

Received: December 10, 1989, accepted April 4, 1990

ELECTROFLUORATION EN POSITION BENZYLIQUE DANS LE SULFOLANE

Eliane LAURENT, Bernard MARQUET et Robert TARDIVEL

Lab. de Chimie Organique 3, associé au CNRS,
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON I, 43, Bd du 11 Novembre 1918
69622 VILLEURBANNE Cedex (France)

SUMMARY

The use of sulfolane as a solvent instead of acetonitrile in the electrofluorination of benzylic derivatives **1**, (R=H, Cl) gives greater yields of benzylic fluorides **2**, since the formation of acetamido byproducts **4** is prevented. However, the parallel fluorination of the aromatic nucleus is not avoided under these conditions.

RESUME

L'utilisation du sulfolane comme solvant en remplacement de l'acétonitrile pour l'électrofluorination des dérivés benzyliques **1** (R=H, Cl) conduit à une amélioration des rendements en fluorure benzylique **2**, en évitant la formation parasite d'acétamide **4**. Ces conditions n'empêchent pas, par contre, la fluoration parallèle du noyau aromatique.

INTRODUCTION

Depuis le procédé de perfluoruration anodique développé par Simons [1] puis Fox et coll. [2], plusieurs auteurs ont indiqué qu'une électrofluoruration sélective pouvait être obtenue en utilisant une anode de platine associée à des milieux conducteurs et fluorants moins agressifs que HF liquide ou KF, 2HF. Cette technique, qui présente l'avantage d'employer des agents de fluoruration nucléophiles de faible toxicité et peu onéreux, a permis la fluoruration de noyaux aromatiques (benzènes [3], anthracènes [4], pyridines [5], pyrazoles [6]) et de positions benzyliques [7]. En particulier, nous avons montré récemment [8] que l'oxydation anodique des dérivés benzyliques

1 ($R = -O-CH_3, -O-CH_2-CH=CH_2$) dans CH_3CN , en présence de $Et_3N, 3HF$ conduisait à l'introduction d'un ou deux atomes de fluor en α du groupement électroattracteur, *via* un mécanisme [9] où les ions fluorures jouent à la fois le rôle de base et de nucléophile (Schéma 1).

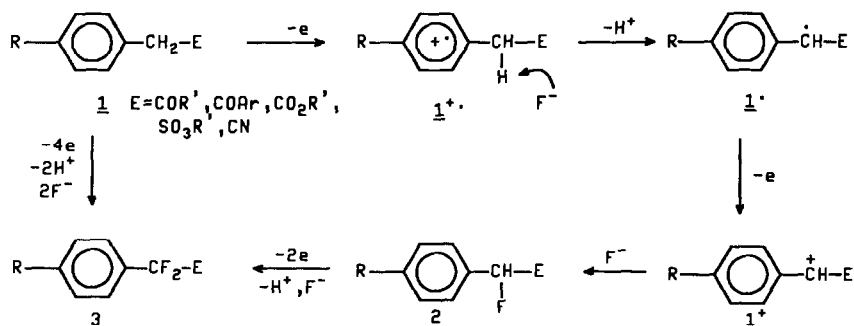


Schéma 1.

L'extension de ce procédé à des composés 1 présentant un groupement R en position *para* moins donneur (Cl, H...) s'avère toutefois délicate, car il apparaît deux réactions compétitives non observées lorsque R est un groupement alkyloxy.

La plus importante, si on considère la proportion de produit formé, consiste en une attaque du cation intermédiaire 1⁺ par CH_3CN , entraînant la formation d'acétamide 4 après hydrolyse. Elle est d'autant plus significative que le cation 1⁺ est moins stable (Schéma 2).

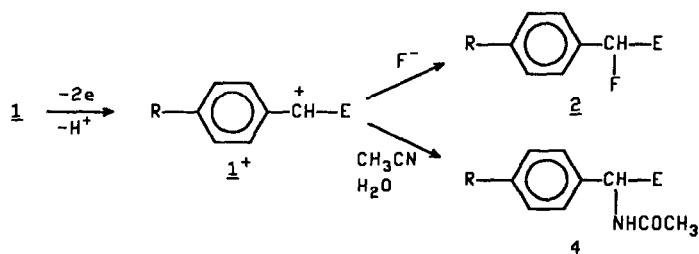


Schéma 2.

