



### Electrooxydations préparatives

L'ensemble des résultats est donné dans le tableau. Dans le DMF ou l'AN, on ne constate pas ou peu de fractionnement de la molécule. On note par contre la formation plus ou moins importante d'un dérivé *gem*-diméthoxylé (III) :

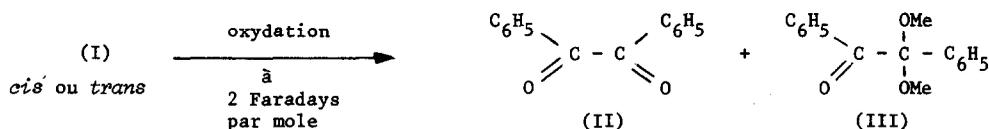


Schéma 1

L'obtention d'une dicétone (II) lors de l'oxydation d'un diéther vinylique n'est pas surprenante. En effet, PARKER (6) a déjà signalé une réaction analogue pour le diméthyléther de l'hydroquinone qui s'oxyde quantitativement en quinone. La migration du groupement OMe conduisant à (III) est beaucoup plus originale. Il y a dans ce cas une véritable participation de la fonction éther à la réaction électrochimique. Nous proposons le mécanisme suivant :

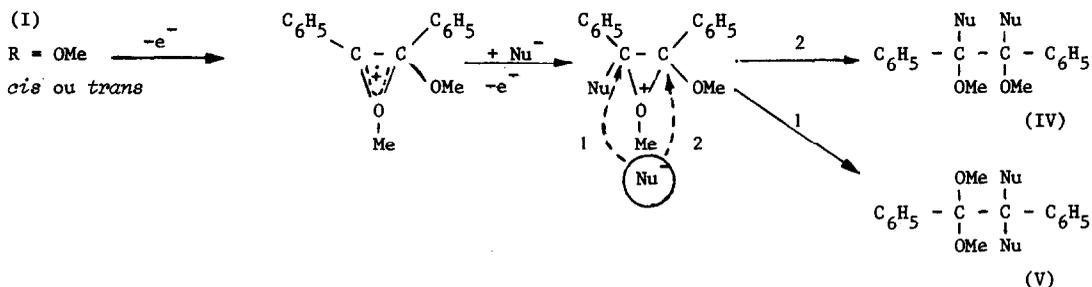


Schéma 2

Quand  $\text{Nu}^-$  est  $\text{OH}^-$  (solvant : AN ou DMF) le bishémiacétal (IV) et le *gem*-diol (V) sont peu stables et la dicétone (II) apparaît. Par contre dans le méthanol ( $\text{Nu}^- = \text{OMe}^-$ ) le bis-diacétal (VI) du benzile dont l'obtention à partir de (I) *cis* a déjà été décrite (5), est isolé.

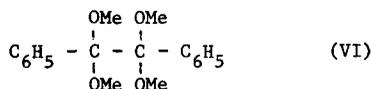


TABLEAU : OXYDATIONS DE DIMETHOXYSTILBÈNES SUR PLATINE POLI

| Substrat   | Isomère                   | Concentration<br>M.l <sup>-1</sup> | Couple<br>solvant-électrolyte | Coulométrie<br>F. mole <sup>-1</sup> | Produits d'oxydation<br>(Z)  |
|--|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| I (R = OMe)  | <i>cis</i>                | 2,5.10 <sup>-2</sup>               | DMF - LiClO <sub>4</sub>      | 1,58 <sup>a</sup>                    | II (50) III (45)   |
| I "  | <i>cis</i>                | 0,5.10 <sup>-2</sup>               | DMF - LiClO <sub>4</sub>      | 1,84 <sup>a</sup>                    | II (85) III (13)   |
| I "  | <i>trans</i>              | 0,5.10 <sup>-2</sup>               | DMF - LiClO <sub>4</sub>      | 1,97 <sup>a</sup>                    | II (85) III (12)   |
| I "  | <i>cis</i> + <i>trans</i> | 5,0.10 <sup>-2</sup>               | DMF - LiClO <sub>4</sub>      | 2,26 <sup>a</sup>                    | II (50) III (45)   |
| I "  | <i>cis</i> + <i>trans</i> | 2,5.10 <sup>-2</sup>               | AN - LiClO <sub>4</sub>       | 3 <sup>b</sup>                       | II (70) III (10)<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe (20)             |
| I "  | <i>cis</i> + <i>trans</i> | 2,0.10 <sup>-2</sup>               | MeOH - LiClO <sub>4</sub>     | 3 <sup>b</sup>                       | VI (85) (traces de<br>II, III et de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe) |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                           | 5,0.10 <sup>-2</sup>               | MeOH - LiClO <sub>4</sub>     | 5 <sup>c</sup>                       | VI (55) III (25)<br>II (5) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOMe (15)      |

