

JOM 23888

Etude électrochimique des cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -nitrobenzène ou η^6 -nitrotoluènes)⁺. Electrosynthèse des dérivés nitrosés correspondants

N. Guennec et C. Moinet

Laboratoire d'Electrochimie, URA CNRS no. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 7 avril 1993; révisé le 1 juin 1993)

Abstract

Reduction at a mercury cathode of (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrobenzene iron)⁺ in an acidic medium and at low temperature, involves the unstable intermediate (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -C₆H₅ N(OH)₂ iron)⁺. The dehydration of this dihydroxylamine leads to (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosobenzene iron)⁺ which can be trapped with *p*-toluenesulfonic acid to give (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -C₆H₅ N(OH) SO₂C₆H₄CH₃ iron)⁺. (Di- η^5 -cyclopentadiényl η^6 -azoxybenzene iron)²⁺ is obtained after basic hydrolysis of this sulfonylated hydroxylamine. (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosobenzene iron)⁺, (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosotoluenes iron)⁺ and (di- η^5 -cyclopentadiényl η^6 -azoxybenzene iron)²⁺ are directly prepared from corresponding nitro-cationic compounds in a "redox" cell fitted with two consecutive porous electrodes of opposite polarities.

Résumé

La réduction sur cathode de mercure du cation (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrobenzène fer)⁺ en milieu acide et à basse température, fait intervenir l'intermédiaire instable (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -C₆H₅ N(OH)₂ fer)⁺. La déshydratation de cette espèce conduit au complexe (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosobenzène fer)⁺ qui peut être piégé par l'acide *p*-toluènesulfonique en donnant le cation (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -C₆H₅ N(OH) SO₂C₆H₄CH₃ fer)⁺. Le dication (di- η^5 -cyclopentadiényl η^6 -azoxybenzène fer)²⁺ est isolé après hydrolyse basique de cette hydroxylamine sulfonylée. Les cations (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosobenzène fer)⁺, (η^5 -cyclopentadiényl η^6 -nitrosotoluènes fer)⁺ et (di- η^5 -cyclopentadiényl η^6 -azoxybenzène fer)²⁺ ont été préparés directement, à partir des composés nitro correspondants, dans une cellule "redox" à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées.

Key words: Iron; Electrochemistry; Cyclopentadienyl; Nitrobenzene; Nitrosobenzene

1. Introduction

L'étude électrochimique de nitrobenzènes diversement substitués a donné lieu depuis plusieurs décennies à de nombreuses publications [1]. L'examen particulier du comportement de nitrobenzènes porteurs de groupements électroattracteurs a permis de mettre en évidence, en milieu hydro-organique acide, une espèce dihydroxylamine résultant de la réduction à deux moles d'électrons par mole du composé nitro [2–5]:

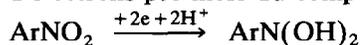


Schéma 1.

La dihydroxylamine, généralement peu stable, se déshydrate en dérivé nitroso plus facilement réductible

que le composé nitro initial et le produit final est une phénylhydroxylamine



Schéma 2.

Lors des électrolyses préparatives sur électrodes planes, la déshydratation suivie de réactions secondaires prend place en partie au sein de la solution [3]. Cependant, les réactions secondaires peuvent être évitées par piégeage du dérivé nitroso intermédiaire par un acide arènesulfonique [6]:

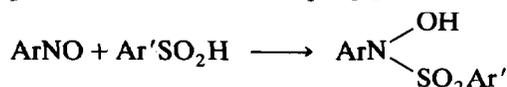


Schéma 3.

La réaction inverse, observée en milieu basique, libère le dérivé nitroso (schéma 4); la méthode peut

Correspondence to: Dr. C. Moinet.

donc, dans certaines conditions particulières, être utilisée pour la préparation des nitrosobenzènes:

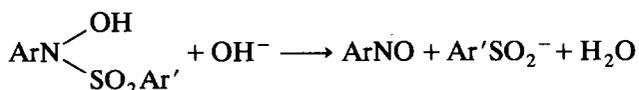


Schéma 4.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique, en milieu hydro-organique acide, des cations (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a et (CpFe nitrotoluènes)⁺ II_a-IV_a dont la synthèse a été précédemment décrite par Sutherland *et al.* [7,8]. Le reste (CpFe)⁺ est suffisamment électroattracteur pour stabiliser le stade de réduction à deux électrons. L'obtention des dérivés nitroso cationiques selon la suite des réactions représentées sur les schémas 1-4 a donc été envisagée, mais la très grande réactivité de ces espèces, en milieu basique, nous a conduit à proposer une autre méthode d'électrosynthèse, dans une cellule à circulation à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées, selon le schéma 5 [9]:

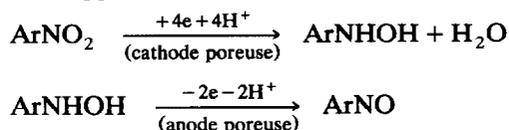


Schéma 5.

