

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DELEGUE AUX UNIVERSITES ET A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de magister
en chimie analytique et physique.

THEME

ESSAI D'OBTENTION DES
DERIVES DE LA
BENZOTHIAZINE -1, 1- DIOXIDE

OPTION

ELECTROCHIMIE

PAR

ZOUBIR CHERIF

22 - 11 - 1998
Soutenue le, novembre 1998

Devant le Jury :

Président : A. MOUSSER
Rapporteur : C. MOUATS
Examineur : T. DOUADI
A. CHIBANI

Prof. Univ. Mentouri, Constantine.
M.C. Univ. Mentouri, Constantine.
M.C. Univ. Ferhat Abbas, Sétif.
M.C. Univ. Mentouri, Constantine.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DELEGUE AUX UNIVERSITES ET A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE

N° d'ordre
Série

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de magister
en chimie analytique et physique.

THEME

ESSAI D'OBTENTION DES
DERIVES DE LA
BENZOTHAZINE -1, 1- DIOXIDE

OPTION

ELECTROCHIMIE

PAR

ZOUBIR CHERIF

Soutenue le, novembre 1998

Devant le Jury :

Président : A. MOUSSER
Rapporteur : C. MOUATS
Examineur : T. DOUADI
A. CHIBANI

Prof. Univ. Mentouri, Constantine
M.C. Univ. Mentouri, Constantine
M.C. Univ. Ferhat Abbas, Sétif.
M.C. Univ. Mentouri, Constantine

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire d'électrochimie de l'université de Constantine sous la direction de monsieur C. MOUATS, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ce qu'il a fait pour la réalisation de ce travail.

Monsieur A. MOUSSER, professeur à l'université MENTOURI de Constantine, m'a fait l'honneur en acceptant de présider le jury de thèse, je le prie de croire en ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement monsieur T. DOUADI, maître de conférences à l'université FERHAT ABBAS de Sétif, d'avoir accepté de juger ce travail et le prie de croire en ma sincère gratitude.

Je remercie très vivement monsieur A. CHIBANI, maître de conférences à l'université MENTOURI de Constantine, pour avoir accepté de faire partie de jury et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie très chaleureusement mes camarades de laboratoire pour leur soutien amical.

Enfin, je remercie tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE -I- : TECHNIQUES UTILISEES	03
-I-1- Synthèse des produits de départ.....	03
-I-2- Identification des produits de réduction.....	08
-I-3- Techniques électrochimiques.....	09
-I-3-1- Polarographie.....	09
-I-3-2- Voltammetrie cyclique.....	12
-I-3-3- Electrolyses preparatives et culometrie.....	14
CHAPITRE -II- : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES ARYLSUFONES.....	23
-II-1- Activité biologiques des lactames.....	23
-II-2- Synthèse chimique des lactames.....	24
-II-3- Coupure cathodique sur voie directe et indirecte des sulfanes aromatiques.....	25
CHAPITRE -III- : ELECTROREDUCTION DES COMPOSES 2-NITROPHENYLSULFONYLE.....	28
-III-1- Réduction de l'acide -2-nitrophenylsulfonyl acetique.....	28
-III-1-1- Etude polarographique.....	28
-III-1-2- Réductions préparatives.....	31
-III-1-3- Caractéristiques des produits isolés.....	49
-III-2- Reduction l'ester-2-nitrophenylsulfonyl acetate d'ethyle.....	51
-III-2-1- Etude polarographique.....	51
-III-2-2- Electrolyses préparatives.....	53
-III-2-3- Caractéristiques des produits isolés.....	59
-III-3- Reduction de la cetone phenacyl-o-nitrosulfone.....	62

-III-3-1- Etude polarographique.....	62
-III-3-2- Electrolyses préparatives.....	64
-III-3-3- Caractéristiques des produits isolés.....	70
-III-4- Réduction du nitrile.....	72
-III-4-1- Etude polarographique.....	72
-III-4-2- Réduction préparatives.....	73
-III-4-3- Caractéristiques des produit isolé.....	73
- CONCLUSION.....	79
- BIBLIOGRAPHIE.....	80

INTRODUCTION

La préparation d'hétérocycles azotés par réduction chimique de nitrobenzènes a fait l'objet de nombreux travaux [1, 2]. Cependant, si l'obtention du produit de cyclisation de l'aniline est généralement aisée, il n'en est pas de même en ce qui concerne ce produit de cyclisation de la phenyl hydroxylamine, les réductions chimiques ne sont pas toujours sélectives [2] et conduisent souvent à des mélanges.

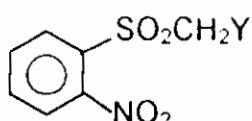
La réduction électrochimique des nitrobenzènes, réalisée à potentiel contrôle en milieu pratique, constitue la méthode idéale de préparation des phenyl hydroxylamines. ces derniers sont d'intéressants intermédiaires de synthèse puisque le groupement -NHOH, par son caractère nucleophile est susceptible de réagir sur des fonctions carboxyle, carbonyle, nitrile...

Dans le cas d'une condensation intramoléculaire, il y a formation d'un composé hétérocyclique.

De nombreux travaux et essais de synthèse d'hétérocycles azotés aient été réalisés par électroréduction de nitrobenzènes convenablement substitués enortho [3, 4].

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail.

Nous avons envisagé l'électrosynthèse de dérivés de la benzothiazine -1 1-dioxyde à partir de composés -O-nitrophenyl sulfonyl monofonctionnalisés



-I- : Y = CO₂H.

-II- : Y = CO₂Et.

-III- : Y = C(=O)Ph.

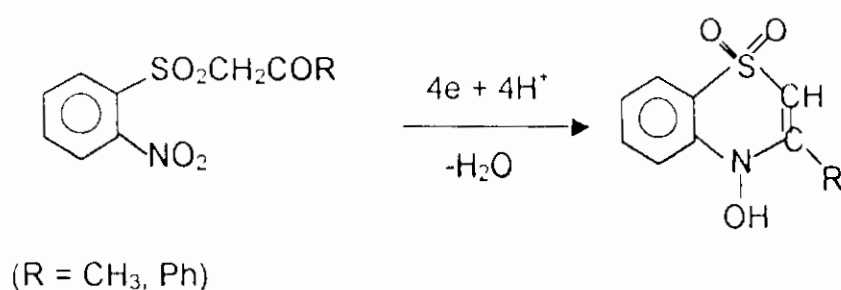
-IV- : Y = CN

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, nous détaillerons dans le chapitre -I- la synthèse des composés de départ ainsi que les techniques utilisées tant pour leur étude électrochimique et pour l'identification des produits de réduction

Nous rappellerons ensuite, dans le chapitre -II-, le comportement chimique des arylsulfones.

Enfin, dans le chapitre -III- nous étudierons le comportement électrochimique de nos composés ainsi que leur électroréduction et les caractéristiques des produits isolés

Nous rappellerons aussi que dans le cas du composé -II- une électrosynthèse a été faite [5] avec l'obtention du produit de cyclisation de la phenyl hydroxylamine



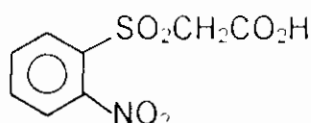
CHAPITRE I

TECHNIQUES UTILISEES

CHAPITRE I : TECHNIQUES UTILISEES

I.1 SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART :

I.1.1 Composé I



Acide 2- Nitrophényl sulfonyl acétique

Ce composé est préparé par oxydation de l'acide 2-nitrophénylthio acétique qui lui même est préparé de deux façons différentes :

Méthode A :

A 3,2 g d'ortho chloronitrobenzène, on ajoute 1,6 g d'acide thioacétique et 4 g d'hydrogène carbonate de sodium (NaHCO_3) dans environ 150 cm^3 d'éthanol aqueux à 50 %, on porte à reflux pendant 3 heures. L'alcool est évaporé et le résidu est dilué par 200 cm^3 d'eau chaude ; on acidifiant la solution à froid, l'acide 2-nitrophényl thioacétique précipite sous forme de fines aiguilles jaunes ; recristallisé dans l'eau, il fond à 163 $^\circ\text{C}$ [6].

Méthode B :

30 g du 2-2'-dinitro diphenyl disulfure sont chauffés à reflux avec 100 cm³ d'alcool dans un bain d'eau et additionnés par petites portions d'une solution aqueuse concentrée de 14 g de sulfure de sodium (Na₂S) et 8 g de soude caustique. On obtient une solution rouge brune foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède, on refroidit et on filtre. Le filtrat clair sera neutralisé avec 12 g de carbonate de sodium. Une solution de 20 g d'acide monochloracétique (ClCH₂CO₂H) dans environ 100 cm³ d'eau est additionnée et réchauffée rapidement dans un bain-marie, un brusque changement de couleur jaune brun est opéré, on obtient un précipité qu'on recristalise dans l'acide acétique; il fond à 163 – 164° C [7].

Nous avons essayé les deux méthodes ; il s'avère que la méthode **B** donne de meilleurs rendements (75 %) .

On met 25 g d'acide 2-nitrophenyl thioacétique dans 200 cm³ d'acide acétique glacial avec 75 cm³ de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). On chauffe pendant 5 heures à 70°C, un excès de H₂O₂ est ajouté. Le produit est séparé et lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'eau, F = 176°C, le rendement de la réaction est de 85 %
Lit F : 175-176°C [8].

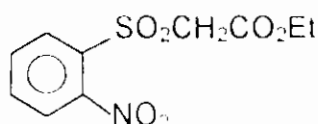
Nous avons établi des spectres IR et RMN pour comparer les pics avec ceux des produits de réduction.

IR (KBr) : ν_{max} = 1681,8 cm⁻¹ (C = O), 1512 et 1335 cm⁻¹ (-SO₂ CH₂-).

ν_{OH} = 3541,1 cm⁻¹, ν_{NO_2} = 1589 et 1450 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ_{ppm} : 4,2 (2H, s, CH₂), 9,5 (H, s, OH).

I.1.2 Composé II



Ethyl 2-nitrophenylsulfonate.

On prépare d'abord le 2-nitrophenyl thioacétate d'éthyle.

30 g du 2-2'-dinitro diphenyl disulfure sont chauffés à reflux avec 100 cm³ d'éthanol dans un bain d'eau et additionnés par petites portions d'une solution aqueuse concentrée de 14 g de Na₂S et 8 g de soude, on obtient une solution rouge brune foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède ; on refroidit et on filtre.

Le filtrat clair est neutralisé avec 12 g de carbonate de calcium ; on ajoute après une solution de 20 g du chloracétate d'éthyle (ClCH₂CO₂Et) dans 100 cm³ d'eau, et on chauffe doucement dans un bain marie, on obtient un précipité jaune qu'on recristallise dans l'éthanol.

