

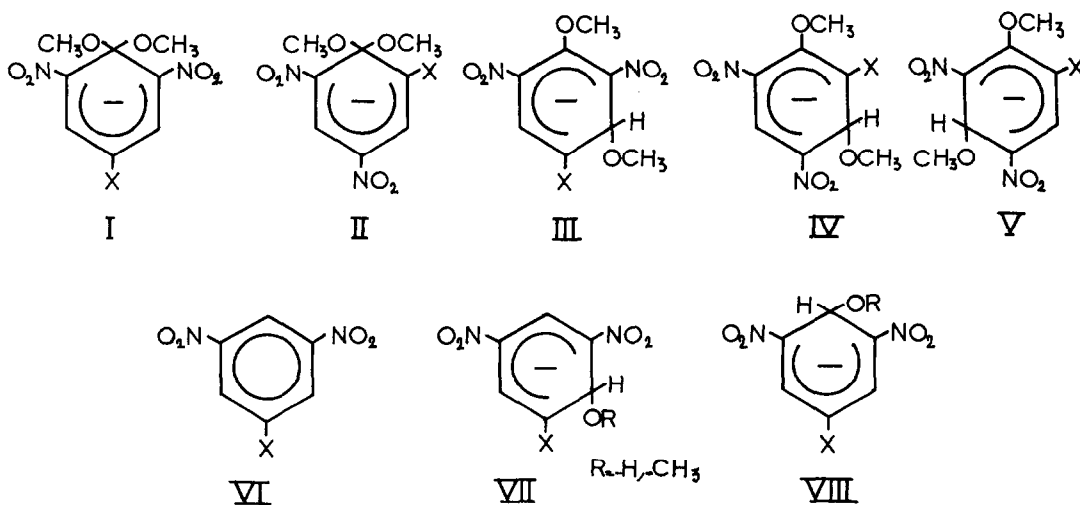
COMPLEXES DE MEISENHEIMER : INTERACTION DES IONS  $\text{OH}^-$  ET  $\text{CH}_3\text{O}^-$   
 AVEC LE DINITRO-3,5 BENZONITRILE DANS LES MELANGES  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO ET  $\text{CH}_3\text{OH}$ -DMSO

François TERRIER, François MILLOT  
 Laboratoire de Physicochimie des Solutions

Marie-Paule SIMONNIN  
 Laboratoire de Spectrographie

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75-PARIS V°

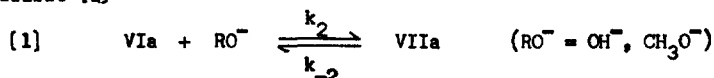
Lors de l'interaction des ions  $\text{CH}_3\text{O}^-$  avec les dinitro-2,6 ou -4,6 anisoles X-4 ou -2 substitués dans les milieux  $\text{CH}_3\text{OH}$ -DMSO, la formation des complexes d'addition-1,1 de Meisenheimer I ou II est souvent précédée de celle des complexes isomères-1,3 III ou IV thermodynamiquement moins stables et qui se convertissent rapidement en I ou II (1,2,3,4,5). Dans le cas des dinitro-4,6 anisoles X-2 substitués dont les positions -3 et -5 ne sont pas équivalentes, l'attaque des ions  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur le carbone-3 non substitué peut elle-même être précédée d'une attaque sur le carbone-5, également non-substitué et situé entre les deux groupes nitrés (6) ; les complexes -1,5 V ainsi formés sont très peu stables et ils disparaissent très vite au profit des complexes -1,3 IV qui se convertissent à leur tour en donnant naissance aux complexes stables II.