2. Résultats et discussion

Les cations (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a et (CpFe nitrotoluènes)⁺ II_a-IV_a placés en solutions hydro-organiques subissent une dégradation photochimique avec libération du nitrobenzène et des nitrotoluènes (temps de demi-réaction d'environ 30 min à la lumière naturelle). La réaction est facilement mise en évidence par un suivi polarographique.

Toutes les mesures électrochimiques ainsi que les électrolyses préparatives ont donc été réalisées à l'abri de la lumière.

2.1. Etude polarographique

L'influence du groupement organométallique (η^5 -cyclopentadiényl fer)⁺ sur la réduction de la fonction nitro du ligande nitrobenzène apparaît sur les polarogrammes comparés du nitrobenzène libre et du cation nitrobenzène I_a. Le reste organométallique, très électroattracteur, favorise la réduction de la fonction nitro de l'espèce cationique (gain d'environ 0,3 V) (Tableau 1). Par ailleurs, la seconde vague de réduction en aniline n'est observée qu'en milieu suffisamment acide pour le nitrobenzène libre et qu'au dessus d'une certaine valeur de pH pour l'espèce complexée.

TABLEAU 1. Valeurs des potentiels de demi-vague (V ECS) du nitrobenzène (I) et du cation (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a en milieu H₂SO₄ 0,5 M + acétone (1-1 en volume) (a), en milieu tampon acétique (CH₃CO₂H 0,5 M + CH₃CO₂Na 0,5 M) (b), ou en tampon Britton-Robinson + acétone (1-1 en volume) de pH différents (BR); 22°C

Milieu	I	I _a
(a)	-0,28	0,03
	-0,84	
(b)	-0,61	-0,28
		-1,30
BR (pH = 2,40)		-0,29
		-1,40
BR (pH = 3,40)		-0,32
		-1,35
BR (pH = 4,93)		-0,33
		-1,34

Dans le premier cas, la protonation de la phénylhydroxylamine intervient en milieu H₂SO₄ et facilite sa réduction. Dans le second cas, le potentiel de réduction de la phénylhydroxylamine cationique non protonée est invariant avec le pH ($E_{1/2} \cong -1,3$ à $-1,4$ V ECS) et la vague correspondante ne peut être observée qu'au delà de pH 2, avant le front de solvant.

En outre, la première vague de réduction du complexe nitrobenzène I_a en milieu hydro-organique acide et à -2°C est proche de deux électrons dans le domaine de pH 0-2,5 et à quatre électrons au-dessus de pH 3 (Fig. 1). Le comportement est comparable à celui observé précédemment pour les nitropyridines [4]: l'espèce dihydroxylamine (CpFe C₅H₅ N(OH)₂)⁺ apparaît stabilisée en milieu suffisamment acide.

La même étude réalisée sur le cation nitrotoluène⁺ II_a précise une stabilité moins grande de la dihydroxylamine intermédiaire puisque la hauteur de la vague est toujours supérieure à deux électrons quelle que soit la valeur du pH, à -2°C (Fig. 1).

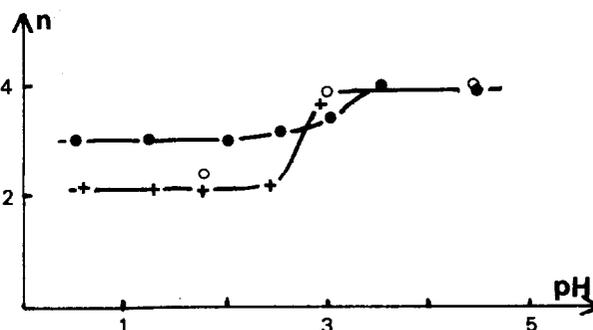


Fig. 1. Variation de la hauteur (en moles d'électrons par mole) de la première vague polarographique des cations (CpFe RC₆H₄NO₂)⁺ en fonction du pH et de la température; temps de chute de goutte 4 s; milieu H₂SO₄ ou tampon Britton-Robinson + acétone (1-1 en volume): (+) R = H, -2°C; (o) R = H, 22°C; (●) R = o-CH₃, -2°C.

2.2. Electrolyse sur nappe de mercure

2.2.1. Etude analytique

Les mesures coulométriques portant sur les complexes nitrobenzène I_a et *o*-nitrotoluène II_a ont été réalisées sur nappe de mercure à un potentiel imposé correspondant à la vague de réduction de la fonction nitro. L'évolution, en cours d'électrolyse, des diverses espèces électroactives présentes en solution a été suivie par polarographie.