La seconde a pour origine une attaque directe [10] du radical cation $\underline{1}^{+\bullet}$ par les ions fluorures (Schéma 3, voie b) parallèlement à la déprotonation (voie a). Elle conduit à la formation des fluorures aromatiques $\underline{5}$ dont le pourcentage varie en fonction de R et E, mais reste faible par rapport à l'acétamidation.

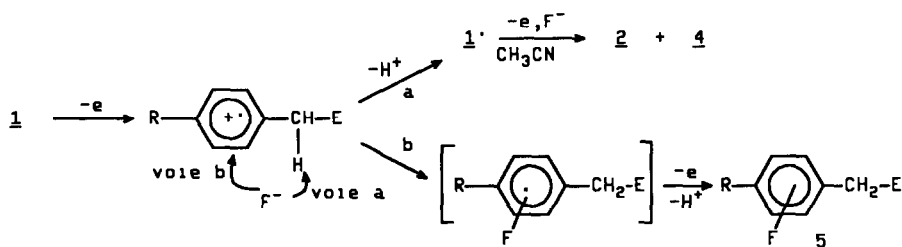


Schéma 3.

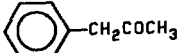
Afin de favoriser la fluoruration de la chaîne pour accéder sélectivement aux fluorures $\underline{2}$ et éventuellement aux difluorures $\underline{3}$, nous avons envisagé d'apporter quelques modifications à notre mode opératoire. Nous rapportons ci-après les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nos études antérieures ayant montré que le rapport entre fluoruration et acétamidation de la chaîne était dépendant de la concentration en agent fluorant [11], nous avons vérifié si une simple augmentation de celle-ci permettait d'éviter la formation d'acétamide. Les résultats d'électrolyses comparatives de la phénylacétone $\underline{1a}$ présentés dans le tableau I indiquent, que malgré un accroissement du rendement en fluorure benzylique $\underline{2a}$, l'acétamidation n'est pas totalement supprimée. Signalons qu'outre les produits minoritaires déjà décrits [8b], nous avons mis en évidence la formation de plusieurs fluorures aromatiques de type $\underline{5}$ (*vide infra*) dont les rendements cumulés sont respectivement évalués à 6 % et 9 % dans les conditions 1M et 5M.

Ce résultat nous a conduits à envisager l'élimination totale de CH_3CN et, en conséquence d'utiliser $Et_3N, 3HF$ comme solvant. L'électrolyse de $\underline{1a}$ dans ces conditions est parfaitement réalisable, et $\underline{2a}$ est obtenu avec un rendement de 66 % pour un taux de conversion de 64 % (Schéma 4 voie a). Les

TABLEAU I

Monofluoruration de  (**1a**) dans CH₃CN

Influence de la concentration en Et₃N,3HF

[Et ₃ N,3HF]	nF/mol ^a	Taux de conversion	Produits majoritaires	
			2a (Rdt %) ^b	4a (Rdt %)
1M	2,6	100	7	38
5M	3,8	81	23	14

^a nombre de faradays par mole de substrat **1** transformé ;

^b rendement chimique en produit isolé par rapport au substrat **1** transformé.

principaux produits minoritaires identifiés proviennent cette fois de la fluoruration du noyau et se forment avec un rendement global de 23 % (voie b). Ce sont les isomères *ortho*, *mé*ta, *para* de la 2-(fluorophényl)-acétone **5a** ainsi que la cétone difluorée **6a** résultant vraisemblablement de l'oxydation *in situ* de **5a** (*para*) et non de **2a** puisque nous n'observons pas la formation du difluorure de type **3**.

