososelenol **4b** erwartete Bande der N=O-Schwingung bei 1459 cm<sup>–1</sup> auf. Die Nitrosierung verläuft analog, wenn bei –78°C statt **4a** das Lithiumderivat LiSeTsi eingesetzt wird;<sup>[15,16]</sup> auch bei Zugabe von **4a** (20°C, THF) zu festem NaNO<sub>2</sub> färbt sich die Lösung augenblicklich rot. Bei Temperaturen über –78°C zersetzt sich das rote Produkt langsam; das Entweichen von NO aus der Reaktionslösung nach der Nitrosierung des Selenols **4a** kann massenspektrometrisch (durch statische Headspace-MS) nachgewiesen werden.<sup>[16]</sup> Während der Zersetzung sind keine <sup>77</sup>Se-NMR-Signale zu beobachten, und die <sup>1</sup>H-NMR-Signale sind stark verbreitert; dies hängt offenbar mit der Anwesenheit paramagnetischer Spezies zusammen. In-situ-ESR-Messungen bei Umsetzungen von **4a** mit *tert*-Butylnitrit zeigen, dass wenige Minuten nach dem Zusammengeben der Reagentien ein selenzentriertes Radikal (**5**) auftritt.

[\*] Dipl.-Chem. C. Wismach, Prof. Dr. W.-W. du Mont,  
Prof. Dr. P. G. Jones, Prof. Dr. L. Ernst, Dr. U. Papke,  
Prof. Dr. K. D. Becker  
Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Technischen Universität Braunschweig  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5387  
E-mail: w.du-mont@tu-bs.de  
Prof. Dr. W. Kaim, Dr. M. Wanner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Prof. Dr. G. Muges  
Department of Inorganic & Physical Chemistry  
Indian Institute of Science  
Bangalore 560 012 (Indien)

Das Aufspaltungsmuster von **5** kann näherungsweise modelliert werden, wenn zur Simulation für Selen  $a(^{77}\text{Se}) = 30\text{ G}$  und für zwei Stickstoffatome  $a(\text{N}) = 7.6\text{ G}$  vorgegeben werden (Abbildung 1).<sup>[16,17]</sup> Der Valenzzustand von Selen in **5**

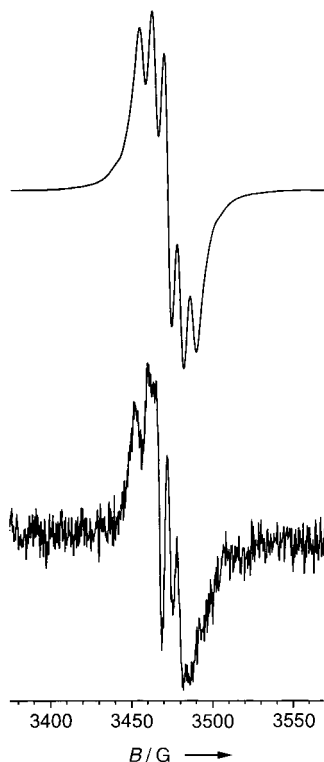


Abbildung 1. ESR-Signal der Spezies **5**; Simulation (oben) und experimentelles Spektrum (unten).

wäre dann ähnlich zu dem in  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SeW}(\text{CO})_5]^-$ ,<sup>[18a]</sup> dem  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Komplex des cyclischen Radikalanions  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Se}^-$  (Abbildung 2). Nach etwa 20 min bei Raumtemperatur verschwindet das ESR-Signal von **5**, und ein breiteres, langlebigeres Signal aus einem Quintett (4H) von Triplets (1N) eines Dialkylnitroxids  $(\text{RCH}_2)_2\text{NO}^\bullet$  entsteht:  $a(^{14}\text{N}) = 15.2\text{ G}$ ,  $a(^1\text{H}) = 10.5\text{ G}$ . Zum Vergleich: Diethylnitroxid hat  $a(^{14}\text{N}) = 16.7\text{ G}$  und  $a(^1\text{H}) = 11.2\text{ G}$ .<sup>[18b]</sup> Mit Isopentylinitrit anstelle von *tert*-Butylinitrit entsteht ein ähnliches Folgeradikal. Als Endprodukte der Zerfallsreaktion konnten das Diselenid **4c**, das Triselenid **4d**, Trisylmethan ( $\text{TsiH}$ ) und geringe Mengen eines schwerlöslichen Materials, in dem C, H, N und Se nachgewiesen wurden, isoliert werden. Anders als das Selenol **4a** wird das entsprechende Thiol **3a** von *tert*-Butylinitrit und

