

Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acétoxy-4 Dichloro-2,3 Benzo-5,6 Bicyclo[3.2.0] Séléna-7 Heptène (C₁₂H₁₀O₂SeCl₂)

PAR O. DIDEBERG, L. DUPONT ET M. BAIWIR*

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

(Reçu le 24 mai 1976, accepté le 8 juin 1976)

The crystal and molecular structure of 4-acetoxy-2,3-dichloro-5,6-benzobicyclo[3.2.0]-7-selenaheptene has been determined by three-dimensional X-ray analysis. Crystals are triclinic, *P*1, with $a = 8.614$, $b = 10.982$, $c = 8.037$ Å; $\alpha = 94.71$, $\beta = 68.28$, $\gamma = 114.51^\circ$. The chlorinated cyclobutane fragment has a *trans* configuration. This result will help in the identification of the stereoisomers obtained by the photoaddition of 1,2-dichloroethylene to benzo[*b*]selenophene.

Introduction

La photoaddition du dichloro-1,2 éthylène, *cis* ou *trans*, sur le benzo[*b*]thiophène et ses dérivés [Fig. 1(a)] a été étudiée récemment (Neekers, Dopfer & Wynberg, 1970). La structure des différents stéréoisomères obtenus a été déterminée en se basant uniquement sur des arguments de résonance magnétique protonique.

Dans le cadre d'une étude comparative de la réactivité du benzo[*b*]thiophène et du benzo[*b*]sélénophène, ainsi que de leurs dérivés (Fig. 1), il a été montré que de telles réactions sont généralement possibles en série séléniée (Tran Quang Minh, 1975). Cependant, dans ce dernier cas, faute d'un modèle de référence certain, les

données de la résonance magnétique nucléaire ne permettent pas d'attribuer définitivement la structure des différents stéréoisomères.

Un des stéréoisomères ayant été isolé (R = OCOCH₃, R' = H), nous avons entrepris d'en déterminer la structure cristalline et moléculaire. Connaissant le couplage entre les spins nucléaires des protons liés aux carbones substitués du fragment cyclobutane, nous espérons ainsi, en précisant leur position relative, *cis* ou *trans*, être à même d'interpréter les résultats des expériences de résonance magnétique nucléaire relatives aux autres stéréoisomères.

Partie expérimentale

Le composé étudié a été obtenu par photoaddition du dichloro-1,2 éthylène (*cis* ou *trans*) sur l'acétate de sélénoinoxyde (Cagniant & Kusch, 1972), suivie d'une séparation par chromatographie en phase vapeur.

Les données physiques et cristallographiques du composé étudié sont reprises dans le Tableau 1.

Détermination et affinement de la structure

Les positions des atomes de chlore et de sélénium ont été obtenues par méthode directe au moyen du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson

Tableau 1. Données physiques et cristallographiques

C ₁₂ H ₁₀ O ₂ SeCl ₂	$V = 640,4$ Å ³
$\mu_r = 236,1$	$\rho_c = 1,732$ g cm ⁻³
Triclinique: $a = 8,614$ (2) Å	$\mu = 81,26$ cm ⁻¹
$b = 10,982$ (3)	$F(000) = 332$
$c = 8,037$ (2)	Dimensions du cristal =
$\alpha = 94,71^\circ$	$0,30 \times 0,30 \times 0,30$ mm
$\beta = 68,28$	$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$ Å
$\gamma = 114,51$	

*P*₁, *Z* = 2

* Auteur auquel la correspondance doit être envoyée.

