

UTILISATION EN SYNTHÈSE DU CATION IMINIUM GÉNÈRE *IN SITU* PAR OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'AMINES TERTIAIRES

GÉRARD BIDAN et MARTIAL GENIES

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique (ERA CNRS 675), Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 16 September 1980)

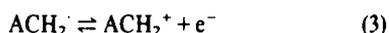
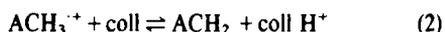
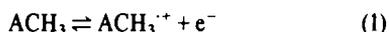
Abstract—The electrochemical oxidation in acetonitrile of aliphatic amines (ACH_3) in presence of a non-nucleophilic base (2,4,6-collidine) and of compounds containing weakly-activated hydrogens (RH) such as diethyl phosphonate and diethyl malonate gives the substituted derivatives ACH_2R . These compounds result from the addition of the anion R^- to the iminium cation ACH_2^+ . Such a reaction is obtained with tribenzylamine and N,N-dimethyl-*p*-toluidine. Moreover $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ is deaminated and gives by successive Michael reactions other substituted malonates which also react with the iminium cation $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}_2$.

Résumé—L'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile d'amines à caractère aliphatique (ACH_3) en présence d'une base non-nucléophile comme la collidine-2,4,6 et d'un substrat à hydrogène faiblement acide (RH) tel que le phosphonate et le malonate de diéthyle conduit aux dérivés de substitution ACH_2R . Ces composés sont formés par addition de l'anion R^- sur le cation iminium ACH_2^+ issu de l'oxydation électrochimique de l'amine. Il en est ainsi avec la tribenzylamine et la N,N-diméthyl-*p*-toluidine. Le dérivé $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ subit une réaction de coupure suivie de condensations de Michael conduisant à de nouveaux substrats malonates qui réagissent à leur tour sur le cation iminium $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}_2$.

Les cations iminium sont des intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le mécanisme de nombreuses réactions de synthèse organique telles que les réactions de Polonovsky,¹ Mannich,^{2a,b} Eschweiler-Clark et Leuckart.³ Ce sont aussi de puissants réactifs de synthèse (réactif de Vilsmeier-Haack-Arnold).⁴ Il était surprenant de constater que jusqu'à présent, l'oxydation électrochimique en milieu organique des amines tertiaires comportant au moins un reste aliphatique conduisait la plupart du temps à une désalkylation.^{5a-c} Toutefois, des dérivés méthoxylés^{5d} ou cyanés^{5e,f} ont été obtenus lorsque les électrolyses sont réalisées dans le méthanol ou en présence d'ion cyanure. Pour expliquer ces réactions d'élimination et de substitution, les auteurs font intervenir le cation iminium intermédiairement formé à l'électrode.

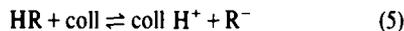
Il était intéressant de déterminer les conditions opératoires pour réaliser des synthèses organiques à partir de cations iminium formés par voie électrochimique.

Nous avons montré récemment^{6a-c} que l'oxydation électrochimique de N-méthylarylamines (ACH_3) dans l'acétonitrile, en présence d'une base non nucléophile comme la collidine-2,4,6 (coll) permettait de générer leurs cations iminium (ACH_2^+) selon le mécanisme:



Le cation iminium ACH_2^+ peut ensuite être piégé sous

forme de son produit d'addition ACH_2R avec le nucléophile R^- (réaction (6)) issu de la déprotonation du composé à hydrogène acide HR par la collidine-2,4,6 (réaction (5)):



Les réactions (1) à (6) ont lieu simultanément quand l'oxydation électrochimique de l'amine ACH_3 est effectuée en présence de HR et de perchlorate de collidinium-2,4,6 (coll H^+ , ClO_4^-) en solution dans l'acétonitrile. La cellule d'électrolyse dont le fonctionnement a été précédemment décrit^{6a} ne comporte pas de séparateur entre les compartiments anodique et cathodique. Le sel coll H^+ , ClO_4^- joue le rôle d'électrolyte support, sa réduction à la cathode produit la base libre coll^- qui intervient dans les réactions de déprotonation (2) et (5). L'électrolyte support est alors régénéré.

