

SYNTHESE ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES AZOXY ALIPHATIQUES SYMETRIQUES

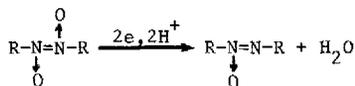
G. BELOT\* et C. DEGRAND\*\*

\* Laboratoire de Chimie Générale - 32, rue Mégevand 25000 BESANCON, FRANCE  
 \*\* Laboratoire de Polarographie Organique, Faculté des Sciences 21000 DIJON, FRANCE

(Received in France 16 September 1975; received in UK for publication 9 December 1975)

La méthode de synthèse la plus générale de composés azoxy aliphatiques consiste à oxyder les composés azo correspondants par un peroxyacide.

Nous avons signalé que le premier stade de réduction électrochimique des composés *trans* azodioxy en milieu acide permet d'isoler les composés *trans* azoxy correspondants<sup>1</sup> :



L'accès aux composés azoxy par voie électrochimique constitue une méthode privilégiée dans la mesure où les azodioxy sont aisément préparés et stables en solution hydroalcoolique. Des électrolyses préparatives de composés *trans* azodioxy aliphatiques  $\beta, \beta'$ -dichlorés symétriques nous ont permis d'obtenir une série originale de composés azoxy.

Les bis-nitroschlorures de départ sont sous la forme *trans*, leur structure a fait l'objet de nombreux travaux<sup>2, 8</sup>.

Trois d'entre eux, I, II et III ont été réduits électrochimiquement en azoxy I', II' et III'.

Les conditions d'électrolyses, la nature et les caractéristiques physicochimiques des trois azoxy originaux obtenus sont rassemblés dans le tableau.

- Remarque I : La méthode n'est pas applicable aux composés azodioxy instables en solution hydroalcoolique. C'est par exemple le cas des deux azodioxy suivants :



Nous avons observé une isomérisation en oxime pratiquement immédiate des deux bis-nitroso.

- Remarque II : L'électrosynthèse de l'azoxy II' doit être effectuée dans des conditions de pH assez précises car deux inconvénients sont à éviter :

- 1°) l'isomérisation en oxime du dépolarisant, favorisée par une élévation du pH.
- 2°) le réarrangement prototropique en hydrazide du composé azoxy formé ; cette transposition est catalysés en milieu acide<sup>9</sup>.
- 3°) l'instabilité de l'azoxy II' rend sa purification difficile ; celle-ci doit s'effectuer sur couche mince de gel de silice parfaitement anhydre.

Produit de départ			
Conditions d'électrolyse E <sub>volt</sub> / ECS	75% EtOH HCl 1 N - 0,3	80% EtOH HCl 0,3 N - 0,2	75% EtOH HCl 0,25 N - 0,4
Produit de réduction			
F° C	50	55	113 (EtOH)
U.V. λ <sub>max</sub> (EtOH) log ε	226 3,97	220 4,33	224 4,53
I.R. cm <sup>-1</sup> ν N=N ν N=O ν C-Cl	1500 (F) 1205 (m) 750 (F)	1510 (F) 1205 (F) 700 (F)	1510 (F) 1210 (F) 700 (F)
Microanalyses C.H.N.O.Cl conformes à :	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O Cl <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (O et Cl non dosés) structure confirmée par spectre de masse	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O Cl <sub>2</sub>

Le nouveau type de synthèse que nous venons d'indiquer pour les composés azoxy aliphatiques permet d'envisager l'accès à de très larges séries de ces composés, en particulier dans le cas où ils sont disubstitués en β,β'. En effet, on connaît un nombre considérable d'azodioxy aliphatiques β,β'-dichlorés (bis-nitrosochlorures) et β,β'-dinitrés (pseudonitrosites dimères). La réduction de ces derniers composés est actuellement en cours d'étude.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) C. DEGRAND, C. MILLET et G. BELOT, *sous presse*.
- 2) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, **245**, 253 (1888).
- 3) Y. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, **35**, 3727 (1902).
- 4) B.G. GOWENLOCK et W. LÜTTKE, *Quart. Rev.*, **12**, 321 (1958).
- 5) K.A. OGLOBLIN, *J. Gen. Chem. USSR*, **34**, 361 (1964). (traduction anglaise)
- 6) M.A. SAMARTSEV et K.A. OGLOBLIN, *J. Org. Chem. USSR*, **1**, 29 (1965). (traduction anglaise)
- 7) M.A. SAMARTSEV et K.A. OGLOBLIN, *J. Org. Chem. USSR*, **2**, 1861 (1966). (traduction anglaise)
- 8) M.M. ROGIĆ, T.R. DEMMIN, R. FUHRMANN et F.W. KOPF, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3241 (1975).
- 9) B.W. LANGLEY, B. LYTGOE et L.S. RAYNER, *J. Chem. Soc.*, 4191 (1952).