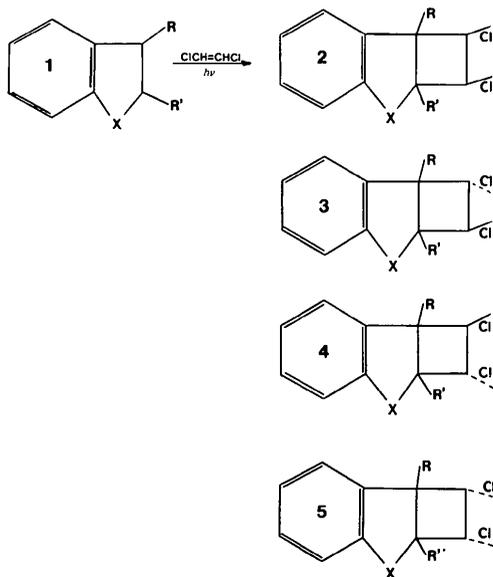


Fig. 1. Réactions étudiées: (a) X = S; (b) X = Se.

(1971). Les coordonnées des autres atomes (hormis les hydrogènes) ont été déduites de la synthèse ($F_o - F_c$). Les premiers cycles d'affinement ont été réalisés dans l'approximation des blocs diagonaux (9×9) à l'aide du programme *NRC 10* de Ahmed (1966). L'affinement a été poursuivi en utilisant la matrice entière des équations normales, après introduction des positions calculées des atomes d'hydrogène, au moyen du

programme *SFLS* de Prewitt (1967) dans une version modifiée. La pondération a été calculée suivant le schéma de Cruickshank (1960).

La valeur finale du facteur R ($= \sum |F_o - F_c|/F_o$) est égale à 8,0% pour 1818 réflexions, corrigées de l'absorption au moyen d'un programme local.*

Description de la structure

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique anisotropes avec leurs déviations standard, la Fig. 2 montrant la numérotation des atomes. La Fig. 3 montre une vue stéréographique de la structure (programme

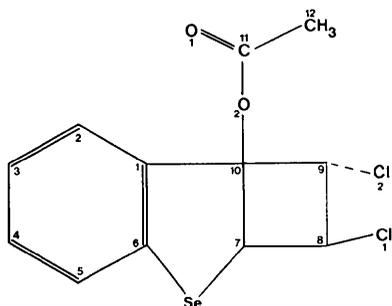


Fig. 2. Numérotation des atomes dans la molécule étudiée.

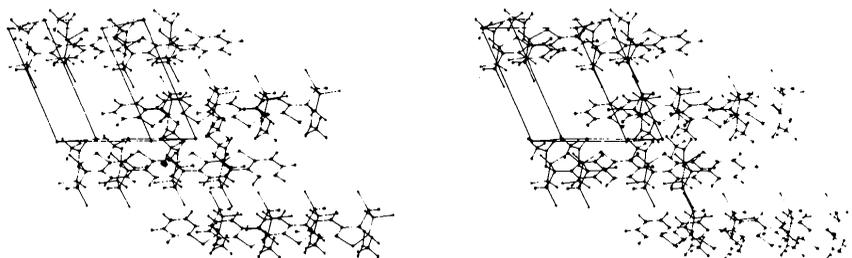


Fig. 3. Vue stéréographique de la structure.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31948: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées fractionnaires et paramètres d'agitation thermique avec leurs déviations standard