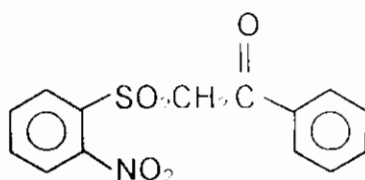
F = 56 – 57°C, lit [9] F = 55 – 56°C

Au précipité précédent, qui est le 2-nitrophenylthioacétate d'éthyle on ajoute 200 cm³ d'acide acétique glacial et environ 80 cm³ de peroxyde d'hydrogène. Après 4 heures de reflux à 70°C, la solution est concentrée et ensuite neutralisée par KOH jusqu'à PH = 6, il se forme un précipité jaune qu'on recristallise dans l'eau (F = 80° C) lit [8] F = 75 – 77°C, le rendement est de 70 %.

Spectre IR (KBr) : ν_{NO_2} = 1519 et 1342 cm⁻¹.

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1728.1 cm⁻¹.

I.1.3 Composé III :



Phénacyl 2- nitrophényl sulfone.

Le composé est préparé par oxydation du 2-nitrophenyl thioacétophénone que l'on obtient comme suit :

5 g de chlorure du 2-nitrobenzène sulphényle et un excès d'acétophenone (15g) sont solubilisés dans environ 10 cm³ d'acétonitrile, le tout est chauffé à reflux pendant 4 à 5 heures. L'acétonitrile est évaporé et le mélange obtenu est refroidi pendant une demi-heure.

Le 2-nitrophenyl thioacétophenone précipite sous forme de cristaux verdâtres, $F = 147^{\circ}\text{C}$ (méthanol), lit [10] donne $F = 145 - 146^{\circ}\text{C}$ (chloroforme + hexane), le rendement est de 85%.

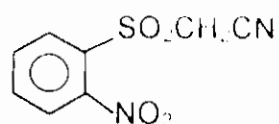
4 g du 2-nitrophenyl acétophénone sont suspendus dans 40 cm³ d'acide acétique glacial et 10 cm³ d'anhydride acétique, le mélange est chauffé à 80° C , 10 cm³ de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés progressivement goutte à goutte dans un bain marie pendant 15 minutes.

La solution est laissée, un précipité se forme, on le recristallise dans l'éthanol aqueux qui nous donne le phenacyl 2-nitrophenyl sulfone

$F = 136,5 - 137,5^{\circ}\text{C}$ lit [11], $F = 135^{\circ}\text{C}$, le rendement est de 80 %.

Spectre IR (KBr) : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1705\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1512\text{ et }1303\text{ cm}^{-1}$

I.1.4 Composé IV :



2-nitrophenyl sulfonyl acétonitrile.

Nous n'avons pas pu trouver la synthèse de ce composé dans la littérature, alors nous nous sommes inspiré de la méthode de synthèse de l'acide pour le préparer [6].

- **Préparation du 2-nitrophenylthioacétonitrile :**

Le procédé de synthèse de ce composé a été décrit par (TRAVERSO et RIOLO) [12] : 30 g du 2,2'-dinitro diphenyl disulfure sont chauffés à 80° C et additionnés par petites portions d'une solution de 14g de Na₂S et 8 g de soude ; on obtient une solution rouge foncée que l'on dilue avec un demi litre d'eau tiède, on refroidit et on filtre. Au filtrat on ajoute deux fois 2,5 g de chloracétonitrile, en agitant et refroidissant après 2 heures à T° ambiante et 2 heures dans la glace. On filtre le précipité qui s'est formé et on le recristallise dans l'éthanol F = 117°C.

- **Oxydation :**

6 g du 2-nitrophenyl thioacétonitrile et 40 cm³ d'acide acétique glacial et 10 cm³ d'anhydride acétique sont chauffés à 70°C, on ajoute 20 cm³ de peroxyde d'hydrogène goutte à goutte pendant trois quart d'heure, le précipité est recristallisé dans l'éthanol F = 150°C.

Spectre IR (KBr) : $\nu_{\text{CN}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1512 \text{ et } 1335 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_{\text{SO}_2 \text{ CH}_2} = 1396 \text{ et } 1265,2 \text{ cm}^{-1}$

RMN¹H (CDCl₃) δ_{ppm} : 4,1 (2H, s, CH₂), 6,5 –8 (4H, m, aromatiques)

I.2 IDENTIFICATION DES PRODUITS DE REDUCTION :

Les produits obtenus au terme des électrolyses sont séparés puis purifiés et identifiés à l'aide des techniques spectroscopiques.

I.2.1. Spectrométrie Infrarouge :

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en poudre KBr à l'aide d'un appareil SHIMADZU FTIR-8201PC

Nous nous sommes intéressés uniquement aux pics caractéristiques de chaque produit. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

I.2.2 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire :

Nous avons utilisé un spectromètre 250 MHz haute résolution BRUCKER, les solvants les plus utilisés sont le chloroforme et le méthanol deutériés, lorsque le produit n'est pas soluble, nous utilisons le DMSO (d_6).

Dans le cas où le produit présente un (ou plusieurs) proton (s) échangeable (s) de l'eau deutériée est ajoutée au solvant.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, par rapport au TMS utilisé comme référence interne dans le solvant considéré.

Des étalements de pics où d'amas de pics ont été réalisés pour pouvoir attribuer correctement les protons correspondants.

Nous avons aussi tiré des spectres du carbone 13 systématiquement pour tous les produits analysés, les renseignements donnés par ce genre de spectre sont précieux surtout si le composé comporte un carbone quaternaire.

Enfin, la combinaison des spectres RMN du proton, et du carbon 13, nous renseigne sur la structure exacte du composé.

I.3 TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES :

La plupart des études de mécanisme de réactions électrochimiques sont effectuées sur micro électodes, essentiellement par polarographie ou voltammétrie cyclique.

Ces méthodes n'enregistrent les phénomènes que durant un laps de temps très court, en conséquence, elles sont difficilement utilisables lorsqu'il s'agit, par exemple de suivre l'évolution d'un produit en solution.

A l'opposé, la coulométrie à potentiel contrôlé est une méthode « globale » La connaissance de la quantité d'électricité nécessaire à l'électrolyse totale d'une masse donnée de substance, dans des conditions bien déterminées, constitue très souvent une indication intéressante

I.3.1 Polarographie :

La polarographie est le terme utilisé pour la voltammétrie qui utilise l'électrode de mercure à goutte tombante (E.G.T.M).

Cette électrode à été développée en début du siècle par HEYROVSKY [13] et a dominé la chimie électroanalytique pendant plusieurs décennies.

A cause du potentiel d'oxydation du mercure dans le domaine $+0,3 \text{ à } +0,4 \text{ V/ECS}$ cette méthode est utilisée généralement pour l'étude des processus de réduction. comparée aux électrodes solides, l'« E.G.T.M » offre de nombreux avantages. la surface de l'électrode est constamment renouvelée, le processus constitue une micro électrolyse faisant passer quelques dizaines de micro ampères.

C'est une méthode pour déterminer au préalable les conditions opératoires des électrolyses préparatifs, on varie progressivement le potentiel par rapport à une électrode de référence, la courbe représentant la variation du courant en fonction du potentiel appliqué constitue le polarogramme.

Comme l'oxygène dissous dans la solution à polarographier est électroactif, sa présence donne lieu à des vagues parasites gênantes dans l'exploitation des polarogrammes, il est donc nécessaire d'effectuer, à l'aide d'un courant d'azote, un dégazage de la solution.

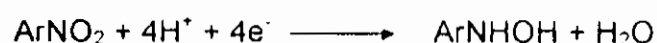
La solution à polarographier est préparée en mélangeant volume à volume une solution $2 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1} du substrat dans l'éthanol et une solution aqueuse d'électrolyte - support ; on opère ainsi en régime de diffusion.

Les électrolytes - support que nous avons utilisés sont :

- L'acide sulfurique (H_2SO_4) 0,5 mol. l^{-1}
- Une solution de tampon acétique (CH_3CO_2Na . 0,5 mol. l^{-1} + CH_3CO_2H . 0,5 mol. l^{-1})
- Une solution de tampon ammoniacal (NH_4Cl . 0,5 mol. l^{-1} + NH_3 0,5 mol. l^{-1})

Comme électrode de référence, nous avons utilisé électrode au calomel saturé (ECS). Le polarographe à trois électrodes est constitué d'un enregistreur EPL3 et un générateur TACUSSEL PRG5.

A titre d'exemple, nous décrivons le polarogramme d'une solution de nitrobenzène en milieu acide (fig. 1) [14]. De A à B, le potentiel n'étant pas suffisamment négatif aucun courant n'est enregistré ; en B débute la réduction du groupement NO_2 :



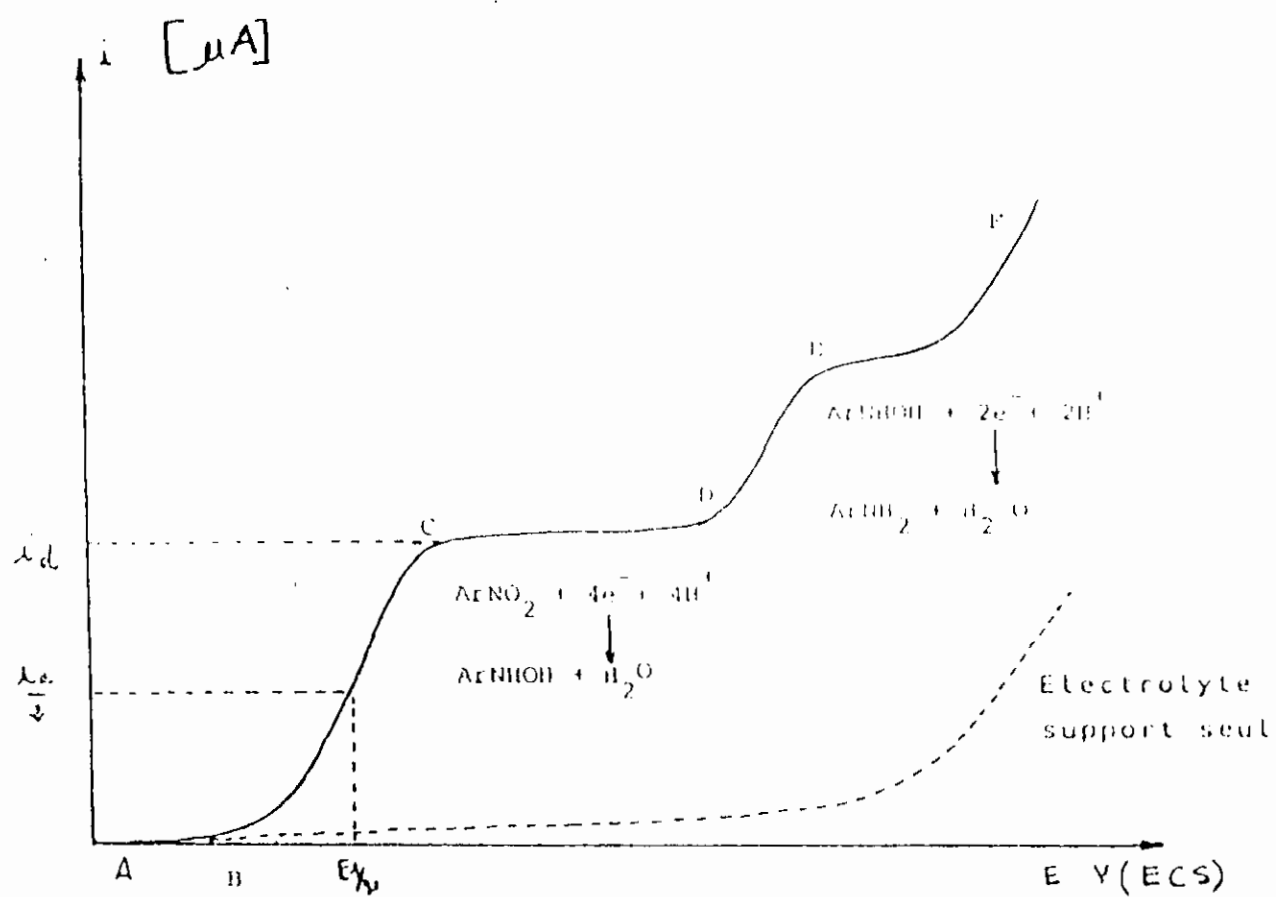


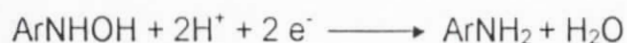
Fig -1- Polarogramme du nitrobenzène en milieu H_2SO_4 0,5 mol / l

Sur la partie BC, l'intensité du courant croît et se trouve limitée par la vitesse de transfert de charge.

