

REACTIONS DE PHOTOADDITION DE BENZO[b]SELENOPHENES AVEC L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE ET AVEC LE DICHLORO-1,2 ETHYLENE

TRAN QUANG MINH et LÉON CHRISTIAENS

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman par 4000
Liège-1, Belgique

et

PIERRE GRANDCLAUDON et ALAIN LABLACHE-COMBIER¹

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques de Lille B.P. 36, 59650-
Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 9 February 1977; received in the UK for publication 4 April 1977)

Résumé—Le benzo[b]sélénophène et son dérivé méthylé en 3 irradiés en présence d'acétophénone s'additionnent sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le produit primaire de la réaction est instable et n'a pu être isolé. Photoexcités à l'état triplet ($E_T \approx 69$ kcal/mole), le benzo[b]sélénophène, ses dérivés méthylés en 2, méthylés en 3, diméthylés en 2,3, acétoxylés en 3, méthylés en 2 et acétoxylés en 3, s'additionnent sur le dichloro-1,2 éthylène en donnant des composés cyclobutaniques. Ces deux types de cycloadditions n'ont pas lieu en absence de photosensibilisateur de triplet. Nous avons déterminé par diffraction des rayons-X la structure des deux composés obtenus par photoaddition de l'acétoxy-3 benzo[b]sélénophène sur le *trans* dichloro-1,2 éthylène. Dans les deux cas, les chlores sont *trans*.

Abstract—Photoirradiated in presence of acetophenone, benzo[b]selenophene and its 3-methyl derivative add to dimethyl acetylenedicarboxylate. In each case, the primary reaction product is unstable and has not been isolated. Photoexcited in its triplet state (the energy of which is in the neighbourhood of 69 kcal/mole) benzo[b]selenophene and its 2- and 3-methyl, 2,3 dimethyl, 3 acetoxy and 2-methyl-3-acetoxy derivatives add to 1,2 dichloroethylene leading to cyclobutanes. Neither cyclo-addition occurs in absence of photosensitizer. Single-crystal X-ray analysis gave the structures of the two adducts of 3-acetoxybenzo[b]selenophene with *trans*-1,2-dichloroethylene. In both compounds the chlorine atoms are *trans*.

A l'état fondamental, la réactivité chimique du benzo[b]sélénophène n'est pas identique à celle du benzo[b]thiophène.² Alors que de très nombreux travaux sur la photoréactivité du benzo[b]thiophène ont été publiés,³⁻⁶ aucune étude sur celle du benzo[b]sélénophène ne l'a été, à notre connaissance. Dans le but d'établir un parallèle entre le comportement photochimique de ces deux composés, nous avons étudié les réactions de photoaddition du benzo[b]sélénophène et de certains de ses dérivés avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle et avec le dichloro-1,2-éthylène. Les photoréactions du benzo[b]thiophène avec ces deux corps sont connues.^{4,5}

Réactions d'addition avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle

Lorsqu'une solution benzénique de benzo[b]sélénophène (2 g dans 150 ml) contenant de l'acétophénone (0.5 g), comme photosensibilisateur, et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle (2 g) est irradiée dans une verrerie en Pyrex à l'aide d'une lampe Philips HQ 400 pendant 12 h, il se forme, avec un rendement de 15%, un composé qui a pu être séparé par chromatographie sur alumine et qui a été identifié, par comparaison avec un échantillon authentique,⁷ à l'ester diméthylé de l'acide naphthalène dicarboxylique-1,2 6. Le méthyl-3 benzo[b]sélénophène irradié en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans les mêmes conditions, conduit

à 7. La structure de 7 a été proposée par analogie avec les résultats obtenus dans le cas du méthyl-3 benzo[b]thiophène.^{4,6} Ses données spectrales sont en accord avec celle-ci.

Nous constatons donc que, contrairement à ce qui se passe lors de l'addition de composés acétyléniques sur le benzo[b]thiophène,^{4,6} les dérivés cyclobutaniques, qui sont les produits primaires de la réaction du benzo[b]sélénophène sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, ne peuvent être isolés. Leur stabilité thermique doit être inférieure à celle de leurs homologues souffrés: ils doivent spontanément s'aromatiser par perte de l'hétéroatome (Schéma 1).

