

ESSAIS D'OBTENTION D'HETEROCYCLES AZOTES A POTENTIEL CONTROLE

Résumé

Le comportement électrochimique d'une nitroaniline convenablement substituée a été étudié en milieu hydroalcoolique. La réduction à potentiel contrôlé sur une électrode de mercure, conduit après dismutation de l'hydroxylamine à une amine stable.

L'obtention de ce résultat, montre la non cyclisation de l'hydroxylamine sur la fonction carboxylique.

Mots clés: dismutation réduction, oxydation, N-(o-nitrophenyl)-anthranilate de méthyle, polarographie, potentiel contrôlé.

Abstract

The electrochemical behaviour of suitable substituted of nitroaniline has been studied in hydroalcoholic medium. The controlled potential reduction in mercuric electrode lead to stable amine after dismutation of hydroxylamine.

The result obtained show the non cyclisation of the hydroxylamine with the carboxylic function.

Key words: dismutation, réduction, oxydation, N-(o-nitrophenyl)-anthranilate of methyl, polarography, controlled potential.

A. CHIBANI

S. HAMDOUNE

Laboratoire d'Electrochimie

Département de Chimie

Université Mentouri

Constantine (Algérie)

Dans les précédents mémoires il a été montré que la réduction électrochimique sur cathode de mercure en milieu hydroalcoolique de dérivés o-nitrobenzoylés du type :o-NO₂-C₆H₄-CO.CH₂Y (avec y=CO₂R, CN ou COR), permettait la préparation de N-oxy ou N-hydroxy quinolines substituées [1].

Une seconde voie d'accès à des composés hétérocycliques, consiste à réduire des o-nitrobenzylidènes convenablement substituées.

La réduction chimique de tels composés a été étudiée par Coutts [2], l'ensemble des résultats montre que les réducteurs chimiques sont peu sélectifs.

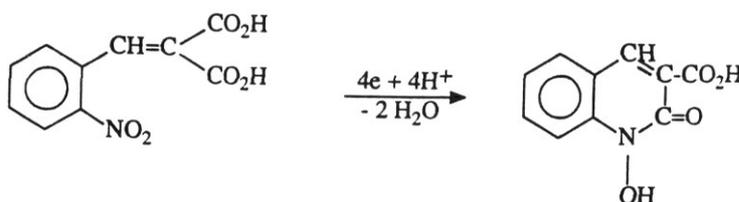
Concernant la réduction électrochimique, on ne relève dans la littérature que quelques références.

Lund et Feoktistov [3] ont réduit en milieu acide l'o-nitrobenzylidène de l'acide malonique, conduisant à la formation de 1-hydroxy 3-carboxy 2-quinolone, résultant de la cyclisation de la phénylhydroxylamine intermédiaire.

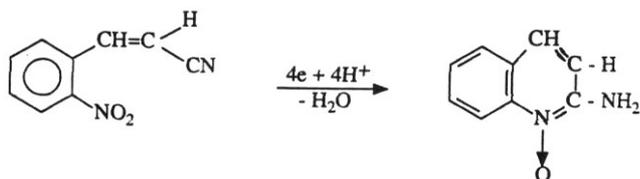
ملخص

لقد تمت الدراسة الكهربائية للمركب أورثو - نيترو أنيلين - بنزوات الميثيل من وسط مائي على لكترود من الزئبق بغية الحصول على مركب حلقي ولكن لم نحصل على هذا المركب الحلقي على موجة إرجاع ولي عند كمون ثابتة، ربما يعود هذا إلى وجود مجموعة مانحة لكترونات.

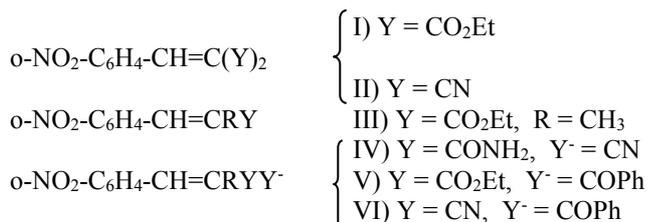
الكلمات المفتاحية: البولاروغرافيا، الإرجاع، الأكسدة، التذبذب، الكمون المراقب.



