

## UTILISATION DE CHROME (II) ELECTROGENERE COMME INTERMEDIAIRE REACTIONNEL DANS LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES CETONES

M. PERRIN, P. POUILLEN, G. MOUSSET, et P. MARTINET\*

Laboratoire d'Electrochimie Organique, Université de Clermont II, ERA CNRS No. 548,  
24, avenue des Landais, BP. 45, 63170 Aubiere, France

(Received in the UK for publication 2 April 1979)

**Résumé**—La réduction électrochimique d'un mélange de sels de chrome (III) et de benzophénone, acétophénone, anthrone ou fluorénone provoque soit la formation d'un complexe cétone-chrome (II), soit la formation d'un complexe cétyl-chrome (II) plus facilement réductibles que la cétone initiale. Ceci se traduit par l'apparition d'un pic spécifique sur les voltammogrammes. A l'échelle préparative, les glycols de réduction duplicative sont obtenus en quantité prépondérante.

**Abstract**—The electrochemical reduction of mixture of chromium (III) salts with benzophenone, acetophenone, anthrone or fluorenone leads to formation of a ketone-chromium (II) complex or to formation of a ketyl-chromium (II) complex which are more easily reducible than the ketone alone. This is proved by the presence of a specific peak on voltammograms. On a preparative scale reduction glycols predominates.

Le chrome (II) est fréquemment utilisé en chimie organique comme agent réducteur. La littérature cite ainsi des exemples de réductions chimiques<sup>1,2</sup> de dérivés nitrés, halogénés ou de cétones par le chrome (II). Ce dernier est obtenu par réduction préalable chimique ou électrochimique du chrome (III) ou est régénéré électrochimiquement dans le milieu.<sup>3</sup>

La réduction électrochimique de cétones a également fait l'objet de nombreux travaux. Les cétones aromatiques simples ou substituées ont été les plus étudiées aussi bien en milieux aqueux<sup>4-7</sup> qu'en milieu organique<sup>8-16</sup> ou en milieu mixte<sup>17-22</sup>.

Dans ce travail, nous avons envisagé la réduction électrochimique de cétones aromatiques, en milieu organique aprotique, en présence de chrome (II) électrogénéré in situ.<sup>23</sup>

La réduction électrochimique des sels de chrome (III) s'effectue en deux étapes,<sup>24,25</sup> la première, monoélectronique, est la réduction de Cr (III) en Cr (II); la deuxième, biélectronique, la réduction de Cr(II) en Cr(O). Ces réductions ont lieu respectivement aux potentiels  $E_{(A_1)}$  et  $E_{(A_2)}$ . Pour le chlorure de chrome, sur électrode de mercure, dans le diméthylformamide (DMF), en présence de tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium (TBABF<sub>4</sub>) 0,2 M:  $E_{(A_1)} = -0,530$  V,  $E_{(A_2)} = -1,070$  V (tensions indiquées par rapport à l'électrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>).

Si les états de complexation des bromures, chlorures, et perchlorates de chrome (III) en milieu DMF semblent assez bien connus, il n'en n'est pas de même pour ceux du chrome (II) en solution ou au niveau de l'électrode.<sup>25,26</sup>

La réduction d'une cétone aromatique, en milieu basique ou organique aprotique, se fait généralement en deux étapes monoélectroniques

conduisant, respectivement aux potentiels  $E_{(C_1)}$  et  $E_{(C_2)}$ , à la formation du radical anion de la cétone puis à celle du dianion.

Pour que la réduction électrochimique d'une cétone en présence de chrome (II) électrogénéré soit possible, il faut que le potentiel de la première étape de réduction de la cétone dans ces conditions soit compris entre les potentiels  $E_{(A_1)}$  de réduction de Cr(III) en Cr(II) et  $E_{(A_2)}$  de Cr(II) en Cr(O) dans le même milieu. Ceci est réalisé pour un certain nombre de cétones. Dans cette étude, nous considérerons la réduction des cétones: benzophénone, acétophénone, anthrone et fluorénone qui entrent dans ce cas (Tableau 1).

Tableau 1.

|              | $E(C_1)$ , volt <sup>a</sup> | $E(B)$ , volt <sup>a</sup> |
|--------------|------------------------------|----------------------------|
| Benzophénone | -1,260                       | -0,900                     |
| Acétophénone | -1,500                       | -1,040                     |
| Anthrone     | -1,050                       | -0,870                     |
| Fluorénone   | -0,780                       | -0,530 <sup>b</sup>        |

<sup>a</sup>Tensions indiquées par rapport à l'électrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>. Concentration en cétone:  $5 \cdot 10^{-3}$  M, en présence de TBABF<sub>4</sub> 0,2 M dans le DMF.

