

HYDRODIMERISATION ELECTROCHIMIQUE DE CETONES AROMATIQUES ENCOMBREES EN MILIEU APROTIQUE ET EN PRESENCE DE CHLORURE DE CHROME

F. FOURNIER, J. BERTHELOT et Y. L. PASCAL*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F,
4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 9 November 1982)

Résumé—La réduction électrochimique de cétones aromatiques encombrées et peu réductibles, est réalisable en milieu approtique (DMF), sur cathode de mercure, en présence de chlorure de chrome(III), à un potentiel correspondant au système Cr(II)/Cr(0), mais beaucoup moins négatif que celui de réduction de la cétone elle-même. Il y a hydrodimérisation sélective en glycol- α et absence totale de polymérisation. Dans le cas de cétones dissymétriques, les diastéréoisomères-*dl* sont formés préférentiellement. L'action du chrome est due soit à la réduction d'un complexe chrome-cétone, soit à la réduction de la cétone par un film de chrome colloïdal sur la surface de l'électrode.

Abstract—The electrochemical reduction of hindered aromatic ketones which are difficult to reduce alone, can be achieved in an aprotic medium (DMF) on a mercury pool cathode, in presence of Cr(III) chloride, at the reduction potential of the Cr(II)/Cr(0) system, but at a less negative potential than that of the ketone itself. There is selective hydrodimerisation into an α -glycol, with total lack of polymerisation. With dissymmetric ketones, the *dl*-diastereoisomers of the diols are produced. The effect of chromium is due either to the reduction of a Cr-ketone complex or to the reduction of the ketone by a film of colloidal chromium on the electrode surface.

La réduction électrochimique d'aldéhydes et cétones aromatiques en milieu aprotique, en particulier dans le diméthylformamide (DMF), a suscité de nombreux travaux.¹ Les caractéristiques pratiques d'un tel milieu sont l'étendue de la zone d'électroactivité, la bonne séparation des potentiels de réduction correspondant aux différents transferts électroniques, la durée de vie plus grande des radicaux et ions formés et une sélectivité plus grande qu'en milieu protonique. Selon les cas, l'électrolyse conduit à des glycols- α et à des alcools, mais les rendements sont souvent très diminués par des réactions de polymérisation. En effet, les radicaux anions électrogénérés sont si nucléophiles et si basiques, au moins pour les substances peu réductibles ($-E_{1/2} > 1.5V$ par rapport à l'électrode à calomel saturé) qu'ils induisent des chaînes de polymérisation. Pour éviter la propagation de ces chaînes, nous avons envisagé la fixation directe ou indirecte du radical-anion, par exemple en l'incluant dans un complexe de métal de transition ou en l'adsorbant.

D'autre part, la réduction de cétones aromatiques dans le DMF en présence de Cr(II), électrogénérée à partir de sels de Cr(III),²⁻⁴ favorise l'hydrodimérisation en diol et inhibe totalement les polymérisations. Ces résultats nous ont incités à généraliser cette méthode au cas de benzocyclanones, dissymétriques et peu réductibles, afin d'obtenir les pinacols correspondants qui peuvent servir de départ à la synthèse de produits cycliques variés, dérivés chryséniques et spiranniques notamment.⁵ Les cétones étudiées dans ce travail sont représentées dans la Figure 1. Au cours de ce travail, nous avons été amenés à nous interroger sur le mécanisme d'action des sels de chrome réduits in situ à un bas état d'oxydation.

Une première remarque peut se déduire des résultats de la réduction chimique, dans le DMF, en atmosphère inerte (argon) des cétones aromatiques par des sels chromeux (Tableau 1). Il apparaît que, pour des cétones peu réductibles ($-E_{1/2} > 1.7V$), la réduction par des sels de Cr(II) est négligeable, l'acétate étant légèrement plus actif (il est à remarquer que dans le cas de CrCl_2 , le cation dans le DMF est $\text{Cr}(\text{DMF})_6^{2+}$).⁵ Pour des cétones plus réductibles, il se forme surtout des alcools secondaires. Or comme nous le verrons, même les premières cétones sont réduites électrochimiquement en présence de sels de chrome(III) dans le DMF (alors que leur électrolyse directe aboutit à leur polymérisation totale).

Analyse polarographique et voltamétrique

Les études ont été faites dans du DMF contenant du bromure de tétrabutylammonium (TBABr) 0.1M comme sel de fond. Les résultats polarographiques concernant les cétones sont donnés dans le Tableau 1. Les potentiels sont repérés par rapport à une électrode à calomel saturé en milieux aqueux, munie d'une jonction remplie de la solution précédente. Les premières vagues sont monoélectroniques comme le montre la comparaison avec le polarogramme du benzaldéhyde dont la première vague est sûrement monoélectronique⁶ et le coefficient de diffusion peu différent de ceux des cétones étudiées. Les deuxièmes vagues ne sont pas toujours visibles car masquées par la décharge du sel de fond.

Une solution de chlorure chromique hexahydraté 10^{-3}M dans le DMF présente deux vagues, une monoélectronique irréversible à -0.96V (système Cr(III)/Cr(II)), l'autre biélectronique irréversible à -1.52V (système Cr(II)/Cr(0)). Une solution anhydre de CrCl_2 donne une seule vague à -1.62V .

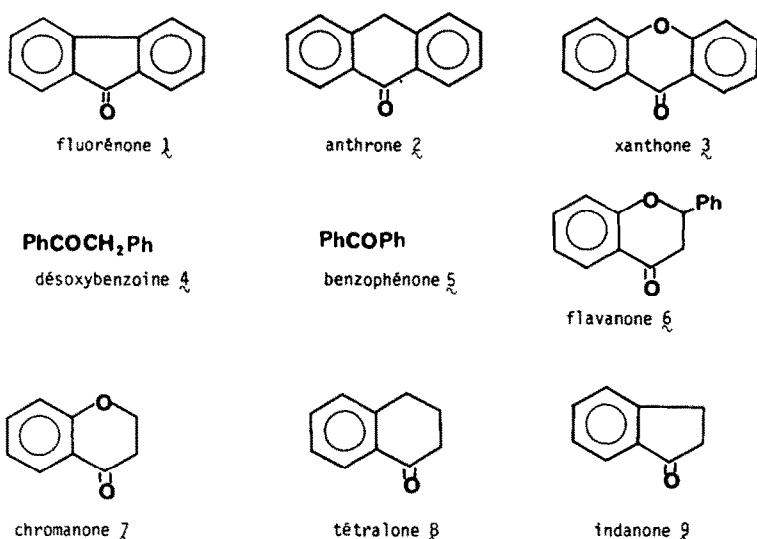


Fig. 1.