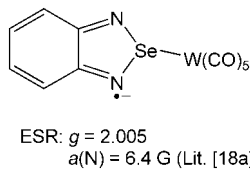
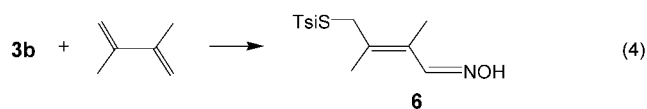


Abbildung 2. Struktur und ESR-Daten eines Radikals mit einer N-Se-N-Konnektivität.<sup>[18a]</sup>

Isopentylinitrit bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht angegriffen – erst bei  $5\text{--}10^\circ\text{C}$  führt die Nitrosierung zum relativ beständigen *S*-Nitrosothiol **3b** [Gl. (3)].

Auch ein Konkurrenzexperiment belegt, dass **4a** gegen Alkylinitrite wesentlich reaktiver ist als **3a**: Die Zugabe von *tert*-Butylinitrit zu einer Mischung aus **3a** und **4a** sowie dem Diselenid **4c** (etwa gleich starke  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale) führt sofort zu einer intensiven Rotfärbung, und die Lösung zeigt keine Signale im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum mehr. Erst nach längerer Reaktionszeit tritt wieder das Signal von **4c** auf, später erscheinen auch Signale von kleinen Mengen an **4d**. Es lassen sich keine typischen Zerfallsprodukte von **3b** im Produktgemisch detektieren. Ein Kontrollversuch zeigt, dass keine Reaktion von *tert*-Butylinitrit mit reinem Diselenid **4c** zu beobachten ist (unverändertes  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal von **4c**).

Unsere Befunde lassen darauf schließen, dass primär erzeugtes Nitrososelenol **4b** unter homolytischer Se-N-Spaltung zerfällt. Die Entstehung des ungewöhnlichen selenzentrierten Radikals **5** (vermutete Zusammensetzung  $\text{TsiSe}(\text{NO})_2^\bullet$ ) lässt sich als reversible Anlagerung von freigesetztem NO an noch vorhandenes Nitrososelenol **4b** oder als Anlagerung von zwei NO-Molekülen an ein Selenylradikal verstehen. Da die Isolierung von reinem **4b** nicht gelang, suchten wir nach einer für Nitrososelenole charakteristischen Folgereaktion zu einem stabilen Derivat. Eine geeignete Abfangreaktion für kurzlebiges **4b** ist die 1,4-Addition an 2,3-Dimethylbutadien. Das analoge Nitrosothiol **3b** addiert sich an 2,3-Dimethylbutadien unter Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Oxims **6**, das die Trisylthiogruppe in  $\delta$ -Position enthält [Gl. (4)].



Nach der entsprechenden Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{CSNO}$  mit 2,3-Dimethylbutadien hatten Motherwell und Mitarbeiter ein *E/Z*-Isomerengemisch erhalten, in dem das *E*-Isomer überwiegt.<sup>[19]</sup> Von **6** fanden wir NMR-spektroskopisch nur ein Isomer; die Festkörperstruktur belegt eine *E*-Konfiguration von **6**.<sup>[20]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen, die über H-Brücken verbunden sind (Abbildung 3). Beide Moleküle sind einander sehr ähnlich (z. B. bezüglich der gestreckten Konformation (*s-trans*) an C11-C12-C13-C14-N).

Die charakteristische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der Oximfunktion von **6** ( $\delta = 149\text{ ppm}$ ) sollte den Nachweis geringer Mengen der entsprechenden Selenverbindung **7**, auch in Stoffgemischen, erleichtern. Tatsächlich lassen sich durch Zugabe von 2,3-Dimethylbutadien zu der roten Lösung von nitrosiertem **4a** aus dem Reaktionsgemisch nach chromatographischer Abtrennung der Zerfallsprodukte von **4b/5** [siehe Gl. (3)] nachweisbare Mengen  $\delta$ -Selenooxime **7** isolieren [Gl. (5)]. Das Massenspektrum des  $\delta$ -Selenooxims **7** ist analog zu dem von **6**. NMR-Spektren (vollständige Zuord-

$$4b + \text{isopropylidene} \longrightarrow \begin{matrix} \text{TsiSe-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3 \\ \text{(E)-7} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{TsiSe-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{NOH} \\ \text{(Z)-7} \end{matrix} \quad (5)$$