<sup>b</sup>Les pics A<sub>1</sub> et B sont confondus.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### Réduction des mélanges benzophénone-chlorure de chrome (III)

Sur les voltammogrammes de réduction de mélanges benzophénone-chlorure de chrome (Figs. 1 et 2), le premier pic A<sub>1</sub> de réduction de Cr(III) en Cr(II) n'est pas modifié par la présence de cétone

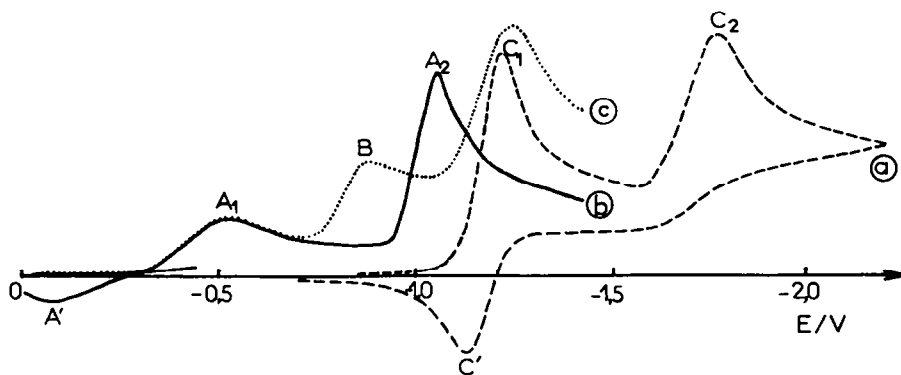


Fig. 1. Réduction voltammétrique de mélanges benzophénone— $\text{CrCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  sur électrode à goutte stationnaire de mercure. Vitesse de balayage  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Electrolyte  $\text{TBABF}_4$   $0,2 \text{ M}/\text{DMF}$  Electrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ . (a) benzophénone:  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (b)  $\text{CrCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ :  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (c) Mélange  $\text{CrCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ :  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  + benzophénone:  $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Les courbes a d'une part, b et c, d'autre part n'ont pas été obtenues avec des électrodes de même surface.

mais un pic nouveau B apparaît à un potentiel  $E_{\text{CB}}$  moins négatif que celui du premier pic de réduction de la benzophénone seule,  $E_{\text{C}_1}$ .

Dans une solution de chlorure de chrome (III), des additions successives de benzophénone font croître l'intensité du pic B, proportionnellement à la quantité de cétone ajoutée, jusqu'à ce que la concentration en cétone soit égale à la concentration en sel de chrome (Fig. 2). Pour ce mélange équimolaire l'intensité de B est maximale et sa valeur semble indiquer que la réaction électrochimique correspondante est mono-électronique. Cette observation, qualitative, a été confirmée par des analyses coulométriques. Sur le voltammogramme du mélange équimolaire, aux potentiels plus cathodiques que  $E_{\text{CB}}$ , le pic  $A_2$  de réduction de  $\text{Cr(II)}$  en  $\text{Cr(O)}$  n'existe plus, de même que les pics  $C_1$  et  $C_2$  des deux étapes de réduction de la cétone. Enfin, en balayage retour, le pic  $A'$  de réoxydation de  $\text{Cr(II)}$  en  $\text{Cr(III)}$  a fortement diminué tandis que l'absence de pic d'oxydation nouveau montre que l'espèce réduite en B forme, avec son produit de réduction, un système irréversible.

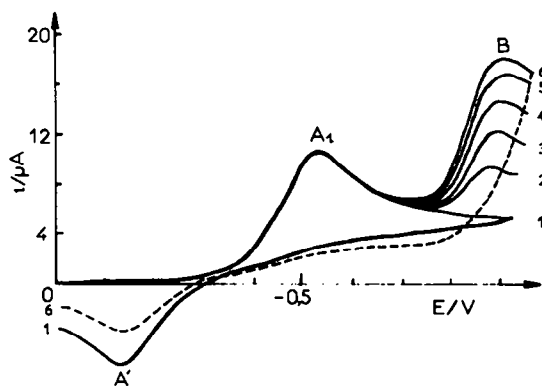


Fig. 2. Influence de l'addition de benzophénone sur la réduction de  $\text{CrCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Benzophénone ajoutée: (1): 0; (2):  $10^{-3} \text{ M}$ ; (3):  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (4):  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (5):  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (6):  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Autres conditions expérimentales identiques à celles de la Fig. 1.