La structure des produits isolés amène à penser que le benzo[b]sélénophène réagit avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle par un processus analogue à celui du benzo[b]thiophène.⁴

Réactions d'addition du benzo[b]sélénophène et de certains de ses dérivés avec le dichloro-1,2 éthylène

Lorsque des solutions de benzo[b]sélénophène et de certains de ses dérivés dans du *trans* dichloro-1,2 éthylène (2 g dans 200 ml) contenant de l'acétophénone (0.5 g) qui agit comme photosensibilisateur, sont irradiées pendant 24 h dans une verrerie en Pyrex, à l'aide d'une lampe Philips HQ 400, il se forme, tout comme dans le cas du benzo[b]thiophène,⁷ avec un rendement global de 50%, des dérivés cyclobutaniques. Ils résultent d'une

¹Fourni par le Dr. Dopfer

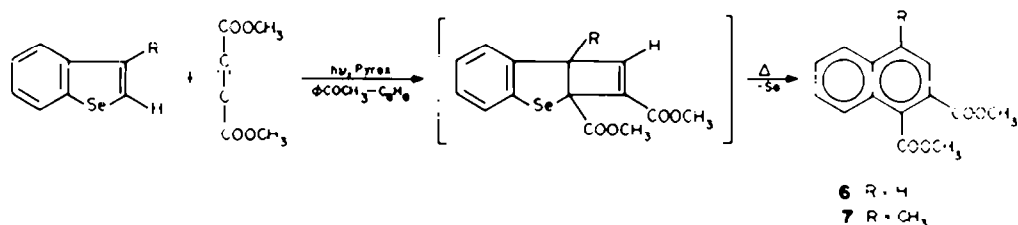


Schéma 1.

addition du dichloro-1,2 éthylène sur les atomes 2 et 3 du squelette benzo[*b*]sélénophénique.

Dans le cas du benzo[*b*]sélénophène non substitué, il ne nous a pas été possible de séparer les différents isomères. Par contre, nous avons pu détecter, et dans la majorité des cas isoler, par CPV sur une colonne Apiezon L, 10%, les différents isomères qui se forment à partir du méthyl-2, du méthyl-3, du deutéro-2 méthyl-3, du diméthyl-2,3, de l'acétoxy-3, du méthyl-2 acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène.

Lorsque les réactions d'addition se font sur le *cis* dichloro-1,2 éthylène (le solvant est constitué dans ce cas d'un mélange de 50 ml du dérivé éthylénique et de 150 ml d'éthanol), il se forme, dans les cas que nous avons étudiés, méthyl-2, méthyl-3 et diméthyl-2,3 benzo[*b*]sélénophène- (cf. Tableau 1), avec le même rendement global, les mêmes isomères que lors de l'addition du *trans* dichloro-1,2 éthylène, mais avec des pourcentages relatifs différents. Ces différences, par opposition à ce qui a été constaté lors de l'irradiation du dichloro-1,2 éthylène sur la méthyl-3 cyclohexène-2-one,⁷ sur le phénanthrène⁸ et sur l'indène,⁹ ne sont pas suffisamment significatives pour permettre de prédire quels sont les isomères dans lesquels les chlores sont *cis*, quels sont ceux dans lesquels ils sont *trans*. Dans les cas précédemment cités, il est admis que dans l'isomère formé de

façon prépondérante à partir du dichloro-1,2 éthylène *cis*, les chlores sont *cis* et que dans l'isomère obtenu en plus grande quantité à partir du dérivé éthylénique *trans* ils sont *trans*.

Analyse des spectres de RMN

L'attribution des différents signaux aux divers protons portés par le cyclobutane a été effectuée de la façon suivante:

(a) Pour les adduits formés à partir du méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène par comparaison des spectres RMN de ces produits avec ceux des corps ayant même temps de rétention en CPV obtenus à partir du deutéro-2 méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène (cf. Tableau 1). Le signal du proton 6 de 1C(D), corps qui n'a été isolé que pour le dérivé deutéré en 5, a été caractérisé par l'existence d'un faible couplage D_6-H_6 pour ce proton. Il découle, de l'analyse des spectres, que le proton en 5 est plus blindé que les protons portés par un carbone 6 ou 7 substitué par un chlore. Ceci est d'ailleurs logique, car l'effet inductif attracteur du chlore est supérieur à celui du sélénium. Dans les composés 2 formés à partir du méthyl-2 benzo[*b*]sélénophène, il nous est apparu logique d'admettre que le proton porté par le carbone 1 est le moins déblindé des protons cyclobutaniques.