Si l'on utilise un électrolyte indifférent en forte concentration, de C en D la vitesse de réduction est limitée par la diffusion du substrat et l'on observe un courant i_d directement proportionnel à la concentration en substance électroactive et au nombre d'électrons mis en jeu dans réaction d'électrode.

Le potentiel pour lequel $i = i_d / 2$ est appelé « potentiel de demi-vague » $E_{1/2}$; il est caractéristique du composé étudié, dans un milieu donné et peut être utilisé pour son identification.

A partir du point D intervient la réduction de l'hydroxylamine



Les phénomènes précédents sont observés sur la portion DEF du polarogramme. Au delà de F l'intensité du courant augmente à nouveau par suite de la décharge de l'électrolyte - support.

1.3.2 Voltammétrie cyclique :

L'électrode de mercure à goutte tombante est remplacée par une électrode à goutte fixe pour que s'établisse un état stationnaire dans la couche de diffusion, on fait varier rapidement le potentiel d'abord vers les valeurs cathodiques, puis vers les valeurs anodiques par inversion du sens de balayage, pour permettre la connaissance des possibilités d'évolution des stades de réduction intermédiaires.

Un voltammogramme d'une solution de nitrobenzène enregistré en milieu tampon acétique est représenté sur la (fig. 2) [15].

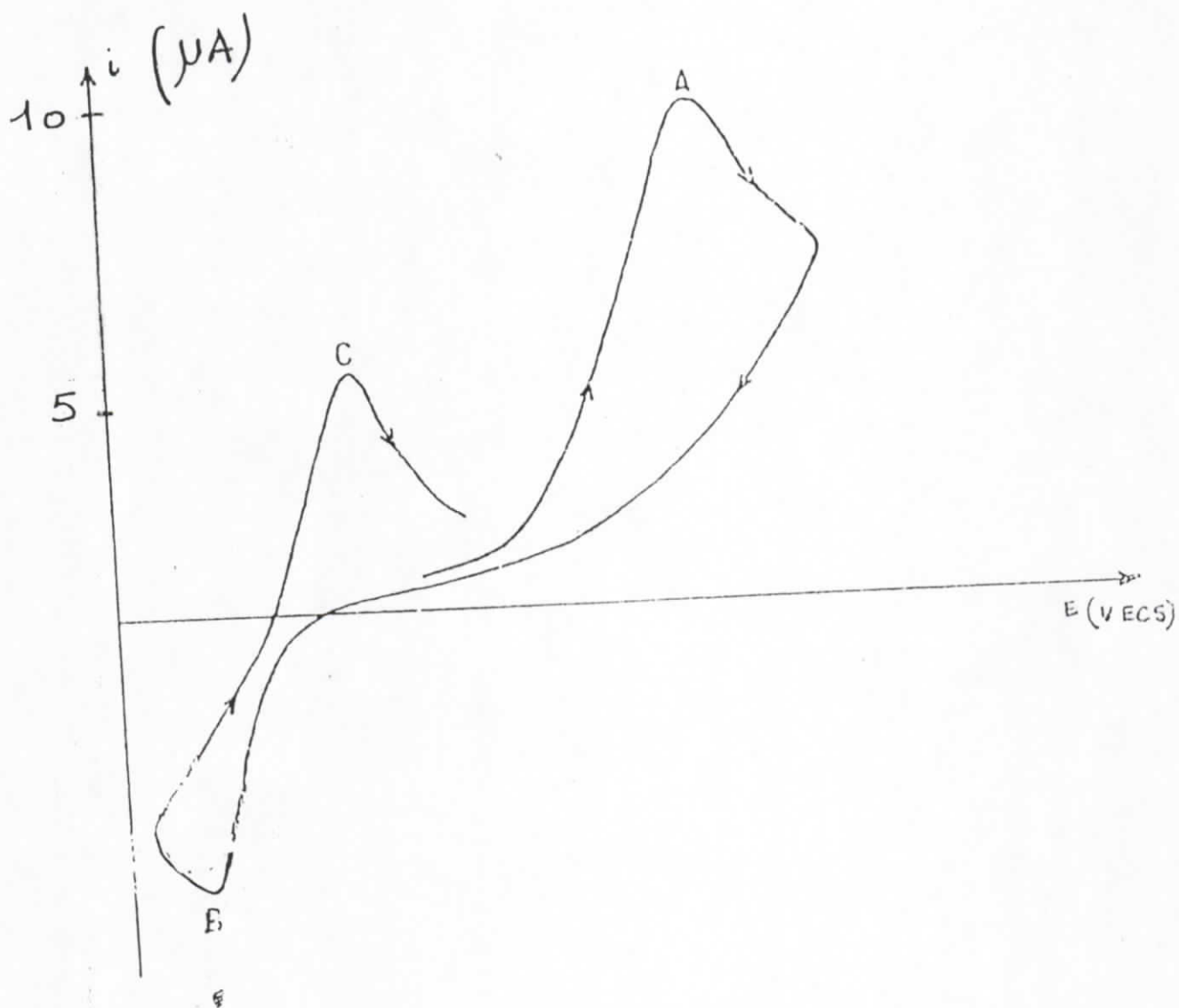
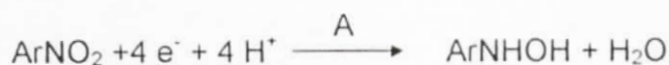


Fig -2- Voltammogramme du nitrobenzène en milieu tampon acétique
Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V.S}^{-1}$

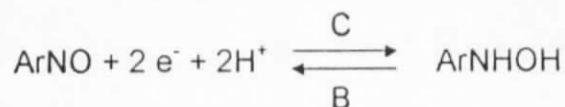
Lorsque la réduction s'effectue à un potentiel suffisamment négatif l'intensité du courant augmente rapidement la solution n'étant pas agitée, la concentration en nitrobenzène diminue et la courbe $i = f(E)$ passe par un maximum ; on observe le pic A correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine :



Après avoir inversé le sens de balayage des potentiels, on peut observer l'oxydation de l'hydroxylamine intermédiaire en dérivé nitroso (pic B).



Une nouvelle inversion du sens de balayage permet la réduction de ce dernier (pic C) :



A potentiel moins cathodique que celui du nitrobenzène le système nitroso-hydroxylamine est réversible dans les conditions utilisées.

Le poste de voltammétrie est constitué d'une cellule munie de trois électrodes (ECS, une électrode de travail E_T et une contre électrode E_A) reliée à un potentiostat de type PRT 20-2X et un enregistreur X Y de type SEFRAM TGM 164.

1.3.3 Electrolyses préparatives et coulométrie :

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont réalisées sur cathode de mercure.

Le potentiel de travail choisi est déterminé après examen des polarogrammes enregistrés préalablement dans les mêmes conditions.

La solution à électrolyser est identique à celle utilisée en polarographie ; cependant son volume est plus important (140 cm^3) ; la quantité de substrat mis en expérience varie d'une électrolyse à l'autre de 0,1 à 1 gramme.

Le potentiel de l'électrode de travail est imposé, par rapport à une ECS, à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL Type PRT 100 - 1X ; la quantité d'électricité consommée est mesurée par un intégrateur électronique TACUSSEL Type TG 6-N.

Le degré d'avancement de la réduction et l'évolution éventuelle des produits formés sont suivis, dans la cellule même, à l'aide d'un dispositif polarographique annexe.

La figure (3) représente le principe du montage d'un potentiostat de type « TACUSSEL » pouvant délivrer une puissance de 90 Watts [16].

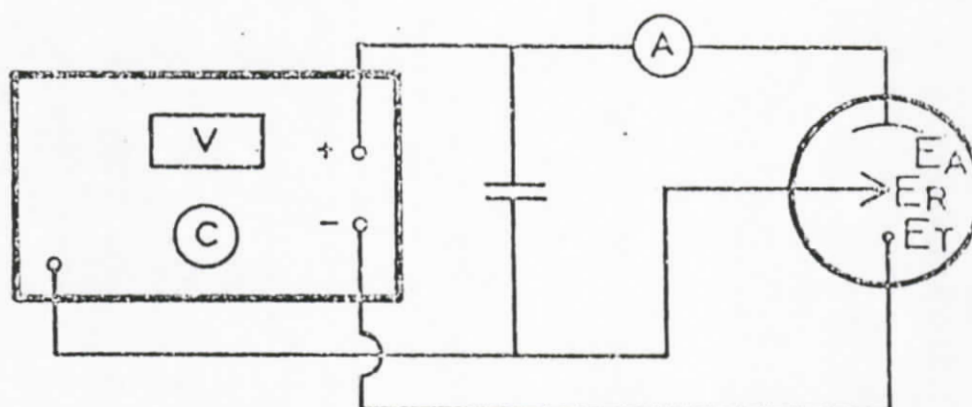


Fig -3- Schéma de montage d'un potentiostat

Lors d'une réaction électrochimique, la composition de la solution électrolysée varie avec le temps et entraîne ainsi la variation de la d.d.p entre l'électrode de travail E_T et l'électrode de référence E_R . Pour maintenir cette d.d.p constante ; on la compare à une « tension de consigne » (tension de référence C) ; l'écart éventuel est amplifié et agit sur le générateur de courant qui alimente les électrodes E_T et E_A (électrode auxiliaire) ; de telle manière que la tension V qui leur est appliquée varie dans le sens convenable pour que le potentiel de l'électrode de travail soit rétabli à la valeur choisie.

L'ampèremètre A utilisé pour mesurer le courant qui traverse la cellule, sera toujours placé entre le potentiostat et la contre électrode E_A , pour éviter que la chute de tension à ses bornes ne se retranche du potentiel de consigne.