Une addition de l'une ou de l'autre des espèces dans le mélange équimolaire ne provoque pas de nouvelle augmentation de l'intensité de B mais les voltammogrammes laissent apparaître, au delà de  $E_{\text{CB}}$ , le (ou les) pic(s) caractéristique(s) de la réduction de l'espèce en excès. Ainsi, sur la courbe (c) de la Fig. 1, qui correspond à une solution dans laquelle  $[\text{benzophénone}] > [\text{chlorure de chrome}]$  on voit nettement le pic  $C_1$  de la première étape de réduction de la cétone.

Des électrolyses, effectuées à température ordinaire dans l'entrefer d'un appareil de RPE, ont confirmé que si le radical anion de la benzophénone se forme, lors de l'électrolyse d'une solution dans laquelle le sel de chrome est présent à une concentration au moins égale à la concentration en cétone, il doit avoir un temps de vie très court. La Fig. 3 a reproduit le spectre obtenu pour le radical anion de la benzophénone<sup>10</sup> formé par électrolyse de la cétone à  $-1,250 \text{ V}$  et la Fig. 3b le

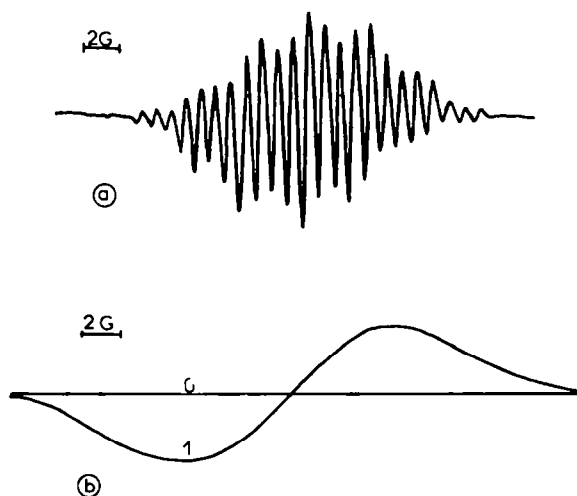


Fig. 3. Spectres RPE réalisés au cours d'électrolyses effectuées à  $-1,250 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$  sur grille de platine recouverte de mercure. Electrolyte  $\text{TBABF}_4$   $0,2 \text{ M}/\text{DMF}$ . (a) benzophénone:  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . (b) Mélange équimolaire: benzophénone  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  +  $\text{CrCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

spectre obtenu dans les mêmes conditions lors de l'électrolyse d'un mélange équimolaire benzophénone-chlorure de chrome. Ce dernier ne présente pas de structure hyperfine et la résonance se fait sur un domaine de champ plus étendu que pour le radical anion de la cétone. De plus, la détection des spectres pour les mélanges cétone-chrome a nécessité une sensibilité 1000 fois plus grande que pour les cétones seules bien que les concentrations en cétone soient les mêmes pour tous les essais.

Nous avons vérifié que le mélange équimolaire cétone-chrome (III) ne donne lieu à aucun signal, à la température ambiante, dans le domaine de champs magnétiques utilisé (courbe O, Fig. 3b), en absence de courant d'électrolyse.

#### Autres cétones

Des résultats similaires ont été obtenus avec l'acétophénone et l'antrone. L'ensemble de ceux-ci est résumé dans le Tableau 1.

#### Cas de la fluorénone

Des additions successives de fluorénone dans une solution de chlorure de chrome se traduisent, en voltammétrie, par une augmentation progressive de l'intensité, avec déformation du pic  $A_1$  de réduction de Cr(III) en Cr(II). Ceci s'accompagne, en balayage retour, d'une diminution du pic  $A'$  de réoxydation de Cr(II) en Cr(III) (Fig. 4). Les pics de réduction  $C_1$  de la cétone et de réoxydation  $C'$  de son radical anion n'apparaissent pas tant que la concentration en fluorénone n'est pas supérieure à la concentration en sel de chrome. Dans le cas d'un mélange équimolaire, l'intensité du pic A est sensiblement le double de sa valeur initiale et le poten-