Cette méthode permet d'utiliser "in situ" les cations iminium électrogénérés. Elle a d'abord été appliquée à des N-méthylarylamines dont le radical cation est stable en solution organique neutre non tamponnée^{6a,c} ou est observable à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique (0.1 Vs^{-1} à 1 Vs^{-1}).^{6b}

Cet article est consacré aux résultats concernant les oxydations électrochimiques de la N,N-diméthyl-*p*-toluidine (DMPT), de la tribenzylamine (TBA) et de la triméthylamine (TMA) effectuées dans les conditions qui viennent d'être évoquées. Le composé à hydrogène acide HR est le phosphonate ($\text{R} = \text{R}_1 = -\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) ou le malonate ($\text{R} = \text{R}_2 = -\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$) de diéthyle.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les rendements chimiques et électriques en composé de substitution ACH_2R sont rassemblés dans le tableau suivant:

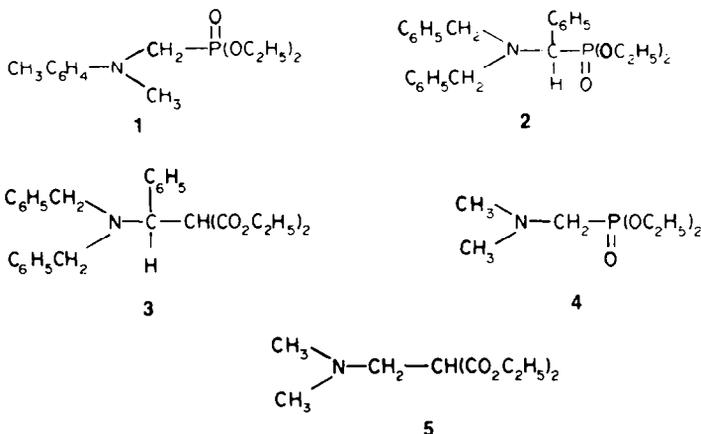
est conforme aux résultats des cyanations électrochimiques des diarylamines⁹ mais est inhabituelle pour une alkylarylamine. En particulier, il a été montré que la cyanation électrochimique des *N*-méthyl-diphénylamine¹⁰

Nucléophile Amine	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$		$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
	Rendement électrique (%)	Rendement chimique (%)	Rendement électrique (%)	Rendement chimique (%)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^{\text{A}}$	80 ^b	53 ^b	70	39
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	76	71	60	66
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	-	35	24

Tableau des rendements chimiques et électriques en composés de substitution issus de l'oxydation électrochimique de TMR, TBA et DMPT en présence de malonate 5 ou de phosphonate de diéthyle et de collidine-2,4,6. Pour le calcul des rendements chimiques et électriques, voir la partie expérimentale.

(a) Pour cette amine, les rendements chimiques sont calculés par rapport à la quantité de HR.

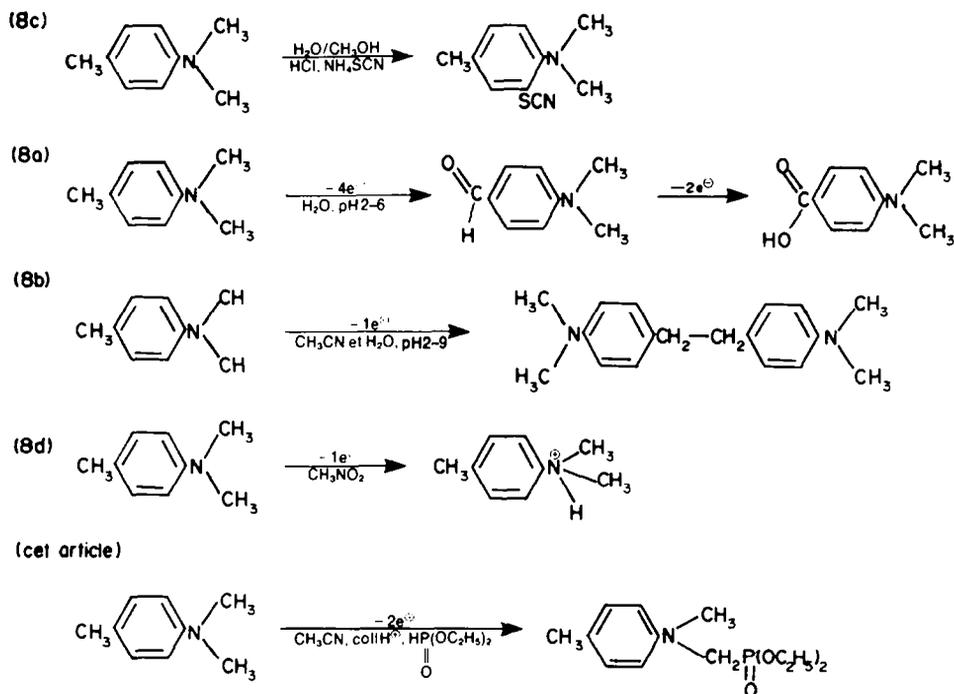
(b) Dans ce cas, à la place du composé de substitution attendu 5, on isole différents composés qui en sont issus. Les rendements sont calculés d'après la quantité de ce composé 5 nécessaire à la formation de ces produits secondaires.