De même, nous avons admis que le proton porté par le carbone 5 des deux dérivés 4 isolés à partir de l'acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène est moins déblindé que le proton porté par le carbone 7.

(b) Dans le cas des dérivés 3 formés à partir du diméthyl-2,3 benzo[*b*]sélénophène, le méthyle en position 5 est facilement repéré par son couplage avec l'isotope 77 du sélénium dont l'abondance naturelle est de 7.6% et le spin $\frac{1}{2}$. On constate que le déplacement chimique du méthyle-5 est pour les trois isomères, supérieur à celui du méthyle-1. Ceci s'explique aisément par l'effet inductif attracteur du sélénium.

(c) Dans le cas de 5, seul corps isolé à partir du méthyl-2 acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène, l'attribution des déplacements chimiques des protons 6 et 7 a été faite par analogie avec 4A et 4B où le proton en 7 a un déplacement chimique supérieur à celui du proton en 6, quelle que soit sa position relative par rapport au groupement acétoxy-1.

Configuration des substituants cyclobutaniques

Dans leur étude sur la photoaddition de divers benzo[*b*]thiophènes sur le dichloro-1,2 éthylène, Neckers, Dopfer et Wynberg¹ ont utilisé sans discussion trois principes pour proposer des structures aux corps qu'ils ont isolés. Ils admettent: (a) que dans le cas de protons cyclobutaniques vicinaux $J_{cis}/J_{trans} > 1$; (b) que dans le cas de dérivés méthylés en 2, le méthyle est plus déblindé lorsqu'il est *cis* par rapport au chlore qui lui est adjacent que lorsqu'il est *trans*, que cet effet est moins

Tableau 1. Pourcentages relatifs des différents isomères obtenus par irradiation de dérivés du benzo[*b*]sélénophène dans du dichloro-1,2 éthylène *cis* et *trans*

Dérivé de départ	Composé formé	Pourcentages obtenus avec de l'oléfine	
		<i>Cis</i>	<i>Trans</i>
Méthyl-2	2 A	45	35
	B	52	46
	C (a)	3	19
Méthyl-3	1 A	29	40
	B	71	60
Deutéro-2 méthyl-3	1 A(D)		43
	B(D)		52
	C(D)		5
Diméthyl-2,3	3 A	40	59
	B	48	24
	C	10	15
	D (b)	2	2
Acétoxy-3	4 A		80
	B		20
Méthyl-2 acétoxy-3	5		100

(a) 2C n'a été obtenu que mélangé à 2B.

(b) 3D n'a pu être isolé.

Tableau 2. Déplacements chimiques et constantes de couplage en RMN des protons du cyclobutane dans les composés d'addition de formule générale:

R, R'	Isomère	Glissement chimique en ppm				Constante de couplage en Hz				
		H-1 ou H-5	H-6	H-7	Me-5	Me-1 ou OCOCH ₃	J _{6,7} ou J _{1,2}	⁴ J _{1,5} ou ⁴ J _{1,6}	J _{6,7}	J _{Me,5} , ³ J _{Se}
R = CH ₃	1A	3.70	4.09	4.29	—	1.47	5.8 0.95(d)	0.8	8.0	—
	1B	4.12	4.55	4.65	—	1.47	5.6 0.90(d)	0.4	6.6	—
R' = H (a)	1C(D) (R' = D)	—	5.10	4.72	—	1.52	0.85	—	4.5	—
R = H	2A	3.43	4.19	4.37	1.82	—	6.9	0.3	7.5	—
	2B	3.88	4.97	4.67	1.82	—	5.2	1.4	6.4	—
R' = CH ₃ (a)	2C	4.13	4.70	4.59	1.76	—	6.0	0.1	8.0	—
R = CH ₃	3A	—	4.45	4.18	1.60	1.30	—	—	8.8	14.2
	3B	—	4.16	4.50	1.67	1.45	—	—	8.5	12.4
R' = CH ₃ (a)	3C	—	4.70	4.97	1.70	1.40	—	—	7.0	14.8
R = OCOCH ₃	4A (c)	4.45	3.91	4.91	—	1.92	7.0	1.5	7.5	—
R' = H (b)	4B (c)	4.55	4.83	5.22	—	2.10	8.0	1.0	8.0	—
R = OCOCH ₃ R' = CH ₃ (b)	5	—	4.19	4.59	1.72	2.10	—	—	8.4	—

 (a) Solvant CCl₄, référence interne HMDS.