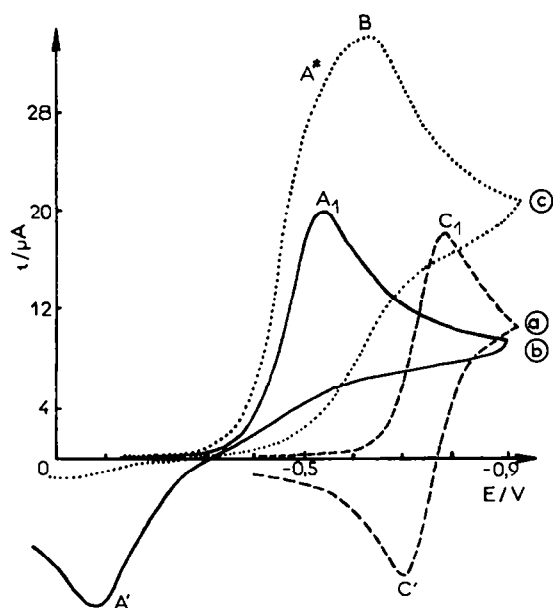


Fig. 4. Réductions voltammétriques de mélanges fluorénone—CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. (a) fluorénone:  $7 \cdot 10^{-3}$  M. (b) CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O:  $7 \cdot 10^{-3}$  M. (c) Mélange équimolaire, fluorénone  $7 \cdot 10^{-3}$  M + CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O,  $7 \cdot 10^{-3}$  M. Autres conditions expérimentales identiques à celles de la Fig. 1.

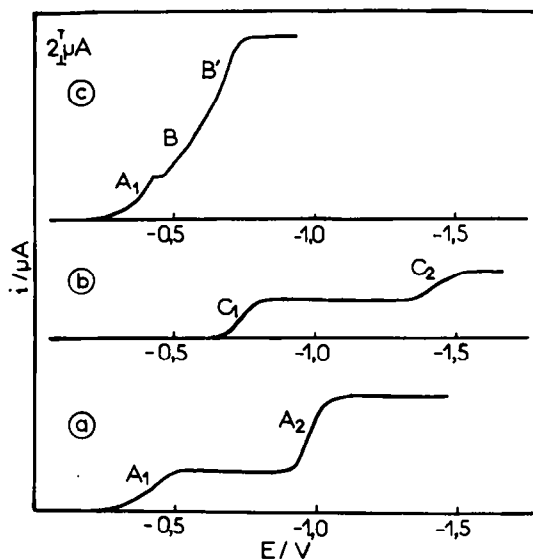


Fig. 5. Réductions polarographiques de mélanges fluorénone—CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. Vitesse de balayage  $2,5 \cdot 10^{-3}$  V · s<sup>-1</sup>. Electrolyte TBABF<sub>4</sub> 0,2 M/DMF. Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>. (a) CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O:  $10^{-3}$  M. (b) fluorénone:  $10^{-3}$  M. (c) Mélange: CrCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O,  $10^{-3}$  M et fluorénone  $3 \cdot 10^{-3}$  M.

tiel du sommet de ce pic est déplacé cathodiquement (courbe c, Fig. 4). De nouvelles additions de fluorénone dans un mélange équimolaire sont sans influence sur l'intensité de A mais font réapparaître les pics de réduction et de réoxydation  $C_1$  et  $C'$ .

En polarographie (Fig. 5), l'intensité limite de la première vague  $A_1$  (réduction de Cr(III) en Cr(II)) est proportionnelle à la concentration en chlorure de chrome et est indépendante de la concentration en cétone lors de la réduction de mélanges chlorure-fluorénone. Pour ces mélanges, une nouvelle vague de réduction B très proche de  $A_1$  apparaît. Son intensité est proportionnelle à la concentration en fluorénone et indépendante de la concentration en sel de chrome tant que [fluorénone] < [Cr(III)].

Lorsque la concentration en fluorénone devient supérieure à celle en chlorure de chrome, la vague B apparaît comme une vague complexe dont il devient difficile d'interpréter l'évolution. Cependant, la partie notée B' sur la courbe c de la Fig. 5 peut être attribuée à la réduction de la cétone en excès par rapport au chrome III ( $C_1$ ). La première partie, notée B, correspondrait alors, comme dans le cas de la benzophénone, à la réduction spécifique de la fluorénone en présence de chrome II formé à l'électrode.

Ceci est confirmé par le fait que la couleur rouge-vif du radical anion de la fluorénone, visible à la surface de l'électrode lors de la réduction de la fluorénone seule, n'apparaît plus lorsque la même réduction est effectuée après addition de chlorure de chrome (III) en concentration au moins égale à celle de la fluorénone.