Un millivoltmètre est branché entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, il permet de vérifier que la tension de consigne délivrée par le potentiostat, se maintient bien à la valeur désirée.

Pour compenser la capacité parasite existant dans la couche liquide qui sépare l'électrode de travail de l'électrode de référence ; on place un condensateur entre la borne positive du potentiostat et l'électrode de référence, la capacité de ce condensateur doit être aussi faible que possible ($2\mu F$ environ) pour permettre une réponse rapide du potentiostat.

La cellule d'électrolyse comporte trois parties (fig. 4) [17] :

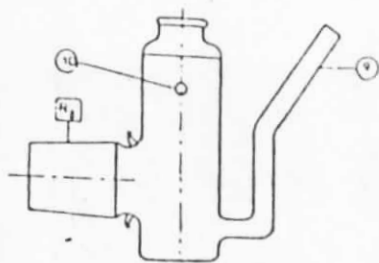
un compartiment cathodique ; un compartiment anodique et deux raccords en verre fritté.

Le compartiment cathodique d'une surface de 100 cm^2 environ, comprend :

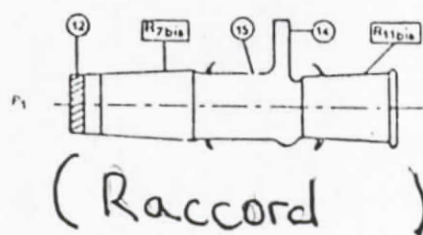
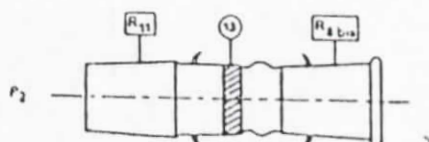
Un tubulure (1) destinée à recevoir un fil de platine jouant le rôle de contact de cathode, un logement (2) pour électrode de référence, elle-même munie d'une allonge pour la préserver d'une contamination par le bain électrolytique, l'électrode de référence se trouve placée contre la paroi de la cellule et ne gêne pas l'agitation par un barreau aimanté, cette position excentrée permet une agitation vigoureuse ; sans variation consécutive du potentiel cathodique.

Une arrivée de gaz inerte (6) permet le dégazage continu de la solution.

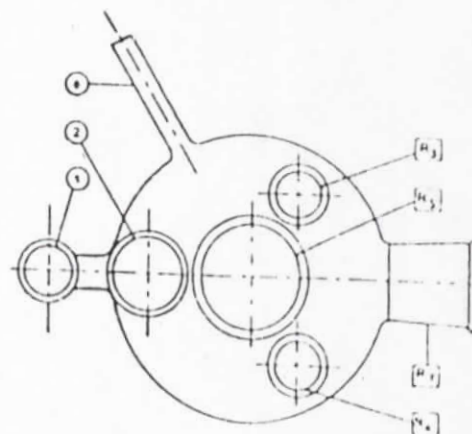
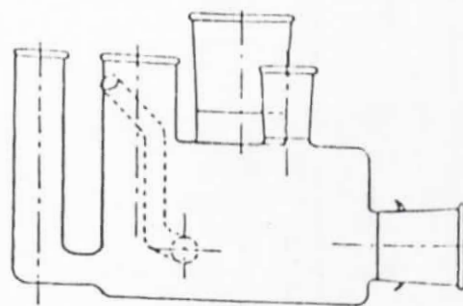
Un rodage (R_3) recevant le thermomètre, un rodage identique au précédent (R_A) permettant l'introduction de la substance à réduire et par lequel peut s'évacuer le gaz inerte.



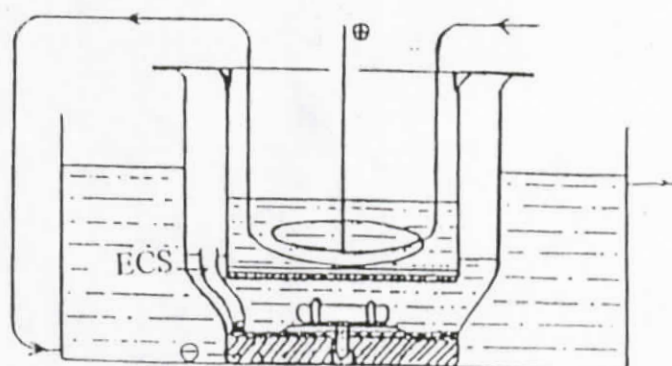
(Compartiment anodique)



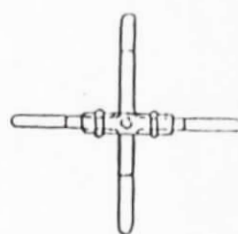
(Raccord)



(Compartiment cathodique)



(Cellule)



Agitateur magnétique

Fig - 4 - Cellule d'électrolyse à épuisement

Un autre rodage (R_5) destiné à un réfrigérant à reflux, si la réaction est faite à température élevée, un rodage (R_7) pour le pont de jonction.

Le compartiment anodique, d'un volume de 50 à 75 cm³ comporte un rodage (R_8) pour le pont de jonction et reçoit l'électrode auxiliaire (fil de platine de 0,72 cm²) les deux 2 tubulures latérales permettent l'arrivée (9) et la sortie (10) d'un gaz inerte.

Pour éviter une oxydation des produits réduits contact du compartiment anodique, le catholyte est séparé de l'anolyte par un pont de jonction rempli d'électrolyte support, ce pont composé de 2 parties P_1 et P_2 , le rodage (R_7 bis) s'adapte au comportement cathodique, le rodage (R_8 bis) au compartiment anodique. Les 2 parties P_1 et P_2 sont assemblées par les rodages (R_{11} et R_{11} bis).

L'électrolyte de jonction se trouve enfermé entre les disques de verre fritté (12) et (13) ; il est introduit par la tubulure (14) tandis qu'un petit orifice (15) permet la sortie d'air.

Le disque de verre fritté (12) est situé en bout du rodage (R_7 bis) et plongé de 8 mm environ à l'intérieur du compartiment cathodique ; pour éviter que les produits insolubles ne s'accumulent à son voisinage.

Tous les essais de réduction, y compris sur des composés très peu solubles ; ont été satisfaisants. Le composé insoluble à réduire est introduit par petites fractions par le rodage (R_4) et aucune partie n'échappe à la réduction.

Pour la conduite d'une électrolyse ; le compartiment cathodique contenant le mercure et l'électrolyte support est placé sur un agitateur magnétique chauffant et réuni au pont de jonction rempli d'électrolyte support, ainsi que le compartiment anodique ; le mercure doit arriver à environ 2mm au dessous du verre fritte ; afin d'introduire un volume d'électrolyte minimum compatible avec une bonne réduction (environ 70 à 90 cm³).

On procède à la préélectrolyse de l'électrolyte-support, cette opération, destinée à éliminer les impuretés électrolysables que pourrait contenir l'électrolyte ; est effectuée, sous forte arrivée d'azote à un potentiel de cathode plus négatif que celui auquel doit se faire la réduction du substrat.

Lorsque le courant résiduel est presque nul, le potentiel cathodique est ajusté à la valeur choisie et le composé est introduit dans la cellule, soit directement, soit en solution dans un solvant approprié.

Durant toute la réduction, on maintient une bonne agitation, il est essentiel de noter que l'azote doit barboter en permanence dans la solution afin d'éviter l'oxydation des produits formés par l'oxygène de l'air.

La réduction sera considérée comme terminée lorsque l'intensité du courant correspondra à celle du courant résiduel.

En électrolyse à potentiel contrôlé ; l'intensité i_A du courant relatif à une réaction électrochimique unique ($A \rightarrow B$) et la concentration C_A de l'espèce électroactive A décroissent exponentiellement avec le temps t selon les expressions :

$$i_A = i_A^\circ e^{-pt}$$

$$C_A = C_A^\circ e^{-pt}$$

i_A° = Intensité initiale

C_A° = Concentration initiale

P = Constante caractéristique de la cellule d'électrolyse.

La plupart des cellules, fonctionnant en mode discontinu, ne permettent pas d'atteindre des valeurs très élevées de P .

Ainsi, pour la cellule à cathode de mercure utilisée au laboratoire, P est généralement compris entre 10^{-3} et 10^{-4} s^{-1} et la durée des électrolyses est alors supérieure à une heure.

Cette durée et les faibles quantités de substances électroactives mises en jeu, constituent un empêchement au développement des électrosynthèses organiques.

Certaines cellules [18 – 21] ont des valeurs de $P \geq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, elles ont été conçues pour effectuer des mesures coulométriques rapides mais ne sont guère utilisables en électrolyse préparative.

Pour réaliser rapidement une réaction électrochimique donnée le potentiel de travail étant imposé, il faut, soit rendre l'agitation plus efficace; soit augmenter la surface spécifique de l'électrode $S = A/V$ (A surface de l'électrode, V volume de solution à électrolyser).

Seules les cellules fonctionnant avec circulation de l'électrolyte permettent d'atteindre des valeurs élevées de P .

En électrochimie organique des réactions chimiques accompagnent très souvent les réactions électrochimiques, il est donc intéressant de pouvoir éviter ces réactions chimiques en effectuant des électrolyses rapides.

Les cellules à circulation utilisent essentiellement deux types d'électrodes :

- Des électrodes bidimensionnelles.
- Des électrodes tridimensionnelles.

- **Cellules à électrodes bidimensionnelles [22, 23, 24]**

La solution à électrolyser circule mince entre un diaphragme et une électrode plane, la surface spécifique de l'électrode est d'autant plus grande que l'épaisseur X de la solution est plus faible ($S = A/V = 1/X$).

Ces cellules ont généralement des surfaces spécifiques de quelques cm^2/cm^3 à quelques dizaines de cm^2/cm^3 et leur résistance interne est faible.

Elles présentent cependant un inconvénient lorsque le rendement de l'électrolyse est élevé en un seul passage.

La concentration de l'espèce électroactive et par conséquent la densité du courant résultant sont plus faibles à la sortie qu'à l'entrée.

L'intervalle de potentiel dans lequel travail l'électrode peut être très important, ce qui est particulièrement gênant en électrosynthèse organique, vis à vis de la sélectivité attendue.

- **Cellules à électrodes tridimensionnelles [25]**

La solution à électrolyser circule à travers une électrode poreuse dite « percolante ». Cette électrode peut être un lit fluide ou un lit fixe qui se présente sous forme de fritté d'empilement de graines (ou de billes) ou de grille métallique.

En électrosynthèse, un certain nombre de paramètres sont donc ajustables pour obtenir le produit cherché avec le meilleur rendement.

L'utilisation des cellules à circulation pour l'électrosynthèse (synthèse en continu) s'avère très importante pour deux raisons majeures :

- La réalisation des oxydations des produits obtenus au cours de l'électroréduction (produits éventuellement oxydables).
- Eviter le problème de désactivation de l'électrode de travail rencontré dans la cellule à épuisement.

