

SYNTHESE ET STRUCTURE DE L'*o*-CARBOXYBENZENESELENONATE D'AMMONIUM MONOHYDRATE

L. DUPONT, O. DIDEBERG, J. LAMOTTE et M. BAIWIR*

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

et

R. WEBER

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

(Received in France 14 March 1977; Received in the UK for publication 12 April 1977)

Abstract—Oxidation of benzothiazole by hydrogen peroxide leads to saccharine, but the same reaction with benzisoselenazole does not lead to selenosaccharine. The product of this oxidation is the ammonium *o*-carboxybenzeneselenonate monohydrate. Crystals are triclinic, $P\bar{1}$, with $a = 6.243$, $b = 7.598$ and $c = 12.457 \text{ \AA}$, $\alpha = 142.38^\circ$, $\beta = 104.98$ and $\gamma = 85.47^\circ$, and $Z = 2$. The refinement led to a final R -value of 0.056. The ammonium ion and water molecule coordinations are discussed in terms of hydrogen bonds. The coordination of the selenium atom is also described.

Ricci *et al.*¹ ont montré que l'oxydation du benzothiazole-1,2 par l'eau oxygénée en milieu acide acétique conduisait de façon quantitative à la saccharine. L'oxydation dans les mêmes conditions du benzisoselenazole-1,2 **1**² nous a permis d'isoler un composé se présentant sous forme de cristaux blancs très solubles dans l'eau. L'analyse C, H, N de ce composé ne correspond pas à la selenosaccharine **2** comme nous l'espions, mais à un composé de formule brute $C_7H_{11}NO_6Se$ qui pourrait être la selenosaccharine trihydratée.

La préparation de la selenosaccharine a été décrite antérieurement par Lesser et Weiss:³ oxydation du déliniure de dicarbamoyl-2,2' diphenyle **3** au moyen du permanganate de potassium suivie d'une cristallisation du produit réactionnel brut en milieu acide chlorhydrique.

Il faut cependant signaler que ces auteurs n'avaient pas réalisé l'analyse N du composé obtenu. En reprenant leurs travaux, nous avons obtenu un composé ($F = 227-8^\circ$) identique à celui décrit ne possédant pas d'azote: l'acide *o*-carboxybenzènesélenique **4** dont l'analyse centésimale C, H est identique à celle de la selenosaccharine; cet acide avait déjà été décrit dans la littérature.⁴

Nous avons traité le produit d'oxydation **6** par l'acide chlorhydrique: la réaction d'oxydo-réduction, accompagnée d'un dégagement de chlore, conduit également à l'acide *o*-carboxybenzènesélenique. Ce comportement pourrait indiquer la présence d'une fonction acide sélenonique.⁵ D'autre part, soumis au réactif de Nessler, le composé **6** réagit positivement. En présence d'un sel de plomb, il donne un précipité dont l'analyse C, H, N correspond à celle d'un *o*-carboxybenzèneselenonate.

La courbe de neutralisation de **6** par la soude présente deux paliers dont l'un correspond à la neutralisation d'un acide carboxylique (pK_a 3.4) et l'autre à celle de l'ion ammonium. Ces différents tests nous incitent à identifier le produit de l'oxydation du benzisoselenazole-1,2 par

l'eau oxygénée au monohydrate d'*o*-carboxybenzèneselenonate d'ammonium **6**.

Tout comme la chimie, la spectroscopie s'est révélée incapable de permettre l'identification formelle du produit d'oxydation du benzisoselenazole.

En spectroscopie de masse, le massif le plus élevé est situé à $m/e = 232$ (⁸⁰Se); il pourrait correspondre à un anhydride interne $C_7H_{11}O_4Se$.

En spectroscopie IR, on observe un pic d'absorption à 1685 cm^{-1} , compatible avec la présence d'une fonction acide carboxylique, ainsi qu'une large bande d'absorption (1850 à 3400 cm^{-1}), très intense à partir de 3000 cm^{-1} , qui pourrait provenir de groupements $(OH)^-$ et $(NH_4)^+$ et de molécules d'eau.