Au cours d'une électrolyse de fluorénone en présence de sel de chrome, les modifications du spectre RPE observées sont les mêmes que celles décrites avec la benzophénone.

L'hypothèse de la formation d'un complexe fluorénone-chrome (II) et de sa réduction à un potentiel à peine plus cathodique que celui de la réduction de Cr(III) en Cr(II) ou de la formation d'un complexe cétyl-chrome (II) peut expliquer l'évolution des voltammogrammes lors de l'addition de fluorénone à une solution de chlorure de chrome. Le pic noté A\* sur la courbe c de la Fig. 4 ne serait pas dû, comme on le pouvait le croire initialement, à une augmentation de l'intensité du pic A<sub>1</sub> mais à la superposition à celui-ci du pic de réduction d'un complexe fluorénone-chrome (II) ou du pic de réduction de la cétone avec formation d'un complexe cétyl-chrome (II). Ceci élimine l'hypothèse d'un rôle catalytique joué par le chrome dans cette réaction électrochimique que l'augmentation apparente d'intensité du pic A<sub>1</sub> pouvait initialement laisser supposer. Les deux réductions ont lieu à des potentiels suffisamment proches pour que les pics correspondants ne soient pas séparés sur le voltammogramme. Le doublement de l'intensité de ce pic pour le mélange équimolaire indique, de plus, que la réduction correspondante est monoélectronique.

Bien qu'apparemment différent en premier examen, on peut conclure que le comportement de la fluorénone est le même que celui des trois autres cétones étudiées.

Pour ces cétones, l'ensemble des résultats qui viennent d'être décrits indique soit la formation d'ions complexes cétone-chrome (II) (en proportions équimolaires), soit la formation de complexes cétyl-chrome (II), réductibles à un potentiel moins cathodique (pics B) que les cétones seules.

Par comparaison des voltammogrammes d'oxydation entre -0,3 et 0 volt (électrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>), nous avons constaté que dans une solution d'un mélange de Cr(III) et Cr(II), obtenue par réduction électrolytique partielle sous atmosphère d'azote d'une solution de Cr(III), la concentration en chrome (II) n'est pas modifiée par l'addition de cétone. Il n'y a donc pas de réaction rapide entre les espèces en solution. D'autre part, en balayage cathodique, on remarque que l'intensité du pic B dépend seulement de la concentration en chrome (II) électrogénéré *in situ* et est indépendante de la concentration initiale en chrome (II).

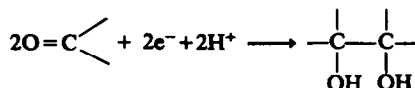
Nous avons également vérifié que l'eau, introduite dans le milieu lors de la dissolution du chlorure de chrome hexahydraté, ne peut être à l'origine du pic B qui apparaît lors de la réduction de mélanges cétones-chlorure de chrome. Dans une solution de cétone, l'addition d'eau en quantité comparable à celle apportée par le sel de chrome entraîne seulement un léger déplacement des potentiels des pics de réduction de la cétone. Cette expérience permet d'écarter l'hypothèse selon laquelle l'origine du pic B pourrait être liée à la présence d'eau. L'utilisation, à titre de vérification, de perchlorate de chrome anhydre, Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6 DMF, confirme également ce résultat.

#### Électrolyses préparatives à potentiel contrôlé

Une autre méthode d'étude de la réaction qui se produit au niveau du pic B est l'identification des

produits préparés par électrolyses au potentiel de ce pic. Ces réductions ont été conduites sur des mélanges, en proportions équimolaires de cétone et de chlorure de chrome, avec la benzophénone, l'acétophène, l'antrone et la fluorénone.

Après passage de 2,3 Faradays par mole de cétone, nous avons obtenu, en très forte proportion, les glycols de réduction duplicative:



La quantité de courant consommé comprend le courant nécessaire à la réduction du chrome (III) en chrome (II) généralement supérieur à 1 Faraday par mole et celui nécessaire à la réduction de la cétone ou du complexe cétone-chrome. Un Faraday par mole est donc utilisé pour cette deuxième étape comme l'étude analytique le laissait prévoir.

