

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES  
DE DIVERS DERIVÉS DE LA CINNOLINE  
ISSUS DU CATION DIPHENYLDIAZENIUM

par Georges CAUQUIS et Martial GENIES,  
Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,  
Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble (France)

(Received in France 29 June 1970; received in UK for publication 23 July 1970)

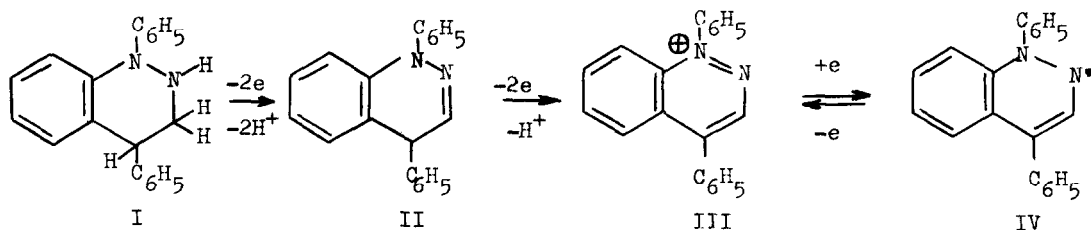
Nous avons montré récemment (<sup>1</sup>) que l'oxydation électrochimique de la diphenyl-1,1 hydrazine au sein de l'acétonitrile LiClO<sub>4</sub> 0,1 M et en milieu acide permet d'obtenir des solutions relativement stables du cation diphenyldiazénium [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N=NH]<sup>+</sup>.

La nature de ces solutions ne nous étant indiquée que par leur mode de formation et leurs propriétés spectroscopiques, nous avons voulu confirmer la présence de ce cation diazénium en le condensant sur différents substrats. Nous rapportons ici les propriétés de divers composés hétérocycliques issus de sa condensation sur le styrène (<sup>2</sup>).

L'addition sous atmosphère d'argon de deux équivalents de styrène à la solution résultant de l'oxydation, en milieu acide perchlorique, de diphenyl-1,1 hydrazine 2.10<sup>-2</sup> M à 1,50 V par rapport à la référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M, permet d'isoler, après neutralisation de la solution, 95 à 100% de la diphenyl-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 cinnoline I, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, F<sub>inst</sub> = 96°C. En plus d'une analyse centésimale satisfaisante, ce composé a les propriétés spectroscopiques attendues. En particulier, son spectre R.M.N. [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> int.] montre, à côté de quatorze protons aromatiques et d'un proton de groupe NH, un ensemble de trois protons qui peut être analysé comme étant un système ABX (δ<sub>A</sub> = 3,38 ppm, δ<sub>B</sub> = 3,10 ppm, δ<sub>X</sub> = 4,08 ppm, J<sub>AB</sub> = 7,0 Hz, J<sub>AX</sub> = 3,15 Hz, J<sub>BX</sub> = 2,85 Hz). Dans le diméthylsulfoxyde-d<sub>6</sub>, on observe en outre le couplage des protons A et B avec le proton NH voisin. Le spectre d'absorption ultraviolette (CH<sub>3</sub>CN, λ<sub>max</sub> = 291 nm ; log ε = 4,18) est semblable de celui de la diphenyl-1,1 hydrazine (CH<sub>3</sub>CN ; 295 nm ; 4,04) et le spectre d'absorption infrarouge possède les vibrations compatibles avec la structure I (ν<sub>NH</sub> = 3320 cm<sup>-1</sup> dans KBr).

La tétrahydrocinnoline I présente à l'électrode tournante à disque de platine poli, dans l'acétonitrile LiClO<sub>4</sub> 0,1 M, une courbe voltampérométrique formée de trois vagues d'oxydation dont les potentiels de demi-vague sont res-

tivement de  $0,13 \pm 0,01$  V,  $0,77 \pm 0,01$  V et  $1,15 \pm 0,01$  V par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}$  M.



L'oxydation à 0,4 V d'une solution  $3 \cdot 10^{-3}$  M neutre et non tamponnée de I entraîne la protonation des deux tiers du composé initial et la formation d'une nouvelle espèce absorbant à 280 nm ( $\log \epsilon \approx 4,2$ ). Après addition d'une base insoluble dans le milieu, telle que le carbonate de sodium anhydre, l'électrolyse peut être poursuivie jusqu'à la consommation de deux faradays par mole de I. Vérification ayant été faite que ce dernier composé ne fixe qu'un seul proton par molécule dans l'acétonitrile, ces résultats peuvent s'expliquer par la formation de la diphényl-1,4 dihydro-1,4 cinnoline II qui ne se protonerait pas dans ce milieu. De fait, il est possible d'isoler après électrolyse un composé non cristallisé, très instable (<sup>3</sup>), dont l'analyse centésimale, les spectres R.M.N. et I.R. et le spectre de masse sont cependant en accord avec la structure II,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . En particulier, le spectre R.M.N. montre à 4,7 ppm le proton fixé sur le sommet 4 qui est couplé ( $J = 3,5$  Hz) avec un proton de groupe imine apparaissant dans le massif des protons aromatiques. Par ailleurs, le spectre I. R. ne présentant pas de bande  $\nu_{\text{NH}}$ , la forme tautomère II est seule à retenir. On constate bien, en outre, que cette dihydrocinnoline est une base faible.

