

L'UTILISATION DE L'ANODE COMME CATALYSEUR D'ADDITIONS [2 + 2] et [4 + 2] :

EXEMPLE DE LA REACTIVITE D'INDENONES EN PRESENCE DE CERTAINS STYRENES α -SUBSTITUES

Jacques DELAUNAY^(a), Armelle ORLIAC-LE MOING^(a), Jacques SIMONET^{*(a)} et Loic TOUPET^(b)

(a). *Laboratoire d'Electrochimie Organique, U.A. CNRS n° 439*

(b). *Laboratoire de Physique Cristalline, U.A. CNRS n° 804*

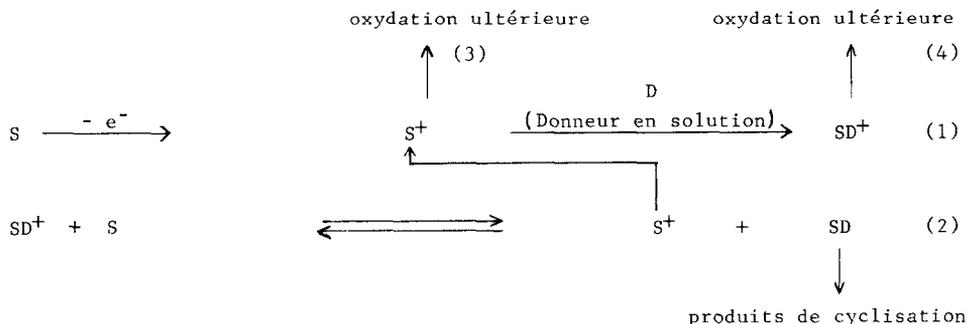
Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES CEDEX, France.

Abstract : Mixed electrolyses in non-nucleophilic solvents of indenones in the presence of α -substituted styrenes lead to cyclobutanes and cyclohexenes. Such a kind of addition may be explained by the catalytic role of the anode and the intermediate reactivity of oxidized forms of indenones.

L'activation de réactions chimiques par la méthode électrochimique, c'est-à-dire essentiellement par transfert monoélectronique soit à la cathode, soit à l'anode, peut apparaître comme un procédé particulièrement élégant. Ainsi, dans ce domaine, l'activation de réactions du type $S_{RN}1$ par voie cathodique ¹ permet de concevoir l'importance de l'électrochimie dans la conduite de certaines réactions organiques.

D'autres réactions ont pu également être activées par transfert monoélectronique à partir d'interfaces chargées : citons certains changements conformationnels ² ou l'isomérisation cis-trans ³. De plus, mais cette fois à l'anode, des réactions de couplage ⁴ et même de couplage-cyclisation ⁵ peuvent intervenir. Toujours dans le domaine de l'activation oxydante, par des réactions de transfert d'électrons à partir de radicaux cations bien choisis, il est possible d'obtenir ⁶ des cycloadditions de type Diels-Alder.

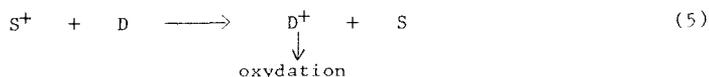
Soulignons que l'intérêt de la réaction anodique est de pouvoir former, à partir de systèmes insaturés, des entités souvent fortement déficitaires en électron(s) et par conséquent résolument acceptrices. L'adjonction dans la solution d'électrolyse d'un composé moins électroactif que le précédent, mais fortement donneur, peut permettre d'envisager un nouveau type d'addition.



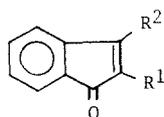
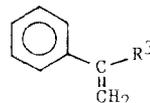
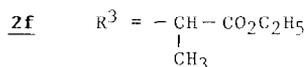
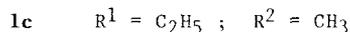
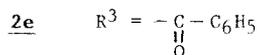
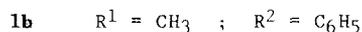
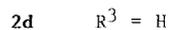
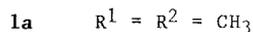
En l'absence de réactions d'oxydation du substrat ou de l'adduit, la réaction (2) qui correspond à la réaction de propagation en solution, ne consomme pas d'électricité. Néanmoins, la nécessité d'activer la réaction par oxydation du substrat fait qu'une dégradation de S par ce biais est inévitable. Cette dégradation oxydante de S peut être fonction du milieu (concentration en nucléophile) et aussi de la cinétique d'addition. De la même façon, une oxydation

ultérieure de SD n'est pas à exclure (réaction de terminaison de la chaîne) et peut également dépendre de la cinétique de l'échange selon (2).

Dans de telles conditions, le bilan électrique *stricto sensu* peut s'avérer fort différent de celui qui donnerait la chaîne selon (2) sans apport important des réactions de terminaison (3) et (4). Il convient d'ajouter à cela l'oxydation indirecte de D, présent éventuellement en excès.