CHAPITRE II

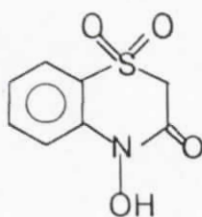
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES DES ARYLSULFONES

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

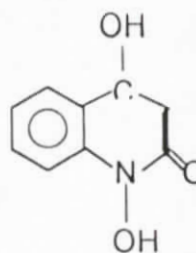
DES ARYLSULFONES

II.1 ACTIVITE BIOLOGIQUE DES LACTAMES :

Certains acides hydroxamiques cycliques, parmi eux les composés (1) et (2),



(1)



(2)

sont de puissants réactifs in vitro de l'acétylcholinestérase inhibés par diisopropyl phosphorofluaridate (DFP), ils peuvent être mieux actifs que la pyridine -2- aldoxime méthiodide (2- PAM) spécialement le composé (1) qui est deux fois mieux actif et deux fois autant qu'inhibiteur que la 2- PAM.

En tant que calmants, il est nécessaire d'élargir les études de leur réactivité pour l'inhibition de la cholinestérase essentiellement inhibée par les composés phospho-organiques.

Cependant nous sommes incapables de démontrer une quelconque réactivité significative par le composé (1) ou (2) sur l'acétyl-cholinestrase (sérum cholinestrase) après inhibition par iso-propyl phosphorofluoridate (sarin).

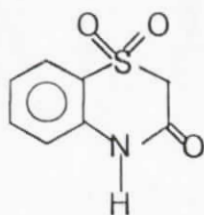
Quoique ces composés en combinaison avec l'atropine, renforcent la protection des souris contre des souris contre le poison de sarin mieux que l'atropine toute seule.

A cause du renforcement de la protection contre le poison de sarin, il est intéressant d'étudier la chimie de plusieurs de ces acides hydroxamiques et les dérivés de la benzothiazine [8].

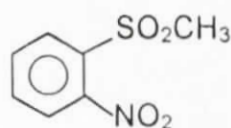
II.2 SYNTHÈSE CHIMIQUE DES LACTAMES :

Les travaux réalisés par voie chimique montrent qu'il est impossible d'obtenir les produits de cyclisation au stade correspondant à 4 électrons. Cependant les produits de réduction correspondant au stade à 6 électrons ont été obtenus avec des rendements bas et avec des moyens coûteux en réactifs chimiques.

Ainsi NEILSON et al [26] ont obtenu la 3, 4 -dihydro-3-oxo-2H -1, 4-benzothiazine-1, 1-dioxyde.



(3)

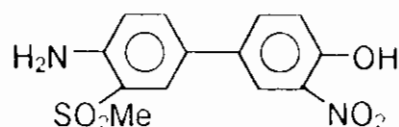


(4)

En utilisant du borohydrure de sodium sur palladium mélangé avec du charbon, avec l'acide 2-nitrophenylsulfonyl acétique.

Le composé (3) a été obtenu aussi par CAVA et BLAKE [27] par réduction de l'acide 2-nitrophenylsulfonyl acétique (ou l'ester méthylique correspondant) avec l'acide chlorhydrique et du fer, mais avec un rendement très bas.

Mais la réaction avec une solution de NaOH 0,1 N donne la 2-methylsulfonyl nitrobenzène (4), la 2-methylsulfonyl aniline et des traces de la 3-methylsulfonyl -3'-nitro-4-amino-4'-hydroxy biphenyl (5).



(5)

En outre on a pu obtenir le composé (3) en mélangeant de la methyl - (2-nitro phenyl sulfonyl) acetate et la poudre de fer dans l'éthanol aqueux contenant HCl concentré [28], [29], [30].

Donc, en milieu acide, on obtient le lactame attendu ; mais en milieu basique, l'on a soit une coupure, soit coupure et duplication.

II.3 COUPURE CATHODIQUE PAR VOIE DIRECTE ET INDIRECTE DES SULFONES AROMATIQUES :

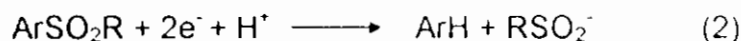
En général, les sulfones de type ArSO_2R sont connues pour leur réactivité cathodique et ceci du fait des propriétés électrochimiques spécifiques, qui sont bien connues depuis les premiers travaux de HORNER [31].

Le transfert d'électron du métal (jouant le rôle d'une électrode) à la LUMO (Orbitale moléculaire) de la sulfone, conduit à un radical anion qui subit une réaction de coupure.

Le comportement électrochimique des sulfones aromatiques a fait l'objet de nombreuses études [32, 33] qui ont montré que la réduction électrochimique sur électrode de mercure des sulfones aromatiques ne conduit pas à des dérivés du soufre de degré d'oxydation inférieur mais entraîne en revanche la rupture d'une des deux liaisons carbone-soufre selon un mécanisme biélectronique :



ou



Dans la mesure où le noyau aromatique n'est pas substitué par des groupements fortement donneurs et en l'absence de problèmes stériques en ortho, la réduction s'oriente sélectivement vers l'obtention de l'ion arylsulfinate, donc selon le mécanisme de réduction de type (1)

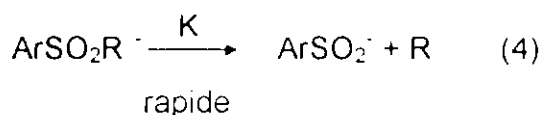
Une telle sélectivité de coupure est basée sur plusieurs données concernant la structure ; du fait, d'une part que la réaction de coupure est favorisée et que, d'autre part, le groupement ArSO_2^- est un bon groupement partant.

Cependant, en 1968, P. ZUMAN et ses collaborateurs [34] ont mis en évidence un autre mécanisme du type (2) analogue au mécanisme de substitution nucléophile $\text{S}_\text{N}2$, quand le noyau aromatique est substitué en para par des groupements présentant des orbitales de symétrie vacantes de basse énergie tels que - COOH , - COOR , - CONH_2 , - CN ...etc.

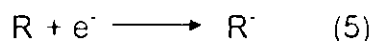
La réduction cathodique des sulfones ArSO_2R correspond généralement à la coupure suivant un processus classique à deux électrons, où l'étape déterminante est la réaction chimique de coupure du radical anion issu du premier transfert de charge.

La réduction biélectronique des sulfones (avec R arylé ou alkylé) peut s'écrire

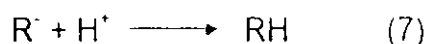
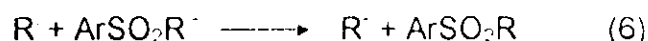
- Premier transfert de charge :



- Second transfert de charge homogène ou hétérogène :



et / ou



Ainsi, on peut considérer que, dans les conditions expérimentales appropriées les sulfones aromatiques sont coupées dans la plupart des cas selon un processus biélectronique correspondant aux équations (3), (7) le plus souvent en milieu aprotique (solvant diméthylformamide pur).

De telles réactions ont été vérifiées [31, 35, 38] par mesures coulométriques, isolement des produits de coupure RH et aussi par mise en évidence de la formation de l'anion arylsulfinat $\text{ArSO}_2^{\cdot -}$ [39] (traitement du produit de mélange avec des électrophiles tels que les halogénures d'alkyle et identification de la sulfone correspondante).

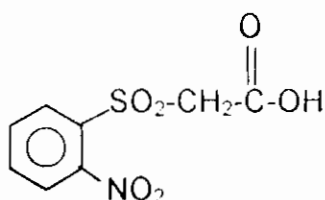
CHAPITRE III

ELECTROREDUCTION DES COMPOSES

2-NITROPHENYL-SULFONYLE

CHAPITRE III :
ELECTROREDUCTION DES COMPOSES
2-NITROPHENYL-SULFONYL

III.1 REDUCTION DE L'ACIDE 2- NITROPHENYL SULFONYL
ACETIQUE :



I

III.1.1 Etude polarographique :

Des solutions fraîches du dérivé nitre I présentent une première vague a 4 électrons quel que soit l'électrolyte support utilisé.

Tableau 1 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé I

Electrolyte + Ethanol (1-1)	1 ^{ère} vague (4 e)	2 ^{ème} vague	3 ^{ème} vague
H ₂ SO ₄ 0,5 mol. l ⁻¹	- 0,14	- 0,70	-
Tampon acétique	- 0,48	- 1,16	-
Tampon ammoniacal	- 0,64	- 1,31	- 1,95

En milieu acide sulfurique, la seconde vague est à 6 électrons, la troisième située à proximité du front de décharge a un caractère cinétique. (fig. 5)

En tampon acétique, la seconde vague est à 4 électrons.

En tampon ammoniacal, la seconde vague est à 4 électrons et la troisième est à 2 électrons.

Nous n'avons pas observé d'évolution dans des solutions laissées pendant 24 heures.

La hauteur anormalement élevée des deuxièmes vagues peut être attribuée à une coupure de la sulfone de départ.

Il est à noter que l'acide a un autre comportement dans le méthanol. En milieu acide on n'observe qu'une seule vague à 4 électrons.