Pour les quatre cétones, les produits des réductions duplicatives ont été identifiés par comparaison de leurs spectres RMN et IR avec ceux des composés préparés chimiquement.<sup>27</sup> Sur les spectres, réalisés à partir des produits des électrolyses préparatives en présence de chlorure de chrome (III), on ne met que difficilement en évidence les signaux des alcools correspondants alors qu'ils sont les motifs principaux des spectres des produits d'électrolyses réalisées en absence de chrome (III). Par chromatographie sur plaque et à partir des spectres de RMN, on a évalué respectivement à 10 et 0% les proportions de glycols formés lors de la réduction directe de la benzophénone et de la fluorénone alors que ces proportions sont de 90 et de 85% lors de la réduction en présence de Cr(III).

En ce qui concerne l'acétophène, les spectres RMN des glycols de duplication indiquent de plus la formation des diastéréoisomères déjà observée par électrolyse directe de cette cétone dans divers milieux.<sup>28</sup> L'étude de l'influence des sels de chrome sur la stéréosélectivité de la réaction de duplication des cétones dissymétriques, en cours au Laboratoire, ne sera pas abordée ici.

Le chrome (II) électrogénéré facilite donc la réaction de réduction duplicative et stabilise dans le milieu le glycolate qui en résulte.

#### DISCUSSION

Un premier mécanisme peut être envisagé pour l'ensemble des différences étapes réactionnelles:

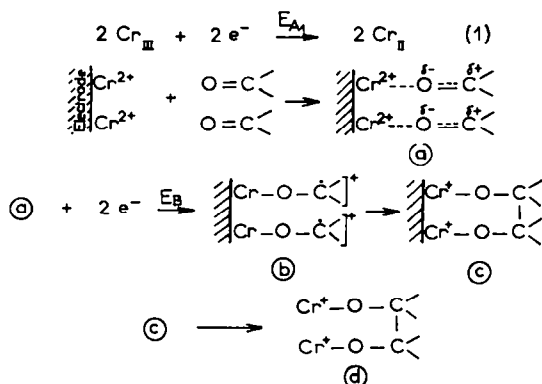


Schéma 1

On admet que le chrome (II) généré à l'électrode (réaction 1) forme le complexe (a) avec la cétone. La réduction de ce complexe, plus facile que celle de la cétone, a lieu en une étape monoélectronique au potentiel E(B) et conduit au radical cation complexe (b). Ce dernier, dont l'existence est transitoire, se dimérise rapidement (c) et diffuse dans la solution où, bien que ceci n'ait pas été démontré, il est possible d'envisager une évolution en glycolate de chrome (II) et  $\text{Cr}^{2+}$ . Le fait de n'observer aucun rôle catalytique pour le cation  $\text{Cr}^{2+}$  montre que cette dernière étape, si elle existe, doit être lente dans les conditions opératoires utilisées (balayage en tension de 0,1 V s<sup>-1</sup>).

Lors de la préparation chimique de glycols par réduction duplicative de cétone ou d'aldéhyde par le zinc, en présence d'acide acétique, un mécanisme qui fait état de la formation d'une liaison entre le zinc et l'atome de carbone de la fonction carbonyle a été proposé.<sup>29</sup> Un tel mécanisme, possible avec un atome neutre paraît difficilement transposable à l'ion chrome chargé positivement. De plus, il correspondrait à la mise en jeu de deux moles de cétone par mole de chrome alors que nous avons toujours observé que l'intensité du pic de réduction du complexe cétone-chrome atteint une valeur limite pour une composition équimolaire des constituants du mélange.

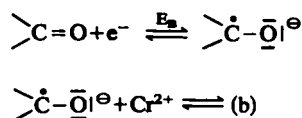
Il est donc plus logique de penser que la complexation se fait entre le cation chrome (II), chargé positivement et l'oxygène de la fonction carbonyle qui est le centre nucléophile de la molécule de cétone.

En raison du caractère acide de Lewis du cation  $\text{Cr}^{2+}$ , on peut envisager une analogie entre le complexe (a) dans le milieu considéré et le complexe  $\text{H}^+$ -cétone qui se forme en milieux acides antérieurement à la réduction de la cétone.<sup>30,31</sup> Cependant nous avons constaté expérimentalement que la présence d'ions  $\text{Cr}(\text{II})$  dans la solution est sans influence sur les conditions de réduction de la cétone. Ceci indique que le complexe (a) ne peut prendre naissance qu'à partir du  $\text{Cr}(\text{II})$  électrogénéré. Bien que les états de complexation du chrome(II) à l'électrode et en solution ne soient pas connus, on peut penser qu'ils sont différents et que les ions  $\text{Cr}^{2+}$  qui ont diffusé dans la solution, sont plus complexés que ces mêmes ions lors de leur formation à l'électrode. Dans ce cas, le cation  $\text{Cr}^{2+}$ , peu ou pas complexé lors de sa formation, peut se coordiner avec la cétone à caractère base dure; alors qu'en solution, le complexe que ce cation forme avec les molécules de solvant et éventuellement les ions  $\text{Cl}^-$  présents, est suffisamment stable pour ne pas donner de réactions d'échange rapide de coordinats avec la cétone.