2.2.1.1. En absence d'acide *p*-toluènesulfonique Dans un milieu de pH 2 et en absence d'acide *p*-toluènesulfonique, l'apparition, en cours d'électrolyse, de vagues de réduction à potentiels peu cathodiques (Fig. 2) traduit la formation, en solution, de produits intermédiaires plus facilement réductibles que le composé nitro initial. Par analogie avec les résultats obtenus antérieurement avec les nitrobenzènes non complexés, la première vague observée après consommation de une mole d'électrons par mole du composé initial est attribuée au cation nitrosobenzène I_b , résultant de la déshydratation en solution d'une partie de l'espèce dihydroxylamine formée à l'électrode (cf. schémas 1 et 2); la vague présente après consommation de deux moles d'électrons et située entre les vagues de réduction des composés nitroso et nitro est relative à la

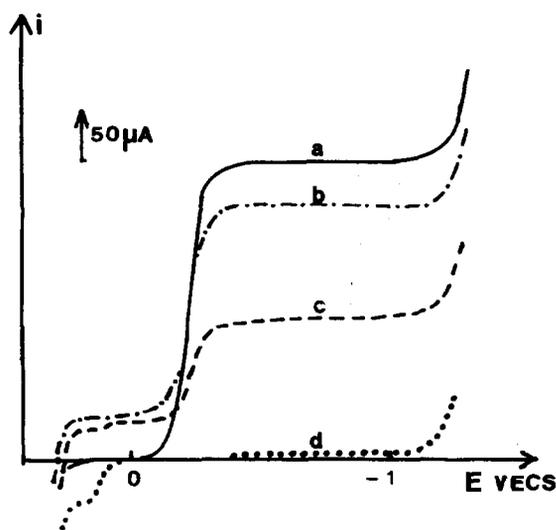


Fig. 2. Polarogrammes du cation (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a ($1,5 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹), milieu tampon Britton-Robinson (pH = 2) + acétonitrile (1-1 en volume), 22°C: (a) avant réduction sur nappe de mercure ($E_T = -1$ V ECS); (b) après passage d'une mole d'électrons par mole de dérivé nitro; (c) après passage de deux moles d'électrons; (d) en fin d'électrolyse.

réduction d'une espèce azo dicationique produite selon une suite de réactions étudiées en détail précédemment [3].

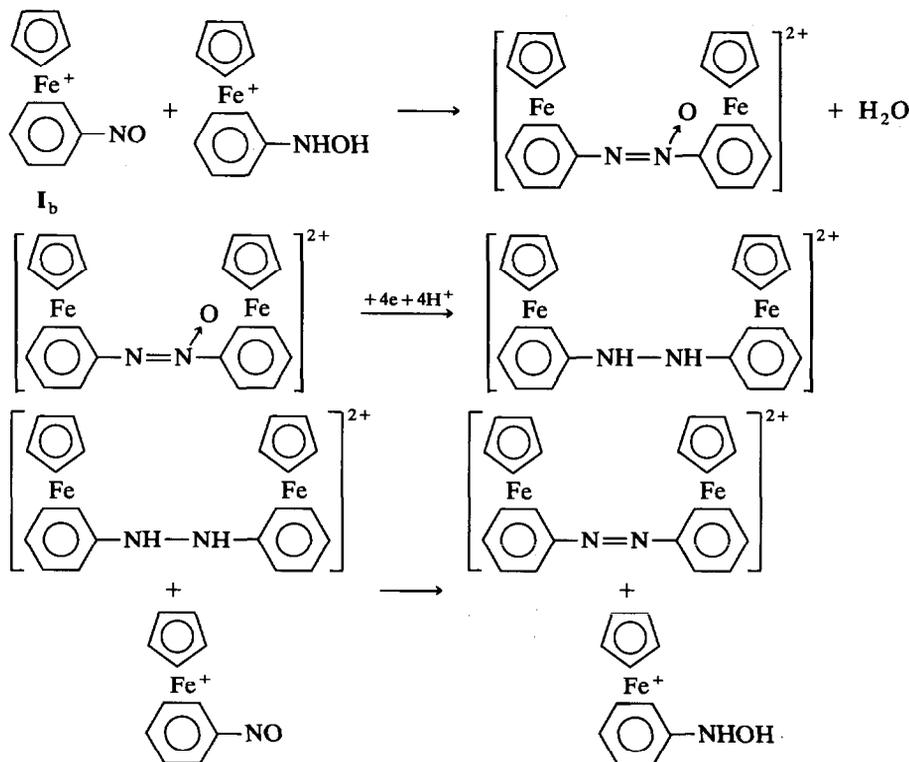


Schéma 6.

Le dérivé azoxy formé par condensation du dérivé nitroso sur l'espèce hydroxylamine est réductible dans le même domaine de potentiels que le composé nitro initial.