La présente note a pour but de présenter la réactivité des indénones 1 en présence de styrènes 2 dans des conditions d'électrolyse classiques telles que l'acétonitrile sec contenant 0,2 M de perchlorate de tétraéthylammonium. L'électrode de travail est constituée par une plaque de platine de 16 cm² ou un barreau de graphite de surface équivalente. La cellule est une cellule en H, c'est-à-dire avec un fritté entre anolyte et catholyte, ce qui permet d'éviter la réduction de l'énone à la cathode (constituée ici d'un barreau de graphite).

12

Dans la cellule contenant environ 50 ml d'anolyte, 3.10⁻³ mole de 1 et 3.10⁻³ mole de 2 sont dissoutes. Le potentiel d'électrolyse est fixé au potentiel d'oxydation de 1, lui-même impérativement moins anodique que celui de 2 (sinon une oxydation directe de 2 ne saurait être évitée). La différence de potentiel entre 1 et 2 est choisie ici pour être de l'ordre de 0,2 à 0,4 Volt. Dans de telles conditions, des adduits de type [2+2] et de type [4+2] sont formés (tableau 1). Il convient de noter que la cycloaddition se fait avec un rendement électrique particulièrement médiocre que les conditions de l'activation relatives à un substrat tel que 1 peuvent néanmoins bien expliquer. Concrètement, la réaction (1a + 2e) conduit à isoler 65 % d'adduits. Il a de plus été montré que le mélange réactionnel obtenu en fin d'électrolyse (concentration nulle de 1 dans l'anolyte) comporte des quantités minoritaires de composés issus de l'oxydation de 1 et de 2. Dans ces conditions, l'obtention de 4 parmi un mélange de produits d'oxydation et avec un bilan électrique de 1 F.mole⁻¹ seulement, est tout à fait compatible avec un mécanisme électrocatalytique de type $\vec{E}C\vec{E}$ où, dans le schéma réactionnel proposé, le radical cation 1^{•+} joue le rôle d'entité activée, mais où bien sûr bien d'autres formes oxydées de 1 peuvent exister en solution. Il a de plus été vérifié que 4 et 8 s'oxydent **moins** facilement que 1 et, par conséquent, une proposition de transfert d'électrons (équation 2) peut paraître totalement justifiée.

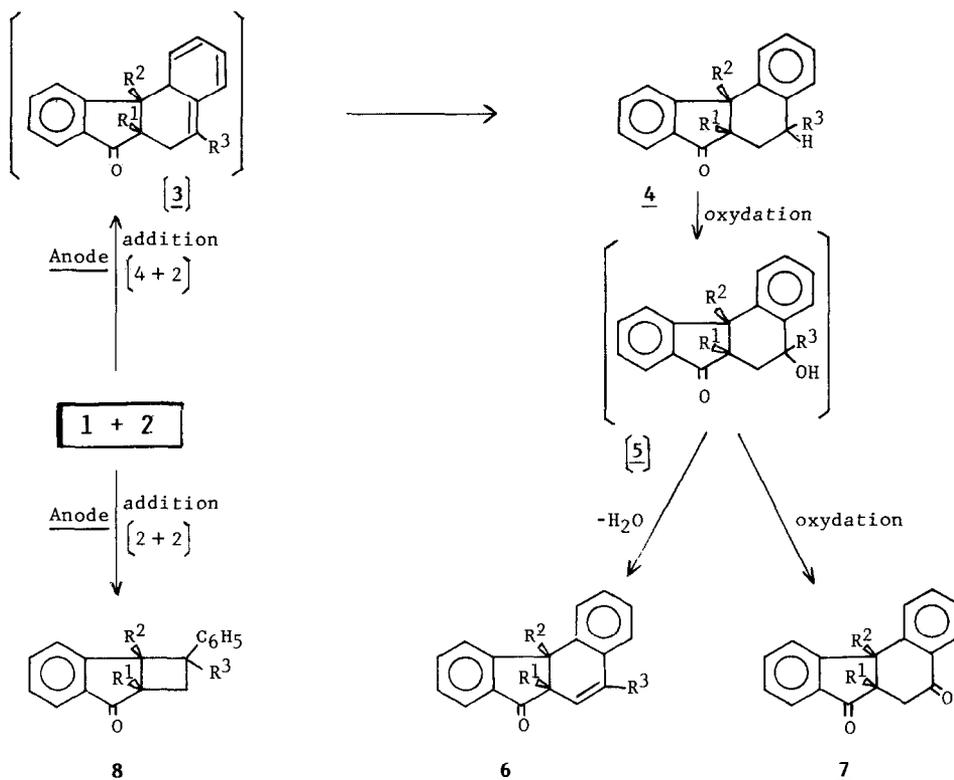
Substrats		Produits d'électrolyse (%, rendements isolés)				Quantité d'électricité rapportée à <u>1</u> (F. mole ⁻¹)
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	
<u>1a</u> [*] R ¹ = R ² = CH ₃	<u>2d</u> [*] R ³ = H			10 ^{***}		0,5
	<u>2e</u> [*] R ³ = $\begin{array}{c} -C-C_6H_5 \\ \\ O \end{array}$	50 ^{**} ***			15	1
	<u>2f</u> [*] R ³ = $\begin{array}{c} -CH-CO_2C_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$		32		9 ^{***}	1,3
<u>1b</u> [*] R ¹ = CH ₃ ; R ² = C ₆ H ₅	<u>2e</u>	29 ^{**}			14	1,5
	<u>2f</u>		18			1,6
<u>1c</u> [*] R ¹ = C ₂ H ₅ ; R ² = CH ₃	<u>2e</u>	23 ^{**}			11	1,1