Tallec et Hazard ont étudié l'influence de la stéréochimie lors de l'étude des isomères de l'o-nitrocinnamitrile [4]; le dérivé trans conduit à une hydroxylamine stable, tandis que l'isomère cis donne l'amino-2 quinoléine N-oxyde.



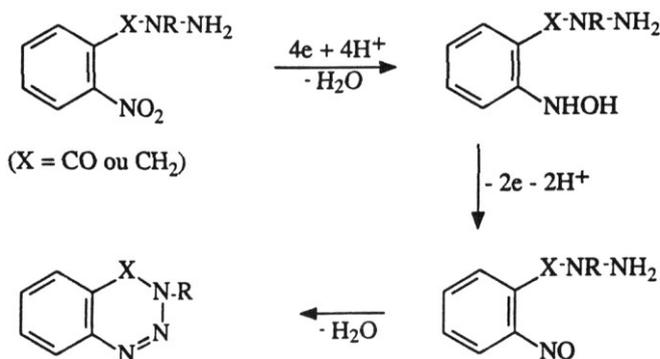
Tallec et Chibani ont complété ces travaux en envisageant l'étude des six composés ci-dessous:



En milieu hydroalcoolique, ils présentent tous en polarographie une première vague à 4 électrons correspondant à la formation d'une phénylhydroxylamine intermédiaire qui se cyclise pour donner l'hétérocycle azoté [5].

Les mêmes auteurs ont envisagé l'obtention d'hétérocycles comportant le noyau quinazoline à partir de l'o-nitrobenzoylacétamide tandis que la cyclisation au stade de réduction à quatre électrons de l'o-nitrobenzylacétamide n'est pas observée [6].

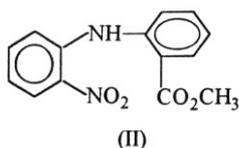
D'autres travaux consacrés à l'électrosynthèse de N-oxyquinolines et d'hétérocycles à trois atomes d'azote ont été réalisés à partir d'o-nitrobenzènes convenablement substitués [7,8].



Nous avons alors envisagé d'accéder à des hétérocycles azotés à sept chaînons par réduction de N-(o-nitrophényl)-anthranilate de méthyle.

A notre connaissance, aucune étude électrochimique ne leur a été consacrée à ce jour.

REDUCTION DE-(O-NITROPHENYL)-ANTHRANILATE DE METHYLE (II).



ETUDE ANALYTIQUE

Elles ont été réalisées sur des solutions à 10^{-3} mol.L⁻¹ du substrat dans un mélange de solution aqueuse d'électrolyte-support et d'éthanol (proportion 1:1 en volume).

Etude polarographique

Elle a été réalisée dans trois milieux:

- En milieu acide sulfurique 0,5 mol.L⁻¹, le polarogramme présente deux vagues de réduction successive très rapprochées; la première ($E_{1/2} = -0,33$ V/ECS) correspond à une réduction à quatre électrons (fig.1).
- En milieu tampon acétique, les deux vagues sont nettement séparées; la première vague à quatre électrons ($E_{1/2} = -0,66$ V/ECS); la seconde, inférieure à deux électrons, située vers $-1,5$ V/ECS (fig.2).
- Par contre, en milieu tampon ammoniacal, le polarogramme enregistré montre l'existence d'une seule vague à quatre électrons de $E_{1/2} = -0,78$ V/ECS (fig.3.).

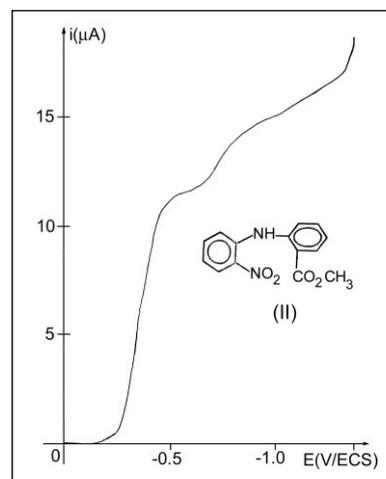


Figure 1: Polarogramme du dérivé nitré (II) 10^{-3} mole.L⁻¹ en milieu H₂SO₄ 1N/éthanol (1/1).