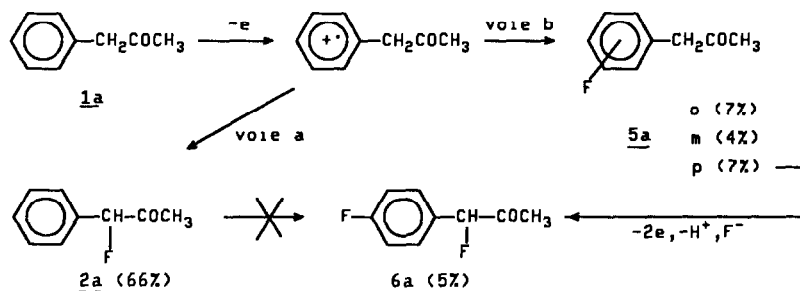
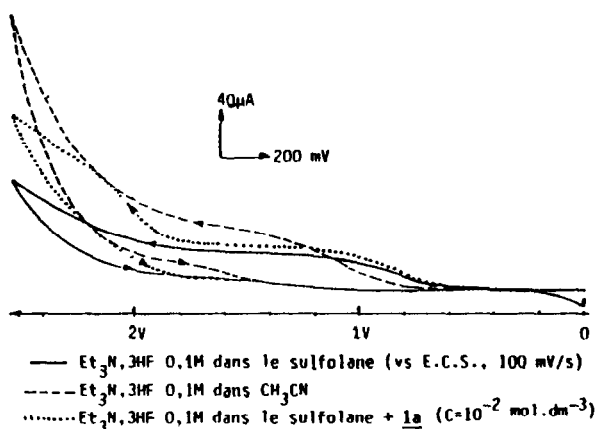


Schéma 4.

Par rapport aux électrolyses dans CH₃CN (1M ou 5M en Et₃N,3HF) on constate une augmentation globale des rendements en produits fluorés. Cependant le faible pouvoir solubilisant de Et₃N,3HF vis à vis des composés organiques limite considérablement l'intérêt synthétique de cette méthode. De ce fait, le remplacement de CH₃CN par un solvant électrochimiquement compatible demeurerait attractif. Le chlorure de méthylène n'ayant pas donné entière satisfaction pour résoudre un problème similaire [12] notre choix s'est porté sur le sulfolane. Ce solvant peu utilisé en électrochimie [13],

présente des caractéristiques intéressantes : constante diélectrique relativement élevée (43 à 25°C), bonne stabilité chimique et faible pouvoir nucléophile [14]. Après avoir vérifié par voltammétrie, la validité du domaine de potentiel en présence de $\text{Et}_3\text{N}, 3\text{HF}$ (figure) des essais préparatifs effectués à partir de la cétone 1a nous ont permis de préciser quelques paramètres expérimentaux importants: concentration 5M en agent fluorant, température de la solution d'électrolyse voisine de 50°C.

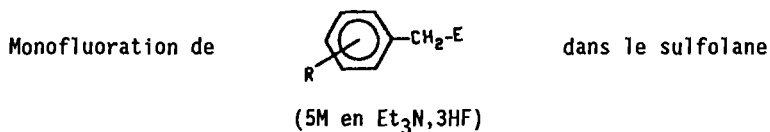
Dans le tableau II sont rassemblés les résultats des électrolyses de composés donnant une formation parasite d'acétamide dans CH_3CN (excepté pour 1g et 1h). Dans la plupart des cas, la fluoration en position benzylique est nettement améliorée, mais reste le plus souvent accompagnée d'une fluoration du noyau.



La comparaison des résultats des électrolyses de 1a dans le sulfolane et dans CH_3CN fait apparaître qu'à concentration égale en $\text{Et}_3\text{N}, 3\text{HF}$, le pourcentage de fluoration du noyau varie peu. Ceci laisse supposer que la nucléophilie et la basicité [15] de l'agent fluorant ne sont pas modifiées par ce changement de solvant ; car, comme le montre le schéma 3, la compétition entre les voies a et b dépend éventuellement de ces deux facteurs (basicité : voie a ; nucléophilie : voie b). Notons qu'aucun produit résultant d'une participation du sulfolane n'a été isolé ou détecté par RMN ^1H des bruts d'électrolyses. Pour les composés 1a, 1b, 1c, la fluoration du noyau conduit principalement et toujours dans les mêmes proportions relatives, à la formation des quatre produits décrits précédemment pour l'oxydation de 1a dans $\text{Et}_3\text{N}, 3\text{HF}$ pur. Pour 1d, 1e et 1f, plusieurs fluorures aromatiques sont également détectés par RMN ^{19}F mais n'ont pas été formelle-

ment identifiés dans tous les cas. La présence de composés résultant d'une fluorodéchloration du noyau ne peut être exclue[16]. Comme dans CH_3CN , ces fluorures sont totalement absents dans le cas des esters *para* ou *mé*ta-méthoxylés **1g** et **1h**.