Cette oxydation de I en le composé dihydro II est irréversible. Cette observation est à rapprocher de celle de LUND qui remarque (<sup>4</sup>) que, tout comme les phénylhydrazones non protonées, les dihydrocinnolines ne sont pas réductibles.

La dihydrocinnoline II est, par contre, oxydable. Elle présente sur platine, dans l'acétonitrile  $\text{LiClO}_4$  0,1 M, une courbe voltampérométrique formée d'une seule vague d'oxydation dont le potentiel de demi-vague est de  $0,77 \pm 0,01$  V et dont le courant limite correspond à l'échange de deux électrons par molécule.

Une oxydation à 1,0 V conduit, après la perte de deux électrons et d'un proton, au perchlorate de diphényl-1,4 cinnolium III,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClO}_4$ ,  $F_{\text{déc}} = 260^\circ\text{C}$ . Celui-ci a été identifié grâce à son analyse centésimale, à son spectre U.V. [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\log \epsilon$ ) : 243 (4,38), 349 (3,84) et 389 (4,02)], à son spectre I.R. qui possède les bandes caractéristiques de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  et à son spectre R.M.N. ( $\text{DMSO}-d_6$ ) qui montre quatorze protons aromatiques entre 7,6 et 8,5 ppm et un proton isolé à 9,87 ppm.

Le cation cinnolinium III présente sur platine, toujours dans le même milieu constitué d'acétonitrile  $\text{LiClO}_4$  0,1 M, une courbe voltampérométrique formée d'une vague de réduction monoélectronique caractéristique d'un système rapide et dont le potentiel de demi-vague est de  $-0,55 \pm 0,01$  V. Une réduction à  $-0,7$  V fournit effectivement le radical neutre IV qui constitue avec III un système oxydoréducteur réversible et rapide. Le spectre de résonance paramagnétique électronique de ce radical, enregistré à l'aide d'une cellule dont le compartiment cathodique traverse la cavité résonante du spectromètre <sup>(5)</sup>, présente un facteur gyromagnétique de 2,0029 et met en évidence un couplage de l'électron non apparié avec deux atomes d'azote sensiblement équivalents ( $a_N = 5,48$  Oe).

En milieu acide perchlorique  $2 \cdot 10^{-3}$  M <sup>(6)</sup>, la tétrahydrocinnoline I  $2 \cdot 10^{-3}$  M ne présente plus qu'une seule vague d'oxydation dont le potentiel de demi-vague est de  $1,10 \pm 0,02$  V. Une oxydation au potentiel de 1,4 V conduit directement au cation III avec la perte de quatre électrons et de trois protons par molécule. Dans le même milieu, une oxydation de la diphenyl-1,1 hydrazine à 1,4 V en présence d'un excès de styrène fournit quantitativement le cation III après l'échange de six électrons par molécule d'hydrazine.

Le mécanisme de la formation de la tétrahydrocinnoline I et la condensation du cation diphenyldiazénium sur d'autres substrats seront publiés ultérieurement <sup>(7)</sup>.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, soumis pour publication.
- (2) Voir la réaction du cation diméthylidiazénium avec le styrène, qui conduit à des composés dont la nature est différente de ceux que nous obtenons, dans W.H. URRY, P. SZECSEI, C. IKOKU et D.W. MOORE, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2224, (1964).
- (3) L'enchaînement présent dans la dihydrocinnoline II et l'existence, possible, d'une forme tautomère énamine confèrent sans doute à ce composé une grande sensibilité à l'oxygène. Voir à ce propos, par exemple, J. RIGAUDY, G. CAUQUIS, G. IZORET et J. BARANNE-LAFONT, Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1842.
- (4) H. LUND, in Electrode Reactions of Organic Compounds, Discussion of the Faraday Society n° 45, Londres, 1968, p. 193.
- (5) Voir le détail de l'appareil dans G. CAUQUIS, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1618.
- (6) Solution obtenue par dilution de la solution aqueuse à 70% dans l'acétonitrile.
- (7) G. CAUQUIS et M. GENIES, à paraître au Bull. Soc. Chim. France.