En fin d'électrolyse, l'ensemble des vagues de réduction a disparu et seule est observée la vague d'oxydation de l'espèce dicationique hydrazo obtenue par réduction des dérivés azo et azoxy:

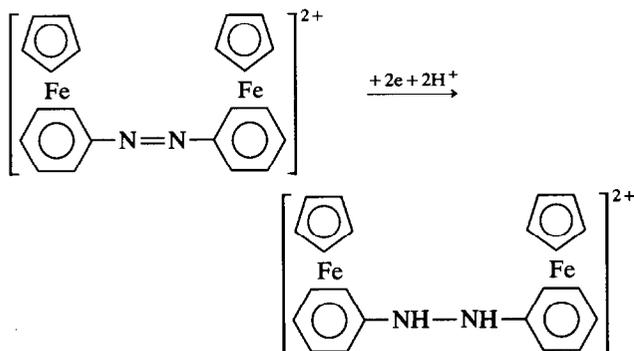


Schéma 7.

La présence des produits secondaires en cours et en fin d'électrolyse précise une certaine stabilité chimique de ces produits et montre qu'une partie de l'espèce dihydroxylamine quitte la cathode et se déshydrate en solution. L'addition d'acide *p*-toluènesulfonique à la solution avant électrolyse doit alors conduire au piégeage du dérivé nitroso présent en solution.

2.2.1.2. *En présence d'acide p-toluènesulfonique* Une électrolyse, réalisée dans les mêmes conditions de pH, de température et de concentration en complexe nitrobenzène I_a qu'au paragraphe 2.2.1.1., mais en présence d'un excès d'acide *p*-toluènesulfonique, ne conduit plus à la formation des espèces nitroso, azo et hydrazo intermédiaires; en revanche, une nouvelle espèce plus difficilement réductible que le composé nitro initial est détectée par polarographie (Fig. 3). Cette espèce résulte du piégeage rapide, par l'acide *p*-toluènesulfonique, du dérivé nitroso produit en solution

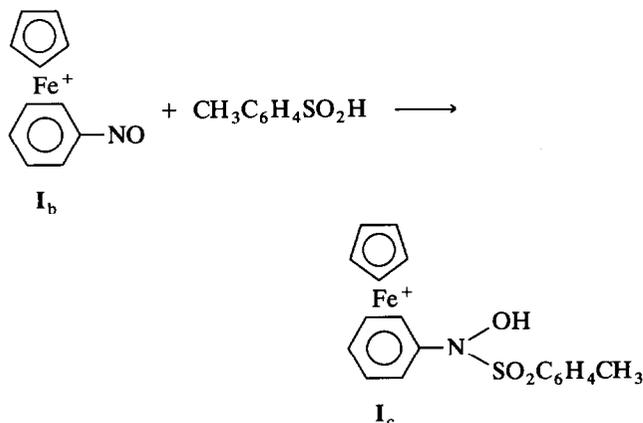


Schéma 8.

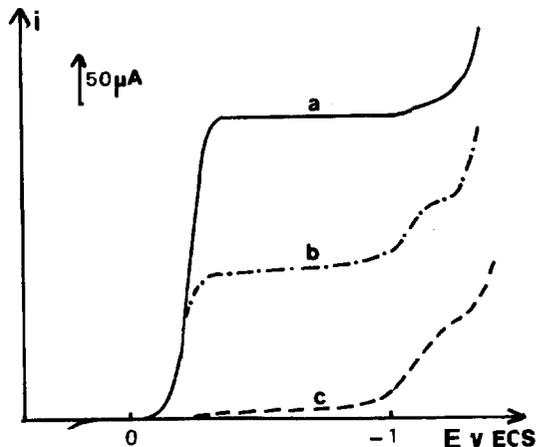


Fig. 3. Polarogrammes du cation (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a ($1,5 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹) en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (2×10^{-4} mol l⁻¹), milieu tampon Britton-Robinson (pH = 2) + acétonitrile (1-1 en volume), 22°C: (a) avant réduction sur nappe de mercure ($E_T = -1$ V ECS); (b) après passage d'une mole d'électrons par mole de dérivé nitro; (c) en fin d'électrolyse (2,6 moles d'électrons).

Des mesures coulométriques complémentaires effectuées en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, à différents pH, à température ambiante ou à plus basse température, montrent que la dihydroxylamine intermédiaire est d'autant plus stable que la température est plus basse et le milieu plus acide (Tableau 2).

L'instabilité plus marquée de la dihydroxylamine issue du complexe *o*-nitrotoluène, ainsi que le montre la polarographie (Fig. 1), est confirmée par la mesure coulométrique (Tableau 2); cette observation est en accord avec le pouvoir électrodonneur du groupement méthyl.

Il apparaît donc qu'à température suffisamment basse et en milieu suffisamment acide, la réduction du complexe nitrobenzène réalisée en présence d'acide *p*-toluènesulfonique peut conduire à l'espèce sulfonylée avec de bons rendements.

2.2.2. Electrolyse préparative

Les résultats de l'étude analytique nous ont conduits à ne considérer que la réduction du complexe du

TABLEAU 2. Réduction, sur nappe de mercure ($E_T = -1$ V ECS), des cations (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a et (CpFe *o*-nitrotoluène)⁺ II_a , en milieu H₂SO₄ ou Britton-Robinson + acétonitrile (1-1 en volume), en présence d'acide *p*-toluènesulfonique. *n*: nombre de moles d'électrons par mole de dérivé nitro.

