

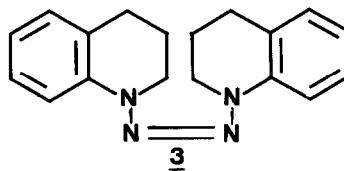
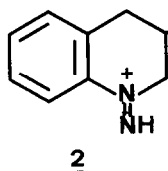
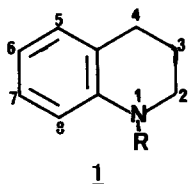
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA N-AMINOTETRAHYDRO-1,2,3,4 QUINOLEINE
ET REACTIONS D'ADDITION DU CATION DIAZENIUM CORRESPONDANT.

G. CAUQUIS, B. CHABAUD et Y. GOHEE,

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Département
de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
85X, 38041 Grenoble Cedex et Département de Chimie, Université
Scientifique et Médicale de Grenoble (France).

(Received in France 26 April 1977; received in UK for publication 9 June 1977)

Nous avons établi antérieurement (1) que l'oxydation anodique en milieu organique acide des hydrazines disubstituées asymétriques mono ou diphenylées conduit aux cations diazénium correspondants et que ceux-ci peuvent être condensés sur divers substrats insaturés (2). L'étude de l'oxydation anodique de la N-aminotétrahydro-1,2,3,4 quinoléine (NATHQ) 1a a été entreprise afin de voir si la structure cyclique de la substitution portée par le



a: R=NH₂, b: R=NO

groupe hydrazino avait une influence sur l'obtention du cation diazénium 2, sur sa stabilité et, plus spécialement, sur ses modes de réaction avec les oléfines. En particulier, il était intéressant de voir si la condensation de 2 sur ces dernières s'accompagnait d'une cyclisation sur le sommet ortho (ici en 8) du phényle fixé sur l'azote 1 comme c'est le cas pour les cations issus des hydrazines phénylées (2). Dans l'affirmative, d'intéressantes structures nouvelles devaient être obtenues.

L'hydrazine 1a n'était pas connue (3). L'amination directe de la tétrahydro-1,2,3,4 quinoléine THQ par l'acide hydroxylamine-O-sulfonique (4) ayant échoué, elle a été préparée par nitrosation de la THQ selon (5) puis réduction du dérivé N-nitrosé 1b par l'aluminohydrure de lithium (6). Le spectre RMN de 1b (CDCl₃, réf.TMS) montre que l'introduction du groupe nitroso déblindé les protons situés en 2 et en 8. Ceux-ci apparaissent en effet, respectivement, à $\delta = 3,95$ et $8,10$ ppm alors que dans la THQ, ils apparaissent à $3,25$ ppm et dans le massif des protons aromatiques qui s'étend de $6,3$ à $7,1$ ppm. L'effet du groupe amino est beaucoup plus faible puisque chez la NATHQ, ces protons sont situés à $3,30$ ppm et, de nouveau, dans le massif des protons aromatiques compris entre $6,5$ et $7,4$ ppm. Il faut sans doute voir dans cette différence de déblindage un effet de l'anisotropie du groupe -N=O semblable à celle du groupe carbonyle.

Le comportement électrochimique de la NATHQ est semblable à celui des hydrazines disubstituées asymétriques phénylées (1). C'est ainsi qu'à la concentration 10^{-3} M dans l'acéto-

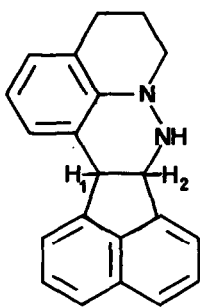
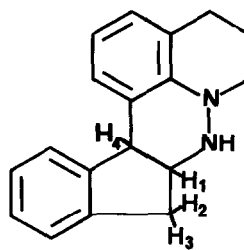
nitrile 10^{-1} M en LiClO_4 , son oxydation sur électrode tournante à disque de platine poli se traduit par des courbes voltampérométriques présentant trois vagues dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de 0,00 ; 0,28 et 0,79 V vs Ag/Ag^+ 10^{-2} M.