Dans un travail récent,<sup>32</sup> la formation d'un complexe  $\pi$ , entre le chlorure d'allyle et l'ion  $\text{Co}(\text{bipy})_2^+$  électrogénéré, a été proposée. Elle se traduit comme dans la présente étude, par l'apparition d'un pic spécifique sur le voltammogramme.

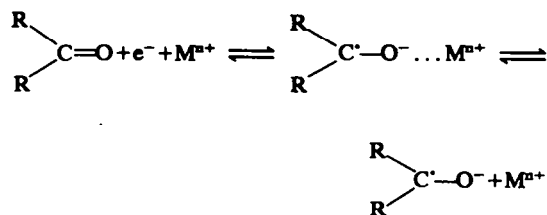
Une autre hypothèse quant à l'origine du pic (B) est d'envisager que le transfert d'électrons est antérieur à la réaction de complexation et que le cation complexe (b) n'est pas issu de la réduction de (a) mais se forme à partir du radical anion de la

cétone et du cation  $\text{Cr}^{2+}$ :



Dans ce cas, l'effet du cation chrome(II) serait d'avancer le potentiel standard du couple cétone-cétyle et de faciliter la réaction de dimérisation.

Les complexes cétone-cation ou quinone-cation ont été étudiés par divers auteurs.<sup>33-40</sup> Ceux-ci envisagent la formation réversible de "cétyles" avec le cation  $\text{M}^{n+}$ :



et observent une variation linéaire du potentiel de demi-vague en fonction du potentiel ionique du cation  $\text{M}^{n+}$ .<sup>36</sup> L'influence de la concentration en cation sur le potentiel de réduction de la cétone a aussi été étudiée: une variation linéaire, en fonction du logarithme de la concentration, a été obtenue pour la fluorénone et l'ion  $\text{Ba}^{2+}$ .<sup>41</sup> Expérimentalement, nous n'avons pas observé que le chrome II électrogénéré provoque un tel déplacement mais l'apparition du pic supplémentaire B correspondant à un système irréversible précédemment signalé.

Une étude cinétique approfondie devrait permettre de conclure. Actuellement, seuls des éléments peuvent être avancés en faveur de l'une ou de l'autre des hypothèses.

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les conditions des expériences relatives à la partie analytique ainsi que les origines des produits et leurs purifications sont celles déjà décrites.<sup>25</sup> La benzophénone et la fluorénone sont respectivement des produits Prolabo et Merck.

Les électrolyses préparatives ont été conduites dans des cellules à trois compartiments séparés par des verres frittés. Le contrôle du potentiel et la mesure de la quantité de courant sont assurés par un potentiostat (ASA 4 SHT ou ASA 100.1) associé à un intégrateur type IG<sub>4</sub> Tacussel. L'électrode de travail est une nappe de mercure. Comme pour les travaux antérieurs, les tensions sont indiquées par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ : iodure de tétrabutylammonium 0,1 M en solution dans le DMF.

Les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge avec un appareil Beckmann, type IR 8 Aculab sur des solutions à 10% dans  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CHCl}_3$  et par spectroscopie RMN du proton avec un appareil Perkin Elmer type R34, 60 MHz sur des solutions dans  $\text{CDCl}_3$ , (les déplacements sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne) ont permis l'identification des produits de réduction. Les expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique Analytique de l'Université de Grenoble grâce à l'amabilité de MM. Cauquis et Genies que nous remercions. Nous avons