TABLEAU II



Substrat	R	E	Pot de travail ^a	F/mol ^b	Taux de conversion	Produits formés		
						2 (Rdt%) ^c	Fluorat du noyau (Rdt%) ^{c,d}	Fluorat. chaîne/noyau
1a	H	COCH ₃	2,10	4,2	81	2a (64)	(12)	84/16
1b	H	CO ₂ C ₂ H ₅	1.96	5,4	76	2b (47)	(21)	69/31
1c	H	CN	2,25	4,4	61	2c (48)	(17)	74/26
1d	Cl-4	CO ₂ C ₂ H ₅	2,05	3,5	81	2d (65) ^e	(3)	96/4
1e	Cl-4	CN	2,20	5,6	74	2e (68)	(4)	94/6
1f	Cl-4	SO ₃ C ₂ H ₅	2,30	4,5	63	2f (40)	(22)	65/35
1g	(CH ₃ O) ₂ -3,4	CO ₂ C ₂ H ₅	1,20	3,2	96	2g (57) ^f	(0)	100/0
1h	CH ₃ O-3	CO ₂ C ₂ H ₅	1,80	6,0	48	2h (21)	(0)	100/0

^a Pour **1a** vs Ag/AgNO₃ (10⁻² M). Pour les autres composés, vs E.C.S. (électrode calomel saturé).

^b Nombre de faradays par mole de substrat **1** transformé.

^c Rendement d'après dosage du brut d'électrolyse par RMN ¹⁹F (PhCF₃ comme étalon interne).

^d Rendement cumulé des composés issus de la fluoruration du noyau.

^e On isole également le difluorure benzylique **3d** (5 %).

^f Formation du difluorure **3g** (10 %).

Lorsque le potentiel d'oxydation du monofluorure **2** n'est pas trop élevé, l'utilisation du sulfolane permet la préparation du difluorure **3** correspondant non accessible en utilisant CH_3CN . Ainsi, nous avons réalisé dans ce solvant la difluoruration de **1d** (R=Cl, E=CO₂C₂H₅) avec il est vrai un rendement modeste (35 %) et une consommation de courant assez élevée (10 F/Mol.) en raison de la proximité du front de solvant.

Il est connu que lors de l'oxydation anodique de dérivés benzyliques, le rapport de fonctionnalisation chaîne/noyau dépend de nombreux facteurs [17]. Dans notre cas, la fluoration prépondérante de la chaîne est probablement liée à la faible nucléophilie et forte basicité des ions H_2F_3^- . Cependant, il apparaît aussi d'après le tableau II que ce rapport est d'autant plus élevé que R est plus donneur. Plusieurs auteurs ont abordé le problème lié à l'influence d'un substituant sur la réactivité de radicaux cations benzyliques [18]. Bien que des études cinétiques comparatives aient montré que la présence de donneurs sur le cycle diminue la vitesse de déprotonation [19], le gain de stabilité du radical cation est plutôt bénéfique à une fonctionnalisation de la chaîne. Les interprétations les plus récentes font ressortir l'importance de la répartition électronique dans le radical cation pour expliquer les différences de sélectivité constatées [20] en fonction de la position du substituant et de son caractère donneur ou accepteur. Par contre la stabilité du radical benzylique engendré ne serait absolument pas déterminante [21].