Cation	pH	Temperature (°C)	<i>n</i>
I_a	1,55	2	2,2
I_a	2	22	2,6
I_a	5	22	3,4
II_a	1,55	2	3,4

TABLEAU 3. Caractéristiques du cation $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5 \text{N}(\text{OH}) \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+ \text{I}_c$

RMN ^1H		δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)	IR (cm^{-1}) KBr $\nu(\text{SO}_2)$	$E_{1/2}$ (V ECS) ^a
Cp	OH	autres		
5,3 (s, 5H)	12 (s, 1H)	2,5 (s, 3H, CH_3) 6,3–6,6 (m, 5H, C_6H_5) 7,3–7,7 (m, 4H, C_6H_4)	1173 1358	-1,05

^a milieu H_2SO_4 0,05 M + acétonitrile (1-1 en volume)

nitrobenzène en présence d'acide *p*-toluènesulfonique. L'électrolyse, à $-0,7$ V ECS, sur nappe de mercure, en milieu H_2SO_4 0,05 M consomme 2,3 moles d'électrons par mole du composé nitro. Le complexe cationique $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5 \text{N}(\text{OH}) \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+ \text{I}_c$ (Tableau 3) a été isolé avec un rendement de 70%.

2.3. Essai de préparation du complexe (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_b par hydrolyse basique du dérivé sulfonylé correspondant

En série non complexée, l'hydrolyse basique d'hydroxylamines *N*-sulfonylées conduit au dérivé nitroso selon le schéma 4. Nous avons tenté, sans succès, d'appliquer la méthode au complexe $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5 \text{N}(\text{OH}) \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+ \text{I}_c$ préparé par électrolyse. Le composé majoritaire obtenu est, en partie, insoluble dans la phase aqueuse basique et dans le dichlorométhane utilisé comme solvant de l'espèce sulfonylée; ce composé présente toutes les caractéristiques électrochimiques d'un composé azoxy dicationique I_d qui a été préparé par ailleurs dans une cellule d'électrolyse "redox" à circulation (*vide infra*). L'azoxy monocationique $(\text{CpFe azoxybenzène})^+ \text{I}_e$ résultant d'une décomplexation partielle de l'espèce dicationique a été également mis en évidence dans la phase dichlorométhane.

Nous avons contrôlé que le dérivé azoxy formé par hydrolyse basique du complexe sulfonylé résulte d'une réduction par le milieu de l'espèce nitroso produite

initialement. En effet, le complexe nitrosobenzène I_b , préparé dans une cellule "redox" à circulation (*vide infra*) et mis en présence d'une solution aqueuse de soude évolue quasi instantanément vers les composés azoxy mono et dicationiques I_e et I_d ; la réduction, par le milieu, du dérivé nitroso est suivie d'une réaction de condensation rapide catalysée par les bases et favorisée par les substituants électroattracteurs [10].

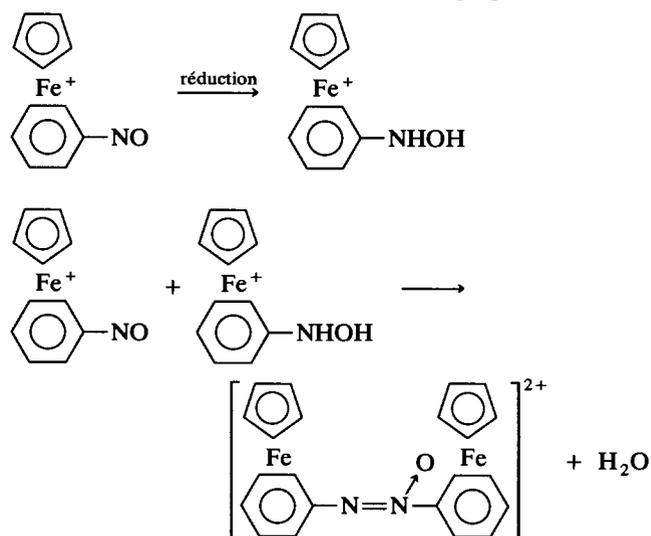


Schéma 9.

Le reste CpFe^+ accroît donc notablement le pouvoir oxydant de la fonction nitroso.