*N,N*-diméthyl-*p*-toluidine (DMPT)

La substitution de la DMPT n'a pas été tentée avec le malonate de diéthyle (HR_2). La courbe de voltammétrie cyclique (0.1 Vs^{-1}) d'une solution de cette amine $1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acétonitrile, présente un pic anodique principal ($E_{p/2} = 0.44 \text{ V vs Ag/Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$) correspondant à son oxydation, suivi d'un épaulement à des potentiels plus positifs correspondant à l'oxydation des produits de décomposition du radical cation de la DMPT.^{8b} Son oxydation électrochimique à potentiel contrôlé à 0.4 V , en solution dans l'acétonitrile, en présence de coll et HR₁ fournit le composé 1. Les précédentes études relatives à l'oxydation électrochimique de la DMPT ont, à notre connaissance, été effectuées en milieu généralement acide et ne mettent en évidence que la réactivité du groupe méthyle en para ou celle des sommets aromatiques.^{8a-d}

La possibilité de formation d'un cation iminium n'est pas évoquée. La thiocyanation du cycle, en ortho de l'azote de la DMPT observée par Fisher et Shonman^{8c}

et *N,N*-diméthylaniline^{5f} s'effectue au niveau du groupe *N*-méthyle. Adams et Galus^{8a} ont montré sur la base des résultats d'une étude par voltammétrie cyclique que l'oxydation de la DMPT en solution aqueuse ne fournit pas de composé de dimérisation sur le cycle, contrairement à ce qu'ils observent pour la *N*-méthyl et la *N,N*-diméthylaniline, et concluent à "l'oxydation du méthyle en para". La formation du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde qui en résulterait selon eux n'est supportée dans cette étude que par la comparaison du voltammogramme de ce composé avec celui de la DMPT. Melicharek et Nelson^{8b} ont mis en évidence par RPE le radical cation de ce composé au niveau du méthyle en para conduit au radical neutre qui se dimérise en di (*p*-diméthylaminophényl)-1,2 éthane. Ils n'observent pas la formation du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. Ce radical cation évolue différemment dans le nitrométhane. Barbey et coll^{8d} montrent qu'il est réduit par l'eau résiduelle en DMPH⁺.



Ces réactions mettant en oeuvre le groupe méthyle en para et le cycle aromatique doivent certainement exister en milieu basique et être tenues responsables du rendement relativement faible en 1. Cependant, la formation de 1 atteste, malgré la faible durée de vie en solution du radical cation de la DMPT¹¹ que la réactivité de ce dernier est partiellement orientée en milieu basique vers la formation du cation iminium (*p*-CH₃C₆H₄)N(CH₃)CH₂⁺. Ainsi le mécanisme global est sans doute le mécanisme ECE, (Premier transfert Electrochimique, réaction Chimique de déprotonation [2] suivie de la réaction d'oxydation Electrochimique [3]), généralement admis pour les amines aliphatiques.¹²

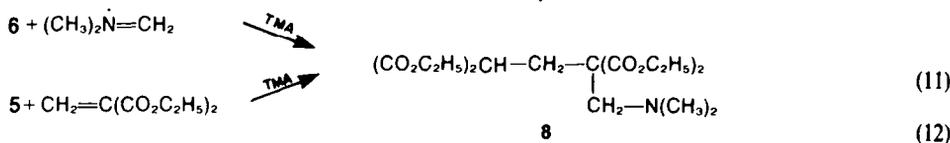
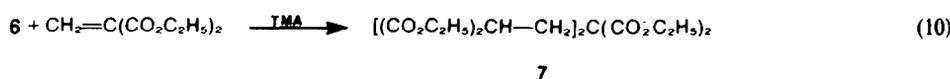
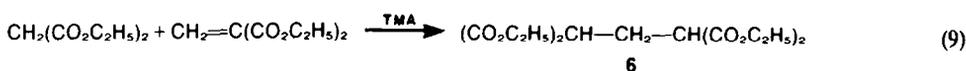
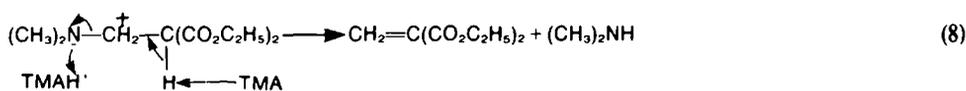
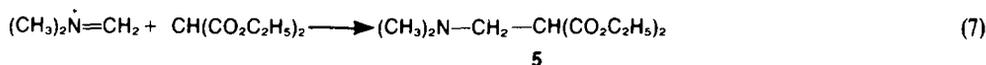
Tribenzylamine (TBA)