La résonance magnétique protonique montre la présence de deux groupes de protons: quatre protons aromatiques (7.5–8.3 ppm) et sept protons (5.25 ppm), confondus en un seul pic suite aux échanges avec le solvant D_2O . Ce spectre n'est pas incompatible avec la formule **6** du produit étudié.

La détermination de la structure cristalline et moléculaire du produit au moyen de la diffraction des rayons X nous a permis d'identifier de façon définitive le produit **6**. Cette étude présentait un intérêt supplémentaire par le fait que la fonction séleniée supposée possédait une géométrie inconnue (Fig. 1).

PARTIE EXPERIMENTALE

Oxydation du benzisoselenazole-1,2

A une solution agitée sur bain-marie de 3 g de benzisoselenazole-1,2 **1**² dans 30 ml AcOH, on ajoute goutte à goutte 15 ml d'eau oxygénée à 30%. Après, 1 h reflux, le mélange, dilué par 30 ml d'eau, puis évaporé sous vide, donne quantitativement le composé **6** pratiquement pur ($F = 210^\circ$, avec décomposition). On peut obtenir le même composé par oxydation dans l'eau oxygénée seule.

Acide *o*-carboxybenzènesélenique **4**

Par chauffage de 1 g du produit d'oxydation **6** dans l'acide chlorhydrique dilué, on obtient, après recristallisation, l'acide **4**, identique à un échantillon connu⁴ ($F = 237-8^\circ$, rendement 90%).

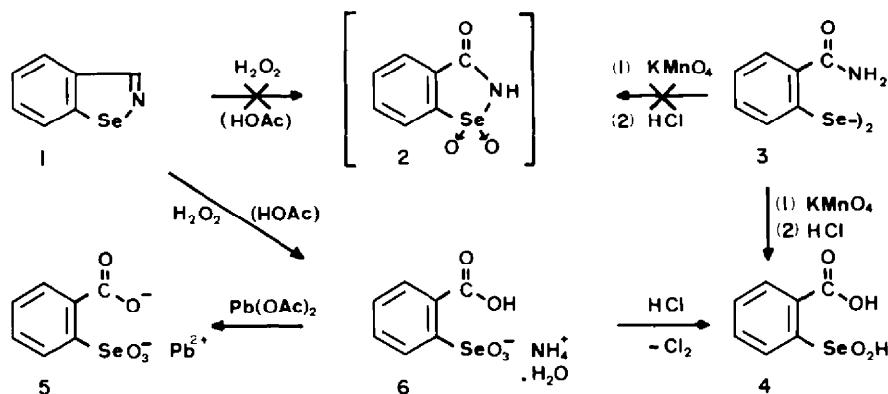


Fig. 1. Schéma des réactions décrites.

Sel de plomb de l'acide o-carboxybenzénésélénonique 5

Par addition d'une solution d'acétate de plomb à une solution aqueuse de 6, on obtient un sel de plomb insoluble dont l'analyse C, H, N donne C, 18.3; H, 1.0 et N, 0%. L'analyse théorique de $C_7H_4O_3PbSe$ donnerait C, 18.5; H, 0.9; et N, 0%.

Radiocristallographie

Les cristaux étudiés ont été obtenus à partir d'une solution dans l'eau du composé 6 en présence d'acide acétique, ils ont une coloration blanche. Les données physiques et cristallographiques du composé étudié sont reprises dans le Tableau 1. Les intensités de 805 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger-Watts. Parmi celles-ci, 788 avaient une intensité $I > 2\sigma(I)$ et ont été considérées comme observées. Les valeurs des intensités des différents blocs de mesure ont été corrélatées et remises à échelle, puis corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz.

Determination et affinement de la structure

La position du groupement SeO_3^- a été obtenue par méthode directe au moyen du programme Multan.⁶ Les positions des autres atomes, hormis les hydrogènes, ont été déduites de la synthèse ($F_0 - F_c$).

Les positions de deux des atomes d'hydrogène, H(101) et H(102), de l'ion NH_4^+ ont également été déduites de la synthèse ($F_0 - F_c$) les positions des deux autres étant calculées d'après un modèle tétraédrique. Les positions des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et du groupement carboxylique ont été calculées en fonction des liaisons hydrogène du modèle. Quant aux atomes d'hydrogène du cycle benzénique, leurs positions ont été cal-

culées d'après les valeurs standard des angles et des distances les impliquant. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été introduites dans le calcul des facteurs de structure mais n'ont pas été affinées.