Dans notre cas, cette hypothèse doit être nuancée car le groupement attracteur E est bien susceptible de stabiliser le radical intermédiaire $\underline{1}\cdot$ par effet captodatif et donc de faciliter la déprotonation de $\underline{1}^+$ [22]. Malheureusement cette influence semble difficile à évaluer, car les variations dans la distribution des produits sont faibles (comparaison des électrolyses de 1a avec 1b puis 1c). Seul le comportement de 1f par rapport à 1d et 1e paraît significatif et pourrait être la conséquence d'une moins bonne stabilisation de $\underline{1}\cdot$ par le sulfonate. Il faut cependant interpréter prudemment ce résultat car les rendements totaux en produits isolés ne sont pas identiques du fait de la formation plus ou moins importante de polymères. Celle-ci est fonction de la nucléophilie relative du substrat et des ions H_2F_3^- vis à vis du radical cation correspondant, ainsi que de la durée de vie de ce dernier [23]. On peut expliquer de cette façon le faible rendement (21 %) obtenu en fluorure 2h et l'absence de fluoration du noyau à partir de 1h. Rappelons que dans CH_3CN (1M en Et_3N , 3HF) ce rendement était quasiment nul.

Si on examine maintenant la distribution des composés issus de la fluoration du cycle à partir de 1a, 1b, 1c, le pourcentage d'attaque (*para* > *ortho* > *méta*) est bien en accord avec une addition sur un radical cation. D'après la littérature [20], la répartition électronique dans le radical cation serait responsable de ce sens d'attaque. Soulignons que pour le toluène [24], la densité de spin maximum dans l'ion radical suit bien l'ordre *para*, *ortho* et *méta*. Le fait que seul l'isomère *para* de 5a, 5b et

5c subisse la fluoration en position benzylique n'est pas surprenant car l'oxydation sélective du *para* méthoxytoluène en présence de l'isomère *méta* a été signalée par Minisci [25].

CONCLUSION

En conclusion le remplacement de CH_3CN par le sulfolane contribue effectivement à améliorer l'électrofluoration en position benzylique. Néanmoins, ces conditions ne permettent pas d'éviter la fluoration du noyau conduisant à plusieurs sous produits non désirés. Ce problème pourrait être résolu ultérieurement en jouant sur la basicité et la nucléophilie de l'agent fluorant.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Généralités

a) Analyses

Sauf indication contraire, elles sont conduites comme indiqué ci-après : les spectres IR (solvant CH_2Cl_2 , ν en cm^{-1}) sont enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux PERKIN-ELMER 257. Les spectres de RMN ^1H (référence interne : TMS ; solvant : CDCl_3 ; δ en ppm ; J en Hz) sont effectués sur un appareil VARIAN EM 360 (60 MHz) et les spectres de RMN ^{19}F (CFCl_3 , CDCl_3) sur un BRUKER WP 80 CW (75,4 MHz). Dans ce dernier cas, le trifluorométhylbenzène est utilisé comme étalon interne pour les dosages directs des bruts d'électrolyses. Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil NERMAG R10-10S par impact électronique (énergie d'ionisation 70 eV). Les points de fusion sont pris en tube capillaire sur un appareil BUCHI. Le sulfolane (PROLABO) est purifié [26] avant son utilisation. Le complexe $\text{Et}_3\text{N}, 3\text{HF}$ est un produit FLUKA.

b) Conditions d'électrolyse

Dans le sulfolane : elles sont identiques à celles définies précédemment [8b] en utilisant une cellule (50 ml) thermostatée à 50°C . Après hydrolyse, puis extraction à l'éther, la phase organique est lavée plusieurs fois par de petites fractions d'une solution aqueuse saturée de NaCl. Le brut est ensuite filtré rapidement sur 3g de silice et purifié par CLHP préparative (colonne PARTISIL 10 M20/25 WHATMAN)

Sans solvant : $\text{Et}_3\text{N}, 3\text{HF}$ est utilisé sans purification préalable. Le matériel déjà décrit a été utilisé pour l'électrolyse de 1a en mode potentiostatique. Le potentiel anodique peut être contrôlé par une électrode au calomel saturé. La concentration en 1a ($2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$) est de $1,25 \text{ mol.dm}^{-3}$. En fin d'électrolyse, les produits formés sont extraits à l'éther sans hydrolyse préalable. Les phases étherées sont ensuite lavées par une solution de Na_2CO_3 jusqu'à pH neutre.