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Se(1)	1975 (1)	8871 (1)	3974 (1)	203 (2)	112 (1)	199 (2)	3 (2)	-123 (3)	126 (2)
Cl(1)	-2995 (3)	6346 (2)	3348 (3)	286 (5)	161 (3)	240 (5)	-42 (6)	-273 (8)	125 (6)
Cl(2)	-2655 (4)	4444 (2)	7111 (4)	338 (6)	87 (2)	342 (6)	-43 (5)	-336 (9)	167 (5)
O(1)	-270 (8)	9852 (5)	7980 (8)	281 (14)	100 (6)	232 (12)	-59 (14)	-186 (22)	174 (16)
O(2)	-2374 (7)	7732 (5)	8558 (7)	197 (11)	96 (6)	200 (10)	-79 (12)	-72 (16)	146 (12)
C(1)	437 (10)	7358 (7)	7237 (10)	235 (16)	73 (7)	199 (14)	-105 (16)	-193 (25)	173 (18)
C(2)	383 (12)	6757 (8)	8741 (11)	303 (21)	109 (9)	212 (16)	-53 (19)	-257 (31)	202 (23)
C(3)	2022 (15)	6892 (10)	8842 (13)	399 (28)	133 (10)	261 (19)	-62 (23)	-333 (40)	301 (29)
C(4)	3677 (14)	7566 (9)	7466 (13)	303 (23)	130 (10)	281 (21)	-102 (24)	-307 (37)	247 (26)
C(5)	3741 (12)	8173 (8)	5979 (12)	255 (19)	109 (9)	253 (18)	-104 (21)	-215 (30)	185 (22)
C(6)	2120 (11)	8054 (7)	5880 (11)	208 (16)	91 (8)	212 (15)	-79 (17)	-168 (26)	152 (18)
C(7)	-684 (10)	7954 (7)	5120 (10)	187 (15)	84 (7)	205 (14)	-38 (16)	-144 (23)	140 (17)
C(8)	-1568 (11)	6539 (8)	4543 (11)	229 (17)	102 (8)	208 (15)	-31 (18)	-170 (26)	136 (19)
C(9)	-2534 (11)	6010 (7)	6524 (10)	228 (16)	69 (7)	208 (14)	-36 (16)	-163 (25)	124 (17)
C(10)	-1219 (10)	7317 (7)	7008 (9)	230 (16)	84 (7)	177 (13)	-19 (16)	-156 (24)	152 (18)
C(11)	-1738 (11)	9032 (8)	8918 (10)	209 (17)	111 (9)	190 (14)	-74 (19)	-166 (26)	175 (21)
C(12)	-3071 (14)	9250 (10)	10586 (14)	297 (23)	148 (11)	280 (21)	-145 (26)	-217 (36)	257 (27)
	x	y	z		x	y	z		
	H(2)	-98 (0)	619 (0)	983 (0)	H(8)	-66 (0)	601 (0)	386 (0)	
	H(3)	198 (0)	641 (0)	1003 (0)	H(9)	-396 (0)	593 (0)	719 (0)	
	H(4)	499 (0)	768 (0)	756 (0)	H(121)	-427 (0)	831 (0)	1112 (0)	
	H(5)	510 (0)	872 (0)	488 (0)	H(122)	-243 (0)	962 (0)	1157 (0)	
	H(7)	-126 (0)	868 (0)	499 (0)	H(123)	-348 (0)	999 (0)	1027 (0)	

ORTEP II: Johnson, 1971). Les distances et les angles des liaisons sont repris dans les Tableaux 3 et 4. Le Tableau 5 donne les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å.

complétée par le Tableau 6 qui donne les angles de torsion du fragment cyclobutane.

Discussion de la structure

Stereochimie du composé étudié

Le but essentiel de ce travail était l'identification du composé étudié, parmi les quatre possibilités de la Fig. 1. Il s'agit du composé 3.

La description stéréochimique de la molécule est

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å)

Se—C(6)	1,905 (9)	C(2)—C(3)	1,389 (19)
Se—C(7)	1,949 (9)	C(3)—C(4)	1,377 (15)
Cl(1)—C(8)	1,761 (10)	C(4)—C(5)	1,388 (14)
Cl(2)—C(9)	1,772 (8)	C(5)—C(6)	1,379 (15)
O(1)—C(11)	1,200 (11)	C(7)—C(8)	1,540 (11)
O(2)—C(10)	1,454 (9)	C(7)—C(10)	1,547 (10)
O(2)—C(11)	1,350 (9)	C(8)—C(9)	1,528 (11)
C(1)—C(2)	1,401 (12)	C(9)—C(10)	1,543 (11)
C(1)—C(6)	1,387 (12)	C(11)—C(12)	1,486 (14)
C(1)—C(10)	1,486 (14)		
C(2)—H(2)	1,117	C(8)—H(8)	1,123
C(3)—H(3)	1,113	C(9)—H(9)	1,110
C(4)—H(4)	1,115	C(12)—H(121)	1,081
C(5)—H(5)	1,120	C(12)—H(122)	1,084
C(7)—H(7)	1,124	C(12)—H(123)	1,092