Tableau 1. Réduction chimique par des sels chromeux (cétones 5×10^{-3} mol; réducteur: 10^{-2} mol; DMF = 25 cm³). Les pourcentages donnés sont ceux observés après séparation des produits par chromatographie sur couche mince de silice.

	(a) céto : -E _{1/2}	sel de Cr(II) (b)	t ^{re} (°C)	(c): céto : durée :		alcool (%)	diol (%)	autres (%)
				réactif	alcool (%)			
1 : 1,24 et 1,91	A	20	20h		60	32 ^(d)		
	A	90	3h		90			
	C	20	7j	18	54	16 ^(d)		
	C	90	7h		90			
2 : 1,53	A	20	8j					
	A	90	6h		19 ^(e)			
	C	20	12j		7 ^(e)			
	C	90	6h		30 ^(e)			
3 : 1,63	A	20	9j	19		62		
	A	90	7h	15				
	C	20	9j	65		16		polymères
4 : 1,72 et 1,94	A	20	7j	40	28			
	A	90	7h	27	21	24		(tr-stilbène) 16 ^(f)
	C	20	15j	100				(PhCO ₂ H) 11
	C	90	7h	83				8(d1)
5 : 1,75 et 2,10	A	20	12j	63	13	5		
	C	20	12j	100				
6 : 1,84	A	20	18j	83		5(d1)		
	C	20	18j	100		0		
7 : 1,90	A	20	24j	83		8(d1)		
	C	20	24j	100		0		
8 : 1,97	A	20	10j	78		12(d1)		
	A	90	7h	70		17		
	C	20	12j	100		0		
	C	90	7h	82		17		
9 : 2,01	A	20	10j	84	6			
	C	20	10j	100	0			

a) potentiel de demi-vague polarographique, par rapport à l'électrode au calomel et au KCl saturé. Solvant DMF; sel de fond TBABr 0,1M; concentration de la cétone 10^{-3} M

b) A = Cr₂(OAc)₄ (H_2O)₂; C = CrCl₂ anhydre

c) h = heure; j = jour;

d) sous forme de complexe 1:1 diol-alcool secondaire

e) alcool déshydraté en anthracène

f) provenant de la déshydratation de l'alcool secondaire

En voltammetrie cyclique, les courbes observées pour des balayages effectués après agitation de la solution de chlorure chromique, diffèrent selon qu'est utilisée comme électrode une goutte de mercure chaque fois renouvelée (électrode de Kemula ou goutte fixée sur un disque d'or après polissage) ou non. Pour un balayage effectué dans l'intervalle de potentiel correspondant au système lent Cr(III)/Cr(II) (entre -0.5 et -1.3V), la position du pic E_{pc1} de réduction de Cr(III) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage v , avec une pente d'environ -65mV par décade de v . Cela correspond à une valeur du coefficient de transfert $\alpha = 0.46$, en accord avec la valeur trouvée pour l'ion $[Cr(DMF)_4Cl_2]^+$.⁵ Le rapport i_{pa1}/i_{pc1} des courants de pic anodique et cathodique est égal à un, ce qui indique une réoxydation totale de l'espèce Cr(II) formée, et i_{pc1} varie linéairement avec $v^{1/2}$. Des cycles successifs n'indiquent pas de passivation de la surface de l'électrode. Si les balayages ont lieu entre -0.5V et -2.3V, les résultats sont plus complexes et moins reproductibles. Avec une goutte neuve le potentiel du pic de réduction du système Cr(II)/Cr(0), E_{pc2} , est indépendant de v (dans l'intervalle $5mVs^{-1}$ à $500mVs^{-1}$) et reste égal à -1.53V. Les pics de réoxydation E_{pa2} (vers -1V) et E_{pa1} sont très faibles. Avec une goutte non renouvelée, les voltogrammes se modifient à chaque cycle. Par exemple pour $v = 100mVs^{-1}$, au premier cycle apparaissent les pics cathodiques nets E_{pc1} à -1.02V et E_{pc2} à -1.53V et au retour des pics anodiques très faibles E_{pa2} à -0.98V et E_{pa1} à -0.63V. Pour les cycles suivants, le pic E_{pc1} diminue en s'aplatissant; le deuxième est remplacé par un palier avec une bosse à -1.80V qui évolue en un pic vers -1.95V en diminuant. Les pics E_{pa2} et E_{pa1} restent faibles et ne se déplacent pas nettement. Enfin le voltammogramme finit par de-

venir plat. Tout cela semble indiquer la formation d'un film imperméable aux espèces Cr(III) de la solution. Les modifications irréversibles de la surface de l'électrode sont imputables aux espèces Cr(0) formées (amalgame ou film de métal colloïdal).

Si à une solution $10^{-3}M$ de chlorure chromique hexahydraté, des quantités croissantes de cétone sont ajoutées, la (ou les) vague(s) polarographique de celle-ci n'apparaît pas jusqu'à l'équimolarité. La première vague Cr(III)/Cr(II) n'est pratiquement pas modifiée, alors que la seconde Cr(II)/Cr(0) l'est un peu. Cette dernière est contrôlée par la diffusion comme le montre la linéarité de la variation du courant limite avec la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure, à l'équimolarité. Au delà de l'équimolarité, la (ou les) vague(s) propre à la cétone en excès se superpose à la courbe $i - E$ précédente. Pour les cétones telles que 1 et 2 dont la première vague est comprise entre celles des systèmes Cr(III)/Cr(II) et Cr(II)/Cr(0), l'étude a été effectuée^{2,3}. La seconde vague observée à l'équimolarité a été attribuée à la réduction d'un complexe formé entre Cr(II) et la cétone. L'addition de cétone 1, 3, 4 ou 5 fait varier légèrement le potentiel de réduction Cr(II)/Cr(0) ce qui peut effectivement correspondre à la formation d'un tel complexe (Tableau 2). Le comportement de l'anthrone 2 est particulier. La réduction chimique prédominante en bianthrone (Tableau 1) montre la localisation préférentielle de l'électron transféré sur le système cyclique plutôt que sur le carbone. De même, la position de la seconde vague polarographique (d'ailleurs mal définie) semble indiquer l'absence de ce type de complexation, à la différence de ce qui est observée par exemple pour la xanthone 3 dont la structure est pourtant très voisine. On peut penser qu'en fait il pourrait se faire plutôt le radical anion aromatique de l'antracénol, non coordiné au

Tableau 2. Potentiels de demi-vague polarographique d'un mélange équimolaire $10^{-3}M$ de chlorure chromique hexahydraté et de cétones dans du DMF contenant TBABr 0.1M. Electrolyse d'une solution équimolaire $7 \times 10^{-2}M$ au potentiel contrôlé E_{imp} . Les pourcentages donnés sont ceux observés après séparation des produits par chromatographie sur couche mince de silice.