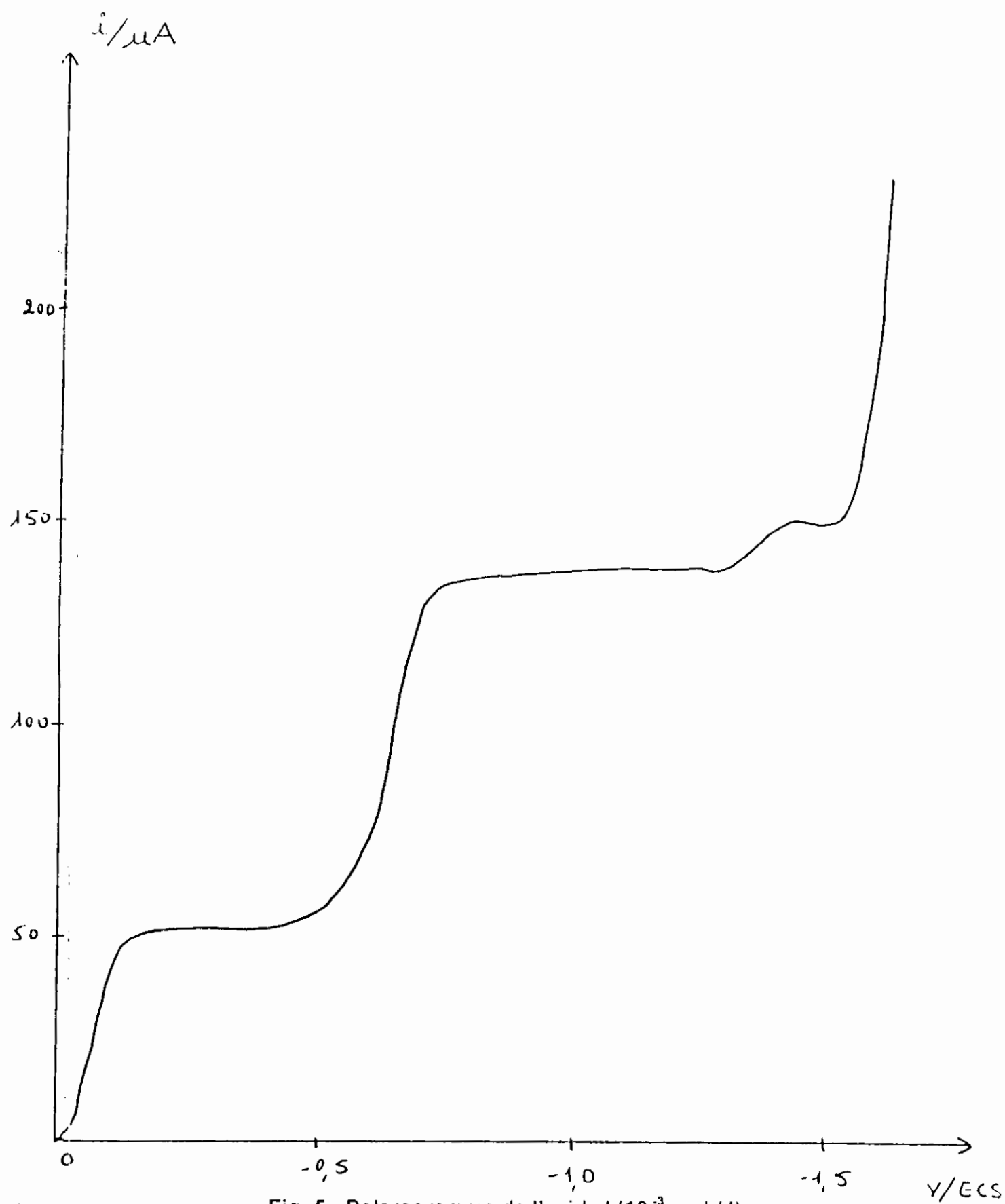


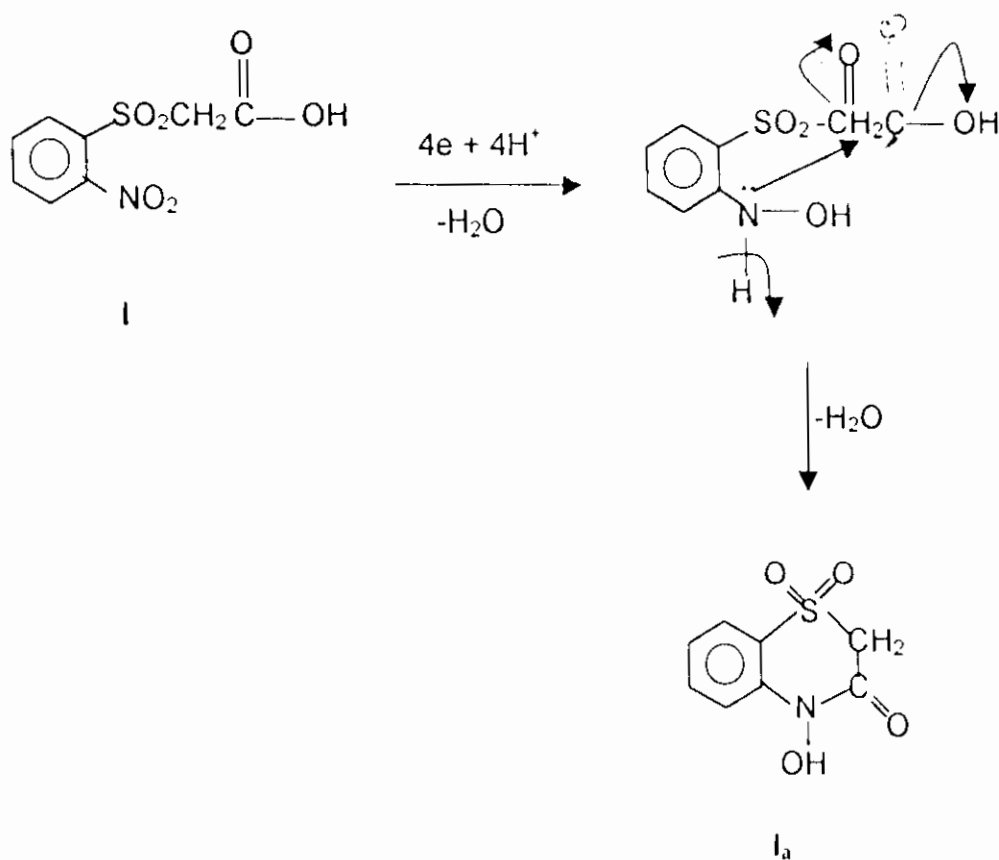
Fig -5- Polarogramme de l'acide I (10^{-3} mol / l)
dans H_2SO_4 (0,5 mol/l) + ETOH (1-1)

III.2 Réductions préparatives :

En milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ + éthanol (1-1) :

a) L'électrolyse est effectuée à $-0,3 \text{ V/ECS}$; le bilan coulométrique est d'environ 4 électrons (3,98) par mole de substrat. (fig. 6)

Un seul composé majoritaire est isolé par traitement de la solution d'électrolyse. L'analyse spectrale (fig. 7, 8, 9) montre qu'il s'agit de la 3,4 - dihydro-4-hydroxy-3-oxo-2H-1,4 benzothiazine-1,1-dioxyde I_a correspondant à la cyclisation de la phényl hydroxylamine formée par l'électroréduction du dérivé nitre I.



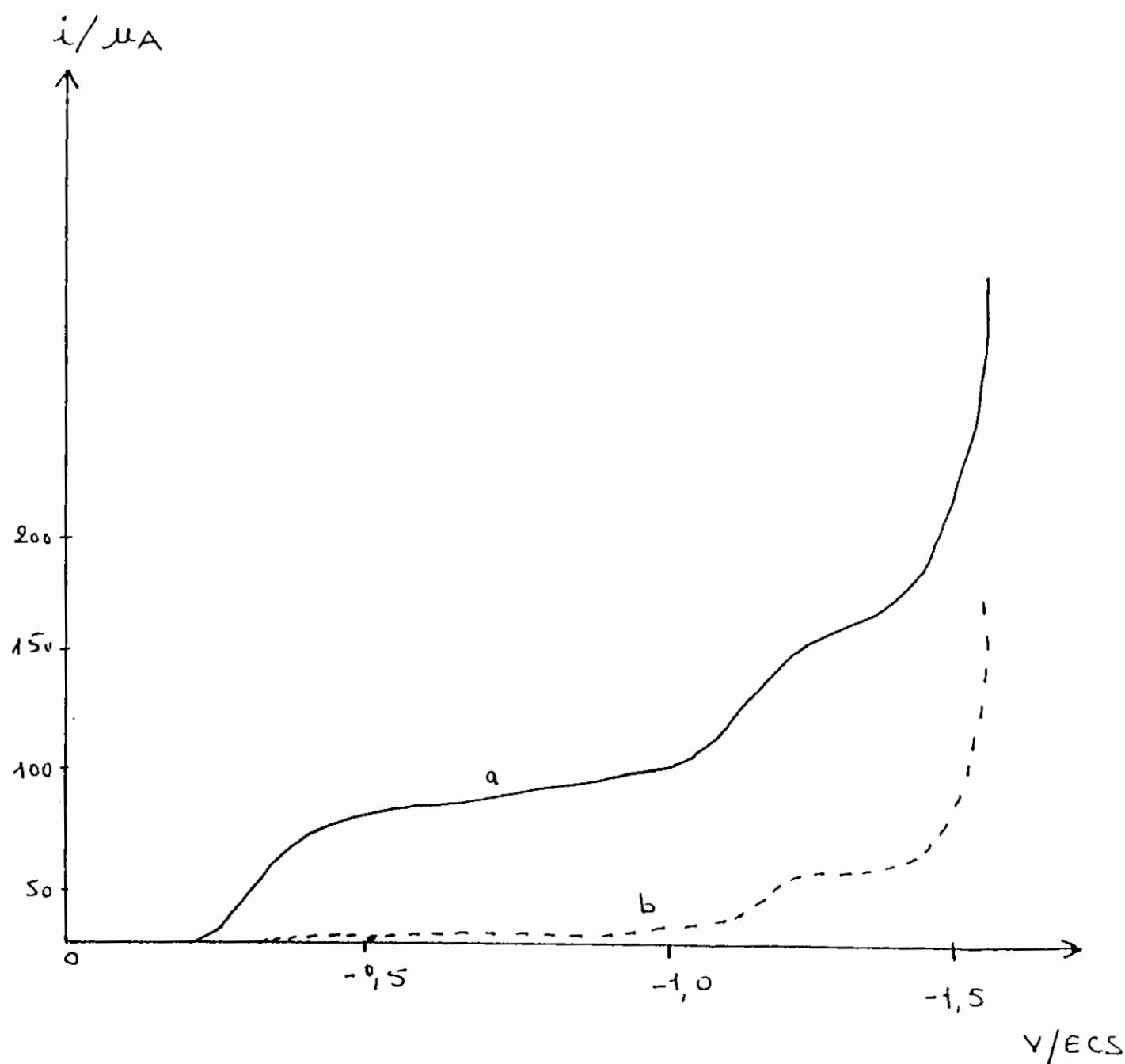


Fig -6- Réduction de l'acide 2-nitrophenylsulfonyl acétique I
 ($2,31 \cdot 10^{-3}$ mole) en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ + Ethanol (1-1) à $E_T = -0,3 \text{ VECS}$
 a - avant réduction
 b - après passage de 3,88 moles d'électron par mole de dérive nitre I