L'oxydation électrochimique à potentiel contrôlé à 0.87 V d'une solution de TBA ($E_p = 0.92$ V à 0.5 Vs⁻¹) en présence de coll et HR₁ ou HR₂ dans l'acétonitrile conduit respectivement aux composés 2 ou 3. Le radical

cation de la TBA n'est pas décelé à l'échelle du temps d'une voltammétrie cyclique jusqu'à 10 Vs⁻¹,¹³ il se déprotonne en milieu neutre et fournit le cation iminium selon un mécanisme sans doute identique au précédent. Le rôle de la collidine-2,4,6 présente durant les électrolyses, consiste à fixer les protons générés par la réaction de déprotonation spontanée du radical cation et par la réaction (5), ce qui évite la protonation de la TBA qui deviendrait alors électroinactive.

Triméthylamine (TMA)

L'oxydation électrochimique à potentiel contrôlé à 0.7 V d'une solution de TMA ($E_p = 0.79$ V à 10 Vs⁻¹)¹³ en présence de HR₁ et TMAH⁺, ClO₄⁻¹⁴ fournit le composé de substitution 4.¹⁵ Lorsque HR₁ est remplacé par HR₂, à la place du composé de substitution attendu 5 (réaction (7)), on isole (voir Partie Expérimentale) les composés 6-8. Leur formation peut s'expliquer selon la suite de réactions:



La réaction (8) d'élimination-1,2 de l'amine secondaire $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ conduit à l'éthylène dicarboxylate-1,1 diéthylique (EDE) qui réagit ensuite selon une réaction de Michael sur le malonate de diéthyle (réaction (9)), pour fournir **6**, qui peut réagir selon une seconde réaction de Michael sur l'EDE (réaction (10)) et fournir **7** ou s'additionner (après déprotonation par la TMA) sur le cation

iminium $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}_2$, généré par l'oxydation électrochimique de la TMA, et fournir le composé d'addition **8** (réaction (11)). Ce dernier composé **8** peut également être formé par la combinaison de **5** et de (EDE) (réaction (12)). La succession de réactions analogues à (8) et (9) est classique dans le cas de l'action d'un cation iminium avec un composé dont le méthyle est acide.^{16a,b} La réaction (8) est probablement défavorisée dans le cas de la tribenzylamine. En effet, on considère que dans la réaction de Mannich, la déprotonation de C-H par catalyse basique est la réaction cinétiquement déterminante. Les facteurs stériques qui peuvent influencer cette réaction sont certainement plus importants dans le cas de la déprotonation de **3** par la collidine-2,4,6 que dans le cas de la déprotonation de **5** par la TMA. Néanmoins, bien que le composé **3** ait pu être isolé, cette réaction d'élimination a lieu durant sa chromatographie sur silice (voir la partie expérimentale). Les réactions de Michael (9) et (10) ont été antérieurement décrites,¹⁷ le rôle de base nécessaire à la réaction est assuré par la TMA. Le composé **8** peut être isolé, l'absence d'hydrogène en β de l'azote empêche la réaction d'élimination (8).¹⁸ Les rendements en composés **6-8** sont fonction des cinétiques des différentes réactions et du pK_a des composés à hydrogène acide HR_2 et **6**. En faisant varier certains facteurs comme la stoechiométrie en HR_2 , la densité de courant et le temps de contact des réactifs, on a pu faire varier les rendements électriques de formation de **6-8**. En particulier, en divisant par deux la quantité de malonate de diéthyle utilisée dans l'expérience décrite dans la Partie Expérimentale, toutes choses restant égales par ailleurs, on fait varier les rendements électriques en **6-8** respectivement de 59 à 19%, 14 à 33% et 7 à 8%. La diminution importante du rendement de formation de **6** tandis que le rendement de formation en composé **8** reste pratiquement inchangé est en faveur de l'existence d'une réaction de formation de **8** telle que (12) qui, à l'inverse de (11) ne fait pas intervenir le composé **6**.