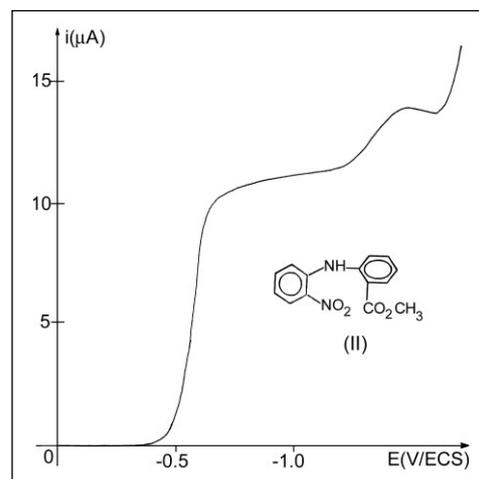


Figure 2: Polarogramme du dérivé nitré (II) 10^{-3} mole.L⁻¹ en milieu tampon acétique/éthanol (1/1).

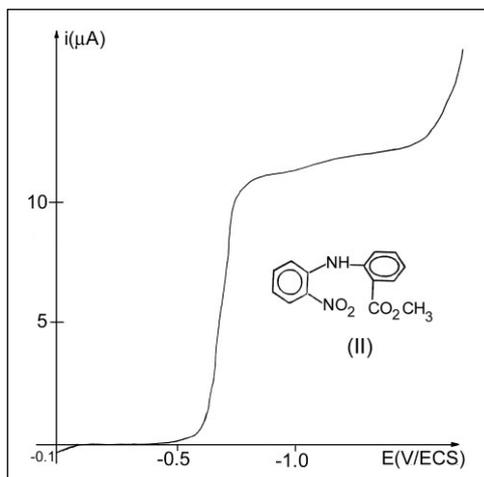


Figure 3: Polarogramme du dérivé nitré (II) 10^{-3} mole.L $^{-1}$ en milieu tampon ammoniacal/éthanol (1/1).

Etude voltammétrique

L'étude voltammétrique a été réalisée en milieu tampon ammoniacal sur goutte pendante de mercure; pour une vitesse de balayage de potentiel de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, on observe au premier balayage cathodique un pic A correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (fig.4a); au balayage retour, l'apparition du pic B traduit l'oxydation de l'hydroxylamine en nitroso; après une nouvelle inversion du sens de balayage de potentiel, on observe le pic C correspondant à la réduction du groupement nitroso en hydroxylamine. Ces deux pics forment le système réversible hydroxylamine-nitroso; celui-ci est observable même pour de faibles vitesses de balayage de potentiel ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) comme le montre la figure 4b.

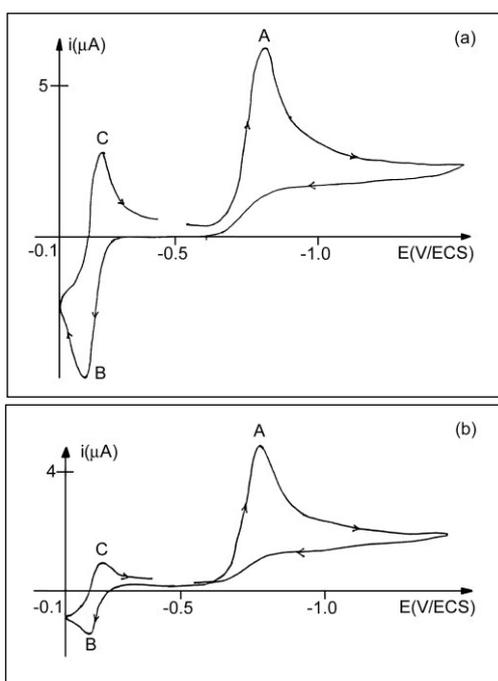


Figure 4: Voltammogrammes du dérivé nitré (II) 10^{-3} mole.L $^{-1}$ en milieu tampon ammoniacal/éthanol (1/1).

$$v = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$$

ELECTROLYSE EN MILIEU TAMPON AMMONIACAL

L'électrolyse préparative, réalisée dans une cellule à épuisement en milieu tampon ammoniacal, consomme 5 moles d'électrons par mole de dérivé nitré pour des réductions effectuées à $-1,00 \text{ V/ECS}$.