TABLEAU 4. Caractéristiques des cations $(\text{CpFe RC}_6\text{H}_4\text{NO})^+ \text{I}_b\text{-IV}_b$

R	Rendement (%)	RMN ^1H		δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)	$E_{1/2}$ (V ECS) ^a
		Cp	autres		
H	70	5,4 (s, 5H)	6,8–7,4 (m, 5H, C_6H_5)	+0,16	
<i>o</i> - CH_3	63	5,3 (s, 5H)	2,8 (s, 3H, CH_3) 6,5–7,2 (m, 4H, C_6H_4)	+0,16	
<i>m</i> - CH_3	79	5,3 (s, 5H)	2,7 (s, 3H, CH_3) 6,8–7,5 (m, 4H, C_6H_4)	+0,15	
<i>p</i> - CH_3	67	5,3 (s, 5H)	2,8 (s, 3H, CH_3) 6,8–7,4 (m, 4H, C_6H_4)	+0,16	

^a milieu tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) + éthanol (1-4 en volume)

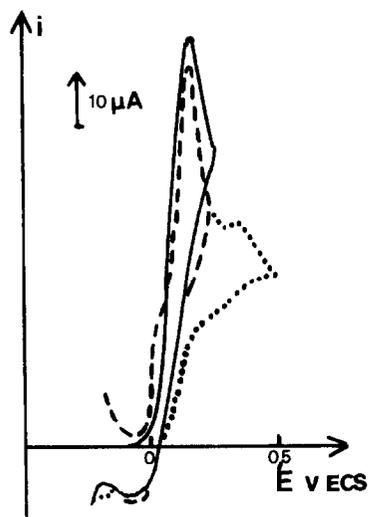


Fig. 4. Voltammogramme cyclique du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d (5×10^{-3} mol l⁻¹), milieu tampon acétique (CH₃CO₂H 0,5 M + CH₃CO₂Na 0,5 M) + acétone (1-1 en volume): — 1er balayage (0,25 à -0,3 V ECS); - - - - - 2ème balayage (0,25 à -0,3 V ECS); ······ (0,25 à -0,5 V ECS).

2.4. Préparation des complexes (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_b et (CpFe nitrosotoluènes)⁺ II_b-IV_b dans une cellule "redox" à circulation

La difficulté d'obtention, par électrolyse sur mercure, des hydroxylamines sulfonylées issues des complexes nitrotoluènes ainsi que la non régénération du complexe nitrosobenzène par hydrolyse basique du composé sulfonylé correspondant, nous ont conduits à préparer les dérivés nitroso cationiques dans une cellule "redox" à circulation selon un protocole opératoire mis au point au Laboratoire pour des nitrosobenzènes non cationiques [9]. Il nous a ainsi été possible de transformer plus de 95% du composé nitro initial en complexe nitroso correspondant selon la suite des réactions (schéma 5) réalisées consécutivement sur une cathode poreuse puis une anode poreuse. Les dérivés nitrosos sont stables dans le milieu d'électrolyse (tampon acétique - alcool), à l'abri de la lumière. Ils sont isolés facilement et caractérisés (Tableau 4) mais ils n'ont pu être séparés des composés nitros non transformés. La part de complexe nitro restant, déduit d'un dosage polarographique, représente moins de 5% de la masse totale.

2.5. Préparation du complexe dicationique (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d

Les azoxybenzènes résultent généralement de la condensation d'un nitrosobenzène et d'une phénylhydroxylamine. La synthèse peut être réalisée directement à partir d'un composé nitro dans une cellule "redox" à circulation à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées si l'oxydation, sur la seconde électrode, ne consomme que 50% de la phénylhydroxylamine produite sur la première électrode. Le nitrosobenzène obtenu sur l'anode réagit ensuite, en sortie de cellule, sur la phénylhydroxylamine non transformée [11]. Nous avons préparé le dication azoxybenzène I_d selon ce procédé (Tableau 5). La réaction de condensation réalisée dans le milieu d'électrolyse maintenu sous azote est suivie par polarographie et apparaît complète après 6 h. Le voltammogramme cyclique du produit isolé (Fig. 4) est caractéristique d'un composé azoxy: une première réduction irréversible suivie au balayage retour d'un pic d'oxydation appartenant à un système redox réversible. La présence d'une faible quantité du composé nitro initial non séparable est détectée, par ailleurs, sur le voltammogramme.

Remarque: Une seconde vague de réduction, formée au détriment de la vague relative au dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d est observée sur le polarogramme, à potentiel plus cathodique ($\Delta E_{1/2} = 0,2$ V), lorsque la solution obtenue après condensation est maintenue sous azote pendant 24 h. Cette vague est attribuée à l'espèce monocationique (CpFe azoxybenzène)⁺ I_e.

3. Conclusion

Notre étude confirme l'effet très électroattracteur du reste CpFe⁺:

- il favorise la réduction électrochimique de fonction nitro et nitroso de ligandes nitrobenzènes et nitrosobenzènes;
- il stabilise l'espèce dihydroxylamine produite par réduction à deux électrons de la fonction nitro;
- il renforce le pouvoir oxydant du complexe nitrosobenzène qui est réduit par l'eau en milieu basique alors que le nitrosobenzène libre est stable dans les mêmes conditions.