L'affinement a été réalisé avec la matrice entière des équations normales au moyen du programme SFLS de Prewitt.⁷ Les intensités ont été pondérées lors des derniers cycles suivant le schéma de Cruickshank.⁸

La valeur finale du facteur $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ est de 5.6% pour 775 réflexions observées.[†]

Description de la structure

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique anisotrope avec leurs déviations standard. Les longueurs des liaisons sont reprises dans le Tableau 3, tandis que le Tableau 4 donne les angles des liaisons.

La Fig. 2 donne une vue stéréographique de la molécule étudiée avec les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité. La Fig. 3 donne une vue stéréographique en perspective de la structure où les liaisons hydrogène sont mises en évidence (programme ORTEP⁹).

DISCUSSION

Coordination de l'ion ammonium NH_4^+ . Le groupement NH_4^+ a, dans le composé étudié ici, la coordination 5 (Tableau 5). Les distances N-O varient de 2.825 à 2.944 Å, tandis que les angles O-N-O s'écartent sensiblement de la valeur théorique d'une coordination rigoureusement tétraédrique.

Une telle coordination a déjà été décrite pour l'ion ammonium, notamment dans le cas du chromate double de sodium et d'ammonium dihydraté ($NaNH_4CrO_4 \cdot 2H_2O$) et du bis-hydrogénorthophosphate de magnésium et d'ammonium tétrahydraté ($Mg(NH_4)_2 \cdot (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).¹⁰ Les auteurs expliquent cette coordination par la formation de trois liaisons hydrogène normales et d'une liaison hydrogène en fourche, ils ont en effet relevé dans la littérature bon nombre de cas où les ions ammonium forment des liaisons hydrogène bi- et même polyfourchues: sur un ensemble de 30 sels, 6 seulement ont une coordination tétraédrique relativement régulière.

En ce qui concerne le composé 6, la coordination de l'atome d'azote peut également s'expliquer par l'existence de trois liaisons hydrogène normales, H(102), H(103) et H(104), et d'une liaison hydrogène en fourche, H(101). Comme dit plus haut, la position de deux des atomes d'hydrogène de l'ion ammonium, H(101) et H(102) ont été déduites de la synthèse de Fourier-différence, les positions des deux autres étant calculées aux

Tableau 1. Données cristallographiques et physiques.

$C_6H_4SeO_3COO NH_4 \cdot H_2O$
P.M. = 305.1
Triclinique : $a = 6.243(3) \text{ \AA}$
$b = 7.598(3) \text{ \AA}$
$c = 18.457(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 142.38^\circ$
$\beta = 104.98^\circ$
$\gamma = 85.47^\circ$
$P\bar{1}$, $Z = 2$
$V = 504.33 \text{ \AA}^3$
$F(000) = 284$
$\mu = 57.60 \text{ cm}^{-1}$
$\rho_c = 1.859 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\lambda(\text{CuK}_{\alpha}) = 1.5418 \text{ \AA}$
Dimensions du cristal: $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
Point de fusion: 210°C

†Les auteurs tiennent la liste des facteurs de structure à la disposition des lecteurs.

Tableau 2.