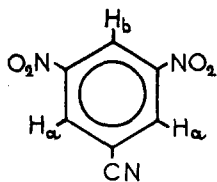
Bien que les dinitro-3,5 benzènes X-1 substitués possèdent, à l'exception du trinitrobenzène, deux types distincts de positions non substituées dont les caractéristiques structurales sont comparables à celles des sommets -3 et -5 des dinitro-4,6 anisoles X-2 substitués, les divers travaux (4, 7) relatifs à l'interaction des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{CH}_3\text{O}^-$  avec ces composés n'ont permis d'identifier que les seuls complexes stables VII. Au cours d'une étude cinétique et RMN de l'interaction de ces mêmes ions avec le dinitro-3,5 benzonitrile dans les milieux  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ -DMSO nous avons pu observer pour la première fois l'existence d'un complexe VIII ; nous rapportons ci-dessous nos premiers résultats.

#### ETUDE CINETIQUE

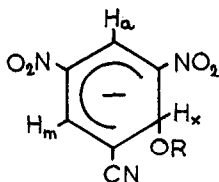
L'interaction des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{CH}_3\text{O}^-$  avec le dinitro-3,5 benzonitrile VIa est rapide et doit être suivie cinétiquement en flux stoppé. Si on opère à des concentrations de base b inférieures à 0,1 M, les mesures effectuées montrent que dans les mélanges  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO et  $\text{CH}_3\text{OH}$ -DMSO dont la teneur en DMSO en masse n'excède pas 35 % et 25 % respectivement, le complexe stable VIIa, de couleur orangée ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O-DMSO}} = 500 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 22.800$ ), est formé directement suivant l'équilibre [1]



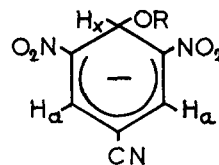
Les constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_{-2}$  relatives à la formation et à la décomposition de VIIa peuvent être déterminées à partir des variations de la constante de vitesse apparente correspondante  $\lambda_2 = k_{-2} + k_2 b$  (5, 8). Les cinétiques sont du pseudopremier ordre car b est toujours en gros excès par rapport à la concentration de la molécule.



VI a

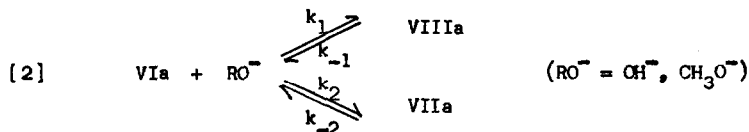


VII a



VIII a

Dans les autres mélanges, le comportement de VIa est, en revanche, très différent. Les courbes cinétiques obtenues en flux stoppé indiquent que l'apparition de VIIa est alors précédée de la formation très rapide d'une espèce thermodynamiquement moins stable qui est le complexe VIIIa résultant de l'attaque des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur le carbone-4 situé entre les deux groupes nitrés de VIa. Ce complexe, que nous avons caractérisé par son spectre d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O-DMSO}} = 505 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 16.800$ ; épaulement à  $\lambda = 555 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 11.700$ ) disparaît relativement lentement au profit de VIIa ; par suite, le schéma cinétique global [2] qui correspond à l'interaction peut être traité en deux parties distinctes comme dans le cas de la formation des complexes isomères-1,1 et -1,3 des dinitro-2,6 anisoles X-4 substitués (5, 8) :



La première partie, qui se ramène à l'établissement de l'équilibre entre VIa et VIIa, a pu être suivie cinétiquement dans les milieux H<sub>2</sub>O-DMSO. Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  relatives à la formation et à la décomposition de VIIa ont été déduites des valeurs de la constante de vitesse apparente correspondante  $\lambda_1 = k_{-1} + k_1 b$  (Tableau 1). Dans les mélanges CH<sub>3</sub>OH-DMSO, ces paramètres n'ont pu être déterminés car la formation de VIIa y est trop rapide.