Unsere Nitrosierungsexperimente belegen, dass Selenole wie **2a** und **4a** mit Nitrosierungsreagentien deutlich rascher reagieren als vergleichbare Thiole wie **1a** und **3a**. Die bei der *Se*-Nitrosierung entstehenden Nitrososelenderivate sind kurzlebiger und setzen wesentlich schneller NO frei als entsprechende *S*-Nitrosothiole.<sup>[22]</sup> Unser Vorschlag für die Reaktionssequenz Selenol-Nitrosierung mit anschließender *Se*-NO-Homolyse sollte Anlass zu Untersuchungen der möglichen Wechselwirkungen von Selenoproteinen<sup>[4]</sup> mit Nitrosierungsreagentien geben.<sup>[1-3,22]</sup>

**1b**: Eine Lösung von 0.3 g (1.46 mmol) **1a** in 5 mL *n*-Pentan wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 1.5 mL (14.6 mmol) *tert*-Butylnitrit versetzt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde kein Signal eines quartären Kohlenstoffatoms beobachtet, da es vom Lösungsmittelsignal überdeckt wird. Die IR- und UV-spektroskopischen Messungen wurden mit Reaktionslösung durchgeführt. **1b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.19$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.63 (s,  $\text{OCH}_2$ ); 6.84–6.79 (m, 2 $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.94–8.00 ppm (m, 2 $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 28.5$  (s,  $\text{CCH}_3$ ), 69.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 78.4 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 125.3 (s, CH), 126.2 (s, CH), 126.4 (s, q.) 130.1 (s, CH), 131.3 (s, CH), 160.5 ppm (s,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ); UV/Vis (*n*-Pentan,  $20^{\circ}\text{C}$ )  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ): 218 (2.89), 304 nm (2.28); IR (Film, *n*-Pentan):  $\tilde{\nu} = 1648$  (st), 1467 (m), 1364 (m), 1353 (m), 1314 (m), 1189 (m), 1135 (m), 1080 (m), 1042 (m), 1033 (st), 965 (st), 770 (m), 736 (m), 698 (m), 683 (m),  $651\text{ cm}^{-1}$  (m).

**6:** Eine Mischung von 1.1 g (3.8 mmol) **3b** und 2 mL 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien wurde 3 d gerührt, wobei sich die Mischung

gelb färbte. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde ein gelbes Öl erhalten. Aus dem in *n*-Pentan aufgenommenen Öl fallen 1 g (72 %) eines farblosen Feststoffs aus, der aus *n*-Pentan umkristallisiert wurde (Schmp. 145 °C). **6**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.24 (s, SiCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, CH<sub>3</sub>), 3.30 (s, CH<sub>2</sub>), 8.08 (br. s, OH), 8.24 ppm (s, CH); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.78 (SiCH<sub>3</sub>), 11.44 (s, Si<sub>2</sub>CS), 13.68 (s, CH<sub>3</sub>), 18.10 (s, CH<sub>3</sub>), 39.15 (s, CH<sub>2</sub>), 136 (s, q.), 149.80 ppm (s, CH); MS (CI/Isobutan): *m/z* = 376 ([*M*+H]<sup>+</sup>).

**7**: Eine Lösung von 1.2 g (3.8 mmol) **4a** in 10 mL *n*-Pentan wurde bei –78 °C mit 1.3 mL (38 mmol) *t*BuONO versetzt, wobei sich die Lösung rot färbte, und nach 5 min 1 mL 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien. Die Lösung wurde 5 d bei –50 °C gerührt und im Anschluss langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde das rote Öl in 5 mL *n*-Pentan aufgenommen. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der von der roten Lösung abgetrennt wurde; die pentanlösliche Fraktion wurde im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ethylacetat 95:5) gereinigt. Die zweite Fraktion enthielt wenige mg von **7**.

Wichtige NMR-Daten von **7** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: (*E*)-Oxim: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.20 ppm (s, 1 H, N=CH); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 149.9 ppm (CH, <sup>1</sup>J(C, H) = 163 Hz, N=CH); (*Z*)-Oxim: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.51 ppm (s, 1 H, N=CH); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 149.8 ppm (CH, <sup>1</sup>J(C, H) = 161 Hz, N=CH). <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 223, 240 ppm. MS (CI/Isobutan): *m/z* = 424 ([*M*+H]<sup>+</sup>).