Les polarogrammes, enregistrés au cours de l'électrolyse de N-(o-nitrophényl)-anthranilate de méthyle sont représentés sur la figure 5. On observe en fin d'électrolyse une vague d'oxydation d'hydroxylamine relativement stable sous azote qui se transforme par la suite en donnant une vague de réduction du nitroso; celle-ci augmente au fur et à mesure que la vague d'oxydation d'hydroxylamine diminue et est suivie d'une autre vague de réduction correspondant à la formation de l'azoxy. Après évaporation de l'éthanol, on obtient un précipité formé dans la cellule. L'analyse montre qu'il s'agit du composé N-(o-aminophényl)-anthranilate de méthyle. L'extraction de la liqueur mère à l'éther permet aussi d'isoler l'azoxy correspondant.

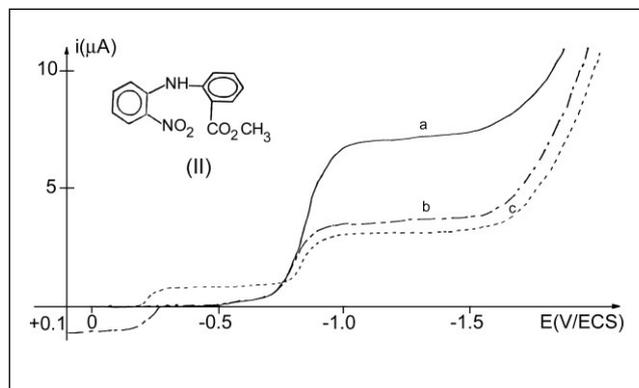


Figure 5: Polarogrammes enregistrés au cours de l'électrolyse de (II) à $-1,00 \text{ V}$ en milieu tampon ammoniacal/éthanol (1/1):

Avant réduction.

Après passage de 2 moles d'électron par mole de (II).

Après réduction totale à $-0,1 \text{ V}$, consommation de 5F par mole de II et évolution sous atmosphère d'azote avant traitement.

INTERPRETATION

La formation d'amine par réduction au potentiel de la première vague du dérivé nitré suggère une dismutation de l'hydroxylamine (IIa) formée à l'électrode.

Par analogie avec le mécanisme proposé par Darchen et Peltier [9], on peut penser que l'hydroxylamine se déshydrate pour donner une quinone-imine (schéma I); une réaction d'oxydo-réduction entre cette dernière et la phénylhydroxylamine, conduit d'une part à l'amine (II b), d'autre part à un dérivé nitroso (IIb'). Ce dernier peut se réduire à nouveau en hydroxylamine Iia ou se condenser sur cette dernière pour conduire à l'azoxy correspondant (schéma I).

