

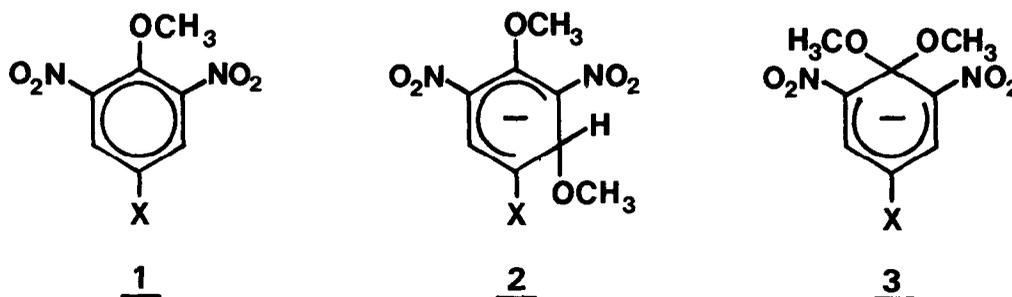
COMPLEXES DE MEISENHEIMER DERIVES DE LA
BIS (METHOXY-4 DINITRO-3,5 PHENYL) SULFONE.

par François TERRIER et Jean-Claude HALLE.

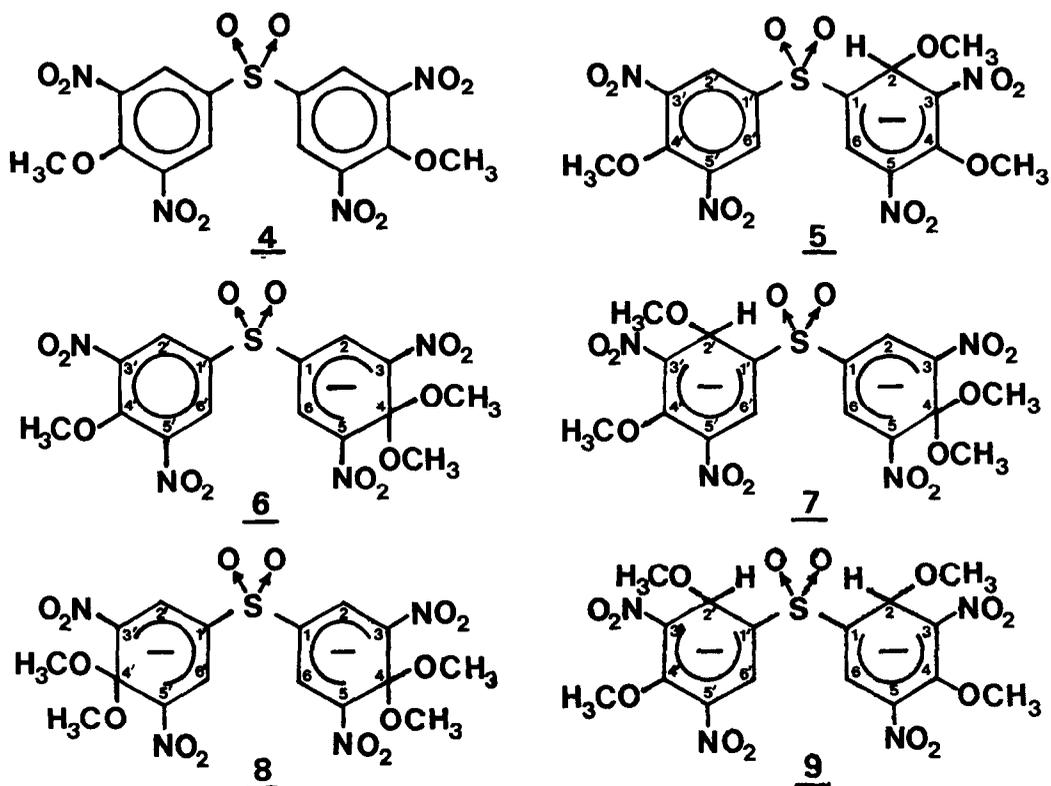
Laboratoire de Physicochimie des Solutions, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie
75231 Paris Cedex 05 et Faculté des Sciences et Techniques de Rouen,
76130 Mont-Saint-Aignan - France.

