

DEGRADATION CATHODIQUE DES α DI-IMINES EN PRESENCE D'OXYGENE.
ELECTROSYNTHÈSE D'AMIDES.

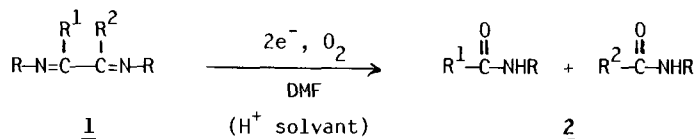
Khaled BOUJLEL et Jacques SIMONET*

Laboratoire d'Electrochimie Organique - U.A. CNRS N° 439
Université de Rennes I, Campus de Beaulieu - 35042 RENNES Cédex (France)

Les di-anils sont coupés cathodiquement en présence d'oxygène dans des conditions expérimentales bien précises. La formation d'amides est discutée brièvement en fonction d'un certain nombre de paramètres.

L'intérêt des électrolyses en présence d'oxygène est bien connu. En effet, l'ion superoxyde formé cathodiquement, dans un milieu choisi pour sa faible acidité, peut jouer simultanément le rôle de réducteur, de base électroformée (facilement éliminable en fin d'électrolyse) et de nucléophile alors que l'oxygène moléculaire peut avoir d'autre part des propriétés électrophiles vis-à-vis d'anions organiques formés par transfert d'électron. Dans ces conditions, des électrolyses mixtes, réalisées sous pression réduite d'oxygène ou d'air, présentent un intérêt certain. En fait, l'action recherchée de l'ion superoxyde O_2^- est surtout de lui faire jouer le rôle d'une base et de créer, à partir d'acides organiques, des nucléophiles capables d'agir sur O_2 lui-même ou sur des accepteurs de type Michael (1-3). Ainsi, curieusement en apparence, la réduction de dérivés organiques, en présence d'oxygène dans des conditions opératoires souvent bien précises, conduit à des structures oxydées telles que des époxydes (2) à partir de doubles liaisons, à des alcools ou des acides à partir de $>C-H$ activées (3,4). L'action de O_2^- électroformé peut même permettre de rompre facilement la liaison centrale d' α dicétones pour conduire à des acides carboxyliques (5).

La présente note préliminaire a pour vocation de décrire la réactivité cathodique des α di-imines aromatiques quand de tels substrats sont réduits en solvants de très faible acidité et en présence d'oxygène. En effet, dans des conditions techniques précisées plus bas, les α di-anils 1 sont facilement scindés en amides 2 :



Cette réaction ne s'applique d'ailleurs qu'aux bases de Schiff (R aromatique) et ne conduit, pour des homologues aliphatiques, à aucun produit de scission, même lorsque R^1 et R^2 sont aromatiques. Il conviendra de noter (voir tableau) que les meilleurs rendements en 2 sont obtenus quand l'électrolyse est effectuée à un potentiel suffisamment réducteur pour impliquer directement 1. De plus, seule l'électrode de mercure permet d'atteindre de bons

rendements, au contraire de l'électrode de carbone vitreux.

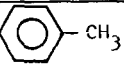

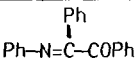
La formation de 2 passe probablement par l'intermédiaire du dianion de 1 formé irréversiblement dans le DMF aprotique ⁽⁶⁾ (pas ou peu de réaction entre O_2^- et 1, mais de plus forts rendements quand l'électrolyse est réalisée au potentiel de réduction de 1). On peut en effet supposer que O_2^- est un réducteur très faible de la diimine. Ainsi, 1^- pourrait réagir sur O_2 , et l'exemple proposé ici paraît correspondre à la réactivité d'une base forte électroformée sur O_2 . Encore faut-il que la concentration en oxygène dans le catholyte soit suffisante, ce qui n'est pas acquis quand une électrode de carbone joue le rôle de cathode, puisque la transformation en deux stades bien différenciés $O_2 \xrightarrow{2e^-} O_2^-$ intervient totalement avant la réduction de 1. La réactivité des imines dans les conditions décrites paraîtrait donc dépendre de l'ordre des potentiels E_1 vis-à-vis de E_{O_2} . En d'autres termes, la conversion 1 \longrightarrow 2 n'intervient pas pour des diimines peu électroactives puisque, au potentiel de formation de 1^- , la concentration en O_2 est alors trop faible quelle que soit la nature de l'électrode.

TABLEAU : Electrolyse des α di-imines en présence d'oxygène.

Conditions opératoires : solvant diméthylformamide + Bu_4NClO_4 , 0,1 M. Le catholyte (60 ml) est saturé d'air à la température ambiante (21-22°C). Les électrolyses sont réalisées soit sur cathode de mercure (a), soit sur cathode de carbone vitreux (b). La masse de substrat soumise à réduction est de 0,5 g. L'électrolyse est arrêtée quand la quantité d'électricité atteint 2 F.mole⁻¹.

a et b : résultats obtenus respectivement sur cathode de mercure (S = 19 cm²) ou sur carbone vitreux (S totale = 30 cm²)

c : potentiel du pic bi-électronique irréversible de 1 à la vitesse de balayage de 0,1 V.s⁻¹. Les potentiels sont rapportés à l'électrode Ag/AgI/I⁻ 0,1 M dans le DMF.

<u>1</u>	E_1 (V) ^c	E Electrolyse (V)		Rendement isolé en amide <u>2</u> (%)	
		a	b	a	b
R = R ¹ = R ² = Ph	- 1,14	- 0,5 - 1,1	- 0,3 - 1,05	(38) (70)	(5) (50)
R=Ph, R ¹ =R ² = Me	- 1,25	- 0,5 - 1,3	- 0,3 - 1,15	(38) (38)	(6) (23)
R =  CH ₃ R ¹ = R ² = 	- 1,13	- 0,5 - 1,35	— —	(0) (62)	— —
R=Ph, R ¹ =R ² =C.Hex	- 1,70	- 0,5 - 1,7	— —	Pas de réaction	
	- 0,91	- 0,5 - 1,1	— —	(48) (64)	— —

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W.T. MONTE, M.M. BAIZER et R.D. LITTLE, J. Org. Chem. (1983), 48, 803.
- 2 - M. SUGAWARA et M.M. BAIZER, Tetrahedron Lett. (1983), 24, 2223 ; J. Org. Chem. (1983), 48, 4931.
- 3 - M.A. LE MOING, Thèse d'Etat, Rennes 1983. J. SIMONET, Travaux non publiés.
- 4 - H. SAGAE, M. FUJIHIRA, T. OSA et H. LUND, Chem. Lett. (1977), 793.
- 5 - K. BOUJLEL et J. SIMONET, Tetrahedron Lett. (1979), 1063.
- 6 - J. SIMONET et H. LUND, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975), 2550.

(Received in France 29 March 1985)