Atome	x	y	z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
H(2)	-345(0)	72(0)	78(0)						
H(3)	-380(0)	-413(0)	-150(0)						
H(4)	-59(0)	-673(0)	-206(0)						
H(5)	303(0)	-436(0)	-30(0)						
H(50)	686(0)	-58(0)	243(0)						
H(61)	785(0)	-200(0)	318(0)						
H(62)	884(0)	184(0)	438(0)						
H(101)	489(0)	690(0)	448(0)						
H(102)	743(0)	627(0)	463(0)						
H(103)	623(0)	824(0)	586(0)						
H(104)	708(0)	1013(0)	575(0)						
Atome	x	y	z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
Se(1)	-83(1)	4511(2)	3121(1)	118(4)	87(7)	20(2)	62(5)	37(3)	67(7)
O(1)	2194(10)	6703(15)	3706(6)	152(20)	254(39)	58(7)	215(31)	32(18)	62(43)
O(2)	-2387(10)	5362(17)	2874(7)	117(18)	396(44)	70(7)	270(33)	73(17)	311(44)
O(3)	-171(11)	4621(16)	4040(7)	211(22)	269(41)	40(7)	187(29)	87(18)	101(45)
O(4)	3670(10)	2105(15)	3219(6)	189(21)	255(42)	41(9)	166(36)	64(19)	213(45)
O(5)	5304(10)	-1190(16)	1766(6)	167(20)	381(45)	41(6)	178(29)	95(18)	350(48)
O(6)	8019(15)	-196(18)	3384(7)	466(34)	278(42)	49(15)	178(33)	-63(26)	101(64)
N(1)	6470(12)	7972(18)	5224(7)	154(23)	201(44)	29(8)	108(33)	38(21)	81(50)
C(1)	-153(14)	601(20)	1442(8)	152(27)	33(46)	9(8)	8(35)	37(24)	39(56)
C(2)	-2074(15)	-535(24)	507(10)	131(29)	336(65)	47(11)	226(50)	7(28)	-55(64)
C(3)	-2228(16)	-3135(22)	-735(9)	215(33)	190(59)	24(10)	105(44)	-6(28)	-52(69)
C(4)	-446(15)	-4563(22)	-1055(8)	179(30)	164(53)	19(9)	93(40)	15(26)	-37(64)
C(5)	1525(17)	-3344(25)	-69(11)	154(32)	267(64)	60(13)	177(53)	17(30)	49(71)
C(6)	1649(15)	-834(21)	1160(8)	165(29)	137(54)	9(9)	51(40)	68(24)	118(57)
C(7)	3658(15)	206(22)	2151(10)	193(31)	82(52)	22(11)	67(45)	53(27)	87(62)

Tableau 3. Longueurs des liaisons

Se(1)-O(1) = 1.641(10)
Se(1)-O(2) = 1.635(11)
Se(1)-O(3) = 1.648(12)
Se(1)-C(1) = 1.948(10)
C(1)-C(2) = 1.376(17)
C(1)-C(6) = 1.391(18)
C(2)-C(3) = 1.382(14)
C(3)-C(4) = 1.377(19)
C(4)-C(5) = 1.427(18)
C(5)-C(6) = 1.366(15)
C(6)-C(7) = 1.491(18)
C(7)-O(4) = 1.207(12)
C(7)-O(5) = 1.303(16)

Tableau 4. Angles des liaisons

O(1)-Se(1)-C(1) = 106.6(5)
O(1)-Se(1)-O(2) = 111.0(5)
O(1)-Se(1)-O(3) = 112.2(5)
O(2)-Se(1)-C(1) = 103.7(6)
O(2)-Se(1)-O(3) = 108.8(5)
O(3)-Se(1)-C(1) = 114.2(5)
Se(1)-C(1)-C(2) = 113.9(10)
Se(1)-C(1)-C(6) = 124.5(10)
C(2)-C(1)-C(6) = 121.1(13)
C(1)-C(2)-C(3) = 119.9(14)
C(2)-C(3)-C(4) = 120.8(14)
C(3)-C(4)-C(5) = 118.1(14)
C(4)-C(5)-C(6) = 121.2(15)
C(1)-C(6)-C(5) = 118.5(13)
C(1)-C(6)-C(7) = 122.1(13)
C(5)-C(6)-C(7) = 119.1(13)
C(6)-C(7)-O(4) = 121.2(13)
C(6)-C(7)-O(5) = 115.5(13)
O(4)-C(7)-O(5) = 123.2(14)