EXPERIMENTAL

Appareils et instruments

Les électrolyses ont été effectuées à l'aide d'un montage électrochimique constitué d'un potentiostat PAR 173 et d'un coulomètre PAR 179. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckman 4240. Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres RMN ont été obtenus à 60 MHz sur l'appareil Varian A60, dans CDCl_3 , avec le TMS comme référence interne. Les analyses ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du CNRS. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour les éléments indiqués. Sauf indication contraire, la masse exacte du pic moléculaire de tous les composés a été mesurée et est en parfait accord avec la masse moléculaire calculée. Les principales fragmentations sont cohérentes avec la structure des différents composés.

Produits et solvant

La purification de l'acétonitrile a été antérieurement décrite.¹⁹ La tribenzylamine, la triméthylamine et le phosphonate de diéthyle sont des produits Aldrich, la N,N-diméthyl-*p*-toluidine

et le malonate de diéthyle sont des produits Eastman Kodak, la collidine-2,4,6 est un produit Fluka.

La tribenzylamine-a été recristallisée dans l'éthanol. La N,N-diméthyl-*p*-toluidine, le phosphonate de diéthyle et le malonate de diéthyle ont été distillés et conservés sur tamis moléculaires 4Å (les températures de distillation sont respectivement 101°/13 mm Hg; 84°/20 mm Hg et 198-199°/760 mm Hg). La collidine-2,4,6 est stockée sur des pastilles de soude.

Electrolyses préparatives: conditions expérimentales et caractéristiques des produits formés

Les valeurs des potentiels d'électrolyse sont référées à l'électrode $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$. La cellule d'électrolyse ne comporte pas de séparateur entre les compartiments anodique et cathodique, elle a été antérieurement décrite.^{6a} Le rendement chimique (ρ_{ch}) en un composé est le rapport de la quantité obtenue de ce composé sur la quantité qui aurait été théoriquement obtenue si le produit de départ avait été totalement transformé en ce composé. Le rendement électrique (ρ_{elec}) en un composé est le rapport du nombre de Faradays théoriquement nécessaire à la formation de la quantité obtenue de ce composé sur le nombre de Faradays enregistré durant l'électrolyse.

Les chromatographies ont toutes été effectuées sur gel de silice Merck (0.63-0.2 mm).

Oxydation électrochimique de la DMPT

Une solution contenant 2.2 cm³ (1.5×10^{-2} mole) de DMPT, 2.2 g (10^{-2} mole) de coll H⁺, ClO_4^- , 5.2×10^{-2} cm³ (4×10^{-4} mole) de coll et 2.6 cm³ (2×10^{-2} mole) de HR_1 dans 90 cm³ d'acétonitrile est électrolysée au potentiel contrôlé à 0.4 V. Au début de l'électrolyse, l'intensité est de 500 mA, après le passage de 1985 C, l'intensité est de 200 mA, l'électrolyse est alors arrêtée. Après élimination du solvant, puis extraction par le mélange chloroforme/eau en milieu carbonate de sodium, la fraction organique est évaporée sous vide à 100°. On élimine ainsi coll, HR_1 et la DMPT n'ayant pas réagi. L'huile restante est soumise à une chromatographie éluee au dichlorométhane. On sépare ainsi 976 mg ($\rho_{\text{ch}} = 24\%$, $\rho_{\text{elec}} = 35\%$) de (N-méthyl N-*p*-tolylaminométhyl) phosphonate de diéthyle 1 huileux, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (C, H, N, P). Masse: $m/z = 271.132^+$ (M) Calc. ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$) 271.133⁺; fragment $m/z = 134$ (M-P(O)(OC₂H₅)₂). IR(NaCl): $\nu = 2985$; 2810; 1625; 1525; 1260; 1060; 1030 et 965 (groupe -P(O)(OC₂H₅)₂); 865; 805 cm⁻¹. RMN ¹H: $\delta = 1.26$ (6H, t, 7 Hz); 2.23 (3H, s); 3 (3H, s); 3.66 (2H, d, 8 Hz); 4.1 (4H, quintuplet en fait doublet de quadruplet, 7 Hz); 6.9 ppm (4H, aa'bb').