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å)

Se—Cl(2) (II)	3,902	Cl(2)—C(3) (II)	3,974
Se—O(1) (II)	3,219	O(1)—C(7) (II)	3,243
Se—C(5) (II)	3,782	O(1)—O(1) (II)	3,419
Se—C(11) (II)	3,517	O(1)—C(11) (II)	3,412
Cl(1)—Cl(1) (II)	3,708	O(1)—C(12) (II)	3,240
Cl(1)—Cl(2) (II)	3,634	C(2)—C(3) (II)	3,942
Cl(1)—C(9) (II)	3,609	C(4)—C(12) (II)	3,868
Cl(1)—O(1) (II)	3,905	C(5)—C(12) (II)	3,854
Cl(1)—C(2) (I)	3,687	C(5)—C(5) (II)	3,818
Cl(2)—C(5) (II)	3,690	C(6)—C(12) (II)	3,979
Cl(2)—C(6) (II)	3,558	C(11)—C(11) (II)	3,805
Cl(2)—C(8) (II)	3,950	C(11)—C(12) (II)	3,936
Se—H(7) (II)	2,993	Cl(2)—H(3) (II)	2,878
Cl(1)—H(2) (I)	2,752	O(1)—H(122) (II)	2,313
Cl(1)—H(9) (II)	2,922	O(1)—H(7) (II)	2,566
Cl(2)—H(8) (II)	2,910	O(2)—H(4) (I)	2,654

Code de symétrie: (I) x, y, z ; (II) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Tableau 6. Angles de torsion (°)

C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	−15,4
Cl(1)—C(8)—C(9)—Cl(2)	101,8
C(10)—C(9)—C(8)—Cl(2)	−134,4
C(7)—C(8)—C(9)—Cl(2)	−139,2

Tableau 4. Angles des liaisons (°)

C(6)—Se—C(7)	87,4 (4)	Cl(1)—C(8)—C(7)	116,3 (6)
C(10)—O(2)—C(11)	118,6 (6)	Cl(1)—C(8)—C(9)	116,5 (6)
C(2)—C(1)—C(6)	119,1 (8)	C(7)—C(8)—C(9)	88,8 (6)
C(2)—C(1)—C(10)	123,8 (7)	Cl(2)—C(9)—C(8)	117,7 (6)
C(6)—C(1)—C(10)	117,1 (7)	Cl(2)—C(9)—C(10)	119,6 (6)
C(1)—C(2)—C(3)	119,0 (9)	C(8)—C(9)—C(10)	89,8 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	121,0 (1, 0)	O(2)—C(10)—C(1)	113,0 (6)
C(3)—C(4)—C(5)	120,2 (1, 0)	O(2)—C(10)—C(7)	118,5 (6)
C(4)—C(5)—C(6)	118,9 (9)	O(2)—C(10)—C(9)	105,7 (6)
C(1)—C(6)—C(5)	121,6 (8)	C(1)—C(10)—C(7)	110,0 (7)
Se—C(6)—C(1)	114,1 (6)	C(1)—C(10)—C(9)	115,1 (6)
Se—C(6)—C(5)	124,2 (7)	C(7)—C(10)—C(9)	88,0 (6)
Se—C(7)—C(8)	115,7 (6)	O(1)—C(11)—O(2)	121,9 (8)
Se—C(7)—C(10)	110,1 (5)	O(1)—C(11)—C(12)	127,3 (9)
C(8)—C(7)—C(10)	89,2 (6)	O(2)—C(11)—C(12)	110,8 (8)
C(1)—C(2)—H(2)	118,9	C(2)—C(8)—H(8)	117,9
C(3)—C(2)—H(2)	122,1	C(9)—C(8)—H(8)	117,8
C(2)—C(3)—H(3)	119,1	Cl(2)—C(9)—H(9)	105,0
C(4)—C(3)—H(3)	119,8	C(8)—C(9)—H(9)	115,9
C(3)—C(4)—H(4)	120,9	C(10)—C(9)—H(9)	108,7
C(5)—C(4)—H(4)	118,8	C(11)—C(12)—H(121)	109,4
C(4)—C(5)—H(5)	119,2	C(11)—C(12)—H(122)	109,4
C(6)—C(5)—H(5)	121,9	C(11)—C(12)—H(125)	109,0
Se—C(7)—H(7)	106,8	H(121)—C(12)—H(122)	110,1
C(8)—C(7)—H(7)	115,5	H(121)—C(12)—H(123)	109,5
C(10)—C(7)—H(7)	119,0	H(122)—C(12)—H(123)	109,3
Cl(1)—C(8)—H(8)	108,3		