Cétone	$-E_{1/2}$		électrolyse		
	1ère vague	2ème vague	$-E_{imp}$	alcool (%)	diol (%)
1	1,08		1,15	48(a)	38(a)
2	0,93	1,55	1,50	60(b)	0
3	0,95	1,44	1,50	90	0
4	0,95	1,48	1,60	6	64 (dl: 37 méso: 29)
5	0,96	1,45	1,60	18	74
6	0,95	1,54	1,70	0	81 (dl: 52 méso: 29)
7	0,95	1,53	1,70	0	78 (dl: 62 méso: 16)
8	1,02	1,53	1,70	0	84 (dl: 65 méso: 19)
9	0,97	1,53	1,70	0	63 (dl: 48 méso: 15)

a) partiellement sous forme d'un complexe 1:1 fluorénol-diol

b) déshydraté sous forme d'antracène. On obtient en outre 20% d'anthraquinone

chrome(II). La xanthone ne pouvant pas subir cette aromatisation, aurait un comportement normal. Pour les cétones moins réductibles que Cr(II), 6 à 9, bien que la vague de la cétone libre soit toujours supprimée, la position du potentiel de réduction Cr(II)/Cr(0) n'est plus modifiée. Or c'est le cas le plus intéressant pour l'électrolyse préparative, car la présence du chrome permet une hydrodimérisation sélective et à un potentiel moins négatif que celui nécessaire pour la cétone libre (et qui d'ailleurs se polymériserait totalement). Par la suite nous décrirons donc les phénomènes observés avec ces dernières cétones, en prenant le cas typique de la tétralone 8 par exemple. Comme la hauteur de la deuxième vague (à $-1.53V$) ne varie pratiquement pas quand on ajoute de la cétone, et que la vague propre de cette cétone n'apparaît pas jusqu'à l'équimolarité, il s'ensuit qu'il se forme un complexe chrome-cétone dont le coefficient de diffusion est voisin de celui du complexe $\text{Cr}(\text{DMF})_6^{2+}$ et que la réduction correspondante est biélectronique; celle-ci doit donc conduire à un complexe $\text{Cr}(0)$ -cétone ou $\text{Cr}(\text{I})$ -cétyle.

Si à une solution 10^{-3}M de cétone on ajoute peu à peu des quantités croissantes de chlorure chromique, la (ou les) vague(s) de la cétone diminue régulièrement jusqu'à l'équimolarité pendant que croissent les vagues précédentes vers -1 et $-1.5V$. Les polarogrammes obtenus par mélange de chlorure chromeux anhydre et de cétone sont identiques aux précédents (à la disparition de la vague à -1V près).

Les analyses par voltammetrie cyclique des mélanges de Cr(III) et des cétones les plus réductibles ont été effectuées.² Nous avons entrepris celle de la tétralone. Avec une goutte neuve, la courbe $i - E$ dépend de la vitesse de balayage v (Tableau 3). Pour un mélange équimoléculaire de sel de chrome et de cétone et si l'intervalle de potentiel considéré implique seulement le système Cr(III)/Cr(II) (-0.5 à $-1.3V$), la goutte de mercure n'est pas passivée et les courbes $i - E$ sont reproductibles pour des cycles successifs. La variation avec v du pic E_{pc1} est la même qu'en absence de cétone ($\partial E_{pc1}/\partial \log v \approx -65\text{mV}$) dans l'intervalle de v de 5 à 500mVs^{-1} . C'est l'indice

d'une absence de réaction notable entre la cétone et le Cr(II) électrogénéré, pendant les durées de balayage utilisées. Si toutefois un complexe Cr(II)-cétone se formait lentement, il devrait alors se réduire à un potentiel plus négatif que celui de la réduction Cr(II)/Cr(0) d'après les résultats polarographiques. Mais alors à ce dernier potentiel, la transformation de Cr(II) en Cr(I) ou Cr(0) pourrait déplacer dans le sens de la dissociation l'équilibre de formation du complexe Cr(II)-cétone, qui finalement n'aurait pas un rôle direct dans l'hydrodimérisation. i_{pc1} varie linéairement avec $v^{1/2}$ et le rapport i_{pa1}/i_{pc1} reste voisin de un. Pour un balayage entre -0.5 et $-2.3V$ E_{pc2} semble d'abord se déplacer anodiquement jusque vers $v = 30\text{mVs}^{-1}$ puis cathodiquement avec pente de l'ordre de -30mV par décade de v . En même temps apparaît le pic E_{pc3} de réduction de la tétralone libre vers $-2V$ pour $v > 10\text{mVs}^{-1}$. Celui-ci d'abord très faible et se déplaçant anodiquement se fixe à $-1.985V$ à partir de $v = 30\text{mVs}^{-1}$ pendant que sa hauteur relative croît et que le système devient plus en plus réversible quand v croît. Il apparaît donc que les complexes entre la cétone et les sels de chrome révélés par la polarographie ne se forment que très lentement et n'affectent les voltammogrammes que pour des balayages à vitesses très faibles. Cela est confirmé par le comportement obtenu par variation de la concentration de la cétone (Tableau 4) pour une vitesse de balayage fixée (50 ou 200mVs^{-1}). Les pics E_{pc1} et E_{pc2} sont pratiquement fixes, et E_{pc3} (qui n'apparaît que pour des concentrations pas trop petites devant celle du sel de chrome) se déplace d'abord légèrement vers des potentiels plus cathodiques. Ces résultats amènent à penser qu'une espèce Cr(I) fixe lentement une molécule de cétone puis est ensuite réduite par un électron ou qu'une espèce Cr(0) fixe une molécule de cétone. Les produits obtenus ne se réoxydent pas, sans doute par suite d'une désactivation chimique rapide. Si le balayage est rapide, la cétone n'a pas le temps d'être complexée entièrement et est réduite réversiblement pour son propre compte.