Tableau 5. Coordination de l'ion ammonium

N(1)-O(1) = 2.857 Å	N(1)-H(101) = 1.089 Å
N(1)-O(1) ^I = 2.825	N(1)-H(102) = 1.099
N(1)-O(3) = 2.892	N(1)-H(103) = 1.077
N(1)-O(4) = 2.894	N(1)-H(104) = 1.082
N(1)-O(4) ^{II} = 2.944	
O(1)-N(1)-O(3) = 118.6°	O(101)-O(1) = 1.833
O(1)-N(1)-O(4) = 62.1	H(101)-O(4) = 2.314
O(1)-N(1)-O(1) ^I = 90.9	H(102)-O(3) = 1.837
O(1)-N(1)-O(4) ^{II} = 116.5	H(103)-O(4) ^{II} = 1.895
O(3)-N(1)-O(4) = 81.6	H(104)-O(1) ^I = 1.758
O(3)-N(1)-O(1) ^I = 104.0	N(1)-H(101)-O(1) = 156.0°
O(3)-N(1)-O(4) ^{II} = 105.1	N(1)-H(102)-O(3) = 159.5
O(4)-N(1)-O(1) ^I = 150.7	N(1)-H(103)-O(4) ^{II} = 163.6
O(4)-N(1)-O(4) ^{II} = 83.2	N(1)-H(104)-O(1) ^I = 168.2
O(1)-N(1)-O(4) ^{II} = 121.6	

^I(1 - x, 2 - y, 1 - z).^{II}(-x, 1 - y, 1 - z).

sommets d'un tétraèdre. De ceci, il ressort que la liaison en fourche la plus probable sera assurée par H(101) en faveur de O(1) et de O(4); il faut cependant remarquer que les liaisons N(1)-O(1) et N(1)-O(4) sont beaucoup plus courtes que les liaisons analogues décrites dans la littérature.¹⁰ On notera également que ce sont les angles dans lesquels O(4) est impliqué qui s'écartent le plus des l'angle tétraédrique.

Les distances et les angles impliquant les atomes d'hydrogène ont des valeurs voisines de celles de la littérature.

Coordination du sélénium. Le sélénium a une coordination tétraédrique assez régulière (Tableaux 3 et 4). La longueur des liaisons Se-O (~ 1.64 Å) est très proche