 (b) Solvant CDCl₃, référence interne HMDS.

(c) Structure déterminée par RX.

 (d) Valeur de J_{6,7} lorsque H-5 est remplacé par D.

net pour le méthyle 3 de dérivés méthylés en 3; et (c) qu'à partir du *trans* dichloro-1,2 éthylène il se forme préférentiellement un dérivé dans lequel les chlores sont *trans*, que le pourcentage de dérivés dans lesquels les chlores sont *cis* est plus important quand la réaction est faite à partir de dichloro-1,2 éthylène *cis* que quand l'oléfine utilisée est *trans*.

L'analyse de la littérature chimique montre qu'il faut être en fait plus prudent que ne le sont ces auteurs pour tirer des conclusions de ces trois axiomes. Jackman et Sternhell déduisent, par exemple, de la compilation de nombreux travaux "qu'aucune conclusion, quant aux valeurs relatives des couplages vicinaux *cis* et *trans*, ne peut être déduite des faits expérimentaux décrits".^{10,11} Le principe (c), sur lequel il semble que dans certains cas

on puisse s'appuyer, n'est d'aucun secours dans notre cas car, comme le montre le Tableau 1, les différences de pourcentage relatif des divers isomères obtenus à partir d'un corps donné, suivant qu'il réagisse avec le dichloro éthylène *trans* ou *cis*, ne sont pas significatives. Ce fait n'est d'ailleurs pas anormal car les réactions que nous avons étudiées sont des réactions de triplet. Le fait observé est dû à ce que, dans le radical intermédiaire, la

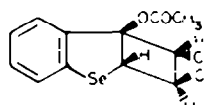
Cl

rotation autour de la liaison Ar-C—C—Cl est plus rapide que la cyclisation.

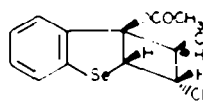
Afin d'essayer d'établir, dans le cas des adduits benzo[b]sélénophènes dichloro-1,2 éthylène, des corrélations entre les spectres de RMN du proton de ces corps et leur structure, nous avons prié des collègues de déterminer par RX la structure des deux isomères obtenus à partir de l'acétoxy-3 benzo[b]sélénophène.

La comparaison des spectres RMN de ces deux corps montre que malheureusement aucun critère formel ne peut être proposé pour attribuer des configurations de corps analogues à 4A et 4B.

Il est de ce fait difficile d'établir une configuration



4A



4B

certaine pour les corps obtenus à partir des autres dérivés du benzo[*b*]sélénophène étudiés.[†]

CONCLUSION

De ce travail il découle que la réactivité du benzo[*b*]sélénophène photoexcité à l'état triplet vis-à-vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et du dichloro-1,2 éthyène est comparable à ce qu'est celle du benzo[*b*]thiophène dans le même état excité, vis-à-vis de ces corps. Le remplacement du soufre par le sélénium a néanmoins une influence sur la réactivité de ces composés lorsque les photoréactions sont effectuées en absence de photosensibilisateur.

Alors que le benzo[*b*]thiophène réagit avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle et avec le dichloro-1,2 éthyène, tant en présence de photosensibilisateur qu'en absence d'un tel corps,^{4,5} son homologue sélénié ne réagit pas lorsque la photoréaction est effectuée en absence de photosensibilisateur. Ceci peut être interprété comme une preuve du fait que dans ce dernier cas la photoaddition ne se fait qu'à partir de l'état triplet du dérivé aromatique et que le rendement quantique de passage intersystème, qui est élevé dans le cas du benzo[*b*]thiophène,¹⁴ est faible dans celui du benzo[*b*]sélénophène.

