

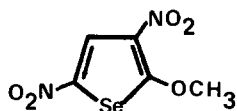
PREMIERE IDENTIFICATION D'UN COMPLEXE DE MEISENHEIMER  
EN SERIE SELENOPHENIQUE : DINITRO-3,5 METHOXY-2 SELENOPHENE

François TERRIER<sup>✉</sup>, Alain-Pierre CHATROUSSE, Robert SCHAAL  
Laboratoire de Physicochimie des Solutions,  
E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris (5<sup>e</sup>)

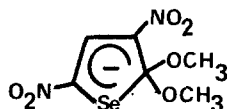
Claude PAULMIER et Paul PASTOUR  
Laboratoire de Chimie Organique,  
Faculté des Sciences de Reuën, 76 - Mont-St-Aignan

(Received in France 28 March 1972; received in UK for publication 5 April 1972)

Comme le mécanisme des substitutions nucléophiles aromatiques suppose la formation de complexes intermédiaires de même structure, de multiples travaux ont été consacrés aux complexes d'addition, dits de Meisenheimer, qui résultent de l'interaction des bases, et notamment des ions hydroxyde et alcoolate, avec les hydrocarbures benzéniques polynitrés (1, 2, 3). Dans la mesure où ce mécanisme dépend de l'aromaticité des substrats mis en jeu, les réactions des bases avec de nombreux hétérocycles ont été également examinées et des complexes de ce type ont été observés en série pyridinique, pyrimidinique et thiophénique (4, 5, 6, 7, 8). Une étude cinétique et par RMN de l'interaction des ions  $\text{CH}_3\text{O}^-$  avec le dinitro-3,5 méthoxy-2 séléno-phène nous a permis de caractériser pour la première fois un complexe de Meisenheimer en série sélé-nophénique.



1

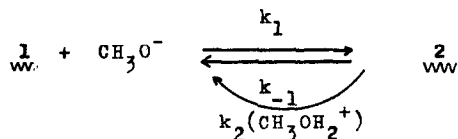


2

L'addition d'une goutte de méthylate de potassium 5,5 M à une solution maintenue à 18-20°C de dinitro-3,5 méthoxy-2 séléno-phène 1 dans le DMSO-d<sub>6</sub> (environ 100 mg de 1 dans 0,6 cm<sup>3</sup> DMSO-d<sub>6</sub>) provoque la disparition partielle des deux pics à 8,64 et 4,40 ppm (référence interne TMS) relatifs au proton en -4 et aux trois protons du groupe méthoxyle de 1 au profit de deux singulets à 8,16 et à 3,31 ppm. Ces signaux, dont les intensités sont dans le rapport

1 : 6, sont respectivement attribuables au proton situé entre les deux groupes nitrés et aux six protons équivalents des deux groupes méthoxyle du complexe 2. Si on répète l'addition de méthylate, les pics relatifs à la molécule disparaissent totalement alors même qu'augmente l'intensité des bandes correspondant à 2.

Dans le méthanol, la réaction des ions méthylate avec 1 ( $\lambda_{\max} = 345 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) se traduit par l'apparition immédiate d'une coloration rouge violacé caractéristique de 2 ( $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). L'acidité de 1 est cependant si élevée que la formation de 2 est totale dans une solution de méthylate de concentration aussi faible que  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  et qu'elle est déjà sensible dans le méthanol pur, en l'absence de toute base. Aussi, nous avons eu recours à diverses solutions tamponnées de même force ionique  $10^{-2} \text{ M}$ , récemment étalonnées à l'aide d'une électrode à hydrogène (9), pour étudier thermodynamiquement et cinétiquement la réaction à  $20^\circ \text{C}$ . Celle-ci correspond au schéma ci-dessous qui tient compte du fait que la désionisation résultant de l'attaque directe du complexe 2 par le proton solvaté  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  peut n'être pas négligeable, du moins dans les milieux les plus acides, devant la désionisation thermique.