Plans moyens

La méthode des moindres carrés nous a permis de calculer les équations des plans moyens de différents fragments de la molécule étudiée:

– benzo[*b*]sélénophène: $0,1136x - 0,8790y - 0,4630z + 9,4406 = 0$ (r.m.s. = 0,046). L'écart à ce plan est toujours inférieur à 0,05 sauf pour les atomes C(7) (0,10) et Se (0,07 Å).

– chaîne latérale $-OCOCH_3$: $-0,8245x + 0,1543y - 0,5444z - 0,3017 = 0$ (r.m.s. = 0,003). Les quatre atomes de ce fragment sont parfaitement coplanaires (écart < 0,005 Å). Ce plan fait un angle de $88,7^\circ$ avec le plan du benzo[*b*]sélénophène.

– cyclobutane (carbones): $0,9898x - 0,2670y - 0,2134z + 5,4453 = 0$ (r.m.s. = 0,1035). Le squelette carboné du cyclobutane subit une déformation tétraédrique dont l'amplitude est égale à 0,2 Å. Son plan moyen fait un angle de $63,9^\circ$ avec le plan du benzo[*b*]sélénophène.

*Fragment benzo[*b*]sélénophène*

On peut considérer que, pour l'ensemble de la molécule, les distances et les angles des liaisons déterminés dans ce travail sont comparables aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature.

Si on considère plus particulièrement le fragment benzo[*b*]sélénophène, plusieurs constatations s'imposent. Le cycle benzénique est, comme dans le dibenzosélénophène (Hope, Knobler & McCullough, 1970), fort peu perturbé ($\langle r \rangle = 1,387 \pm 0,014$ Å et $\langle \varphi \rangle = 120 \pm 2^\circ$), contrairement au cas du benzo[*b*]sélénophène (Dideberg, 1969). On remarque également que, si l'angle C–Se–C ($87,4^\circ$) est fort proche de celui observé dans le dibenzosélénophène ($86,7^\circ$) et dans le sélénophène ($87,7^\circ$) (Brown, Burden

& Godfrey, 1968), la distance Se–C est nettement allongée dans notre composé: 1,905 et 1,945 pour 1,899 et 1,863 Å respectivement dans les deux composés précités. On peut en conclure que la disparition de la liaison double C(7)–C(10) dans le cycle à cinq chaînons diminue fortement la participation du doublet libre du sélénium à la conjugaison de ce cycle.

Nous tenons à remercier le Dr Tran Quang Minh qui nous a fourni le produit étudié. Nous remercions également M le Professeur J. Toussaint pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et M. Vermeire pour les études préliminaires.

Références

- AHMED, F. R. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Canada.
- BROWN, R. D., BURDEN, F. R. & GODFREY, P. D. (1968). *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 415–421.
- CAGNIANT, P. & KUSCH, G. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 714.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
- DIDEBERG, O. (1969). Thèse de doctorat (Liège).
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HOPE, H., KNOBLER, C. & MCCULLOUGH, J. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 628–640.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
- NEEKERS, D. C., DOPPER, J. H. & WYNBERG, H. (1970). *J. Org. Chem.* **35**, 1582–1587.
- PREWITT, C. T. (1967). *SFLS* program, State Univ. of New York, Stony Brook, Long Island, New York 11790, USA.
- TRAN QUANG MINH (1975). Communication privée.