

NOUVEAUX COMPLEXES DE MEISENHEIMER EN SERIE HETEROCYCLIQUE :

ACTION DES IONS CH_3O^- ET H^- SUR DIVERS THIOPHENES ET SELENOPHENES-2,4 SUBSTITUES.

Claude PAULMIER^{*} et Marie-Paule SIMONNIN^{**}
 Alain-Pierre CHATROUSSE^{***} et François TERRIER^{****}

^{*}Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan.

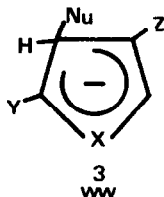
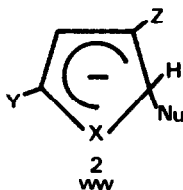
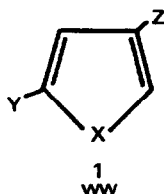
^{**}Laboratoire de Spectrographie et ^{***}Laboratoire de Physicochimie des Solutions

ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie Paris (5e)

(Received in France 17 February 1973; received in UK for publication 19 February 1973)

De nombreux travaux ont été consacrés à la formation des complexes d'addition, dits de Meisenheimer, qui résultent de l'interaction des bases, et notamment des ions CH_3O^- , avec les hydrocarbures benzéniques polynitrés, en raison de l'intérêt qu'ils présentent dans l'élucidation du mécanisme des substitutions nucléophiles aromatiques (1). Ces études ont été étendues à divers hétérocycles pyridiniques et pyrimidiniques (2-4) et très récemment à des méthoxy-nitrothiophènes et -sélénophènes (5-7).

La différence de réactivité vis-à-vis des ions CH_3O^- observée dans les cycles à 6 chaînons entre les composés possédant ou non un groupe méthoxyle(1) nous a amenés à étudier le comportement de divers composés thiophéniques et sélénophéniques non méthoxylés 1 (X=S,Se) portant deux substituants électroattracteurs Y et Z. Bien que ces composés comportent deux sites possibles d'attaque pouvant conduire aux complexes 2 et 3, les résultats obtenus par RMN n'ont permis de mettre en évidence qu'un seul type de complexes de structure 2.



X = S,Se

Y,Z = NO_2 , CN

Nu = OCH_3 , H

De plus, l'absence d'un groupe méthoxyle sur les substrats 1 nous a permis, pour la première fois en série hétérocyclique, d'identifier des complexes d'addition résultant de l'attaque d'un ion hydrure H^- (8,9).

ACTION DES IONS CH_3O^-

a) Obtention des complexes.

L'addition d'une goutte de solution de méthylate de potassium 5,5 M dans le méthanol aux

a) Auteur à qui doit être adressée la correspondance.

substrats thiophéniques 1 (X=S) en solution dans le DMSO-d6 provoque la disparition partielle du système AB dû aux protons H₃ et H₅ de l'hétérocycle ($^4J_{\text{H-H}} \approx 2$ Hz) au profit de deux doublets correspondant à un système AM ($^4J_{\text{H-H}} < 0,8$ Hz) et d'un singulet (groupe OCH₃) observable lorsque Y ou Z = CN, mais masqué par la résonance du méthanol lorsque Y = Z = NO₂. Dans ce dernier cas, le sel de potassium du complexe a été isolé et le spectre de sa solution dans le DMSO-d6 permet d'observer trois groupes de bandes dont les intensités sont dans le rapport 1:1:3. Ces résultats confirment la formation d'un complexe d'addition σ qui peut avoir la structure 2 ou 3.

Une étude similaire, effectuée in situ dans le DMSO, de l'interaction des ions CH₃O⁻ avec les substrats sélénophéniques 1 (X=Se) est difficilement réalisable en raison d'une ouverture rapide du cycle. La très haute stabilité thermodynamique des complexes correspondants en milieu méthanolique pur permet, en revanche, de les isoler très facilement à l'état solide. Redissous dans le DMSO-d6, les sels obtenus donnent des spectres RMN présentant les mêmes caractéristiques que ceux des homologues thiophéniques (Tableau).

b) Structure des complexes.

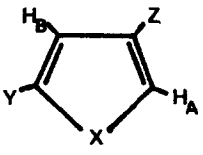
Des études antérieures (10-12) ont montré que, dans le sélénophène et ses dérivés mono ou disubstitués, la grandeur du couplage $^{77}\text{Se-H}$ est de l'ordre de 40 Hz pour les protons en α du sélénium et inférieure à 10 Hz pour les protons en β . Les spectres des trois substrats sélénophéniques 1 étudiés montrent que le proton H₅ résonant à champ faible présente effectivement un couplage voisin de 40 Hz. Dans le cas des complexes résultant de l'addition des ions CH₃O⁻, seul le proton résonant à champ fort et donc situé sur le carbone sp³ présente un couplage de l'ordre de 30 Hz avec le sélénium. Ce résultat permet de conclure que le carbone sp³ est en α du sélénium, et que les complexes correspondants possèdent donc la structure 2.

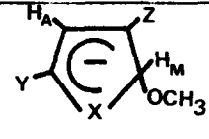
Dans le cas du dinitro-2,4 thiophène, un travail récent d'Illuminati et al. (13) relatif au deutério-5 dinitro-2,4 thiophène attribue également la structure 2 au complexe méthoxylé correspondant dont le spectre d'absorption ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 530$ nm, $\epsilon = 16\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) est d'ailleurs pratiquement identique à celui de son homologue sélénié ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 530$ nm, $\epsilon = 16\ 400\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Une comparaison générale des déplacements chimiques observés pour les protons des complexes thiophéniques et sélénophéniques permet également d'attribuer la structure 2 aux complexes dérivés des cyano-2 nitro-4 et nitro-2 cyano-4 thiophènes. L'étude des dérivés deutériés actuellement en cours permettra de confirmer sans ambiguïté ce résultat.