Avec une goutte de mercure non renouvelée à chaque cycle, se superposent les courbes $i - E$ déjà

Tableau 3. Voltammogramme obtenu entre -0.5 et $-2.3V$ sur une goutte de mercure neuve dans une solution équimoléculaire de chlorure chromique hexahydraté et de tétralone 10^{-3}M , dans du DMF contenant du TBABr 0.1M

v (mVs^{-1})	$-E_{pc1}$	$-E_{pc2}$	$-E_{pc3}$	$-E_{pa3}$	$-E_{pa2}$	$-E_{pa1}$	
5	0,94	1,52(pa1)	(a)	2,10(ep.tf)	1,91(ep.tf)	0,99(tf)	0,63(f)
10	0,95	1,52	2,07(f)	1,91(ep.tf)	0,99(tf)	0,63(f)	
20	0,965	1,51	2,02(m)	1,90(ep.tf)	1,00(tf)	0,63(f)	
50	0,995	1,51	1,985(m)	1,89(m)	1,00(tf)	0,63(f)	
100	1,020	1,52	1,985(F)	1,89(F)	1,00(tf)	0,63(f)	
200	1,035	1,53	1,985(F)	1,89(F)	1,00(tf)	0,63(f)	
500	1,065	1,535	1,985(F)	1,89(F)	1,00(tf)	0,63(f)	

Tableau 4. Evolution du voltammogramme obtenu entre -0.5 et $-2.3V$ sur une goutte de mercure neuve dans une solution de chlorure chromique hexahydraté $10^{-3}M$ et de téralone à la concentration C dans du DMF contenant du TBABr $0.1M$, pour une vitesse de balayage $v = 50mVs^{-1}$.

$C \times 10^3$ (M)	$-E_{pc_1}$	$-E_{pc_2}$	$-E_{pc_3}$	$-E_{pa_3}$	$-E_{pa_2}$	$-E_{pa_1}$
0,10	1,02	1,52	-	-	0,99(tf)	-
0,25	1,02	1,52	-	-	0,99(tf)	-
0,50	1,01	1,52	1,97(ep.tf)	1,90(ep.tf)	0,985(tf)	0,63(tf)
0,75	1,00	1,52	1,99(f)	1,90(ep.f)	0,985(tf)	0,63(tf)
1,00	1,00	1,53	1,99(m)	1,89(m)	0,995(tf)	0,63(tf)
2,00	1,00	1,535	2,02(F)	1,93(F)	1,00(tf)	0,65(tf)
5,00	-	1,55	2,02(F)	1,935(F)	-	-
10,00	-	-	2,02 (F)	1,935(F)	-	-

observées pour le chlorure chromique seul (modifications et disparition progressives des pics) et le voltammogramme de la cétone qui finit par subsister seul. De même une goutte ayant déjà servi reste passivée même après nettoyage par de l'eau et de l'acétone, et séchage: elle ne révèle plus que le voltammogramme de la téralone. Il apparaît donc que le film superficiel formé sur l'électrode dès que le potentiel dépasse cathodiquement celui de reduction du système Cr(II)/Cr(0) soit plus ou moins isolant pour les ions complexes métalliques mais non pour les molécules de cétone. Lors de l'électrolyse préparative réalisée sur nappe de mercure constamment agitée, à un potentiel contrôlé compris entre ceux de réduction des systèmes Cr(II)/Cr(0) et cétone/cétyle, il est probable que le film superficiel est rompu en permanence et qu'on se trouve plutôt dans les conditions correspondant au premier passage voltamétrique dans le cas d'un balayage lent.

Electrolyse à potentiel contrôlé

Une électrolyse à potentiel contrôlé (mélange équimolaire $7 \times 10^{-2}M$ de chlorure chromique hexahydraté et de cétone dans du DMF contenant du TBABr $0.1M$) à $-1.15V$, sur le palier de la vague de réduction Cr(III)/Cr(II), aboutit toujours à la récupération de la cétone initiale, sauf dans le cas de la fluorénone qui est aussi la seule réductible par Cr(II) (Tableaux 1 et 2). Une électrolyse à un potentiel correspondant au palier de la vague de réduction du complexe chrome-cétone, permet d'obtenir avec un bon rendement les glycols- α d'hydrodimérisation. Ces diols sont toutefois accompagnés d'alcools secondaires lorsque les cétones elles-mêmes se réduisent avant $-1.7V$. Les glycols- α obtenus avec les cétones dissymétriques sont en majorité les diastéréoisomères-*dl*, ce qui s'explique bien par des effets stériques, si on admet qu'au moment de la soudure des radicaux ions cétyles, ceux-ci sont fixés au chrome par leurs atomes d'oxygène, conduisant alors au pinacolate fixé sous sa forme cisoïde, dont la

configuration *dl* est beaucoup moins encombrée (un raisonnement analogue est développé dans Ref. 7 pour la réduction chimique de l'indanone). Seules les configurations des diols correspondants à **9** ont été jusqu'à là déterminées de façon rigoureuse,^{7,8} mais nous avons pu mettre au point une méthode spectrale d'attribution de toutes les configurations, et qui sera détaillée dans une autre publication. Il est à remarquer que la réduction directe des cétones dans le DMF au potentiel de leur première vague polarographique donne surtout des polymères (plus de 80%) pour les cétones les moins réductibles, et de l'alcool secondaire en majorité pour les autres.³

L'hydrodimérisation de la cétone en présence de sel de chrome est de nature catalytique. L'électrolyse d'un excès de cétone ($0.7M$) en présence de sel chromique ($0.07M$) est très longue (3 à 4 jours) mais permet d'obtenir plus de produit de réduction que la quantité de sel de chrome initiale. Avec 4 par exemple, après le passage de $3F$ par mole de chrome et $1.4F$ par mole de cétone (y compris la quantité d'électricité consommée par les réactions parasites et qu'on peut évaluer à $0.2F$ environ), il ne subsiste que 4% de la cétone, et on isole 13% d'alcool secondaire et 34% de diols. Avec la téralone **8**, dans les mêmes conditions, après passage de $3F$ par mole de chrome et $0.8F$ par mole de cétone, il reste 47% de celle-ci et il s'est formé 28% de diols (24% de *dl* et 4% de méso).