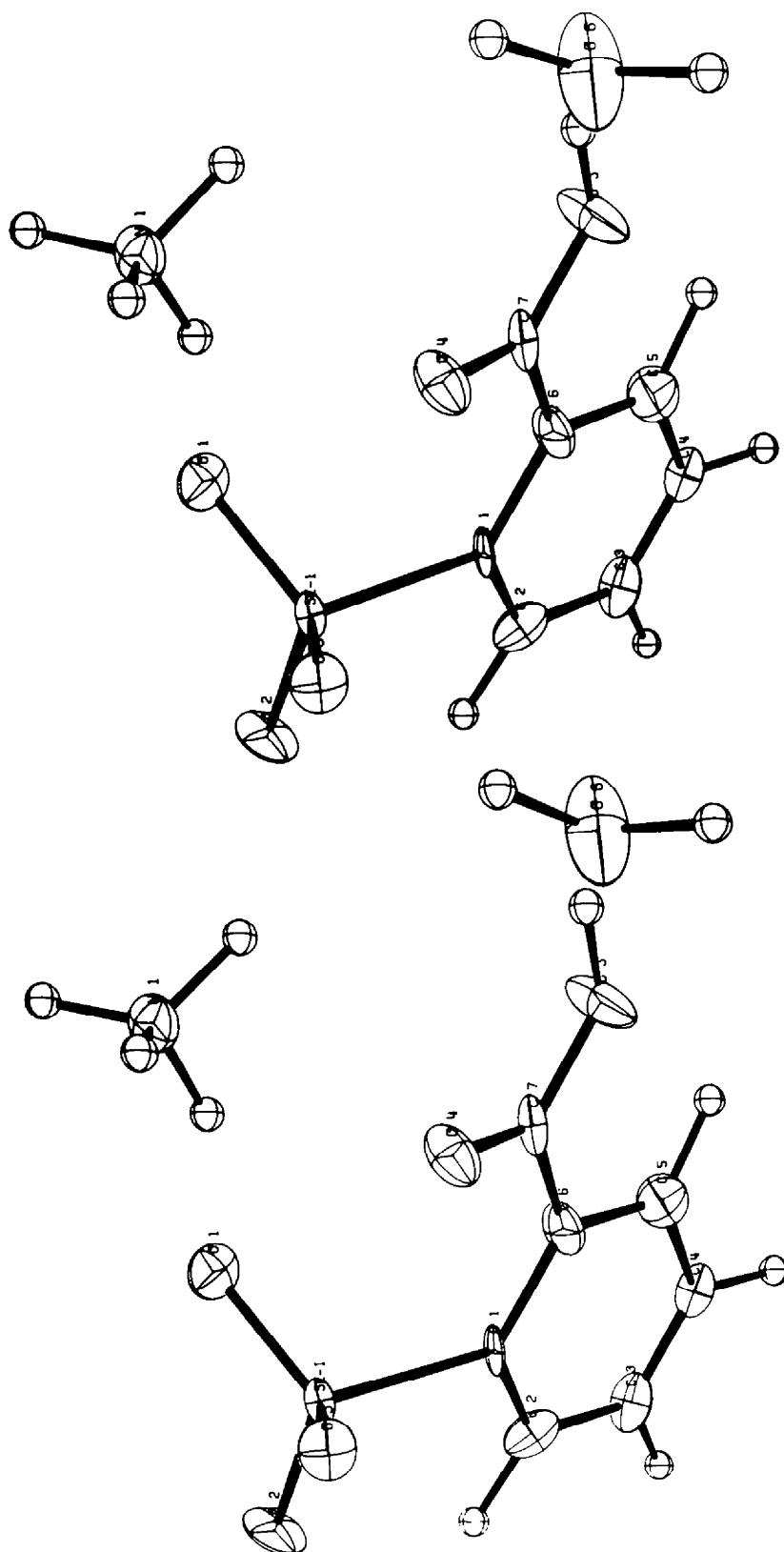


Fig. 2. Vue stéréographique du composé étudié.

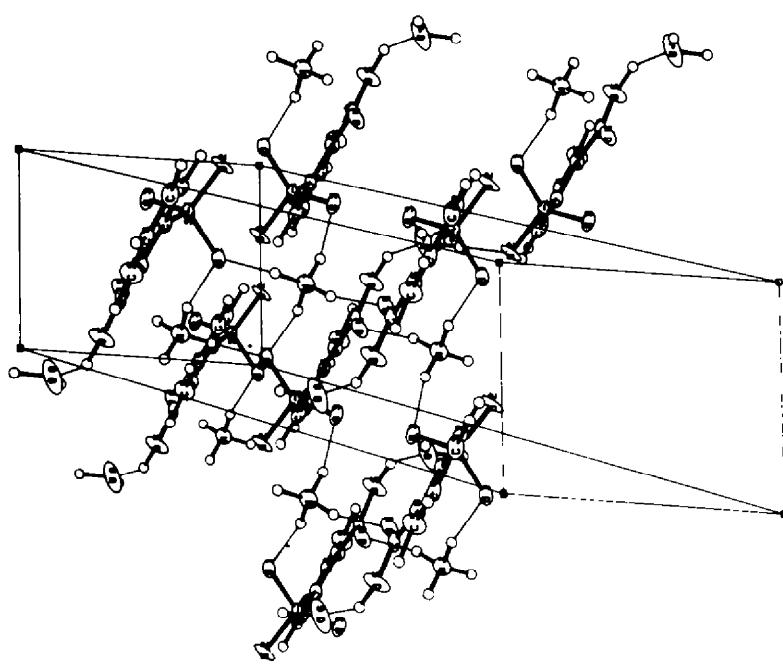
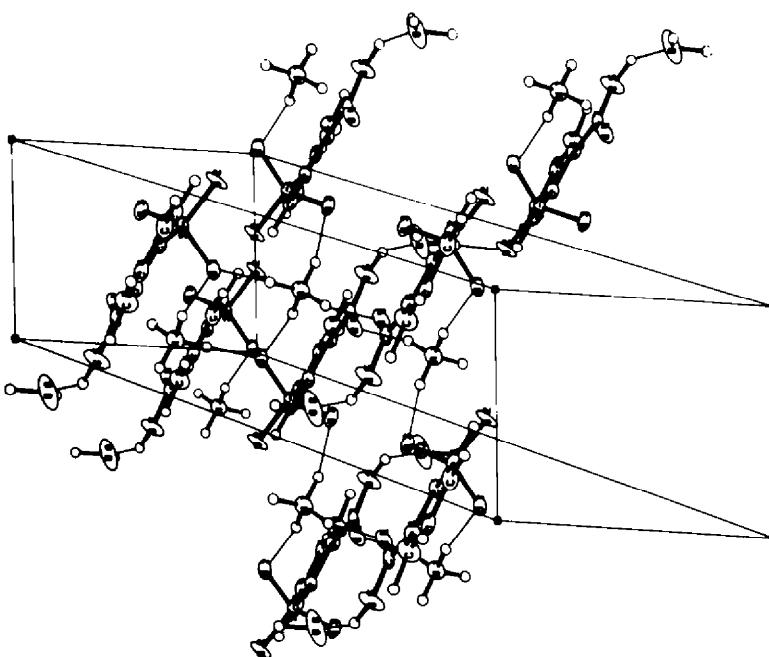