Nous avons constaté d'autre part que les réactions de photoaddition du benzo[*b*]sélénophène que nous venons de décrire se font avec un meilleur rendement lorsque le photosensibilisateur est l'acétophénone ($E_T = 74.1 \text{ kcal/mole}^{15}$), que lorsque c'est la benzophénone ($E_T = 69.2 \text{ kcal/mole}^{15}$). Ceci signifie peut-être que l'énergie triplet du benzo[*b*]sélénophène est voisine de celle de la benzophénone. Dans le cas du benzo[*b*]thiophène cette énergie est de $68.9 \text{ kcal/mole}^{16}$.

Aucune étude spectroscopique du benzo[*b*]sélénophène n'a, à notre connaissance, été faite. Une analyse approfondie de la littérature traitant de la détermination par RMN du proton de la configuration relative des substituants de cyclobutanes nous a montré qu'aucun critère absolu n'existe. Nous avons, en nous basant sur la structure déterminée par RX de deux isomères obtenus par addition (2+2) de dichloro-1,2 éthyène sur de l'acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène, constaté que dans les deux produits isolés les chlores sont *trans* l'un par rapport à l'autre, ce qui tend à prouver que, contrairement à de nombreuses hypothèses de la littérature (voir par exemple les Réfs. 5, 8, 18–21), les corps de ce type dans lesquels les deux chlores sont *cis* ne sont obtenus qu'en quantité très faible. Dans les travaux similaires au nôtre précédemment décrits, seule la structure d'un isomère a été déterminée par RX.¹⁷

PARTIE EXPERIMENTALE

Le benzo[*b*]sélénophène, le méthyl-2 benzo[*b*]sélénophène, le méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène et le diméthyl-2,3 benzo[*b*]sélénophène ont été préparés suivant les méthodes décrites par Renson *et al.*^{22–24} L'acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène et le méthyl-2 acétoxy-3 benzo[*b*]sélénophène suivant la méthode de Magdesieva *et al.*²⁵

Synthèse du deutério-2 méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène. Par addition de 50 ml de *n*-butyllithium 0.8N à une solution de 7.8 g (0.03 M) de méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène dans 50 ml d'éther,

puis hydrolyse par 1.10 ml (0.06 M) de D_2O . Après agitation (12 h), décantation, séchage de la phase organique et évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite. Huile incolore 7 g (90%), $E_b = 135^\circ C$; la deutériation est contrôlée par RMN ($-CH_3$: singulet 2.20 ppm). Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe Philips HOQ 400, dans un réacteur en pyrex, sous courant d'azote. Les analyses élémentaires ont été faites au Service Central de Microanalyse du CNRS. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour les éléments indiqués. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol C 60 HL (solvant CCl_4 , référence interne TMS) dans le cas des produits formés par irradiation avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle et sur un appareil Varian HA-100 (Tableau 2) dans le cas des composés cyclobutaniques chlorés. Les spectres de masse ont été pris au laboratoire du Professeur Goré à l'Université Claude Bernard de Lyon sur un appareil MAT CH 5 (composés 1, 2, 3) et par M. Bourgeois au laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Bordeaux I sur un appareil MS 12 (composés 4 et 5).

Réactions d'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle

Une solution benzénique (150 ml) de 2 g du dérivé sélénié 0.5 g d'acétophénone et 2 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle est irradiée pendant 12 h. Après évaporation du solvant, le produit brut de la réaction est chromatographié sur alumine neutre, solvant: éther de pétrole-éther éthylique (40/60).

(a) *Avec le benzo[*b*]sélénophène.* Les 300 mg d'ester diméthyl-1 de l'acide naphthalenedicarboxylique-1,2 ainsi obtenus sont recristallisés dans l'éthanol. Le composé est caractérisé par comparaison de son point de fusion ($F = 84-85^\circ C$), de son point de fusion de mélange ($F = 84-85^\circ C$) et de son spectre IR ($CHCl_3$: 3040, 2890, 1722, 1718 cm^{-1}) avec ceux d'un échantillon authentique synthétisé par Dopfer.⁶ RMN groupements méthyles $\delta = 3.94$ et 3.98 ppm, protons aromatiques centrés à $\delta = 7.70$ ppm.