(Received in France 12 June 1975; received in UK for publication 14 July 1975)

Diverses études cinétiques et RMN ont montré que la réaction des ions CH_3O^- avec les di-nitro-2,6 anisoles X-4 substitués 1 dans les milieux CH_3OH -DMSO se traduit le plus souvent par l'apparition initiale des complexes-1,3 2 qui disparaissent ensuite au profit des complexes-1,1 3 thermodynamiquement plus stables ¹⁻⁶. Dans le travail que nous présentons, nous avons examiné dans des conditions similaires l'interaction des ions CH_3O^- avec un dinitro-2,6 anisole X-4 substitué très particulier, la bis (méthoxy-4 dinitro-3,5 phényl) sulfone 4. Compte tenu de la symétrie qui caractérise cette molécule, nous pouvions en effet envisager la formation des diadducts 7, 8, 9 dont les structures dianioniques sont tout à fait inédites dans le cadre de la chimie des Complexes de Meisenheimer ¹. Nos premiers résultats concernent l'identification par RMN de ces diadducts 7, 8, 9 ainsi que celle des monoadducts correspondants 5, 6. Le diadduct 8 a pu, en outre, être isolé à l'état cristallin sous forme de sel de potassium.



L'addition d'un équivalent de méthoxyde de potassium 5,05M en solution méthanolique à une solution de bis (méthoxy-4 dinitro-3,5 phényl)sulfone 4 dans le DMSO-d₆ (environ 70mg dans 0,6 cm³ DMSO-d₆) provoque la disparition immédiate des singulets à 8,98 et 4,03 ppm (référence interne TMS) relatifs aux protons aromatiques et méthoxylés de 4 au profit d'un ensemble de résonances constitué de deux doublets caractéristiques d'un système AX ($\delta_{\text{HA}}=8,19$; $\delta_{\text{HX}}=6,08$; $J_{\text{AX}}=1,5\text{Hz}$) et de quatre singulets, l'un à champs faibles, les trois autres à champs forts. Com-



me on pouvait s'y attendre, le comportement de 4 vis-à-vis d'une première attaque des ions CH_3O^- est analogue à celui de tous les dinitro-2,6 anisoles X-4 substitués précédemment étudiés 2-6 et l'ensemble des signaux observés, dont l'intensité diminue peu à peu avec le temps, est compatible avec la formation du complexe 5 dont la structure est assimilable à celle des complexes-1,3 2. Les doublets à 8,19 et 6,08ppm sont relatifs aux protons H-6 et H-2 du noyau cyclohexadiénylique et les quatre singulets à 8,76, 4,01, 3,86 et 2,72ppm correspondent respectivement aux protons (H-2', H-6') équivalents du cycle aromatique et aux protons méthoxylés situés sur les carbones insaturés C-4', C-4 et sur le carbone saturé C-2. Notons qu'en raison de l'interférence des résonances du méthanol avec celles des groupes $-\text{OCH}_3$ situés sur les carbones sp^2 , l'attribution précise des déplacements chimiques correspondants n'a pu être réalisée qu'en réalisant l'addition de base avec une solution de méthoxyde de potassium trideutéié CD_3OK dans CD_3OH .

Parallèlement à la disparition des bandes relatives à 5, les spectres montrent l'appari-

tion de quatre nouveaux singulets à 8,66, 8,25, 4 et 3,01ppm dont les intensités relatives sont dans les rapports 2:2:3:6. Ces singulets sont respectivement attribués aux protons H-2'(6') et H-2(-6), tous fixés sur des carbones sp^2 , et aux protons des groupes méthoxyles liés au carbone sp^2 C-4' et au carbone sp^3 C-4 du complexe 6 dont la structure est identique à celle des complexes-1,1 3. Comme précédemment, le singulet à 4ppm a été précisé en utilisant une solution de CD_3OK dans CD_3OH .

L'addition d'un second équivalent de méthoxyde s'accompagne de la disparition des bandes dues au complexe 6 et de l'apparition d'un nouvel ensemble de résonances d'une durée de vie relativement courte. Cet ensemble se compose à champs faibles d'un singulet à 8,21ppm, d'un système AX faiblement couplé ($\delta_{HA}=7,90$; $\delta_{HX}=5,91$; $J_{AX}=1,5Hz$) et à champs forts de trois singulets à 3,82, 2,98 et 2,76ppm. Ces résonances sont compatibles avec la formation du diadduct 7 par attaque des ions CH_3O^- sur le carbone non-substitué du noyau aromatique du monoadduct 6. Le singulet à 8,21ppm correspond aux protons équivalents H-2 (6') situé sur les carbones sp^2 du noyau cyclohexadiénique gem-diméthoxylé tandis que les deux doublets à 7,90 et 5,91 ppm sont relatifs aux protons H-6' et H-2' situés sur les carbones sp^2 et sp^3 du noyau cyclohexadiénique méta diméthoxylé. Les singulets à 3,82 et 2,98 et 2,76 ppm correspondent aux protons méthoxylés situés sur le carbone sp^2 C-4' et sur les carbones sp^3 C-4 et C-2'.