Oxydation électrochimique de la TBA

En présence de phosphonate de diéthyle (HR_1). Une solution contenant 2.87 g (10^{-2} mole) de TBA, 0.13 cm^3 (10^{-3} mole) de coll, 2.2 g (10^{-2} mole) de coll H⁺, ClO_4^- et 2.6 cm³ (2×10^{-2} mole) de HR_1 dans 90 cm³ d'acétonitrile est électrolysée au potentiel contrôlé à 0.87 V. Au début de l'électrolyse, l'intensité est de 200 mA; elle décroît rapidement à cause du recouvrement de l'anode par un produit blanc cristallin (celui-ci ne sera pas identifié). Ce produit peut être décollé en portant l'anode à un potentiel de -1.1 V. L'électrolyse est effectuée en portant toutes les 20 s, l'anode à -1.1 V durant 2 s. Après passage de 2130 C, l'intensité est de 30 mA, l'électrolyse est arrêtée. Après élimination du solvant puis extraction par le mélange eau/oxyde de diéthyle, la phase organique est soumise à une chromatographie éluee d'abord au benzène puis au mélange benzène (1/3)/chloroforme (2/3). On sépare 200 mg (7%) de TBA et 2.8 g ($\rho_{\text{ch}} = 66\%$, $\rho_{\text{elec}} = 60\%$) de (N,N-dibenzylaminobenzyl)phosphonate de diéthyle 2, F = 72° (éther de pétrole/oxyde de diéthyle). Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NPO}_3$ (C, H, N, P). Masse: $m/z = 423.197^+$ (M) Calc. ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NPO}_3$): 423.196⁺; fragment $m/z = 286$ (M-P(O)(OC₂H₅)₂). IR(KBr): $\nu = 3070$; 3030; 2980; 2905; 2810; 1498; 1457; 1240; 1060, 1022 et 965 (groupe -P(O)(OC₂H₅)₂); 744; 695 cm⁻¹. RMN ¹H: $\delta = 0.96$ (3H, t, 7 Hz); 1.38 (3H, t, 7 Hz); 3.27 (2H, d, 14 Hz); 3.6-4.6 (7H, multiplet dans lequel on distingue un doublet situé à 4.07, 7 Hz); 7.2-7.6 ppm (15H, m).

En présence de malonate de diéthyle (HR_2). Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, on remplace HR_1 par 3 cm³ (2×10^{-2} mole) de HR_2 . Après le passage de

1797 C, l'électrolyse est arrêtée. L'anode doit être là aussi régénérée en la portant toutes les 20 s à -1.2 V durant 2 s. Après élimination du solvant et extraction par le mélange oxyde de diéthyle/eau, le résidu est évaporé sous vide à 100° afin d'éliminer l'excès de HR_2 n'ayant pas réagi. L'huile restante est cristallisée dans le mélange oxyde de diéthyle/éther de pétrole. On obtient 3.15 g ($\rho_{\text{ch}} = 71\%$, $\rho_{\text{elec}} = 76\%$) de 3. La chromatographie de 3 élue à l'oxyde de diéthyle fournit quantitativement la dibenzylamine et le phényl-2 éthylène dicarboxylate-1,1 diéthylique. Ces deux composés proviennent de la coupure de 3 selon la réaction d'élimination analogue à celle décrite à propos de l'adduit 5 (voir partie Résultats et Discussion). (N,N-dibenzylaminobenzyl)malonate de diéthyle 3, F = 115° . Analyse $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ (C, H, N, O). MAsse: $m/z = 445.227^\circ$ (M) Calc. ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_4$): 445.225 $^\circ$; fragment $m/z = 286$ (M-CH(CO₂C₂H₅)₂). IR(KBr): $\nu = 3063$; 3030; 2980; 2900; 1750; 1727; 1495; 1455; 1258; 1162; 1037; 745; 698; 580 cm^{-1} . RMN ¹H: $\delta = 0.92$ ppm (3H, t, 7 Hz); 1.25 (3H, t, 7 Hz); 3.03 (2H, d, 14 Hz); 3.6-4.8 (8H, multiplet dans lequel on distingue un doublet situé à 3.93, J = 14 Hz); 7.27 ppm (15H, s).