Pour tenter d'analyser le mécanisme de la réduction indirecte en présence des sels de chrome, particulièrement dans le cas des cétones les moins réductibles, nous avons enregistré les polarogrammes et voltammogrammes sur des échantillons prélevés en cours d'électrolyse (effectuée à $-1.7V$) et ramenés à des concentrations de $10^{-3}M$. Pour l'équimolarité entre le chrome et la cétone (par exemple la téralone), au début, le polarogramme présente la vague Cr(III)/Cr(II) et celle de réduction du complexe chrome-cétone. Pendant le passage du premier Faraday, la première vague disparaît peu à peu mais en même temps, celle de la cétone libre commence à réap-

paraître. Entre 1 et 2F, la vague du complexe diminue pendant que celle de la cétone augmente et devient égale à la précédente à 2F. Entre 2 et 3F, ces deux vagues décroissent ensemble; entre 3 et 4F la vague de la cétone disparaît, puis celle du complexe entre 4 et 4.5F. L'intensité du courant d'électrolyse est forte et constante (250mA) pendant le passage du premier Faraday (réduction rapide de Cr(III) en Cr(II)) pendant que le potentiel d'équilibre de la solution décroît de la façon attendue de -0.5 à -0.8V. Puis entre 1 et 3F, l'intensité décroît de façon exponentielle (de 250 à 20mA), alors que le potentiel d'équilibre présente un palier (vers -0.8V) jusqu'à 2.5F puis croît vers un nouveau palier plus positif (-0.35V). Après 4F, le courant est faible et constant, et le potentiel reste au palier précédent. Ces phénomènes se retrouvent avec toutes les cétones étudiées; en particulier les vagues de la cétone réapparaissent même s'il y en a deux (cas de 5). Il y a donc libération d'un partie de la cétone en cours d'électrolyse. Pendant ces opérations, la quantité d'électricité consommée par les réactions parasites, est de l'ordre de 0.2F (électrolyse à blanc).

A titre de comparaison, nous avons étudié le comportement en cours d'électrolyse d'une solution 7×10^{-2} M de chlorure chromique seul. Pendant le passage du premier Faraday (au potentiel contrôlé de -1.3V) le potentiel d'équilibre varie de la façon attendue de -0.5 à -0.7V, pendant que le courant reste constant. A 1F, il ne subsiste plus en polarographie que la vague Cr(II)/Cr(0). L'électrolyse est alors poursuivie à -1.7V. De 1 à 3F, le potentiel d'équilibre reste constant à -0.7V pendant que le courant chute de 150 à 10mA; la vague polarographique Cr(II)/Cr(0) diminue et disparaît à 3F. Ensuite, un courant résiduel faible se maintient, dû à une lente réoxydation du chrome par le milieu et à la réduction des impuretés éventuelles.

Les voltammogrammes réalisés en cours d'électrolyse du mélange équimolaire sel de chrome-cétone sont plus complexes. Par exemple avec une concentration de 10^{-2} M et une vitesse de balayage de 100mVs^{-1} , les pics Cr(III)/Cr(II) (irréversible) et du complexe chrome-cétone (irréversible) disparaissent en 2F alors que celui de la cétone persiste au delà de 4F et devient de moins en moins irréversible (Tableau 5). La même étude faite pour comparaison en cours d'électrolyse du chlorure chromique 10^{-2} M seul montre que le premier pic cathodique initial à -1.02V est après 1F transformé en

un palier très bas avec des ondulations à -1.0 et -1.26V, celui à -1.70V évolue vers -1.84V sans diminuer; au retour le pic anodique à -0.61V persiste. A 2F, seul subsiste le pic à -1.84V, et à 3F, il n'y a plus rien. Ainsi lors de l'électrolyse du mélange chrome-cétone, les petites ondulations secondaires sont des post-pics dûs au chrome, et le pic à -1.84V peut être masqué par celui de la cétone libre.

Dans les conditions de l'électrolyse, il est très difficile d'obtenir le nombre d'électrons nécessaires à l'obtention des glycols- α pour plusieurs raisons. D'abord, il est difficile d'évaluer la fin de l'électrolyse car le diol formé n'est pas libéré; par chromatographie sur couche mince de silice, seule la cétone restante donne une tache. Le pinacol forme vraisemblablement un complexe stable dans le DMF, non élutable en chromatographie, ou bien reste fortement fixé sur un métal colloidal; il ne peut être libéré que par hydrolyse dans le traitement ultérieur par l'eau (qui détruit le complexe en donnant un précipité d'hydroxyde de chrome).

En voltammetrie cyclique, le dosage de la cétone en fin de réaction est géné par le recouvrement des pics à -1.84 et -2.02V. C'est encore la polarographie qui est la plus commode et permet d'indiquer la disparition totale de la cétone et du complexe chrome-cétone entre 4 et 5F. Comme il faut 1F pour chaque mole de cétone, finalement Cr(III) aurait consommé 3 à 4F et serait formellement arrivé au stade Cr(0). On pourrait alors penser que l'électrolyse correspond à la réduction très lente du complexe Cr(0)-cétone (ou Cr(I)-cétyle). Mais, on ne peut jamais arriver à l'état de courant nul en cours d'électrolyse même avec le sel de chrome seul. Cela pourrait être dû à la réoxydation continue du chrome réduit à un bas état d'oxydation, soit par le solvant, soit par des produits d'oxydation provenant du compartiment anodique. Si on renouvelle tous les 0.1F le milieu anodique, le courant d'électrolyse du mélange chrome-tétralone reste constant pendant le premier Faraday (250mA) puis chute jusqu'à 25 mA à 2F et s'annule à 2.9F. Le potentiel d'équilibre se fixe très vite à -0.7V pendant 2F puis monte brusquement à -0.35V. Après extraction du mélange réactionnel, on récupère 58% de cétone et 28% de diol (*d*: 17%, *m*: 11%). Donc 0.3F a été utilisé pour l'hydrodimérisation et 2.6F au plus pour la réduction de Cr(III). Le complexe en fin de réduction pourrait être ainsi du type Cr(0)-cétone ou Cr(I)-cétyle. Mais dans ces conditions on ne peut dépasser 3F (courant

Tableau 5. Voltammogrammes réalisés en cours d'électrolyse d'un mélange équimolaire 10^{-2} M de chlorure chromique hexahydraté et de téralone, après passage de 2 Faradays (vitesse de balayage 100mVs^{-1}).