(b) *Avec le méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène.* Les 300 mg d'ester diméthyl-1 de l'acide méthyl-1 naphthalène dicarboxylique-3,4 obtenus sont recristallisés dans l'éthanol. $F = 121^\circ C$. $C_{11}H_{14}O_4$ (C, H, O) IR ($CHCl_3$: 3040, 2890, 1722, 1718 cm^{-1}). RMN groupements méthyles $\delta = 2.75, 3.94$ et 3.98 ppm, protons aromatiques centrés à $\delta = 7.70$ ppm.

Réactions d'addition avec le dichloro-1,2 éthyène

Un mélange de 2 g du dérivé sélénié et de 0.5 g d'acétophénone en solution dans 200 ml de *trans* dichloro-1,2 éthyène ou 150 ml d'éthanol et 50 ml de *cis* dichloro-1,2 éthyène, est irradié pendant 24 h. Après évaporation du solvant, le produit brut de la réaction est filtré sur alumine neutre puis fractionné par chromatographie préparative en phase vapeur (Autoprep A 700-Colonne Apiezon L, 10% sur Chromosorb W, de 1.50 m-Température $200^\circ C$) ou par chromatographie sur couche mince (Kiesegel GF 254, solvant: cyclohexane-éther éthylique 90/10). Le Tableau 1 donne les pourcentages relatifs des produits isolés et le Tableau 2 leurs spectres de RMN.

(a) *Réaction du benzo[*b*]sélénophène.* Synthèse de dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2: aucun isomère n'a pu être séparé $C_{10}H_8Cl_2Se(C, H, Cl, Se)$. RMN massifs non résolus à 4.55 ppm (4 protons) et 7.10 ppm (4 protons).

(b) *Réaction du méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène.* Synthèse de méthyl-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2. Séparation des isomères par CPV préparative. Composé 1A huile jaune $C_{11}H_{10}Cl_2Se(C, H, Cl, Se)$. Composé 1B huile jaune $C_{11}H_{10}Cl_2Se(C, H, Cl, Se)$. Masse *m/e* 296(5), 294(18), 292(21), 290(12), 259(6), 257(16), 255(6), 222(6), 209(8), 198(36), 197(21), 196(100), 195(45), 194(82), 193(43), 192(38), 176(10), 142(40), 141(27), 129(7), 128(7), 127(7), 126(7), 116(13), 114(8).

(c) *Réaction du deutério-2 méthyl-3 benzo[*b*]sélénophène.* Synthèse de méthyl-1 deutério-5 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2. Séparation des isomères par CPV préparative. Composé 1A(D): huile jaune. Masse *m/e* 297(3), 295(12), 293(18), 291(9), 260(6), 258(12), 254(6), 223(4), 210(5), 199(17), 198(14), 197(100), 196(20), 195(48), 194(23), 193(23), 177(6), 143(11), 142(18), 130(3), 129(3), 128(3), 127(3), 117(6), 116(33), 115(11). Composé 1C(D): solide $F = 135-136^\circ C$, recrisc-

[†]Dans tous les cas où la structure de produit d'addition (2+2) d'une oléfine avec un cycle à cinq chaînons insaturé a été établie par RX, la jonction des deux cycles est *cis*. C'est le cas en particulier pour 4A et 4B. Nous admettrons qu'il en est ainsi dans le cas de tous les autres produits d'addition que nous avons isolés.

tallisation de l'éther de pétrole. Masse *m/e* 297(4), 295(14), 293(20), 291(10), 260(6), 258(12), 254(6), 223(4), 210(6), 199(20), 198(14), 197(100), 196(24), 165(44), 194(24), 193(24), 177(10), 143(14), 142(22), 130(4), 129(4), 128(4), 127(4), 117(10), 116(42), 115(12).

(d) *Réaction du méthyl-2 benzo[b]sélénophène*. Synthèse de méthyl-5 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2. Séparation des isomères par CPV préparative. Composé **2A**: solide F = 50–51°C, recristallisation de l'éther de pétrole. Analyse: (Trouvé: C, 45.90; H, 3.58; Cl, 24.46; Se, 26.67; Calculé pour $C_{11}H_{10}Cl_2Se$: C, 45.23; H, 3.45; Cl, 24.28; Se, 27.03%). Composé **2B**: huile jaune. Analyse: (Trouvé: C, 45.38; H, 3.37; Cl, 23.69%). Composé **2C**: n'a pu être séparé de **2B**.