II - Synthèse des produits de départ

Les esters 1d, 1g, 1h sont obtenus en traitant les acides correspondants au reflux de EtOH en présence de trace d'acide *para* toluène sulfonique. Le sulfonate 1f est préparé selon un mode opératoire déjà décrit [8b]. Le rendement en sulfonate de sodium intermédiaire est de 97 % et le rendement de l'esterification de 68 %.

1f : F=61-63°C (éther de pétrole-éther 1/1). RMN ^1H : 1,26(t, 3H, J=7) ; 4,12 (q, 2H, J=7) ; 4,26 (s, 2H) ; 7,40 (s, 4H).

III - Caractérisation des produits obtenus

a) Fluorures benzyliques 2

Les caractéristiques spectrales (RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{19}F) ainsi que le résultat des microanalyses des fluorures 2a, 2c, 2d, 2e et 2g ont été décrits précédemment [8b].

2b : purification par CLHP (phase mobile éther de pétrole-éther 90/10). RMN ^1H : 1,22 (t, 3H, J=7) ; 4,20 (q, 2H, J=7) ; 5,70 (d, 1H, $^2\text{J}_{\text{HF}}=48$) ; 7,33 (s, 5H). RMN ^{19}F : -180,10 (d, $^2\text{J}_{\text{HF}}=48,1$) [27].

2f : purification par CLHP (phase mobile : éther de pétrole-éther 75/25). RMN ^1H : 1,42 (t, 3H, J=7) ; 4,43 (q, 2H, J=7) ; 6,15 (d, 1H, $^2\text{J}_{\text{HF}}=46$) ; 7,46 (s, 4H). RMN ^{19}F : -175,30 (d, $^2\text{J}_{\text{HF}}=46$). SM : m/z (%) : 254 et 252 (M^+ , 0), 145 (39), 144 (13), 143 (100), 117 (10), 91 (11), 83 (14), 81 (11), 77 (11), 71 (15), 70 (14), 69 (24), 59 (23), 57 (37), 56 (18), 55 (30), 54 (12), 43 (56).

2h : produit non isolé, mais identifié et dosé dans le brut par RMN ^{19}F et RMN ^1H . RMN ^{19}F : -180,68 (d, $^2\text{J}_{\text{HF}}=47,8$). RMN ^1H : 5,70 (d, CHF , $^2\text{J}_{\text{HF}}=48$).

b) Difluorures benzyliques 3

Les caractéristiques de 3g ont été décrites précédemment [8b]. La difluoruration de 1d dans le sulfolane a été réalisée à partir de 5×10^{-3} mole

de substrat. L'électrolyse est débutée à 2V (E.C.S.) et terminée à 2,1 V. D'après la RMN ^{19}F du brut, le rendement estimé en 3d est de 27 % et en 2d de 35 %. Une poursuite de l'électrolyse au même potentiel n'améliore pas la transformation de 2d en 3d.

3d : purification par CLHP ou chromatographie sur colonne de silice (phase mobile : éther de pétrole-éther 90/10). IR : 1770. RMN ^1H : 1,26 (t, 3H, J=7) ; 4,26 (q, 2H, J=7) ; 7,23 à 7,78 (m, 4H). RMN ^{19}F : -104,22 (s). RMN ^{13}C (VARIAN XL 100, non couplé ^1H) : 13,8 (s) ; 63,4 (s) ; 113,0 (t, $^1\text{J}_{\text{CF}}=252,4$) ; 127,0 (t, $^3\text{J}_{\text{CF}}=6,1$) ; 128,7 (s) ; 131,4 (t, $^2\text{J}_{\text{CF}}=26,1$) ; 137,3 (t, $^5\text{J}_{\text{CF}}=2,1$) ; 163,7 (t, $^2\text{J}_{\text{CF}}=35$). SM m/z (%) : 236 (M^+ , 3), 234 (M^+ , 8), 179 (19), 163 (32), 161 (100).

c) Produits issus de la fluoration du noyau

1/ Les fluorures 5a, 5b et 5c sont identifiés et dosés directement à partir des RMN ^{19}F des bruts d'électrolyse par comparaison avec les spectres d'échantillons authentiques. 5a (*ortho*, *para*), 5c (*ortho*, *mé**ta*, *para*) sont commercialisés par ALDRICH, 5a *mé**ta* par YARSLEY, 5b (*ortho*, *mé**ta*, *para*) sont obtenus par estérification des acides correspondants disponibles chez ALDRICH.