Fig. 3. Vue stéréographique en perspective de l'empièlement des molécules dans la structure. Les traits fins représentent les liaisons hydrogène.

de celle de la liaison double (1.65 Å) du chlorhydrate de l'acide β -aminoéthylsélénirique ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeOOH}\cdot\text{HCl}$) et nettement différente de celle de la liaison simple (1.78 Å) du même composé.¹¹ Dans le composé 6, le séléniium a donc la valence 8. La distance Se-C (1.948 Å) est de l'ordre de grandeur des distances Se-C_{ar} citées dans la littérature.¹²

Géométrie de la fonction acide benzoïque. Le plan moyen du cycle benzénique a pour équation (RMS = 0.012) $0.4885x + 0.8724y + 0.0161z + 1.7511 = 0$.

Les écarts à ce plan sont inférieurs à 0.02 Å pour les six carbones aromatiques. Pour les autres atomes, ils valent:

$$\text{C}(7): +0.14 \text{ Å}$$

$$\text{O}(4): +0.38 \text{ Å}$$

$$\text{Se}(1): -0.28 \text{ Å}$$

$$\text{O}(5): +0.04 \text{ Å}$$

Le plan benzénique fait un angle de 12.1° avec le plan du groupement carboxyle. Dans l'acide benzoïque, cet angle n'est que de 1.9°.¹³ Ceci peut s'expliquer par une répulsion entre le groupement-SeO₃ et le groupement-COOH. La comparaison de la distance C(7)-O(4) et de l'angle C(6)-C(7)-O(4) dans le composé 6 (1.207 Å et 121.2°) et dans l'acide benzoïque (1.24 Å et 124°) est en faveur de cette hypothèse.

La cohésion du cristal est également assurée par les trois liaisons hydrogène mettant en cause la molécule d'eau O(6): deux liaisons via les hydrogènes de l'eau avec O(3) et O(2) longues respectivement de 2.836 et

2.705 Å et une liaison via l'hydrogène carboxylique O(5) de longueur 2.525 Å.

Remerciements—Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs J. Toussaint et M. Renson pour l'intérêt qu'ils portent à nos travaux, ainsi que Monsieur M. Vermeire pour l'étude préliminaire du cristal. L'un d'entre nous (R. Weber) remercie le Fonds national de la Recherche scientifique de Belgique pour l'octroi de mandats d'aspirant.

REFERENCES

- A. Ricci, A. Martini, O. Graziani et M. Oliva, *Ann. Chim.* **53**, 1860 (1963).
- R. Weber et M. Renson, *J. Het. Chem.* **267** (1973).
- R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.* **45**, 1841 (1912).
- R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.* **46**, 2644 (1913).
- D. Klayman et M. Gunther, *Organic Selenium Compounds*, Wiley, New York (1973) p. 143.
- G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.* **A27**, 368 (1971).
- C. T. Prewitt, *SFLS program*, State University of New York, Stony Brook, Long Island, New York 11790, U.S.A. (1969).
- D. W. J. Cruickshank, *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, (Edited by R. Pepinsky, J. M. Robertson et J. C. Speakman), Academic Press, Oxford (1960).
- R. Johnson, *ORTEP Rep.* ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965).
- A. A. Khan et W. H. Baur, *Acta Cryst.* **B28**, 683 (1972).
- I. L. Karle et J. A. Estlin, *Z. Kristallog.* **129**, 147 (1969).
- S. Alleby, *Acta Cryst.* **B28**, 1509 (1972).
- G. A. Sim, J. W. Robertson et T. H. Goodwin, *Acta Cryst.* **8**, 157 (1955).