$Q(f)$	-Epc ₁	-Epc ₂	-Epc ₃	-Epa ₃	-Epa ₁
0	0,97(m)	1,63(f); 1,78(ep)	2,11(F)	1,88(m)	0,61(m)
1	0,98(f); 1,26; 1,62(f) (pal. f.)		2,06(F)	1,88(ep); 1,77(ep)	0,61(m)
2	1,35(pal. tf)	1,78(tf)	2,05(F)	1,91(f)	0,61(f)
3		1,83(ep. tf)	2,02(F)	1,91(m)	
4			2,01(F)	1,90(m)	

nul). Donc pour que la totalité de la cétone soit hydrodimérisée, il serait nécessaire de faire intervenir un oxydant qui diffuserait à partir du compartiment anodique et devant servir à la régénération d'une espèce active. Si on enlève le séparateur entre les compartiments cathodique et anodique, même après passage de 10F, la téralone est entièrement récupérée; pendant toute la durée de l'électrolyse, le courant reste constant (200mA) ainsi que le potentiel d'équilibre de la solution (+0.4V). On obtient le même résultat négatif si après avoir fait passer 2F en atmosphère d'argon, on réalise alors un barbotage avec de l'air comprimé: après 8F, la cétone est intouchée et en polarographie, la vague de la téralone apparaît seule.

Une autre façon plus commode de compter le nombres d'électrons consommés par la réaction est d'arrêter l'électrolyse avant qu'elle soit terminée. Cela minimise l'influence des réductions parasites. Dans un mélange équimolaire $7 \times 10^{-2} M$ de chrome et de téralone on fait passer 2.5F. La moitié de la solution est hydrolysée immédiatement; l'autre moitié est conservée dans le réacteur en atmosphère d'argon pendant 15 heures avant l'hydrolyse, afin de permettre à des réactions chimiques très lentes éventuelles d'évoluer. Les résultats observés avec les deux fractions sont identiques: téralone récupérée: 60%, diol: 29% (*dL*: 21%, *méso*: 8%). On peut conclure que l'hydrodimérisation se fait pendant l'électrolyse et non par réaction chimique très lente de la cétone avec une espèce à bas état d'oxydation du chrome électrogénéré; 0.3F au moins a été utilisé par l'hydrodimérisation et donc au plus 2.2F par Cr(III) ou 1.2F par Cr(II). La réaction électrochimique pourrait amener à une espèce Cr(0)-cétone (ou Cr(I)-cétyle). On ne peut toutefois exclure la réduction, au moins partielle, de la cétone par un amalgame de chrome électrogénéré ou par du chrome colloïdal, comme pourrait le laisser supposer le dépôt sur la surface du mercure d'une boue griseâtre.

Une augmentation de la température (60°) ne modifie pas le cours de l'électrolyse: les intensités et les potentiels d'équilibre en cours d'électrolyse ne sont pas modifiés, ni les polarogrammes en cours de réaction. Il en est de même si un excès de sel chromique est utilisé: si la quantité en est double de celle de la téralone, les caractéristiques électriques de l'électrolyse restent les mêmes, seule l'apparition de la vague polarographique de la cétone libre est retardée jusqu'à passage de 2F par mole de sel, ce qui indique un déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe chrome-cétone.

Nous avons essayé de changer de sel de fond. Avec l'iodyure de tétrabutylammonium, les phénomènes observés sont presque identiques; en cours d'électrolyse, la cétone libre apparaît seulement un peu plus vite (dès le passage de 1F). Avec NaClO₄ (pour lequel la vague polarographique de la téralone est masquée par la décharge du sel de fond, et le potentiel de demi-vague du complexe déplacé à -1.47V), la seule différence est une diminution de l'intensité du courant d'électrolyse.

CONCLUSION

Il apparaît donc que, même pour des cétones aromatiques dont le potentiel de demi-vague est plus négatif que celui du complexe Cr(II)-cétone, l'hydrodimérisation est permise dans le DMF en

TET Vol. 40, No. 2-F

présence de sels de chrome(II). Les rendements sont excellents et la polymérisation est complètement inhibée. La méthode est donc très intéressante en synthèse car beaucoup plus sélective et performante que la réduction chimique⁷⁻¹² ou photochimique.⁸⁻¹⁶ Mais le mécanisme en paraît complexe et difficile à analyser par les méthodes électrochimiques habituelles à cause de la formation irréversible d'espèces superficielles qui modifient les conditions des transferts électro-niques. L'hydrodimérisation apparaît comme due soit à la réduction d'un complexe entre du chrome à bas degré d'oxydation (I ou 0) et la cétone ou le radical cétyle, soit encore à la formation d'un film de chrome colloïdal à la surface de l'électrode. Pour rendre compte de l'inhibition de la polymérisation, il semble nécessaire que le radical électrogénéré directement ou indirectement, soit fixé par coordination ou chimisorption grâce à son atome d'oxygène sur un site agissant comme acide de Lewis. Cela explique en même temps la formation préférentielle des isomères *dl* des diols quand la cétone est dissymétrique, ainsi que le gain d'énergie d'activation observé pour la réduction de la cétone. L'hydrodimérisation se ferait alors entre espèces moins nucléophiles et géométriquement bien disposées, ce qui éviterait l'initiation des chaînes de polymérisation. Les glycols (ou glycolates) formés seraient libérés lors de l'hydrolyse ultérieure. Pour les cétones plus réductibles que le chrome(II), comme la fluorénone, leur réduction pourrait être, au moins en partie, réalisée directement par Cr(II) électrogénéré pendant la durée de l'électrolyse, comme le montre la similitude des résultats des réactions chimiques et électrochimiques.

