

En ce qui concerne l'utilisation de ce type de réaction en synthèse organique, les travaux de BEUGELMANS (5, 7-10) ont déjà montré que des substrats ArXY (où Y représente une fonction compatible localisée en ortho du groupe partant) conduisent à des substrats ArNuY qui sont à la base de la formation de molécules plus complexes : ainsi furent élaborés les squelettes indoles (5,6,7), aza indoles (8), benzo[C] furanes (9) et isocarbostryils (10) avec des rendements souvent excellents. Par ailleurs, la possibilité de réaliser une induction électrochimique, par catalyse à la cathode principalement pour mener au 1er radical anion II, a été démontrée (11). Le mécanisme électrocatalytique correspondant à la propagation de la chaîne a été dans l'ensemble bien établi et discuté en particulier en fonction de la valeur des potentiels standards des intermédiaires et de la nature du solvant.

Le but du travail présenté dans cette note préliminaire est d'explorer la possibilité de réaliser des synthèses reposant sur la réaction de $S_{RN}1$ induite par voie cathodique, en utilisant des substrats de type ArXY. C'est l'ortho-iodo-aniline qui a été choisie comme substrat modèle dans cette voie de synthèse électrochimique induite.

La réaction est réalisée dans l'ammoniac liquide (solvant choisi en fonction de son caractère faiblement donneur en atomes d'hydrogène), dans une cellule en U munie d'un diaphragme séparant compartiments anodique et cathodique. Les conditions expérimentales choisies (faible courant, faible consommation d'électricité) font que le contrôle du potentiel de la cathode (ici électrode de travail) n'est pas nécessaire et que la méthode galvanostatique est tout à fait utilisable pour ce type de réaction. Les détails expérimentaux sont portés dans le tableau.

Ces résultats montrent que des substrats de type ArXY ($X = I$; $Y = NH_2$) sont parfaitement utilisables dans des réactions de $S_{RN}1$ électrocatalysées et livrent en une étape le squelette indole. Une caractéristique remarquable de la réaction électrocatalysée est observée lorsque l'énolate d'acétaldehyde ($^-OCH=CH_2$) est utilisé comme nucléophile. Dans ce cas en effet, le rendement en indole est élevé (93%) alors que dans la réaction photostimulée, ce rendement est nettement inférieur (50%), l'aniline se formant en quantité importante (25%). Les conditions expérimentales choisies (faible densité de courant), paraissent donc, au moins dans le cas étudié, favoriser l'initiation électrocatalytique au détriment de la réduction (coupure biélectronique de la liaison C-I).

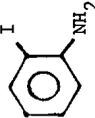
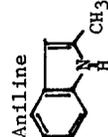
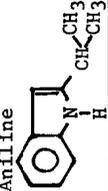
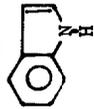
Ainsi, ces résultats préliminaires montrent que les substrats fonctionnalisés ArXY sont tout à fait appropriés pour pratiquer des réactions de $S_{RN}1$ électrocatalysées. Une voie d'accès originale de synthèse en série hétérocyclique est ainsi ouverte, et d'autres synthèses sont actuellement en cours dans nos laboratoires, à partir de substrats aromatiques halogénés portant en ortho d'autres groupes fonctionnels Y compatibles avec la réaction $S_{RN}1$.

N.B. Le chimiste organicien désireux de se familiariser avec les problèmes techniques (électrodes, solvants, cellules et générateurs de tension et de courant) pourra se reporter à des ouvrages généraux dans ce domaine (par exemple (12)).

Tableau : Electroréductions mixtes de l'ortho iodoaniline (A) en présence d'énolates de potassium (B). (B)/(A) = 4.
 Cathode (électrode de travail) : plaque de carbone vitreux - provenance Carbone Lorraine - ($S = 20 \text{ cm}^2$) ;
 Anode : barreau de graphite ; volume du catholyte : 60 ml ; volume de l'anolyte : 30 ml ; un fritté G2 sépare les deux compartiments.

Electrolyte-support KBr 0,1 M dans l'ammoniac liquide ($t = -33^\circ\text{C}$). Temps de réaction : inférieur à 1 heure.

- a) L'énolate de potassium est préparé préalablement dans le compartiment cathodique en mélangeant en quantité équimoléculaire du tertio-butylate de potassium fraîchement sublimé avec la cétone correspondante.
- b) Les réductions sont réalisées à courant constant grâce à un générateur de type JUUL electronic (sortie en potentiel entre anode et cathode jusqu'à 320 volts).
- c) Les rendements non négligeables d'aniline montrent que la réduction de l'iodoaniline selon un processus biélectronique est la réaction de terminaison du processus en chaîne. Néanmoins, le faible excès de consommation d'électricité est probablement dû à une réduction partielle de l'ion K^+ .
- d) Les produits de la réduction sont analysés par chromatographie en phase gaz utilisant une colonne OV₁ (longueur 3 m). La détection a lieu par ionisation de flamme et l'identification se fait par référence à des échantillons authentiques. L'azote est utilisé comme gaz vecteur ($P_{\text{N}_2} = 1 \text{ bar}$) ; $t_{\text{four}} = 150^\circ\text{C}$.

A (0,4 g)	B (a)	$i_{\text{red}}^{(b)}$ (mA.cm ⁻²)	F.mol ⁻¹ (c)	Produits (d)	Rendements (%)
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2$ (-)	5	0,43	Aniline 	(13)
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ (-)	5	0,38	Aniline 	(87)
	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2$ (-)	5	0,30	Aniline 	(22) (75) (traces)
					(93)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.F. BUNNETT, Acc. Chem. Res., 11, 413 (1978).
- 2 - R.A. ROSSI, R.H. ROSSI et A.F. LOPEZ, J. Org. Chem., 41, 3367 (1976).
- 3 - C. GALLI et J.F. BUNNETT, J. Am. Chem. Soc., 101, 6137 (1979) et références citées.
- 4 - J.F. BUNNETT et S.J. SHAFER, J. Org. Chem., 43, 1873 (1978).
- 5 - R. BEUGELMANS et G. ROUSSI, J. Chem. Soc. Chem. Com., 950 (1979).
- 6 - R. BARD et J.F. BUNNETT, J. Org. Chem., 45, 1546 (1980).
- 7 - R. BEUGELMANS et G. ROUSSI, Tetrahedron Lett., 37, supplément n°1, 393 (1981).
- 8 - R. BEUGELMANS, B. BOUDET et L. QUINTERO, Tetrahedron Lett., 1943 (1980).
- 9 - R. BEUGELMANS et H. GINSBURG, J. Chem. Soc. Chem. Com., 508 (1980).
- 10 - R. BEUGELMANS et M. BOIS-CHOUSSY, Synthesis, sous presse.
- 11 - J.M. SAVEANT, Acc. Chem. Res., 13, 323 (1980) et références citées.
- 12 - M.M. BAIZER, "Organic electrochemistry - an introduction and a guide", Marcel Dekker Inc. NY 1973. Nouvelle édition éditée par M.M. BAIZER et H. LUND actuellement sous presse.

(Received in France 28 September 1981)