Caractéristiques RMN ^{19}F : 5a (*ortho*) m à -117,86 ; 5a (*para*) [28] m à -116,31 ; 5a (*mé**ta*) m à -113,59. 5b (*ortho*) m à 117,80 ; 5b (*para*) m à -116,42 ; 5b (*mé**ta*) m à -113,77. 5c (*ortho*) m à -117,77 ; 5c (*para*) [28] m à -114,41 ; 5c (*mé**ta*) m à -112,20.

Les difluorures 6 sont identifiés à partir d'échantillons préparés par électrolyse dans CH_3CN (1M en Et_3N , 3HF) des fluorures 5 (isomère *para*) correspondants.

6a : IR : 1740. RMN ^1H : 2,26 (d, 3H, $^4\text{J}_{\text{HF}}=4$) ; 5,76 (d, 1H, $\text{J}_{\text{HF}}=50$) ; 6,97 à 7,78 (m, 4H). RMN ^{19}F : -112,41 (m, 1F) , 182,23 (d, 1F, $^2\text{J}_{\text{HF}}=50$). SM m/z (%) : 170 (M^+ , 3), 127 (24), 57 (10), 43 (100).

6b : RMN ^1H : 1,23 (t, 3H, J=7) ; 4,22 (q, 2H, J=7) ; 5,68 (d, 1H, J=47), puis 4H aromatiques. RMN ^{19}F : -112,01 (m, 1F) ; -178,95 (dd, $^2\text{J}_{\text{HF}}=47,6$, $^6\text{J}_{\text{FF}}=7,6$).

6c : RMN ^1H : 6,05 (1H, d, $^2\text{J}_{\text{HF}}=48$) ; 6,96 à 7,83 (m, 4H). RMN ^{19}F : -108,81 (m, 1F) ; -165,94 (dd, 1F, $^2\text{J}_{\text{HF}}=47$, $^6\text{J}_{\text{FF}}=6$).

2/ Pour 1d et 1e, les composés résultant de la fluoration du noyau n'ont pu être formellement caractérisés du fait de leur faible pourcentage dans le brut.

La RMN ^{19}F du brut de 1d révèle 3 multiplets à -114,22, -114,88 et -115,87 ; celle de 1e, 2 multiplets à -114,02 et -114,87. Ces déplace-

ments sont compatibles avec une fluoration du cycle en *ortho* et *méta* par rapport à la chaîne benzylique. Le pic supplémentaire pour **1d** peut s'interpréter par une substitution du chlore par un fluor [16].

3/ Pour **1f**, la RMN ^{19}F du brut révèle 3 multiplets à -113,78, -114,82 et -120,25 (ce dernier étant attribuable à un composé difluoré puisqu'il subsiste un couplage sur le spectre découplé ^1H). La purification du brut par CLHP préparative a permis d'isoler le composé résonnant à -114,82 ppm. F : 62-65°C (non recristallisé). RMN ^1H (80 MHz) : 1,34 (t, 3H, J=7) ; 4,21 (q, 2H, J=7) ; 4,29 (s, 2H) ; 7,07 à 7,53 (m, 3H). SM m/z (%) : 254 (M^+ , 4), 252 (M^+ , 9), 145 (33), 143 (100), 127 (16), 108 (15), 107 (38). On isole également un composé (non présent dans le brut) à noyau chloré et difluoré d'après la SM. SM m/z (%) : 272 et 270 (M^+ , 0), 163 (23), 161 (100), 143 (20), 125 (12), 107 (11). RMN ^{19}F : m, 1F centré à -119,83 (5 raies) et m, 1F centré à -120,82 (5 raies) ; il s'agit vraisemblablement d'un réarrangement du produit résonnant primitivement à -120,25 ppm.