La disparition du diadduct 7 se traduit par une simplification du spectre RMN qui ne comporte plus, au bout de quelques minutes, que deux singulets à 8,11 et 2,95ppm. Ce spectre est très stable et l'intégration montre que les intensités de ces deux signaux sont dans le rapport 1:3, ce qui prouve sans ambiguïté que le produit formé est le diadduct 8. Le sel de potassium de ce diadduct, d'une couleur rouge violacé, a pu être isolé à l'état cristallin en traitant une solution de 100 mg de 4 dans le dioxanne par deux équivalents de méthoxyde de potassium. Redissous dans le DMSO- d_6 , ce sel conduit à un spectre RMN en total accord avec celui obtenu in situ.

La formation successive des diadducts 7 et 8 à partir de 6 obéit de toute évidence au même mécanisme que celle des monoadducts 5 et 6 à partir de la molécule 4. Ce résultat est important car il montre que la sensibilité du noyau aromatique de 6 à l'attaque des ions CH_3O^- n'est pas aussi fortement affectée que l'on pouvait s'y attendre par la présence de la charge négative du noyau cyclohexadiénique gem-diméthoxylé voisin et que ce monoadduct peut, au même titre que 4, être considéré comme un dinitro-2,6 anisole X-4 substitué. Une étude spectrophotométrique effectuée dans le méthanol révèle à cet égard que la différence de stabilité ther-

modynamique entre les complexes 6 et 8 est de l'ordre de 2 unités pK, la stabilité de 6 se situant au voisinage de celle du complexe gem-diméthoxylé dérivé du trinitro-2,4,6 anisole (3, X=NO₂)^{3,4} et celle de 8 apparaissant intermédiaire entre celles des complexes correspondants dérivés des méthylsulfonyl-4 et trifluorométhyl-4 dinitro-2,6 anisoles (3, X=SO₂CH₃, CF₃)².

Par analogie avec ce qui se passe dans 6, il était logique de supposer qu'une relative indépendance des noyaux aromatique et cyclohexadiénylique caractériserait également le comportement du monoadduct isomère 5. Par suite, et dans la mesure où les ions CH₃O⁻ attaquent en général plus rapidement les carbones non-substitués que les carbones méthoxylés, on ne pouvait éliminer la possibilité de formation du diadduct 9 lors de l'addition directe de deux équivalents de méthoxyde à une solution de 4 dans le DMSO. Le spectre RMN enregistré très rapidement après une telle addition laisse effectivement apparaître un système AX faiblement couplé ($\delta_{\text{HA}}=7,99$; $\delta_{\text{HX}}=5,98\text{ppm}$; $J_{\text{AX}}\approx 1,5\text{Hz}$), différent de ceux observés pour les complexes 5 et 7 et qui disparaît très vite au profit des résonances relatives aux diadducts 7 et 8. Bien que nous n'ayons pas réussi à identifier les résonances des groupes méthoxyles correspondants, une simple comparaison avec les déplacements chimiques des deux doublets constituant le système AX relatif aux protons du noyau cyclohexadiénylique de 5 montre que ces nouvelles bandes peuvent sans aucun doute être attribuées à la formation de 9.

Tout en faisant appel à un mécanisme qui s'inscrit parfaitement dans le cadre des résultats obtenus avec les dinitro-2,6 anisoles X-4 substitués précédemment étudiés¹⁻⁴, la réaction des ions CH₃O⁻ avec la bis (méthoxy-4 dinitro-3,5 phényl) sulfone 4 conduit donc à des espèces dianioniques tout à fait nouvelles dans le cadre des complexes d'addition de Meisenheimer. Indépendamment des mesures cinétiques entreprises pour analyser quantitativement la formation des divers complexes formés, une étude similaire est en cours au laboratoire avec des composés tels que le diméthoxy-4,4' tétranitro-3,3', 5,5' biphenyle, susceptibles de donner des diadducts analogues à 7, 8, 9.

REFERENCES.

- | | |
|---|---|
| (1) M.J. STRAUSS | Chem. Rev. <u>70</u> , 667 (1970) |
| (2) F. TERRIER et F. MILLOT | Bull. Soc. Chim. Fr. 1743 (1970) |
| (3) J.H. FENDLER, E.J. FENDLER et C.E. GRIFFIN | J. Org. Chem. <u>34</u> , 689 (1969) |
| (4) C.F. BERNASCONI | J. Am. Chem. Soc. <u>93</u> 6975 (1971) |
| (5) F. TERRIER, A.P. CHATROUSSE et R. SCHAAL | J. Org. Chem. <u>37</u> 3010 (1972). |
| (6) M.P. SIMONNIN, M.J. LECOURT, F. TERRIER et C. DEARING | Can. J. Chem. <u>50</u> 3558 (1972) |