a) Electrolyse au potentiel contrôlé de 1,8 V vs Ag/AgI/I<sup>-</sup> 0,1 M dans le DMF.

b) Electrolyse à courant continu constant. Arrêt intentionnel de l'électrolyse.  
Densité de courant de 2mA.cm<sup>-2</sup>.

c) Mêmes conditions que pour (b) mais densité de courant de 4mA.cm<sup>-2</sup>.

On constate que quand l'électrolyse est réalisée à potentiel contrôlé (arrêt total du courant à 2 F.mole<sup>-1</sup> environ), il n'y a pas de fractionnement de (I). Par contre, pour des quantités d'électricité nettement supérieures (électrolyses à courant constant), la coupure de la liaison carbone-carbone centrale est vérifiée (obtention ici de benzoate de méthyle). Il est cependant possible que cette coupure ne soit pas spécifiquement électrochimique. En effet, l'apparition de cet ester a déjà été signalée lors de la préparation électrochimique du diéther (I) par réduction mixte du benzile et du chlorure de méthyle dans le DMF (4) et elle a été attribuée à une oxydation chimique du diéther.

#### Remarques

1 - La déprotonation du radical-cation intermédiaire, observée par PARKER (7) lors de l'oxydation de certains éthers aromatiques dans le mélange chlorure de méthylène-acide trifluoroacétique à - 20°C, ne paraît pas suffisamment favorisée dans le cas des diéthers (I) pour permettre la formation de diméthoxy-9,10 phénanthrène. Dans les conditions opératoires de la référence (7), le benzile est pratiquement obtenu quantitativement.

2 - Pour des concentrations en substrat comparables, la stéréochimie de (I) ne paraît pas avoir d'influence sur les produits d'oxydation.

3 - Nous avons vérifié que les structures (II), (III) et (IV) sont également isolées par oxydation du diphenyl-1,2 acétylène (VII) dans le méthanol. L'existence de (II) et (III) démontre que le diéther (I, R = OMe) est le produit intermédiaire. (VII) est assez difficilement oxydable puisque son potentiel de pic est de 1,50 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> 0,01 M. A ce potentiel, (I) est très rapidement oxydé et sa formation ne peut être décelée que par l'obtention de son produit d'oxydation (III).

Ce travail a été réalisé avec l'aide de la DGRST (contrat n° 747-0980) et du CNRS (ERA n° 548)

#### Références

- (1) H. LUND, H. DOUPEUX, M.A. MICHEL, G. MOUSSET et J. SIMONET, *Electrochimica Acta*, 1974, 19, 629 et M.A. MICHEL, G. MOUSSET, J. SIMONET et H. LUND, *Electrochimica Acta*, 1974, 20, 143.
- (2) V.D. PARKER dans *Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide*, M.M. BAIZER éd., Marcel DEKKER Inc., New-York, 1973, p. 543 et 544.
- (3) B. BELLEAU et Y.B. AU-YOUNG, *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 2117.
- (4) H. LUND et J. SIMONET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- (5) R. COUTURE et B. BELLEAU, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 3424.
- (6) V.D. PARKER, *Chem. Comm.*, 1969, 610.
- (7) A. RONLAN et V.D. PARKER, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 1014.