

BINUCLEOPHILES FORMES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :
 SYNTHESE D'HETEROCYCLES MACROCYCLIQUES OXA et OXA-AZA

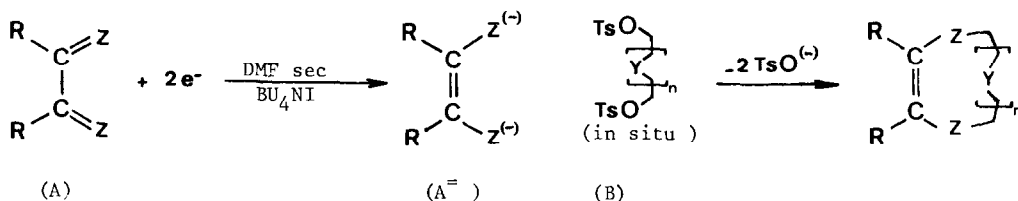
par

Khaled BOUJLEL et Jacques SIMONET^x

Equipe d'Electrochimie Organique 2, ERA (CNRS) N°548, Université de Clermont II
 B.P. 45, 63170 AUBIERE (F)

Summary : The mixed electrolyses of organic substrates (leading readily to dianions with a nucleophilic character) and bifunctional electrophiles allow the electrochemical synthesis of macroheterocycles. The experimental conditions are presented.

La méthode électrochimique peut être une façon commode de synthèse de particules doublement chargées après un double transfert d'électron. Ainsi, en milieu de faible acidité les dianions formés par voie électrochimique peuvent-ils se comporter soit en tant qu'agents de réduction par transfert d'électron (1), soit en tant que bi-nucléophiles (2). Les propriétés nucléophiles de ces dianions électrogénérés (A⁼) sont mises à profit dans la synthèse de macrocycles hétérocycliques oxa et oxa-aza à partir d'électrolyses mixtes (schéma 1) en présence d'électrophiles (B) choisis pour leur bonne réactivité bien que non électroactifs au potentiel de formation de A⁼.

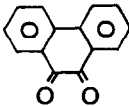
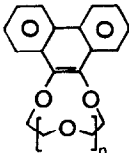
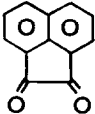
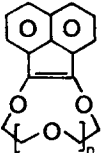
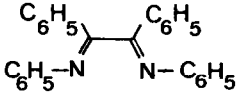
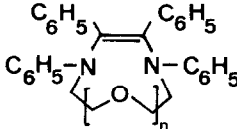
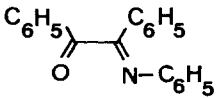
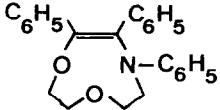
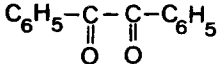
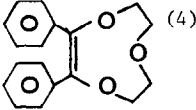


schema 1

A : α -dicétones (Z=O) ; α -diimine (Z=N-C₆H₅) et α -cétimine (Z=O et N-C₆H₅)
 B : Y=O, n : 1, 2, 3.

On peut supposer en effet que la réaction entre A⁼ et B est une SN puisque l'addition de B ne provoque pas de catalyse redox au potentiel du 2ème transfert de charge sur A et cette réaction est suffisamment rapide (disparition du courant de réoxydation de A⁼ même pour des temps d'électrolyse de quelques secondes). Quelques un de nos résultats préliminaires sont donnés dans le tableau ci-après. La méthode proposée permet aussi la synthèse d'analogues quand Y = NH, NTS ou S.

Tableau : Electroréduction d' α -dicétones et d'imines aromatiques (A) en présence de biélectrophiles (B). $[A]/[B] = 1$. Absence d'oxygène ⁽³⁾. Solvant-électrolyte : DMF/Bu₄NI 0,2M. Cathode de mercure agitée (S=19cm²). Volume du catholyte 60 ml. Volume de l'anolyte 30 ml. Anode : barreau de graphite. Electrode de référence : Ag/AgI/I⁻ 0,1M.

A (0,5g)	B	Potentiel d'électro- lyse (Volt)	F.Mole ⁻¹	Produits	(F °C)	Rendement (%)
	n = 1		1,85		71-72	(81)
	n = 2	- 1,00	1,90		143-144	(68)
	n = 3		2,40		104-105	(55)
	n = 1		2,10		108-108 ⁵	(64)
	n = 2	- 1,25	1,95		84-85	(42)
	n = 1		1,85		-	(40)
	n = 2	- 1,10	2,22		150-151	(51)
	n = 1	- 1,10	1,80		-	(10)
	n = 1	- 1,30	2,20	 (4)	77-78	(10)

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) H. LUND et J. SIMONET, J. Electroanal. Chem., (1975), 65, 205.
- (2) J. SIMONET et H. LUND, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975), 11-12, 2547.
- (3) L'oxygène est éliminé avec soin puisque l'ion superoxyde formé cathodiquement réagit rapidement avec les α -dicétones pour conduire aux carboxylates correspondants.
- (4) Ce produit a été précédemment isolé par A. MERZ, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., (1977), 16, 467. (Formation du dianion à partir de la benzoiné et réaction SN par catalyse par transfert de phase). La méthode électrochimique ne permet pas d'isoler des éthers "couronnes" de masse molaire plus élevée.

(Received in France 8 February 1979)