utilisé un appareil Varian type E 4, fonctionnant avec un champ magnétique de 3376 Gauss. L'électrolyse est conduite dans la cavité du spectromètre, sur grille de platine recouverte de mercure. La valeur du potentiel imposé est celle correspondant à la première étape de réduction de la cétone.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>J. R. Hanson, *Synthesis* 1 (1974).
- <sup>2</sup>T. J. Ho et G. A. Olah, *Ibid.* 808 et 815 (1976).
- <sup>3</sup>J. Wellmann et E. Steckan, *Ibid.* 901 (1978).
- <sup>4</sup>E. Laviron, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 30, 4219 (1965).
- <sup>5</sup>P. Martinet et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3533 (1967).
- <sup>6</sup>J. R. Jones et J. A. Rowlinson, *J. Electroanal. Chem.* 19, 297 (1968).
- <sup>7</sup>P. Zuman, O. Exner, R. F. Rekker, et W. T. Navta, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 33, 3123 (1968).
- <sup>8</sup>P. H. Givon, M. E. Peover, et J. Schoen, *J. Chem. Soc.* 2674 (1958).
- <sup>9</sup>S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.* 107, 6, 537 (1960).
- <sup>10</sup>L. Nadjo et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 30, 41 (1971).
- <sup>11</sup>J. Simonet et A. Albison, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1125 (1971).
- <sup>12</sup>C. P. Andrieux et J. M. Saveant, *Ibid.* 2090 (1973).
- <sup>13</sup>E. M. Abbot, A. J. Bellamy, et J. Kerr, *Chem. Ind.* 828 (1974).
- <sup>14</sup>Yu. M. Kargin, V. Z. Kondrianina, et D. A. Baitalov, *Zh. Obshch. Khim.* 47, 166 (1977).
- <sup>15</sup>M. A. Michel, G. Mousset, et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 98, 319 (1979).
- <sup>16</sup>M. Baizer, *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*, Dekker New York (1973), p. 347 et suivantes avec ref. citées.
- <sup>17</sup>M. K. Kalinowski et Z. R. Grabowski, *Trans. Farad. Soc.* 62, 926 (1966).
- <sup>18</sup>N. Nicolas et R. Pallaud, *C. R. Acad. Sci.* 267C, 1834 (1968).
- <sup>19</sup>P. Martinet, J. Simonet, et M. Morenas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 814 (1970).
- <sup>20</sup>J. Simonet, *ibid.* 1533 (1970).
- <sup>21</sup>M. K. Kalinowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.* XVIII, II, 865 (1970).
- <sup>22</sup>L. Nadjo et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 33, 419 (1971).
- <sup>23</sup>M. Perrin, P. Pouillen, G. Mousset, et P. Martinet, *Journées de Chimie Organique d'Orsay*, 7-9 Sept. 1977.
- <sup>24</sup>P. Pouillen, M. Perrin, et P. Martinet, *C. R. Acad. Sci.* 284C, 955 (1977).
- <sup>25</sup>M. Perrin, P. Pouillen; G. Mousset, et P. Martinet, *Electrochim. Acta* 24, 73 (1979).
- <sup>26</sup>P. Pouillen, M. Perrin, A. M. Martre, et P. Martinet, *Electrochim. Acta* 24, 315 (1979).
- <sup>27</sup>C. Glacet et J. Weimann, *C. R. Acad. Sci.* 206, 1736 (1938).
- <sup>28</sup>A. Bewick et H. P. Cleghorn, *J. Chem. Soc., Perkin II* 1410 (1973).
- <sup>29</sup>S. Galaj et Y. L. Pascal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3979 (1972).
- <sup>30</sup>E. Laviron et J. C. Lucy, *Ibid.* 2202 (1966).
- <sup>31</sup>S. G. Mairanovskii et V. N. Pavlov, *Zh. Fiz. Khim.* 38, 1804 (1964).
- <sup>32</sup>S. Margel et F. C. Anson, *J. Electrochem. Soc.* 25, 8, 1232 (1978).
- <sup>33</sup>M. E. Peover et J. D. Davies, *J. Electroanal. Chem.* 6, 46 (1963).
- <sup>34</sup>D. Schwartz et B. Larson, *J. Less. Comm. Metals* 5, 365 (1963).
- <sup>35</sup>J. R. Hanson et S. Mehta, *J. Chem. Soc. (C)* 2350 (1969).
- <sup>36</sup>M. K. Kalinowski, *Chem. Phys. Letters* 7, 55 (1970).
- <sup>37</sup>T. M. Krygowsky, M. Lipztajn et Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 42, 261 (1973).
- <sup>38</sup>A. Lasia, *Ibid.* 42, 253 (1973).
- <sup>39</sup>M. D. Ryans et D. M. Evans, *Ibid.* 67, 333 (1976).
- <sup>40</sup>J. S. Jaworski et M. K. Kalinowski, *Ibid.* 76, 301, (1977).
- <sup>41</sup>A. Lasia et M. K. Kalinowski, *Ibid.* 36, 511 (1972).