Eingegangen am 28. Januar 2004,  
veränderte Fassung am 6. Mai 2004 [Z53872]

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Nitrosierungen · Oxime · Selen · Stickstoffoxide

- [1] a) F. Murad, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1976–1989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1856–1868; b) L. J. Ignarro, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2003–2013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1882–1892.
- [2] a) D. L. H. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1085–1091; b) D. L. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 869–876; c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Butt, J. Irvine, P. A. Jordan, E. J. Sagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7115–7123; d) A. A. Romeo, J. A. Capobianco, A. M. English, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14370–14378; e) H. Al-Sa'Doni, A. Ferro, *Clin. Sci.* **2000**, *98*, 507–520; f) D. Vorländer, E. Mittag, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 413–423.
- [3] K. Wang, W. Zhang, M. Xian, Y.-C. Hou, X.-C. Chen, J.-P. Cheng, P. G. Wang, *Curr. Med. Chem.* **2000**, *7*, 821–834.
- [4] H. Sies, L. Packer, *Methods Enzymol.* **2002**, *347*, 121–125.
- [5] a) H. Sies, V. S. Sharov, L.-O. Klotz, K. Briviba, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 27812–27817; b) H. Sies, G. E. Arteel, *Free Radical Biol. Med.* **2000**, *28*, 1451–1455.
- [6] M. Asahi, J. Fujii, T. Takao, T. Kuzuya, M. Hori, Y. Shimonishi, N. Taniguchi, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 19152–19157.
- [7] J. E. Freedman, B. Frei, G. N. Welch, J. Loscalzo, *Am. Soc. Clin. Inv.* **1995**, *96*, 394–400.
- [8] D. Nikitovic, A. Holmgren, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 19180–19185.
- [9] GSNO kann auch als Substrat selenfreier Trx-Systeme fungieren: S. M. Kanzok, S. Rahlfs, K. Becker, R. H. Schirmer, *Methods Enzymol.* **2002**, *347*, 370–381.
- [10] Y. C. Hou, Z. M. Guo, J. Li, X. Zhu, Z. Yin, P. G. Wang, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1996**, *228*, 88–93.
- [11] a) G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1411–1421; b) G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 237–242.
- [12] Z. Majeed, W. R. McWhinnie, P. R. Lowe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 105–106.
- [13] a) I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2325–2357; b) W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2109–2110; c) M. Ostrowski, I. Wagner, P. G. Jones, J. Jeske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1693–1698.
- [14] W.-W. du Mont, G. Mugesh, C. Wismach, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2547–2550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2486–2489.
- [15] Eine weitere IR-Bande bei 1621 cm<sup>–1</sup> ist offenbar auf noch nicht umgesetztes Nitrosierungsmittel zurückzuführen (siehe Lit. [16]).
- [16] C. Wismach, W.-W. du Mont, *7. International Conference on Selenium in Biology and Medicine*, Venedig, 2000, Abstract S. 188; C. Wismach, Dissertation, TU Braunschweig, **2004**.
- [17] Die Simulation von ESR-Spektren wird oft durch anisotropiebedingte Asymmetrien im Spektrum erschwert, die wegen der hohen Masse von Selen und des sich daraus ergebenden hohen Trägheitsmoments der Moleküle auch bei Raumtemperatur in Lösung nicht vollständig durch Rotation ausgemittelt werden können: W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 150–156.
- [18] a) W. Kaim, V. Kasack, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 712–713; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1982**, *12*, 700–701; b) F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 201.
- [19] M. Cavero, W. B. Motherwell, P. Potier, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4377–4379.
- [20] Röntgenstrukturanalyse von **6** (C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>NOSSi<sub>3</sub>): *M<sub>r</sub>* = 375.80, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 8.9455(6), *b* = 15.5786(10), *c* = 17.1565(10) Å, α = 94.117(3), β = 91.435(3), γ = 106.193(3)°, *V* = 2287.6(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.091 Mg m<sup>–3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å), *T* = 133 K; der Kristall (0.45 × 0.28 × 0.08 mm<sup>3</sup>) wurde in einem Inertöl auf einem Bruker-Smart-1000-CCD-Flächenzähler montiert. Die Intensitäten wurden im 2θ-Bereich von 4–60° gesammelt. Von insgesamt 32 682 Reflexen waren 11 270 unabhängig (*R<sub>int</sub>* = 0.0322). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> anisotrop verfeinert: *R*1 = 0.0301, *wR*2 = 0.0896 (alle Daten).<sup>[21]</sup> Die Methylprotonen wurden als starre Gruppen, die (O)H-Protonen frei und die übrigen Protonen nach dem Reitermodell verfeinert. CCDC-241350 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [22] Anmerkung bei der Korrektur: Über die vollständige Charakterisierung eines beständigen aromatischen Se-Nitrososelenols berichteten kürzlich K. Goto, K. Shimada und T. Kawashima auf der 11. International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, IIT Bombay, 23.–27. 2. 2004, Abstract IL-3.