En milieu acide, une seule vague subsiste ($E_{1/2} = 0,87$ V) et une électrolyse à potentiel contrôlé sur le palier de celle-ci (anode de platine) se traduit par une oxydation biélectronique de l'acide conjugué de 1a et une perte de deux protons qui conduisent au cation 2. Celui-ci est caractérisé par son spectre d'absorption ultraviolette ($\lambda_{\text{max}} = 319$ nm, $\epsilon = 9\,900 \text{ l.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) voisin de ceux de divers cations diazénium obtenus précédemment (1). En présence d'acide, ce cation 2 présente une stabilité semblable à celle du cation méthyl-1 phényl-1 diazénium (1). Sa réduction ($E_{1/2} = -0,18$ V) ne régénère en effet qu'environ 80 pour cent de la NATHQ. Son principal mode de dégradation dans ce milieu est son hydrolyse en THQ.

En milieu basique (lutidine-2,6 2.10^{-3} M), la courbe voltampérométrique de la NATHQ ne comporte plus que deux vagues ($E_{1/2} = -0,02$ et 0,28 V). Une oxydation sur la première permet d'isoler avec un rendement de 70 pour cent le tétrazène 3 qui n'était pas connu ($\lambda_{\text{max}} = 361$ nm, $\epsilon = 27000 \text{ l.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et qui résulte sans doute de la dimérisation du diazène résultant de la perte de deux électrons et deux protons par molécule de 1a. Dans l'acétonitrile, le tétrazène 3 s'oxyde sur platine en donnant une vague à $E_{1/2} = 0,28$ V. Il est donc responsable de la seconde vague d'oxydation de la NATHQ en milieu neutre non tamponné.

Le tétrazène 3 n'est stable qu'en milieu basique. Des traces d'acide suffisent à le transformer quantitativement en THQ. Cette propriété explique les résultats obtenus à la fin d'une oxydation de la NATHQ en milieu non tamponné. On caractérise un mélange de tétrazène 3 et de THQ. Le premier formé au début de l'électrolyse dans le milieu relativement basique que constitue la solution de NATHQ est progressivement détruit sous l'influence des protons libérés par la formation du cation 2.

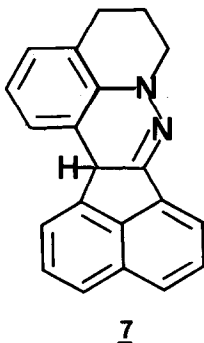
Le cation 2 est suffisamment stable en milieu acide pour que l'on puisse observer sa condensation sur les oléfines. Celle-ci s'accompagne comme dans le cas des hydrazines phénylées d'une cyclisation sur le noyau aromatique du cation. C'est ainsi que l'acénaphtylène, le diphenyl-1,1 éthylène et l'indène fournissent les composés 4, 5 et 6 avec des rendements en produits purifiés qui sont respectivement de 54, 66 et 57 pour cent (8).

456

A notre connaissance, ces composés n'étaient pas connus. Ils présentent tous la vibration ν_{NH} à 3160 cm^{-1} et la RMN permet d'attribuer sans hésitation les structures indiquées.

Ainsi, dans le spectre de 4 (CDCl_3 , TMS), les protons H_1 et H_2 apparaissent sous

forme de doublets ($J_{1,2} = 7,0$ Hz) centrés à $\delta_1 = 5,12$ ppm et à $\delta_2 = 4,60$ ppm. Ces déplacements chimiques sont à rapprocher des valeurs de 5,23 et 4,60 ppm attribuées aux protons situés dans des positions semblables chez la méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 acénaphto [b-2,1] cinnoline (2).



Dans l'acétonitrile, ce composé présente trois vagues d'oxydation ($E_{1/2} = 0,05$; $0,45$ et $0,96$ V). Son oxydation anodique sur la première vague, au potentiel de $0,15$ V en présence de carbonate de sodium, conduit au produit 7 ($\lambda_{\max} = 295$ nm) après perte de deux électrons et de deux protons.