Oxydation électrochimique de la TMA

En présence de phosphonate de diéthyle (HR_1). Une solution contenant environ 2 cm^3 (2×10^{-2} mole) de TMA ($E_b = 3.5^\circ$), 1.6 g (10^{-2} mole) de TMAH^+ , ClO_4^- et 2.6 g (2×10^{-2} mole) de HR_1 dans 90 cm^3 d'acétonitrile est électrolysée au potentiel contrôlé à 0.7 V. Au début de l'électrolyse, l'intensité est de 500 mA, il est nécessaire de régénérer l'anode en la portant à -1.3 V durant 2 s toutes les 20 s. Après le passage de 2128 C, l'intensité est de 200 mA, l'électrolyse est arrêtée. Après élimination du solvant puis extraction par le mélange oxyde de diéthyle/eau en milieu carbonate de sodium, le résidu est évaporé sous vide à 100° pour éliminer HR_1 et TMA en excès. L'huile restante est soumise à une chromatographie éluee d'abord à CH_2Cl_2 puis au mélange CH_2Cl_2 à 10% d'éthanol. On sépare 1.51 g ($\rho_{\text{ch}} = 39\%$, $\rho_{\text{elec}} = 70\%$) de (N,N-diméthylaminométhyl)phosphonate de diéthyle 4, déjà succinctement décrit.¹⁵ Huile (litt¹⁵): $E_b = 85/1$ mm Hg). Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NPO}_3$ (C, H, N, P). Masse: $m/z = 195.102^\circ$ (M) Calc. ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NPO}_3$): 195.104 $^\circ$, fragment $m/z = 58$ (M-P(O)(OC₂H₅)₂). IR(NaCl): $\nu = 2990$; 2780; 1275; 1245; 1050-1030 et 965 (groupe -P(O)(OC₂H₅)₂); 853 cm^{-1} . RMN ¹H: $\delta = 1.33$ (6H, t, 7 Hz); 2.38 (6H, s); 2.73 (2H, d, 11 Hz); 4.15 ppm (4H, quintuplet en fait doublet de quadruplet, 7 Hz).

En présence de malonate de diéthyle (HR_2). Typiquement, les conditions d'électrolyse sont les suivantes: le potentiel est contrôlé à 0.7 V, la solution contient 4.5 cm^3 (3×10^{-2} mole) de HR_2 , environ 2 cm^3 (2×10^{-2} mole) de TMA et 1.6 g (10^{-2} mole) de TMAH^+ , ClO_4^- dans 90 cm^3 d'acétonitrile. Durant l'électrolyse, il est nécessaire de régénérer l'anode comme précédemment. Après le passage de 1975 C, l'électrolyse est arrêtée. Après élimination du solvant, puis extraction par le mélange oxyde de diéthyle/eau en milieu carbonate de sodium, le résidu est tiré sous vide à 100° pour éliminer HR_2 et TMA en excès. L'huile restante est additionnée d'oxyde de diéthyle. De cette solution, on précipite le chlorhydrate de 8 par HCl gazeux. Ce précipité est ensuite mis en présence d'une solution aqueuse de carbonate de sodium et fournit 0.140 g ($\rho_{\text{ch}} = 2.3\%$, $\rho_{\text{elec}} = 7\%$) de 8. La solution étherée est soumise à une chromatographie au mélange chloroforme (1/3)/benzène (2/3), on obtient 2 g ($\rho_{\text{ch}} = 43\%$, $\rho_{\text{elec}} = 59\%$) de 6 et 0.363 g ($\rho_{\text{ch}} = 7.7\%$, $\rho_{\text{elec}} = 14\%$) de 7. Les composés 6 et 7 ont déjà été succinctement décrits.^{17,20} Propanetétracarboxylate-1,1,3,3 tétraéthylique 6, huile (Litt²⁰ $E_b = 194-198/20$ mm Hg). Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (C, H, O). IR(NaCl): $\nu = 2980$; 1753; 1735; 1370; 1150 cm^{-1} . RMN ¹H: $\delta = 1.27$ (12H, t, 7 Hz); 2.28 (2H, t, 7.5 Hz); 3.5 (2H, t, 7.5 Hz) 4.22 ppm (8H, q, 7 Hz). Pentanehexacarboxylate-1,1,3,3,5,5 hexaéthylique 7 (Litt¹⁷ F = 52-53 $^\circ$). Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ (C, H, O). IR(NaCl): La position des bandes et leur intensité sont pratiquement identiques à celles du composé 5. RMN ¹H: $\delta = 1.27$ (18H, t, 7 Hz); 2.57 (4H, d, 6 Hz); 3.57 (2H, t, 6 Hz) 4.15 (4H, q, 7 Hz); 4.19 ppm (8H, q, 7 Hz).