(e) *Réaction du diméthyl-2,3 benzo[b]sélénophène*. Synthèse de diméthyl-1,5 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2. Séparation des isomères par CPV préparative. Composé **3A**: huile jaune. Analyse: (Trouvé: C, 47.52; H, 4.01; Cl, 26.03; Se, 23.32; Calculé pour $C_{12}H_{12}Cl_2Se$: C, 47.05; H, 3.92; Cl, 25.81; Se, 23.20%). Composé **3B**: huile jaune. Analyse: (Trouvé: C, 47.63; H, 4.00%; Masse *m/e* 310(2), 308(9), 306(16), 304(8), 303(2), 302(2), 271(2), 256(1), 223(3), 221(3), 219(4), 212(19), 211(12), 210(100), 209(8), 208(50), 207(19), 206(20), 195(36), 193(17), 156(14), 155(9), 154(5), 153(5), 152(5), 141(19), 127(16), 128(25), 116(4), 115(30). Composé **3C**: huile jaune. Masse *m/e* 310(4), 308(14), 306(21), 304(11), 303(3), 302(3), 271(5), 256(3), 223(5), 212(16), 219(6), 212(28), 211(16), 210(100), 209(13), 208(76), 207(28), 206(28), 195(51), 193(27), 156(16), 155(13), 154(4), 153(6), 152(62), 141(28), 127(18), 128(30), 116(6), 115(37).

(f) *Réaction de l'acétoxy-3 benzo[b]sélénophène*. Synthèse d'acétoxy-1-dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2. Analyse du mélange d'isomères **4A** et **4B**: $C_{12}H_{10}Cl_2O_2Se$ (C, H, Cl, Se). Séparation des isomères par chromatographie en couche mince. Composé **4A**: solide F = 128–129°C, recristallisation du mélange heptane-benzène IR (solide, 1% dans KBr) 3060, 2990, 2930, 1745, 1585, 1460, 1440, 1370, 1260, 1220, 1180, 1025 cm^{-1} . Masse *m/e* 340(6), 338(21), 336(31), 334(14), 333(5), 332(5), 261(11), 260(39), 259(24), 258(87), 257(14), 256(43), 255(14), 242(8), 240(11), 223(27), 221(15), 200(18), 199(100), 196(52), 195(51), 115(47). RX ($C_{12}H_{10}Cl_2O_2Se$; tri-croïque PI avec $a = 8.614$, $b = 10.982$, $c = 8.037$ Å; $\alpha = 94.71^\circ$, $\beta = 68.28^\circ$, $\gamma = 114.51^\circ$). Composé **4B**: Solide F = 141–142°C, recristallisation du mélange heptane-benzène. IR (solide, 1% dans KBr) 3060, 2970, 2950, 1750, 1585, 1460, 1440, 1370, 1250, 1225, 1180, 1170, 1060, 1025 cm^{-1} . Masse *m/e* 350(11), 338(34), 336(50), 334(27), 333(8), 332(9), 261(11), 260(18), 259(20), 258(67), 257(14), 256(34), 255(12), 242(6), 240(17), 223(20), 221(12), 200(17), 198(100), 196(50), 195(58), 115(69). RX: ($C_{12}H_{10}Cl_2O_2Se$; monoclinique P 2₁/c avec $a = 7.275$, $b = 21.626$, $c = 12.226$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 137.90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$).

(g) *Réaction du méthyl-2 acétoxy-3 benzo[b]sélénophène*. Synthèse d'un acétoxy-1 méthyl-5 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2. Composé **5**: solide F = 154–155°C, recristallisation du mélange heptane-benzène, $C_{13}H_{12}Cl_2O_2Se$ (C, H, Cl, Se). Masse *m/e* 356(7), 354(22), 350(38), 348(18), 275(7), 274(22), 273(20), 272(52), 271(12), 270(26), 269(11), 254(18), 238(12), 225(10), 214(30), 213(19), 212(100), 210(86), 209(57), 208(36), 158(8), 157(9), 141(8), 129(23), 128(26), 115(11). IR: (solide, 1% dans KBr) 3060, 2970, 2930, 1760, 1585, 1460, 1440, 1370, 1250, 1220, 1140, 1050 cm^{-1} .