Les composés 5 et 6 présentent un problème supplémentaire. Du fait de l'asymétrie des oléfines dont ils sont issus, deux structures régioisomères pouvaient être considérées. Ainsi, le composé 5 fourni par le diphenyl-1,1 éthylène pouvait avoir la structure dans laquelle les deux restes $-C_6H_5$ sont permutés avec les hydrogènes H_1 et H_2 . Or, le spectre du produit obtenu montre les protons H_1 et H_2 à 3,80 ppm. Cette valeur est à rapprocher des 3,72 ppm observés dans le cas de la méthyl-1 diphenyl-4,4 tétrahydro-1,2,3,4 cinnoline (2). Elle prouve que les protons correspondants sont voisins d'un groupe NH. En outre, une oxydation anodique sur la première vague ($E_{1/2} = -0,05$ V) conduit, après la perte de deux protons et de deux électrons, à un composé nouveau de structure comparable à celle du produit 7 et qui a été assimilé à une dihydro-1,4 cinnoline grâce à son spectre d'absorption ultraviolette ($\lambda_{\max} = 304$ nm) (7). Cette transformation suppose la présence d'un proton voisin du groupe NH, ce qui n'existe pas dans le régioisomère de 5.

Dans le cas du composé 6 issu de l'indène, le signal qui peut être attribué au proton H_1 proche du groupe NH du fait de son déplacement chimique de 4,02 ppm est un sextuplet formé d'un doublet ($J = 1,0$ Hz) de triplets ($J = 2,5$ Hz). Le premier couplage correspond au proton H_4 ($\delta = 4,20$ ppm) et le second aux protons H_2 et H_3 formant un multiplet à 3,20 ppm. Le régioisomère de 6 ne donnerait pas à ce proton voisin du groupe NH une structure de sextuplet. A l'image des deux composés précédents, l'oxydation électrochimique de 6 sur la première vague ($E_{1/2} = -0,07$ V) au potentiel de 0,1 V en présence de carbonate de sodium, conduit à un produit deshydrogéné

NOTES ET REFERENCES

1. G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, Bull. Soc. Chim. Fr., 3482 (1973).
2. G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, Bull. Soc. Chim. Fr., 3487 (1973).

3. Tous les composés dont la formule est indiquée sont nouveaux. Ils ont satisfait à l'analyse centésimale et leurs propriétés spectroscopiques sont en accord avec la structure proposée.
4. E. SCHMITZ, Russian Chem. Rev., 45, 16 (1976).
5. La nitrosation est effectuée selon : H.H. STROH et E. ROYTE, Chem. Ber., 93, 1151 (1960).
6. La réduction est effectuée selon H. ZIMMER, L.F. ANDRIETH, M. ZIMMER et R.A. RAVE, J. Amer. Chem. Soc., 77, 791 (1955). Cette réaction présente une période d'induction pendant laquelle le dérivé nitroso ajouté à la solution d'aluminohydrure n'est pas réduit. Son accumulation dans le mélange réactionnel provoque alors un début de réaction violente avec projections. L'addition du dérivé nitroso doit donc être faite très lentement en laissant au début le mélange réactionnel sous agitation pendant plusieurs minutes entre deux additions successives.
7. G. CAUQUIS, B. CHABAUD et M. GENIES, Bull. Soc. Chim. Fr., 583 (1975).
8. La nomenclature exacte de ces composés est la suivante :
 - 4 : acénaphtho [b-2,1] diaza-1,9a hexahydro-2,3,7,8,9,9a phénalène.
 - 5 : diphényl-3,3 diaza-1,9a hexahydro-2,3,7,8,9,9a phénalène.
 - 6 : indéno [b-2,1] diaza-1,9a hexahydro-2,3,7,8,9,9a phénalène.