La deuxième partie correspond à l'apparition du complexe VIIa dont la formation s'effectue à partir de la molécule supposée en équilibre instantané avec le complexe VIIa. Aux concentrations de base les plus élevées, la constante de vitesse apparente  $\lambda_2'$  associée à cette étape (éq. 3) atteint, dans un milieu donné, une valeur maximum (éq. 4) qui permet de calculer les constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_{-2}$  relatives à la formation et à la décomposition de VIIa, et par suite la constante d'équilibre  $K_2$ , dans les milieux H<sub>2</sub>O-DMSO où la constante d'équilibre  $K_1$  correspondant à la formation de VIIa a été précédemment déterminée (Tableau 1) (5).

$$[3] \quad \lambda_2' = k_{-2} \frac{1 + K_1 b + K_2 b}{1 + K_1 b} \quad [4] \quad \lambda_2' \text{ max} = k_{-2} \frac{K_1 + K_2}{K_1}$$

Tableau 1

Milieux H<sub>2</sub>O-DMSO : Paramètres cinétiques et thermodynamiques. t = 20°C

| Composition du mélange H <sub>2</sub> O-DMSO masse/masse | $k_1$<br>M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> | $k_{-1}$<br>sec <sup>-1</sup> | $K_1$<br>M <sup>-1</sup> | $k_2$<br>M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> | $k_{-2}$<br>sec <sup>-1</sup> | $K_2$<br>M <sup>-1</sup> | $\lambda_2' \text{ max}$<br>sec <sup>-1</sup> |
|--|--|-------------------------------|--------------------------|--|-------------------------------|--------------------------|---|
| 58,6 - 41,4  | -  | 30                            | -                        | 21,8                                       | 1,14                          | 19,5                     | -   |
| 46,4 - 53,6  | 272  | 7,7                           | 35                       | 112  | 0,3                           | 372                      | 3,5   |
| 36,8 - 63,2  | 600  | 1,62                          | 370                      | -  | -                             | -                        | 0,87  |
| 27,3 - 72,7  | 2300                                       | -                             | -                        | -  | -                             | -                        | 0,182   |
| 18,2 - 81,8  | 14800                                      | -                             | -                        | -  | -                             | -                        | 0,024   |
| 9,1 - 90,9   | 125000                                     | -                             | -                        | -  | -                             | -                        | 0,0023  |

L'examen des paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs aux milieux H<sub>2</sub>O-DMSO permet d'expliquer l'interaction. Quelle que soit la composition du mélange solvant utilisé, l'attaque des ions OH<sup>-</sup> sur le carbone-4 de VIa se produit avec une vitesse apparente nettement plus élevée que l'attaque sur le carbone-2 ; la formation de VIIa est donc initialement favorisée. Ce complexe se décompose toutefois beaucoup plus vite que son isomère VIIa qui bénéficie du puissant effet stabilisant exercé par le groupe nitré situé en position para de son carbone sp<sup>3</sup> et comme ce dernier facteur est prépondérant, VIIa est en définitive thermodynamiquement plus stable que VIIa. La disparition de ce dernier n'est cependant pas totale car les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  ne diffèrent que d'une unité pK environ ; 10 % de VIIa subsistent donc en solution.

#### ETUDE RMN

Bien que la différence entre les constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  n'ait pu être mesurée dans les milieux CH<sub>3</sub>OH-DMSO, les spectres RMN enregistrés après addition de deux gouttes de

méthoxyde de potassium 5,85 M à une solution de VIa dans le DMSO-d<sub>6</sub> confirment l'existence dans ces milieux de deux espèces dans des proportions voisines de 95 % et 5 %. L'espèce prépondérante, dont les protons du cycle conduisent à un spectre de type AMX, ne possède pas de plan de symétrie ; un singulet à 3,06 ppm confirme la présence d'un groupe -OCH<sub>3</sub> et permet d'identifier cette espèce au complexe VIIa (R=CH<sub>3</sub>). Dans le cas de l'espèce minoritaire, les protons du cycle donnent un spectre de type A<sub>2</sub>X, ce qui montre que le carbone saturé est situé entre les deux groupes nitrés. Une structure telle que VIIIa (R=CH<sub>3</sub>) est donc en accord avec ce spectre. Néanmoins, la résonance du groupe -OCH<sub>3</sub> de ce complexe n'a pu être mise en évidence ; elle est probablement masquée par les bandes du méthanol car la présence de deux groupes -NO<sub>2</sub> doit faire apparaître cette résonance à des champs plus faibles que celle du groupe -OCH<sub>3</sub> de VIIa.