TABLEAU 5. Caractéristiques du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d

RMN ¹ H	δ (ppm) (réf. TMS) (CD ₃ COCD ₃)	E _{1/2} (V ECS) ^a
Cp	autres	
5,3 (s); 5,4 (s, 10H)	6,6-7,8 (m, 10H, C ₆ H ₅)	-0,06

^a milieu tampon acétique (CH₃CO₂H 0,5 M + CH₃CO₂Na 0,5 M) + acétone (1-1 en volume)

Les cations (CpFe nitrosobenzènes)⁺ préparés avec de bons rendements dans une cellule "redox" à circulation sont des intermédiaires de synthèse très intéressants. En effet et d'une façon générale, les nitrosobenzènes sont connus comme des réactifs électrophiles [12]. La complexation par le reste CpFe⁺ devrait accroître de façon notable leur réactivité comme le montrent les recherches en cours.

4. Partie expérimentale

Les cations (CpFe nitrobenzène)⁺ I_a et (CpFe nitroluènes)⁺ II_a-IV_a ont été préparés selon la méthode décrite par Sutherland *et al.* [7,8].

Les polarogrammes et voltammogrammes ont été obtenus à l'aide d'un potentiostat PAR modèle 362 équipé d'une table XY. Le solvant utilisé pour dissoudre les complexes peut être de l'acétone, de l'acétonitrile ou de l'éthanol.

Les spectres RMN ¹H et IR ont été tracés respectivement sur un spectromètre Varian EM 360A (60 MHz) et sur un spectromètre Nicolet type 205 FT-IR.

Les mesures coulométriques et les électrolyses préparatives sur nappe de mercure ont été réalisées dans une cellule travaillant à potentiel contrôlé [13]. Elles mettent en jeu 150 cm³ de la solution à électrolyser.

Le principe de la cellule d'électrolyse "redox" à circulation à deux électrodes poreuses consécutives de polarités opposées a été publié précédemment [9] (Fig. 5). Des améliorations techniques [14] qui ne remettent pas en cause le principe de fonctionnement ont été apportées à la cellule décrite initialement. Les électrolyses ont été effectuées sur des électrodes poreuses en feutre de graphite de 5,2 cm de diamètre et de 1,2 cm d'épaisseur pour la cathode et de 0,6 cm d'épaisseur pour l'anode. L'intensité des courants d'électrolyse est

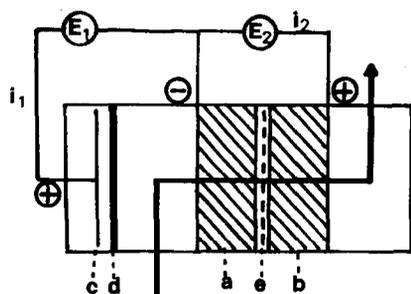


Fig. 5. Schéma de principe d'une cellule "redox" à circulation à deux électrodes poreuses: (a) et (b) cathode et anode poreuses; (c) contre-électrode; (d) membrane; (e) isolant poreux; E₁, E₂-alimentations stabilisées; i₁, i₂-intensités des courants; → sens de circulation de l'électrolyte.

déduite de la loi de Faraday; pour une même intensité des courants dans les deux circuits, le courant d'oxydation est la moitié du courant de réduction. La solution à électrolyser percole la cathode poreuse puis l'anode poreuse avec un débit compris généralement entre 5 et 7 cm³ mn⁻¹. L'utilisation de pompes péristaltiques interdit l'emploi de l'acétone ou de l'acétonitrile comme solvant des complexes.

4.1. Préparation du cation (CpFe C₆H₅ N(OH) SO₂ C₆H₄CH₃)⁺ I_c

La réduction sur nappe de mercure, maintenue à -0,7 V ECS, de 1 g (2,6 mmol) de (CpFe nitrobenzène)⁺ PF₆⁻ I_a en solution dans 150 cm³ du mélange H₂SO₄ 0,05 M + acétonitrile (1-1 en volume) est effectuée à l'abri de la lumière, à 2°C, en présence de *p*-toluènesulfinate de sodium (0,46 g, 2,6 mmol). Après électrolyse, l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite; le précipité jaune formé est isolé par filtration et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous pression réduite. Le solide isolé est joint au précipité précédent et la masse solide est rincée plusieurs fois à l'éther. On isole 0,95 g du sel (CpFe C₆H₅ N(OH) SO₂ C₆H₄CH₃)⁺ PF₆⁻ I_c (rendement 70%).

4.2. Evolution du cation (CpFe C₆H₅ N(OH) SO₂ C₆H₄CH₃)⁺ I_c en milieu basique

Une solution de dichlorométhane (60 cm³) contenant 0,5 g (0,945 mmol) de (CpFe C₆H₅ N(OH) SO₂ C₆H₄CH₃)⁺ PF₆⁻ I_c est agitée vigoureusement avec une solution de soude 0,1 M. Un précipité apparaît à l'interface eau-dichlorométhane; il est isolé par filtration puis dissous dans le minimum d'acétone. La solution est versée sur de l'éther sec et le précipité obtenu est filtré et rincé plusieurs fois à l'éther. Le complexe dicationique (di-CpFe azoxybenzène)²⁺, 2 PF₆⁻ est identifié par rapport à un échantillon préparé électrochimiquement (*cf.* 4.5.). La phase dichlorométhane est séchée, sur MgSO₄ puis évaporée sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans le mélange acétone-éther. L'espèce dicationique est également présente dans le solide isolé par filtration.