Les cinétiques pseudomonomoléculaires d'apparition ou de disparition de 2 ont été suivies spectrophotométriquement à 530 nm dans un domaine d'acidité situé entre le p  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , égal à 5,96, du couple acide dichloroacétique-dichloroacétate et celui, égal à 14,68, d'une solution de méthylate  $10^{-2} \text{ M}$ . En exploitant les résultats d'une manière analogue à celle que nous avons rapportée dans le cas du trifluorométhylsulfonyl-4 dinitro-2,6 anisole (9), on obtient avec une très bonne précision les valeurs ci-dessous pour les trois constantes de vitesse. En outre, la valeur du p  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  du tampon nécessaire à la demi-ionisation donne celle du pK relatif à l'acidité de 1 ; située à environ 1,4 unité pK au-dessus de la neutralité du méthanol, cette valeur justifie bien le fait que 1 s'icnise légèrement dans le solvant pur.

$$k_1 = 107 \text{ l}^{+1} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}, \quad k_{-1} = 9 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}, \quad k_2 = 3,9 \times 10^3 \text{ l}^{+1} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}, \quad \text{pK} = 9,86$$

Si on se réfère aux récents résultats rapportés par Illuminati pour le dinitro-3,5 méthoxy-2 thiophène (8), on constate que l'acidité de 1 est environ 25 fois plus élevée que celle de son homologue thiophénique. Comme elle est également 6 fois plus forte que celle du dinitro-2,6 trifluorométhyl-

sulfonyl-4 anisole (9), seul le dinitro-4,6 bensofuraxanne (10) possède donc, à ce jour et parmi les substrats susceptibles de donner naissance à des complexes de Meisenheimer, une acidité supérieure à celle du dinitro-3,5 méthoxy-2 séléno-phène.

Les ions méthylate attaquent trois fois plus rapidement le carbone méthoxylé du dinitro-3,5 méthoxy-2 séléno-phène que celui du dinitro-3,5 méthoxy-2 thiophène. Ce résultat confirme la plus haute réactivité des dérivés séléno-phéniques par rapport à celle de leurs homologues thiophéniques dans le domaine des substitutions nucléophiles (11, 12, 13).

#### REFERENCES.

- (1) M.J. STRAUSS. Chem. Rev., 70, 667 (1970).
- (2) M.R. CRAMPTON. Advances Phys. Org. Chem., 7, 211 (1969).
- (3) E. BUNCHEL, A.R. NORRIS et K.E. RUSSELL, Quaterly Reviews (London) 22, 123 (1968).
- (4) P. BEMPORAD, G. ILLUMINATI et F. STEGEL. J. Am. Chem. Soc., 91, 6742 (1969).
- (5) M.E.C. BIFFIN, J. MILLER, A.G. MORITZ et D.B. PAUL. Aust. J. Chem., 22, 2561 (1969).
- (6) R. SCHAAL, F. TERRIER, J.C. HALLE et A.P. CHATROUSSE. Tetrahedron Letters, 1393 (1970).
- (7) D. SPINELLI, V. ARMANINO et A. CORRAO. J. Heterocyclic Chem., 7, 1444 (1970).
- (8) G. DODDI, G. ILLUMINATI et F. STEGEL. J. Org. Chem., 36, 1918 (1971).
- (9) F. MILLOT, F. TERRIER et J. MOREL. C.R. Acad. Sci., 274 C, 23 (1972).
- (10) W.P. NORRIS et J. OSMUNDSEN. J. Org. Chem., 30, 2407 (1965).
- (11) L. CHIERICI, C. DELL'ERBA, A. GUARESCHI et D. SPINELLI. Ann. Chim. (Rome), 57, 632 (1967).
- (12) C. DELL'ERBA, A. GUARESCHI et D. SPINELLI. J. Heterocyclic Chem., 4, 438 (1967).
- (13) G. GUANTI, C. DELL'ERBA et G. CARBARINO. J. Heterocyclic Chem., 7, 1425 (1970).