Nous avons entrepris une étude de la nature du film obtenu par réduction des sels chromiques. Toutefois les phénomènes paraissent plus simples avec d'autres sels des métaux de transition qui permettent aussi l'hydrodimérisation sélective des cétones aromatiques peu réductibles. C'est le cas par exemple du système Mn(II)/Mn(0) qui conduit à des résultats très voisins de ceux obtenus avec Cr(II)/Cr(0), sans qu'il soit nécessaire d'invoquer la formation préliminaire de complexes Mn(II)-cétone. Les courbes de polarographie et de voltammetrie cyclique présentent des caractéristiques voisines pour les sels de manganèse et de chrome, mais dans le premier cas il n'y a pas la complexité engendrée par l'existence d'un système Mn(III)/Mn(II), ni par des problèmes de passivation irréversible de la surface de l'électrode (reproductibilité des voltammogrammes sur une même goutte après plusieurs cycles). Des résultats détaillés seront présentés dans un autre article.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés au banc de Köfler et au microscope à platine chauffante Leitz. Les spectres IR ont été obtenus avec un Spectromètre Pye-Unicam SP3-200; ceux de RMN ¹H avec les appareils Bruker WP80 et Bruker SY250.

En électrochimie, tous les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel et KCl saturé en milieu aqueux, munie d'une jonction remplie avec la solution de TBABr dans le DMF utilisée comme solvant (électrode Tacussel RDJ/C10).

Les polarogrammes ont été enregistrés sur une table traçante XY Ifelec IF3802 couplée à un polarographe PAR 174A. Les voltammogrammes ont été réalisés grâce à un potentiostat PAR 173 gouverné par un générateur de signaux PAR 175, sur goutte de mercure fournie par une

électrode de Kemula à piston micrométrique, ou accrochée à un disque d'or poli de 1 mm de diamètre.

Les phénomènes de passivation de la surface d'électrode de mercure ont empêché l'obtention de mesures précises et reproductibles. L'utilisation d'une goutte de mercure fixée à un disque d'or imposait chaque fois un polissage préalable à l'alumine de 0.25 µm de grain. L'emploi de l'électrode de Kemula nécessitait le nettoyage fréquent de l'appareil et le remplacement du mercure par suite d'une tendance très nette de la solution à remonter dans le capillaire et à y polluer le mercure. C'est ainsi que la précision des déterminations des potentiels était au mieux de $\pm 10\text{mV}$ ce qui empêcha une analyse sûre des mécanismes à partir de l'évaluation des pentes ($\partial E_{pc}/\partial \log_{10} \text{C}$, $\partial E_{pc}/\partial \log_{10} \text{C}^\circ$ et $\partial E_{pc}/\partial \log_{10} [\text{H}_2\text{O}]$) lorsque celles-ci étaient faibles.

Les électrolyses ont été réalisées en atmosphère d'argon, à 20° avec un potentiostat PAR 173 muni d'un coulomètre PAR 179, sur une cathode de mercure de 26 cm² environ de surface et agitée avec un barreau aimanté. Les compartiments anodique et cathodique étaient séparés par une pastille de verre fritté de porosité 4 et de 2.5 cm de diamètre. L'anode était un disque de platine de 2 cm de diamètre.

Le DMF utilisé contenait du bromure de tétrabutylammonium 0.1M et un peu d'eau, $2 \times 10^{-2}\text{M}$ environ (dosage de Karl-Fischer). Ainsi pour les analyses voltamétriques avec des concentrations en CrCl₃, 6H₂O, de 10^{-3}M , la concentration d'eau était de l'ordre de 2 à $3 \times 10^{-2}\text{M}$; pour les électrolyses où la concentration de sel chromique était en général de $7 \times 10^{-2}\text{M}$ ($5 \times 10^{-3}\text{M}$ dans 70 cm³ de solvant), la concentration d'eau était de 0.45M environ.

En fin de réaction (déterminée par analyse polarographique) le mélange obtenu était versé dans un grand volume d'eau (700 cm³ au moins), extrait à l'éther et séché

sur sulfate de sodium. Le solvant était chassé sous vide, le résidu séparé par chromatographie en couche mince de gel de silice.

Reductions chimiques

Un mélange de $5 \times 10^{-3}\text{ mol}$ de cétone, 10^{-2} mol de réducteur (CrCl₂ ou Cr₂(OAc)₄(H₂O)₂) dans 20 cm³ de solvant, préalablement dégazé par barbotage d'argon était agité en atmosphère d'argon au moyen d'un agitateur magnétique. Les conditions sont données dans le Tableau 1. En fin de réaction, le mélange brun-vert obtenu était versé dans un grand volume d'eau et traité comme précédemment.

Description des produits obtenus

Beaucoup sont très connus et nous les avons identifiés par leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques, par comparaison avec celles d'échantillons authentiques. Nous ne décrirons que les particularités et les spectres de RMN des glycols qui sont en général imparfaitement décrits (solvant diméthylsulfoxyde).

Difluorényl-1,1'-diol-1,1'. Le glycol ($F = 193^\circ$) est bien connu.¹⁰ Toutefois nous l'avons récupéré sous forme d'un complexe du diol et de la fluorénone fondant à 140° puis recristallisé pour refondre à nouveau à 192°. Les spectres de RMN¹H et ¹³C dans CDCl₃ ou DMSO-d6 sont les superpositions des spectres du diol (préparé selon Ref. 10) et du fluorénol en quantités égales. De même le spectre UV dans l'éthanol est la somme des spectres des composants. Donc le complexe n'existe qu'à l'état cristallisé et est dissocié en solution. Il peut être reconstitué à partir des composants par évaporation d'une solution équimolaire dans l'éthanol. On peut aussi obtenir dans les mêmes conditions un complexe jaune ($F = 125^\circ$) du diol et de la fluorénone, déjà décrit¹² et lui aussi instable en solution (RMN, UV).