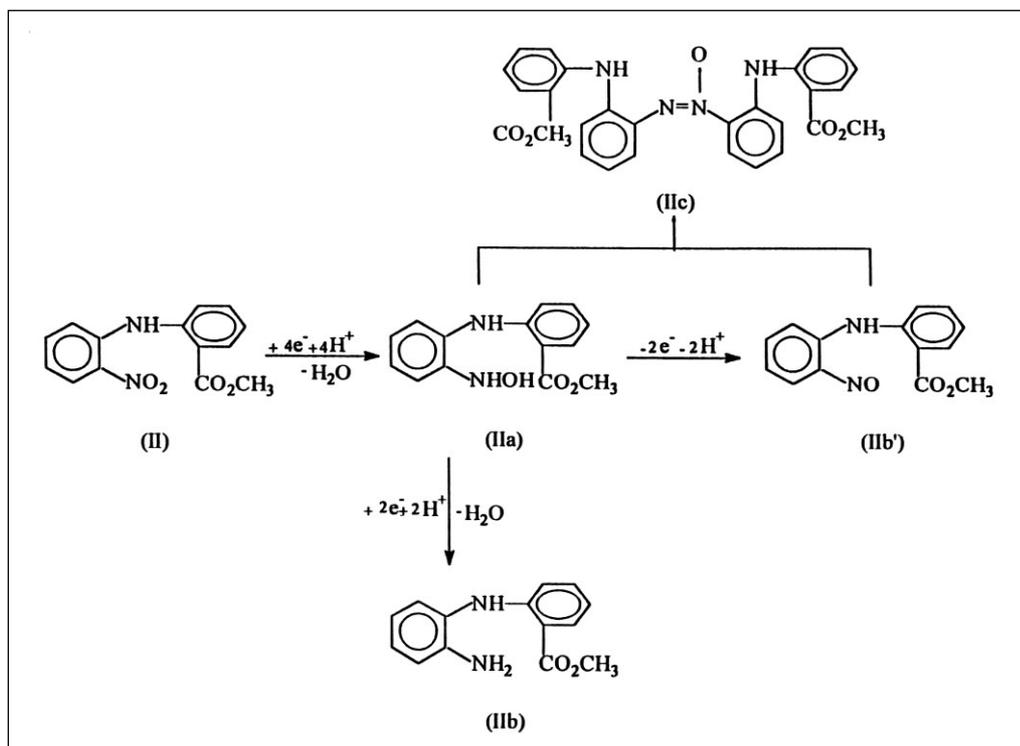


Schéma I: Réduction électrochimique de N-(o-nitrophényl)-anthranilate de méthyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse du substrat

Le N-(o-nitrophényl)-anthranilate de méthyle (II) est préparé par analogie à d'autres composés de la même famille [6]. On ajoute 13,8g d'o-nitroaniline à un mélange de 14g de méthyle-2 iodo benzoate et de 100 cm³ de NAOH 10%. Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool.

CARACTERISTIQUES

- cristaux (EtOH); F= 156°C.
- spectre **IR** (CCl₄): ν_{NH} = 3350 et 3200 cm⁻¹; ν_{CO} = 1700cm⁻¹.
- spectre de **R.M.N.** ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 3,9 (s, 3H, CO₂CH₃).
- 6,8 – 8,3 (m, C₆H₄); 8,9 (s, 1H NH).

PRODUITS DE REDUCTION

N-(o-aminophényl)-anthranilate de méthyle (IIb)

cristaux (eau + EtOH) ; F=103°C.
spectre **IR** (CCl₄); ν_{NH} = 3340 cm⁻¹ (fine); 3300-3400 cm⁻¹ (large); ν_{CO} = 1660cm⁻¹.
spectre de **R.M.N.** ¹H (CD₃CO CD₃) δ (ppm);
3,75(s, 2H, NH₂);
3,9 (s, 3H, CO₂CH₃); 6,6 – 8 (m, C₆H₄); 8,9 (s, 1H, NH).

Azoxy (IIc)

cristaux rouge (eau + EtOH) ; F=143°C.
spectre **IR** (CH₂Cl₂) ; ν_{NH} = 3340 et 3200 cm⁻¹, ν_{CO} = 1680cm⁻¹, $\nu_{\text{N=N}}$ = 1580cm⁻¹.
spectre de **R.M.N.** ¹H (CDCl₃) δ (ppm); 3,8 (s, 6H, 2CH₃);
6,8 – 8,2 (m, 16H, 4C₆H₄).

CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent la possibilité d'obtention de l'amine correspondante par réduction à potentiel contrôlé d'une o-nitroaniline.

La présence d'un groupement donneur défavorise la cyclisation de l'hydroxylamine sur la fonction carboxylique.

L'évolution de l'hydroxylamine, conduit à la formation de l'azoxy et de l'amine, vérifié par le résultat coulométrique obtenue par réduction sur la première vague.

L'intérêt de ce travail résidait dans la possibilité d'obtention de composés polycycliques par réduction électrochimique. Malheureusement, la vitesse de cyclisation de l'hydroxylamine intermédiaire dans les conditions utilisées doit être très inférieure à la vitesse de dismutation.

REFERENCES

- [1]-Hazard R., Jubault M., Mouats C. et Tallec A., *Electrochim. Acta*, 31 (1986), p. 489.
- [2]-Coutts R.T., *J. Chem. Soc.* (1969), p. 713.
- [3]-Lund H. et Feoktistiov G. , *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969), p. 3482.
- [4]-Hazard R. et Tallec A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1974), p. 121.
- [5]-Chibani A., Hazard R., Jubault M. et Tallec A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1987), pp.795-802.
- [6]-Chibani A., Hazard R. et Tallec A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 128 (1991), pp. 814-822.
- [7]-Hazard R., Jubault M., Mouats C. et Tallec A., *Electrochim. Acta*, 33 (1988), p. 1335.
- [8]-Chibani A., Hazard R. et Tallec A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129 (1992), pp. 343-352.
- [9]-Darchen A. et Peltier D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1973), p. 1608.

□