Remerciements—Les auteurs remercient le Professeur Renson

de ses conseils et de son appui, les Relations Culturelles Internationales du Gouvernement Belge pour l'attribution d'une bourse à l'un d'entre eux (TQM), le Docteur J. H. Doppler pour un échantillon de dérivé naphthalénique, le Professeur Goré de l'Université de Lyon I et M. Bourgeois de l'Université de Bordeaux I pour la prise des spectres de masse. Ils remercient également les Dr. O. Dideberg, L. Dupont et M. Baiwir de l'Institut de Physique de l'Université de Liège²⁶ d'avoir déterminé par RX la structure de **4A**, aussi le Dr. Baert et le Professeur Fouret du laboratoire de Dynamique des Cristaux²⁷ de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour la détermination par RX de la structure de **4B**.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹A qui doivent être adressées les demandes de renseignements.
- ²Tran Quang Minh, F. Mantovani, P. Faller, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3955 (1972).
- ³P. Grandclaude, A. Lablache-Combier et C. Parkányi, *Tetrahedron* **29**, 651 (1973).
- ⁴D. C. Neckers, J. H. Doppler et H. Winberg, *Tetrahedron Letters* 2913 (1969); H. Doppler et D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **36**, 3756 (1971).
- ⁵D. C. Neckers, J. H. Doppler et H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **35**, 1582 (1970).
- ⁶W. Sasse, P. Collins et D. B. Roberts, *Tetrahedron Letters* 4791 (1969).
- ⁷T. S. Cantrell, W. S. Haller et J. C. Williams, *J. Org. Chem.* **34**, 509 (1969).
- ⁸T. Miyamoto, T. Mori et Y. Odaira, *Chem. Comm.* 1598 (1970).
- ⁹W. Metzner et W. Hartmann, *Chem. Ber.* **101**, 4099 (1968).
- ¹⁰L. M. Jackman et S. Sternhell, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, p. 287, 2nd Edn. Pergamon Press, Oxford (1969).
- ¹¹I. Fleming et D. H. Williams, *Tetrahedron* **23**, 2747 (1967).
- ¹²A. Gamba et R. Mondelli, *Tetrahedron Letters* 2133 (1971).
- ¹³R. Mondelli et A. Gamba, *Org. Magn. Res.* **5**, 101 (1973).
- ¹⁴J. M. Bonnier et P. Jardon, *J. Chim. Phys.* **68**, 428 (1971).
- ¹⁵S. I. Murov, *Handbook of Photochemistry*, p. 3, Marcel Dekker, New York (1973).
- ¹⁶R. C. Heckman, *J. Mol. Spectros.* **2**, 27 (1958).
- ¹⁷L. Tokes, A. Christensen, A. Cruz et P. Crabbé, *J. Org. Chem.* **36**, 2381 (1971).
- ¹⁸D. Wendisch et W. Metzner, *Chem. Ber.* **101**, 4106 (1968).
- ¹⁹W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Boer et P. P. North, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1399 (1970).
- ²⁰R. O. Loutfy et P. de Mayo, *Canad. J. Chem.* **50**, 3465 (1972).
- ²¹D. N. Harpp et C. Heitner, *J. Org. Chem.* **38**, 4184 (1973).
- ²²Tran Quang Minh, L. Christiaens et M. Renson, *Tetrahedron* **28**, 5397 (1972).
- ²³L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* **77**, 153 (1968).
- ²⁴L. Christiaens, R. Dufour et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* **79**, 143 (1970).
- ²⁵N. Magdesieva et V. A. Vdoun, *Khim. Geter. Soed.* **12**, 1640 (1971); P. Cagniant et G. Kirsch, *C.R. Acad. Sci. série C* **274**, 711 (1972).
- ²⁶O. Dideberg, L. Dupont et M. Baiwir, *Acta Crystallogr.* **B33**, 1 (1977).
- ²⁷F. Baert et R. Fouret, travaux non publiés.