L'étude de l'interaction des ions OH<sup>-</sup> avec VIa ne pouvant être étudiée par RMN dans le DMSO-d<sub>6</sub> en raison de la trop faible solubilité du réactif alcalin, les enregistrements ont dû être effectués dans un mélange D<sub>2</sub>O-DMSO à 70 % de DMSO en volume. Dans ces conditions, la solubilité de VIa est assez faible et seul le complexe VIIa (R=H), dont les déplacements chimiques sont peu différents de ceux de son homologue méthoxylé, peut être observé. Les signaux, relativement larges, ne permettent pas de déterminer les constantes de couplage.

Les paramètres RMN de la molécule et des divers complexes sont rassemblés dans le tableau 2. Les divergences relevées entre les déplacements chimiques des complexes VIIa (R=H, -CH<sub>3</sub>) et ceux publiés précédemment (7) nous ont amenés à confirmer nos valeurs en effectuant des enregistrements à 60 et à 100 MHz, pour des températures comprises entre +20°C et +37°C. Les écarts observés dans ces diverses conditions expérimentales restent inférieurs à 0,05 ppm et ne permettent pas d'expliquer les divergences constatées.

Tableau 2

Paramètres RMN du dinitro-3,5 benzonitrile et des différents complexes .

| VIa                                | VIIa (R = CH <sub>3</sub> )         |                                    | VIIIa (R = CH <sub>3</sub> )       | VIIa (R = H) *                     |
|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| δ <sub>a</sub> = 9,14              | δ <sub>a</sub> = 8,35 <sub>5</sub>  | J <sub>am</sub> = 2,1              | δ <sub>a</sub> = 7,76 <sub>6</sub> | δ <sub>a</sub> = 8,36              |
| δ <sub>b</sub> = 9,03              | δ <sub>m</sub> = 7,66               | J <sub>ax</sub> = 1,1              | δ <sub>x</sub> = 6,10              | δ <sub>m</sub> = 7,64              |
| J <sub>ab</sub> = 2,0 <sub>5</sub> | δ <sub>x</sub> = 5,5 <sub>2</sub>   | J <sub>mx</sub> = 0,3 <sub>5</sub> | J <sub>ax</sub> = 1,2              | δ <sub>x</sub> = 5,56 <sub>6</sub> |
|                                    | δ <sub>OCH<sub>3</sub></sub> = 3,06 |                                    |                                    |                                    |

Spectres enregistrés à 100 MHz (Varian, XL-100) Solvant : DMSO-d<sub>6</sub> (\*DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O, 70/30)  
Température : +32°C. δ en p.p.m. (Référence interne : TMS). J en Hz.

## REFERENCES

1. K.L. SERVIS, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5495 (1967).
2. M.R. CRAMPTON et V. GOLD, J. Chem. Soc. (B), 893 (1966).
3. J.H. FENDLER, E.J. FENDLER et C.F. GRIFFIN, J. Org. Chem., **34**, 689 (1969).
4. M.J. STRAUSS, Chem. Rev., **70**, 667 (1970).
5. F. TERRIER et F. MILLOT, Bull. Soc. Chim. France, 1743 (1970).
6. F. TERRIER et M.P. SIMONNIN, Bull. Soc. Chim. France, 677 (1971).
7. M.I. FOREMAN et R. FOSTER, Can. J. Chem., **47**, 729 (1969).
8. F. TERRIER, C. DEARING et R. SCHAAL, "Reaction Transition States". Gordon and Breach. Londres, 1971, sous presse.