*-Les potentiels d'oxydation (référence Ag/Ag⁺ 0,01 M dans l'acétonitrile) sont :
1a = 1,44 V ; 1b = 1,47 V ; 1c = 1,46 V ; 2d = 1,66 V ; 2e = 1,85 V ; 2f = 1,74 V.

** - Mélange des stéréoisomères (axial-équatorial), séparés puis analysés par RMN ¹H (250 MHz)

***-Les structures de 4 (isomère équatorial) et de 7 ont été démontrées par analyse de rayons X sur des monocristaux.

TABLEAU 1



Adduits	F° C	IR cm ⁻¹ (KBr)	¹ H - R M N δ ppm (CDCl ₃)
<u>4ae</u> équat.	143	ν _{C=O} 1680, 1710	1,23(s, CH ₃), 1,8(s, CH ₃), 2,07(dd, H _e ²), 2,49(dd, H _a ²), 4,62(dd, H _a ³).
<u>4ae</u> axial.	146	ν _{C=O} 1680, 1710	1,40(s, CH ₃), 1,60(s, CH ₃), 2,10(dd, CH ₂), 4,80(dd, CH).
<u>4be</u> équat.	213	ν _{C=O} 1670, 1700	0,68(s, CH ₃), 2,10(dd, H _e ²), 2,55(dd, H _a ²), 4,89(dd, H _a ³).
<u>4be</u> axial	214	ν _{C=O} 1670, 1700	0,70(s, CH ₃), 2,19(dd, H _a ²), 2,57(dd, H _e ²), 4,99(dd, H _e ³).
<u>4ce</u> équat.	180	ν _{C=O} 1680, 1710	0,80(t, CH ₃), 1,8(s, CH ₃), 2,10(dd, H _e ²), 2,40(dd, H _a ²), 4,60(dd, H _a ³).
<u>4ce</u> axial	180	ν _{C=O} 1680, 1710	0,90(t, CH ₃), 1,60(s, CH ₃), 2,10(dd, CH ₂), 4,80(dd, CH).
<u>6bf</u>	150	ν _{C=O} 1700 - 1710 ν _{C=C} 1640	0,9(s, CH ₃), 1,12(t, CH ₃), 1,38(d, CH ₃), 3,74(q, CH), 4,14(m, CH ₂), 5,68(s, =CH).
<u>7</u>	165	ν _{C=O} 1715, 1680	1,29(s, CH ₃), 1,75(s, CH ₃), 2,8(dd, CH ₂).
<u>8ae</u>	190	ν _{C=O} 1710, 1678	1,38(s, CH ₃), 1,45(s, CH ₃), 2,50(d, CH), 3,40(d, CH).
<u>8be</u>	179	ν _{C=O} 1720, 1670	0,84(s, CH ₃), 2,79(d, CH), 3,28(d, CH).
<u>8ce</u>	127	ν _{C=O} 1710, 1680	0,93(t, CH ₃), 1,6(s, CH ₃), 2,70(d, CH), 3,30(d, CH).

TABLEAU 2 - CARACTERISTIQUES DES ADDUITS OBTENUS

BIBLIOGRAPHIE

1. J.M. SAVEANT, *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 323.
2. V.J. PUGLISI, G.L. CLAPPER, D.H. EVANS, *Anal. Chem.*, 1969, **41**(2), 279.
3. G. MABON, G. LE GUILLANTON and J. SIMONET, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 387 ;
M. CARIOU, G. MABON, G. LE GUILLANTON and J. SIMONET, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1551.
4. V.D. PARKER and L. EBERSON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 340.
5. H. SCHAFER and E. STECKHAN, *Tetrahedron Lett.*, 1970, **44**, 3835.
6. (a) D.J. BELLVILLE, D.D. WIRTH and N.L. BAULD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 718 ;
(b) R.A. PABON, D.J. BELLVILLE and N.L. BAULD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5158.

(Received in France 29 September 1986)