Diméthylamino-4 butanetétracarboxylate-1,1,3,3 tétraéthylique 8, huile.¹⁸ Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ (C, H, N, O). IR(NaCl): ce composé se distingue de 5 et de 6 par l'apparition de deux bandes de faible intensité situées à 2820 et 2765 cm^{-1} (groupe $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). RMN ¹H: $\delta = 1.27$ (12H, t, 7 Hz); 2.23 (6H, s); 2.68 (2H, d, 6 Hz); 2.93 (2H, s); 3.65 (1H, t, 6 Hz); 4.18 (4H, q, 7 Hz); 4.2 ppm (4H, q, 7 Hz).

Remerciements—Ce travail a été effectué dans le laboratoire du Professeur G. Cauquis que nous remercions pour les moyens qu'il a mis à notre disposition et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

REFERENCES

- A. Cave et P. Potier, *Tetrahedron* **23**, 4681 (1967).
- E. R. Alexander et E. J. Underhill, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4014 (1949); ^bM. Masui, K. Fujita et H. Ohmoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 182 (1970).
- S. Lukasiewicz, *Tetrahedron* **19**, 1789 (1963).
- H. Böhme et H. G. Viehe, *Iminium Salts in Organic Chemistry* (Édité par E. C. Taylor), p. 225. Wiley, New York (1976).
- M. Masui et H. Sayo, *J. Chem. Soc. B*, 1593 (1971); ^bJ. R. L. Smith et D. Mashed, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1732 (1977) et Réf. citées; ^cP. J. Smith et C. K. Mann, *J. Org. Chem.* **34**, 1821 (1969) et Réf. citées; ^dN. L. Weinberg et T. B. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 91 (1968) et Réf. citées; ^eT. Chiba et Y. J. Takata, *J. Org. Chem.* **42**, 2973 (1977); ^fS. Andreades et E. W. Zahnow, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4181 (1969).
- G. Bidan et M. Genies, *Nouv. J. Chimie* **4**, 389 (1980); ^bG. Bidan et M. Genies, Etude électrochimique de la N,N-diméthylmésidine en milieu organique, oxydation électrochimique en présence de phosphonate de diéthyle, *Electrochim. Acta*, **26**, 275 (1981); ^cG. Bidan et M. Genies, Substitution électrochimique sur le méthyle ou sur le cycle de la méthyl-10 phénothiazine par le phosphonate de diéthyle ou sur le cycle de la méthyl-10 phénothiazine par le phosphonate de diéthyle *Nouv. J. Chimie*, **5**, 117 (1981).
- Afin d'augmenter les cinétiques des réactions (2) et (5), une certaine quantité de collidine-2,4,6 est ajoutée au début des électrolyses, sauf dans le cas de la triméthylamine.
- Z. Galus et R. Adams, *J. Phys. Chem.* **67**, 862 (1963); ^bM. Melicharek et R. F. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* **26**, 201 (1970); ^cF. Fichter et P. Shonman, *Helv. Chim. Acta* **19**, 1411 (1936); ^dG. Barbey, D. Delahaye et C. Caultel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3377 (1971).
- D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1997 (1976).
- K. Yoshida et T. Fueno, *J. Org. Chem.* **37**, 4145 (1972).
- Le premier transfert électronique conduisant au radical cation de la DMPT paraît réversible en voltammétrie cyclique pour des vitesses de balayage de 1 Vs^{-1} .^{8b}
- J. R. L. Smith et D. Mashed, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 47 (1976).
- C. K. Mann, *Anal. Chem.* **36**, 2424 (1964).
- La TMA étant de basicité comparable à la collidine-2,4,6, elle peut la remplacer comme base déprotonante du composé à hydrogène acide (réaction (5)). Pour cette raison, l'électrolyte support générant la base libre par réduction électrochimique est TMAH^+ , ClO_4^- .
- H. Böhme et K. H. Meyer-Dulhener, *Ann. Chem.* **688**, 78 (1965).
- H. Böhme et L. Häfner, *Chem. Ber.* **99**, 281 (1966); ^bF. G. Fick et K. Hartke, *Tetrahedron Letters* 3105 (1974).
- K. N. Welch, *J. Chem. Soc.* 257 (1930).
- Cependant 8 se décompose durant sa distillation et fournit avec 20% de rendement le polyéthylène-1,1 dicarboxylate de diéthyle ($M > 10000$ par viscosimétrie).
- G. Cauquis, H. F. Fahmy, G. Pierre et M. H. Elnadgi, *Electrochim. Acta* **24**, 391 (1979).
- K. N. Welch, *J. Chem. Soc.* 673 (1931).
- G. Bidan, G. Cauquis et M. Genies, *Tetrahedron* **35**, 177 (1979).