REFERENCES

- 1 J.H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Academic Press, New York, (1950).
- 2 H.M. Fox, F.N. Ruehlen et W.V. Childs, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1246.
- 3 I.N. Rozhkov et I.Y. Alyev, *Tetrahedron*, **31** (1975) 977.
- 4 R.F. O'Malley et H.A. Mariani, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 2816.
- 5 J.R. Ballinger, F.W. Teare, B.M. Bowen et E.S. Garnette, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 1075.
- 6 K. Makino et H. Yoshioka, *J. Fluorine Chem.*, **39** (1988) 435.
- 7 A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent et R. Tardivel, *Nouv. J. Chim.*, **4** (1980) 453.
- 8 a) E. Laurent, B. Marquet, R. Tardivel et H. Thiebault, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 2359.
b) E. Laurent, B. Marquet et R. Tardivel, *Tetrahedron*, **45** (1989) 4431.
- 9 Un mécanisme transitant par un dication paraît peu probable puisque nous sommes bien dans le cas d'un milieu acide tamponné : V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **B39** (1985) 227.
- 10 Signalons que cette possibilité d'attaque nucléophile directe sur un radical cation est actuellement très controversée : S.S. Shaik et A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 4396 et références citées.

- 11 A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent et R. Tardivel, Nouv. J. Chim., **5** (1981) 127.
- 12 A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent et R. Tardivel, J. Fluorine Chem., **20** (1982) 333.
- 13 M.M. Baizer (Ed.), 'Organic Electrochemistry', M. Dekker, New York, 1983, p. 224.
- 14 L.F. Fieser et M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Wiley, New York, (1967), vol. 1, p. 1144.
- 15 J.H. Clark, Chem. Rev., **80** (1980) 429.
- 16 I.N. Rozhkov, A.V. Bukhtiarov, E.G. Gal'pern et I.L. Knunyants, Dokl. Chem., USSR, **199** (1-3) (1971) 598.
- 17 S. Torii dans H.F. Ebel (éd.), Monograph in Modern Chemistry 15. Electroorganic Synthesis, Part I: Oxidation, Kodansha, Tokyo, 1985, p. 75.
- 18 a) C. Walling, C. Zhao et G.M. El Taliawi, J. Org. Chem., **48** (1983) 4910.
b) E. Baciocchi, L. Ebersson et C. Rol, J. Org. Chem., **47** (1982) 5106.
- 19 a) K. Schested et J. Holcman, J. Phys. Chem., **82** (1978) 651.
b) C. Walling, G.M. El Taliawi et K. Amarnath, J. Am. Chem. Soc., **106** (1984) 7573.
- 20 a) K. Yoshida, 'Electrooxidation in organic chemistry. The role of cation radical as synthetic intermediates'; Wiley Interscience, New York, (1984), p. 121.
b) L.K. Sydnes, S.H. Hansen, I.C. Burkow et L.J. Saethre, Tetrahedron, **41** (1985) 5205.
- 21 E. Baciocchi, A. Dalla-cort, L. Ebersson, L. Mandolini et C. Rol. J. Org. Chem., **51** (1986) 4544 et références citées.
- 22 Dans une étude comparée de l'acidité des radicaux-cations issus du toluène et du phénylacétonitrile, F.G. Bordwell et Jin Pei Cheng, J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 1792, font intervenir la stabilité du radical benzylique correspondant pour expliquer le caractère plus acide du second radical cation.
- 23 G. Palmisano, B. Danieli, G. Lesma et G. Fiori, Tetrahedron, **44** (1988) 1545.
- 24 I.N. Rozhkov, Russian Chem. Rev., **45** (1976) 615.
- 25 F. Minisci et A. Citterio, Acc. Chem. Res., **16** (1983) 27.
- 26 J. Desbarres, P. Pichet et R.L. Benoit, Electrochim. Acta, **13** (1968), 1899.
- 27 W.J. Middleton et E.M. Bingham, J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 4846.
- 28 S. Bradamante et G.A. Pagani, J. Org. Chem., **45** (1980) 105.