Tableau 6. Signaux de RMN des protons aromatiques des diols (solvant; DMSO-d6)

diol	litt.	F (°C)	δ (ppm)				J (Hz)				
			A	B	C	D	AB	AC	BC	BD	CD
11	(10,12)	193	massif = 6,9 à 7,6 7,46 7,19 7,01 7,03 (100° C)				7,5	1	7,5	1	8,0
33	(12)	221	7,03 6,90 7,23 6,78				7,5	1	7,0	0,8	8,2
66	(15)	268 (a) d1	7,67 7,00 7,22 6,88				7,6	1,5	7,5	1,1	8,0
66	(15)	240 (b) meso	6,76 6,72 7,17 6,81				8,0	1,5	7,4	0,8	8,1
77	(15)	120 (c) d1	8,02 6,9 à 7,10 7,17 7,71 (massif) 6,80								
77	(15)	214 d1	8,13 6,88 7,14 6,77				8,0	1,6	7,2	1,3	8,2
77	(15)	181 meso	7,25 6,73 7,12 6,72				6,9	1,1	7,1	0,6	8,9
88	(7,8,14)	194 d1	8,18 7,14 7,12 7,03				8,0	1,7	7,1	1,9	7,2
88	(7,8,14)	123 meso	6,99 6,88 7,06 6,94				8,0	1,3	7,5	0,9	7,7
99	(7,9)	155 d1	7,60 7,17 7,20 7,16				7,9	1,5	7,8	1,3	7,6
99	(7,9)	126 meso	6,94 6,99 7,15 7,08				8,0	1,2	7,3	0,8	7,6

a) substituants phényles = 7,43 (8H) ; 7,35 (2H)

b) substituants phényles = 7,24 (8H) ; 7,36 (2H)

c) mélange inséparable de deux isomères d1 ou isomère dissymétrique (à substituants phényles exo-endo)

Tableau 7. Signaux de RMN des protons des cycles saturés des diols (solvant DMSO-d₆)

diol	F (°C)	δ_{OH}	δ (ppm)			J (Hz)			
			α	β	γ	α_{gem}	β_{gem}	γ_{gem}	$\alpha\beta$
66	268	5,31	1,79	6,23		13,9			2,5
			2,61						13,5
66	240	5,28	2,15	6,01		14			2,5
			2,72						13
77	120 (a)	6,06 5,71	2,03 1,54; 2,28	5,33 5,01		14,5			1-7 11,2
77	214	5,72	1,33 1,58	3,90 4,06		14,5 11,4			2,2-2,9 4-11,9
88	181	5,28	1,93 2,20	4,14 3,94		14,3 10,7			3,7-4,2 7-8,8
88	194	5,30	1,30 1,20	1,55 2,50	2,60	14,6 16 (?)	15,8	15,8 1,9-5,1 5,1-12,1 5,8-12,8	2,4-4
88	123	4,91	1,92 2,01	1,43 1,57	2,51 2,11	15,0 13,5	15,6	3,8-4,2 4,9-10,5	4-5 6,3-9,4
99	155	5,15	1,91 1,73	2,70 2,85		13,7 15,8			5-5,9 9-9,2
99	126	5,12	1,94 2,37	2,75 2,27		13,4 14,1		3,8-8,1 9,1-10,2	

Spectres de RMN¹H des diols. Les diols correspondants aux cétones 1,2, ..., 9 seront notés 11,22, ..., 99. Le diol 11 d'hydrodimérisation de la fluorénone présente un cas à part. Il est le seul sujet à une rotation générée autour de la liaison C-C reliant les deux fonctions alcool. Cela se traduit par un massif constitué de bandes larges et non résolues pour les protons aromatiques à 22° (proche de la température de coalescence). A 100°, le massif est bien résolu. Pour les autres glycols, les signaux sont bien résolus et très différents pour les diastéréoisomères, ce qui permet les attributions des configurations. La méthode sera détaillée dans une autre publication. Les signaux des protons aromatiques sont donnés dans le Tableau 6; ils sont notés A, B, C, D, à partir de la position en β du groupe alcool. Pour les isomères 11, le signal du proton A est déplacé vers les champs faibles, ce qui permet leur identification. Les protons du cycle saturé sont notés α, β, \dots selon leur position par rapport au groupe alcool, et leurs déplacements chimiques sont consignés dans le Tableau 7. Les glycols 77 dérivant de la flavanone présentent seuls des difficultés d'isolement à cause du nombre de diastéréoisomères possibles. Les deux formes les moins fusibles s'obtiennent facilement. Mais les autres isomères ne peuvent être séparés par chromatographie; on obtient un mélange fondant mal entre 80° et 120°, dont le spectre de RMN montre la présence essentiellement de deux isomères 11 (en ne tenant compte que des carbones asymétriques portant les hydroxyles). Des essais de séparation plus poussée ont conduit à des mélanges contenant probablement des produits de déshydratation normale et avec transposition pinacolique.

BIBLIOGRAPHIE

¹J. P. Seguin, J. P. Doucet et R. Uzan, *C.R. Acad. Sci. 278C*, 129 (1974); M. A. Michel, G. Mousset et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **98**, 319 (1979); C. P. Andrieux et J. M.

Saveant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2090 (1973); E. Lamy, L. Nadjo et J. M. Saveant, *Electroanal. Chem.* **50**, 141 (1974); W. R. Fawcett et A. Lasia, *Can. J. Chem.* **59**, 3256 (1981); P. H. Given, M. E. Peover et J. Schoen, *J. Chem. Soc.* 2674 (1958); A. Bewick et H. Cleghorn, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1410 (1973).

²M. Perrin, P. Pouillon, G. Mousset et P. Martinet, *Tetrahedron* **36**, 221 (1980) et *C. R. Acad. Sci. 284C*, 955 (1977).
³D. W. Sopher et J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1087 (1979).

⁴F. Fournier, J. Berthelot et Y. L. Pascal, *C. R. Acad. Sci. 294*, série II, 849 (1982).

⁵M. Perrin, P. Pouillon, G. Mousset et P. Martinet, *Electrochim. Acta* **24**, 73 (1979); P. Pouillon, M. Perrin, A. M. Martre et P. Martinet, *Electrochim. Acta* **24**, 315 (1979).

⁶G. Anthoine, J. Nasielski et B. Wilmet-Devos, *Bull. Soc. Chim. Belges* **78**, 465 (1969).

⁷G. Majerus, E. Yax et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4143; 4147 (1967).

⁸D. Seebach, H. A. Oei et H. Daum, *Chem. Ber.* **110**, 2316 (1977).

⁹E. B. Barnett et C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.* 1104 (1935); Y. Altman et D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.* 1498 (1961).

¹⁰P. Caubère et J. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3270 (1971).

¹¹G. E. Risinger et C. W. Eddy, *Chem. and Ind.* 570 (1963).

¹²M. Gomberg et G. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 236 (1927).

¹³F. Bergmann et Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1429 (1943).

¹⁴H. Goth, P. Cerutti et H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1395 (1965).

¹⁵R. Matsushima, T. Kishimoto, M. Suzuki, M. Morioka et H. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 2938 (1980); **50**, 1169 (1977).

¹⁶D. M. Hercules et S. A. Carlson, *Anal. Chem.* **46**, 674 (1974).