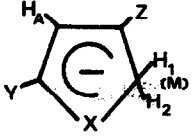
ACTION DES IONS HYDRURE.

Le borohydrure de tétraméthylammonium, en suspension dans l'acétonitrile, réagit avec le dinitro-2,4 thiophène pour donner un complexe isolable dont le spectre RMN, enregistré dans le DMSO-d6, se caractérise par la présence de deux bandes (triplet à champ faible et doublet à champ fort) dont les intensités relatives sont dans le rapport 1:2. L'étude du deutério-5 dinitro-2,4 thiophène permet d'attribuer à nouveau la structure 2 à ce complexe car le spectre RMN comporte deux bandes sans structure fine dont les intensités relatives sont alors dans le rapport 1:1. Cette structure 2 correspond également au complexe dérivé du cyano-2 nitro-4 thiophène car le déplacement chimique des protons situés sur le carbone sp³ est très voisin de celui des protons du complexe dinitré.

TABLEAU : PARAMETRES RMN DES MOLECULES 1 ET DES COMPLEXES DANS LE DMSO-d6

	X = Se			X = S			
	Y = NO ₂ Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = CN	Y = CN Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = NO ₂ H _A = D	Y = NO ₂ Z = CN	Y = CN Z = NO ₂
	δ_{H_A} δ_{H_B} ${}^4J_{H-H}$ $ {}^2J_{Se-C-H_A} $	9,53 ₇	9,47 ₅	9,63 ₃	9,05	-	8,90
	8,72 ₅	8,69 ₇	8,82	8,58	8,58	8,59 ₇	8,61 ₅
	2,1	1,8	1,75	2,1	-	1,8	1,7
	37,8	40,3	38,2	-	-	-	-

	X = Se			X = S		
	Y = NO ₂ Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = CN	Y = CN Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = CN	Y = CN Z = NO ₂
	δ_{H_A} δ_{H_M} δ_{OCH_3} $ {}^4J_{H-H} $ $ {}^2J_{Se-C-H_M} $	^a 8,10 ₅	^a 7,54 ₅	^a 7,54 ₅	^a 7,82 ₂	^b 7,44
	6,60 ₅	6,44 ₇	6,69	6,36	6,19	6,33 ₅
	3,19 ₅	3,19 ₃	3,13 ₇	3,20	3,19 ₅	3,13
	0,8	<0,5	0,5	0,8	<0,5	0,5
	29,3	27,8	32,7	-	-	-

	X = S		
	Y = NO ₂ Z = NO ₂	Y = NO ₂ Z = NO ₂ H ₁ = D	Y = CN Z = NO ₂
	δ_{H_A} δ_{H_M} $ {}^4J_{H-H} $	7,67	7,63 ₆
	4,23	^c 4,20 ₈	4,21 ₃
	0,3	-	0,35

Spectres enregistrés à 60 MHz
(varian A 60).
Température : + 37°

δ en ppm (Référence interne TMS)
J en Hz.

- a) Complexe isolé sous forme de sel de potassium.
b) Complexe préparé in situ.
c) Bande large (couplage ${}^2J_{H-D}$ non résolu).

Dans le cas du nitro-2 cyano-4 thiophène, comme dans le cas des trois substrats séléno-phéniques, l'action du borohydrure se traduit, dans des conditions expérimentales analogues, par une ouverture rapide de l'hétérocycle et il ne nous a pas été possible d'identifier la formation des complexes résultant de la fixation d'un ion H^- .

REFERENCES.

- (1) M.J. STRAUSS. Chem. Rev. 70, 667 (1970).
- (2) P. BEMPORAD, G. ILLUMINATI et F. STEGEL. J. Amer. Chem. Soc. 91, 6742 (1969).
- (3) M.E.C. BIFFIN, J. MILLER, A.G. MORITZ et D.B. PAUL. Aust. J. Chem. 22, 2561 (1969).
- (4) F. TERRIER, A.P. CHATROUSSE et R. SCHAAL. J. Org. Chem. 37, 3010 (1972).
- (5) D. SPINELLI, V. ARMANINO et A. CORRAO. J. Heterocyclic. Chem. 7, 1441 (1970).
- (6) F. TERRIER, A.P. CHATROUSSE, R. SCHAAL, C. PAULMIER et P. PASTOUR. Tetrahedron Letters 1961 (1972).
- (7) G. DODDI, G. ILLUMINATI et F. STEGEL. J. Org. Chem. 36, 1918 (1971).
- (8) R.P. TAYLOR. Chem. Commun. 1463 (1970).
- (9) L.A. KAPLAN et A.R. SIEDLE. J. Org. Chem. 36, 938 (1971).
- (10) M.L. MEFFERMAN et A.A. HUMFRAY. Mol. Phys. 7, 527 (1964).
- (11) J. MOREL, C. PAULMIER, M. GARREAU et G. MARTIN. Bull. Soc. Chim. France. 4497 (1971).
- (12) V. SVANHOLM. Acta. Chem. Scand. 26, 459 (1972).
- (13) G. DODDI, G. ILLUMINATI et F. STEGEL. Chem. Commun. 1143 (1972).