4.3. Evolution du cation (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_b en milieu basique

Une solution de dichlorométhane (50 cm³) contenant 0,1 g (2,7 mmol) de (CpFe nitrosobenzène)⁺ PF₆⁻ I_b préparé par électrolyse en cellule redox (*cf.* 4.4.) est agitée vigoureusement avec une solution de soude 0,1 M. Le précipité jaune obtenu à l'interface eau-dichlorométhane est traité comme précédemment (*cf.* 4.2.). Le solide isolé présente toutes les caractéris-

tiques physiques du sel (di-CpFe azoxybenzène)²⁺, 2 PF₆⁻ I_d.

4.4. Préparation électrochimique des cations (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_b et (CpFe nitrosotoluènes)⁺ II_b-IV_b

Pour l'électrolyse des composés nitros cationiques en dérivés nitrosos correspondants, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous pour la préparation du complexe nitrosobenzène I_b. L'électrolyse met en oeuvre 1 g (2,6 mmol) de (CpFe nitrosobenzène)⁺ PF₆⁻ I_a en solution dans 250 cm³ du mélange tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) + éthanol (1-4 en volume). Pour un débit de 5,8 cm³ mn⁻¹ de la solution à travers les électrodes poreuses, les intensités des courants à la cathode (320 mA) et à l'anode (160 mA) sont imposées pour correspondre à une réduction à quatre moles d'électrons par mole du composé nitro et à une oxydation à deux moles d'électrons de la phénylhydroxylamine cationique produite intermédiairement. Les solutions, avant et après électrolyse, sont maintenues à l'abri de la lumière. Le taux de transformation du composé nitro (98%) est déduit d'un dosage polarographique réalisé après avoir rendu le dérivé nitroso inactif par addition d'acide *p*-toluènesulfonique [6].

Après électrolyse et addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%, l'éthanol est évaporé sous pression réduite. Le solide marron obtenu est séparé par filtration puis dissous dans le minimum d'acétone et la solution est versée sur de l'éther sec. Le solide jaune isolé par filtration est rincé plusieurs fois à l'éther (0,66 g; 70%).

4.5. Préparation électrochimique du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d

Pour la préparation du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d à partir du complexe nitrosobenzène I_a, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous.

Une solution constituée de 250 cm³ du mélange tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) + éthanol (1-4 en volume) contenant 0,5 g (1,3 mmol) du cation (CpFe nitrosobenzène)⁺ PF₆⁻ I_a percole une cathode poreuse puis une anode poreuse avec

un débit de 5,6 cm³ mn⁻¹. Les intensités des courants à la cathode (231 mA) et à l'anode (58 mA) sont imposées pour correspondre à une réduction à quatre moles d'électrons par mole du composé nitro et à une oxydation à deux moles d'électrons de 50% de la phénylhydroxylamine formée intermédiairement. La solution obtenue en sortie de cellule "redox" est maintenue sous azote pour éviter l'oxydation à l'air du complexe phénylhydroxylamine non transformé. La réaction de condensation entre les dérivés nitroso et hydroxylamine est suivie par polarographie; après 6 h, la solution est additionnée de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, un solide rouge peu soluble dans le dichlorométhane précipite; il est isolé par filtration et rincé plusieurs fois à l'éther. Le solide obtenu (0,4 g; 66%) présente toutes les caractéristiques du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ I_d (cf. 4.2. et 4.3.).

Bibliographie

- 1 H. Lund, dans H. Lund and M. Baizer (Ed.), *Organic Electrochemistry: an introduction and guide*, 3rd edn., Marcel Dekker Inc., New York, 1991, p. 401.
- 2 A. Darchen et C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.*, 61 (1976) 373.
- 3 A. Darchen et C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.*, 68 (1976) 173.
- 4 A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 487.
- 5 A. Darchen et C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.*, 81 (1977) 78.
- 6 A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 820.
- 7 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 89.
- 8 C.C. Lee, U.S. Gill, M. Iqbal, C.I. Azogu et R.G. Sutherland, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) 151.
- 9 C. Lamoureux et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1988) 59.
- 10 A. Darchen, C. Moinet et D. Goulian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 812.
- 11 A. Guilbaud-Criqui et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1993) 101.
- 12 W. Seidenfaden, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) band X/1 Stickstoff Verbindungen I*, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971, p. 1017.
- 13 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 690.
- 14 C. Moinet, résultats non-publiés.