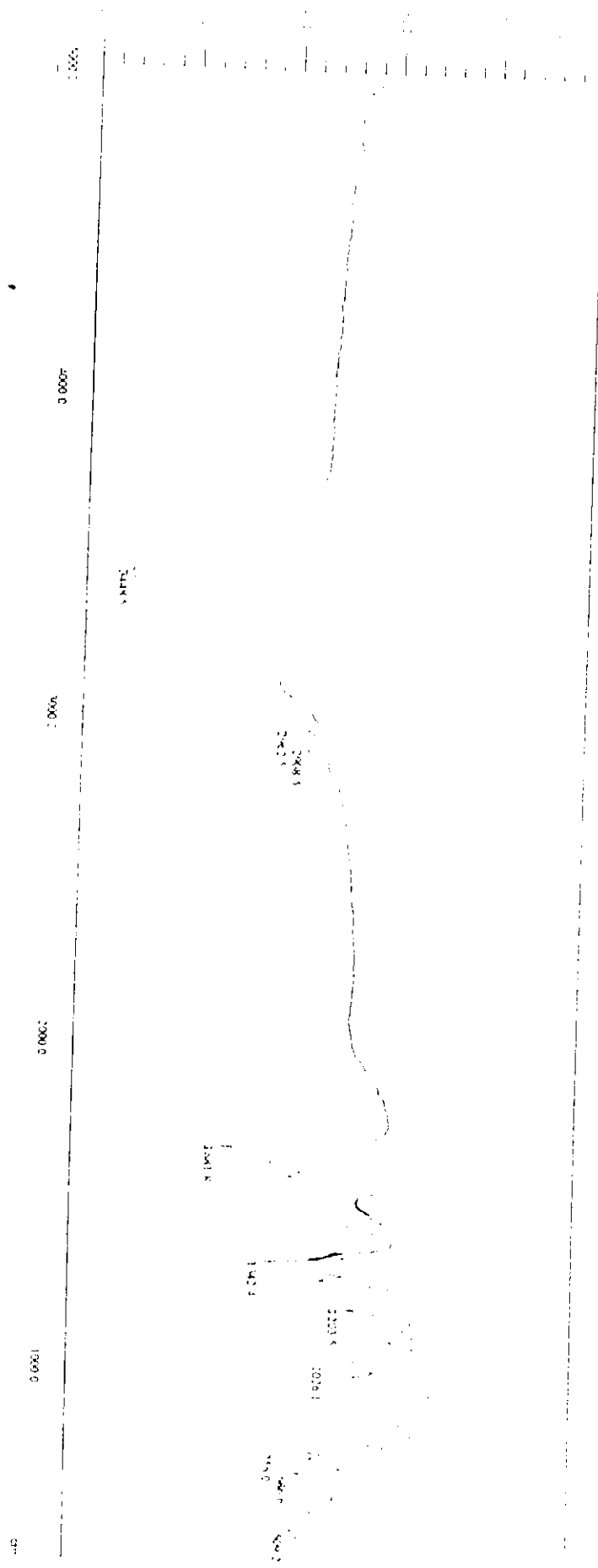
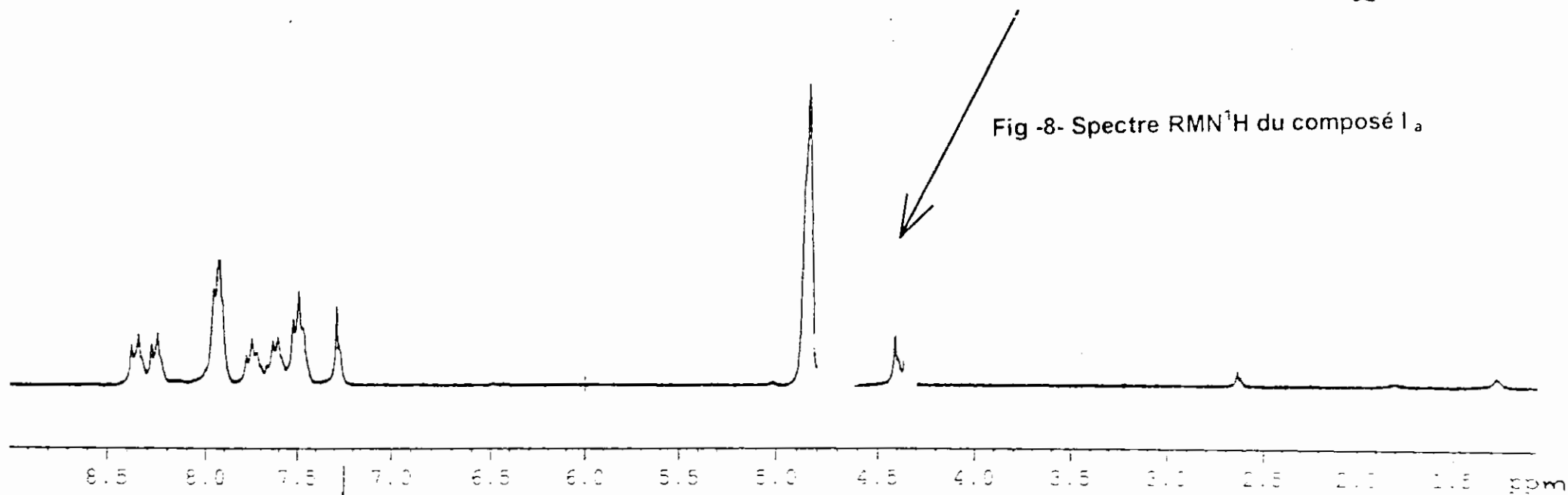


Fig -7- Spectre IR dans KBr du composé I_a

SPECTRE PROTON (CDCl_3)

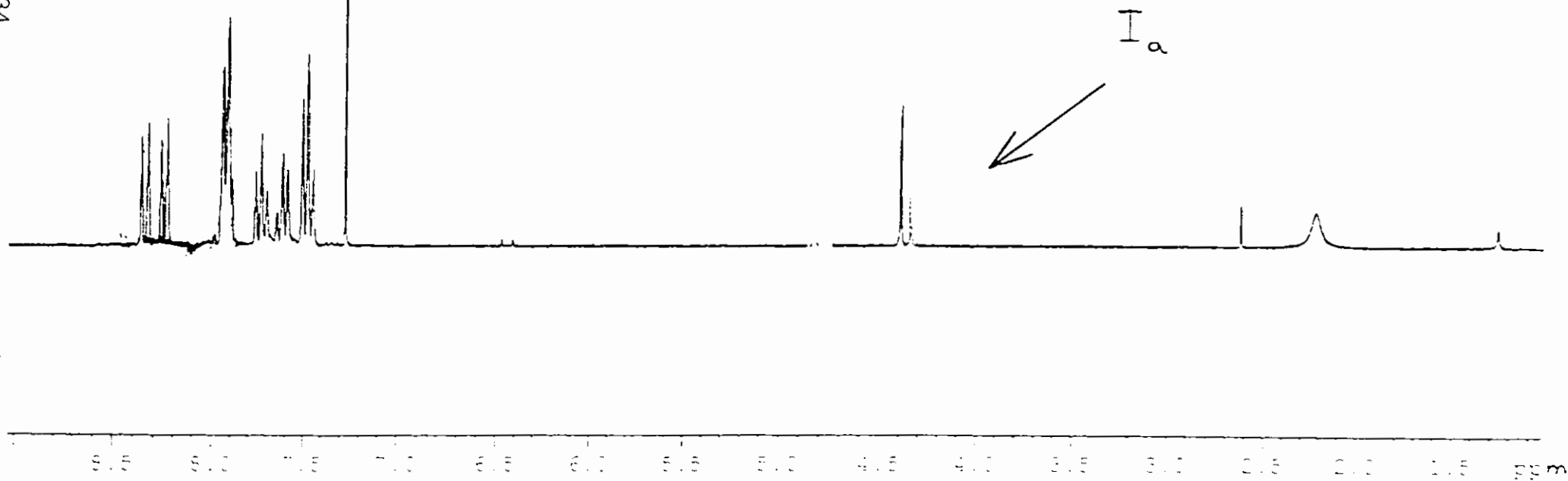
$\text{I}_a + \text{D}_2\text{O}$

Fig -8- Spectre RMN¹H du composé I_a



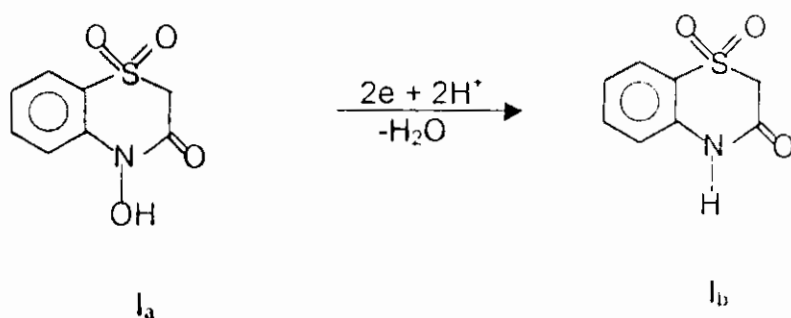
34

I_a



Ce composé ($F = 164 - 165^{\circ}\text{C}$) est stable dans les conditions utilisées, il est réductible à potentiel très négatif ($E_{1/2} = -1,13 \text{ V/ECS}$)

La hauteur de sa vague polarographique correspond à deux électrons, la réduction préparative n'a pas été effectuée mais on peut penser qu'elle conduit à la benzothiazine correspondante I_b



Sur la figure (6) nous avons représenté :

Le polarogramme du dérive nitré I avant réduction (courbe a) ; on notera le décalage des potentiels par rapport aux $E_{1/2}$ polarographiques, mesurés en solution diluée.

b) La réduction à un potentiel plus négatif ($E_T = -0,7 \text{ V/ECS}$) correspondant à $E_{1/2}$ de la seconde vague consomme d'électron par mole de substrat

Sur un polarogramme enregistré en fin de réduction apparait une vague de réduction ($E_{1/2} = -1,1 \text{ V/ECS}$). (fig. 10).

Après évaporation de l'éthanol ; la solution laisse précipiter un composé qui fond à 163°C (brut).

L'analyse chromatographique de ce composé et les spectres (IR et RMN) effectués sur l'échantillon montrent qu'il s'agit d'un mélange de 3 produits, la recrystallisation dans l'acide acétique donne un composé blanc qui fond à 210°C l'analyse spectrale nous confirme la structure du lactame I_b .

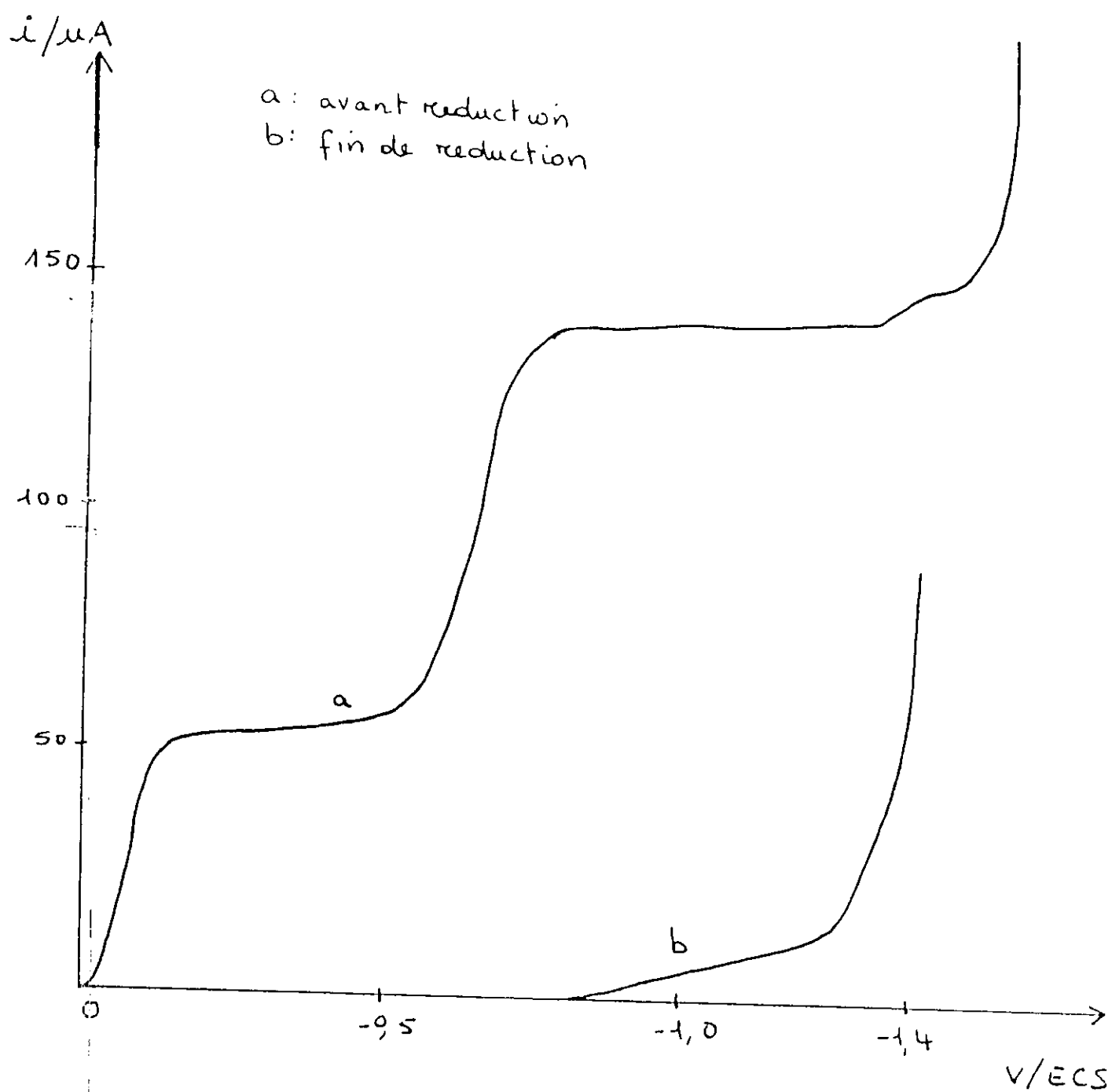
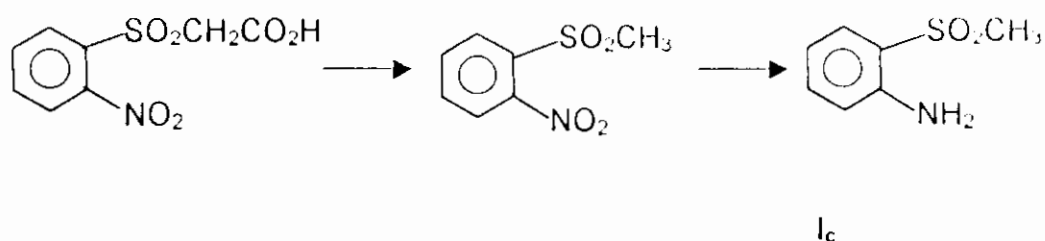


Fig -10- Réduction de l'acide I en milieu H_2SO_4 0,5 mol. I^{-1} + Ethanol (1 - 1)
à $E_T = -0,7$ V

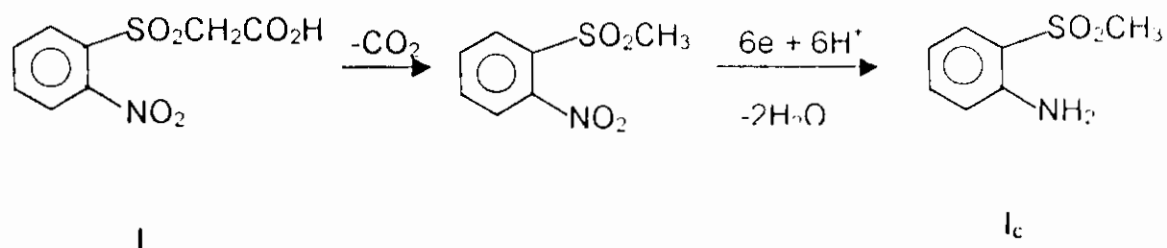
A côté de celui-ci, on isole l'aniline I_c $F = 95^\circ\text{C}$ (lit [8] $F = 83 - 84^\circ\text{C}$) et un composé qu'on n'a pas pu analyser

Le substrat de départ subit la réduction et en même temps une coupure : en effet :

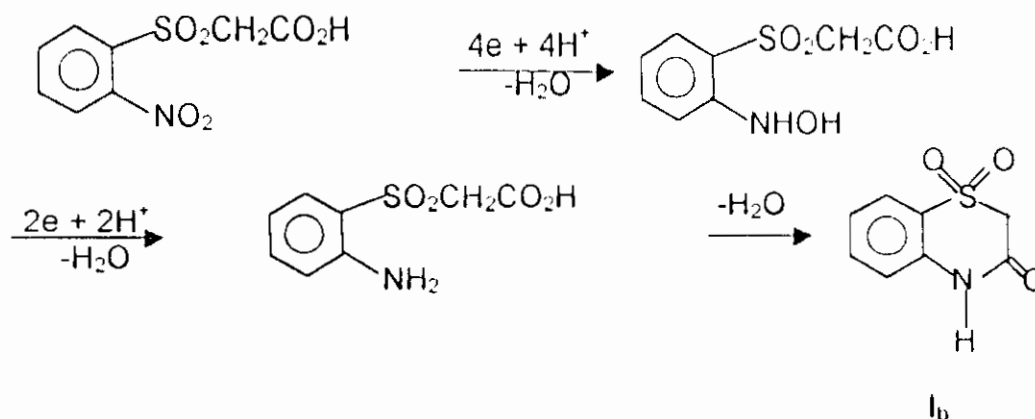
- La 2-Méthyl sulfonyl aniline résulte de la coupure de I puis de sa réduction :



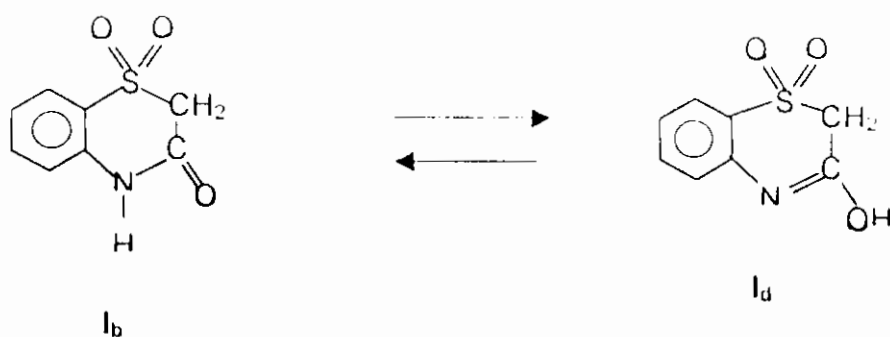
Ce qui implique une possibilité de décarboxylation de l'acide et la formation de I_c qui en résulte.



La 3,4 - Dihydro -3- oxo -2H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde résultant de la réduction de l'acide I à 6 électrons suivant le mécanisme :



Le lactame I_b peut être en équilibre avec l'hétérocycle I_d



D'où l'attribution des pics IR et RMN du brut isolé (fig. 11, 12 et 13)

L'extraction à l'éther du filtrat permet d'isoler des traces du lactame I_d (identifié par son spectre RMN sur le brut) et une huile verdâtre (étant donné la quantité infime de cette huile, nous n'avons pas essayé de l'analyser).

En tampon ammoniacal (TAM) + éthanol (1-1) :

La réduction effectuée à un potentiel de $-1,1$ V/ECS, consomme un peu plus de 6 moles d'électrons par mole de substrat.

Il est à noter qu'en cours d'électrolyse, le polarogramme montre le pic d'oxydation d'une hydroxylamine qui ne se cumule pas étant donné qu'en fin d'électrolyse, il ne reste plus d'hydroxylamine (elle est réduite). (fig. 14)

L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution, puis l'extraction à l'éther donne un précipité blanc qui s'avère un mélange des composés I_b , I_c et I_d .

Le filtrat est soumis à une acidification avec HCl concentré, on obtient un produit $F = 210^\circ\text{C}$ (AcOH) qui n'est autre que le dérivé I_b résultant de la réduction de I à 6 e^- .

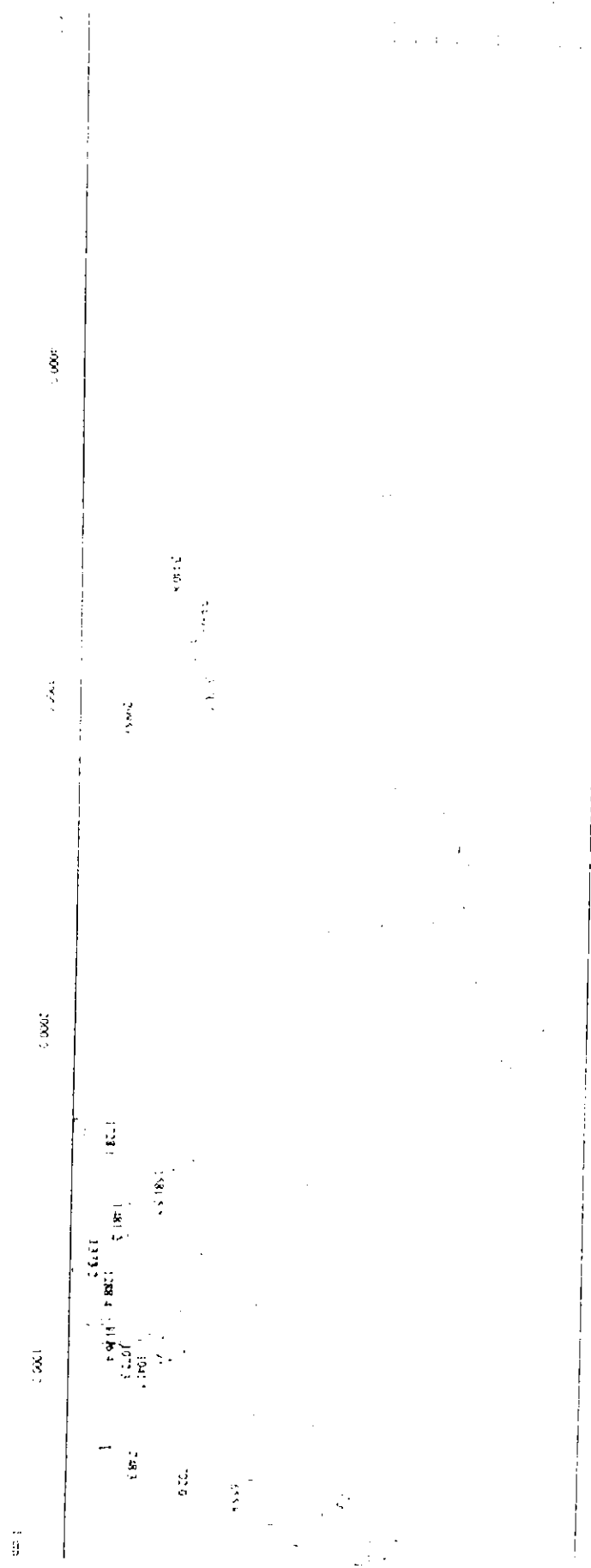


Fig -11- Spectre IR dans KBr du brut (163° C)

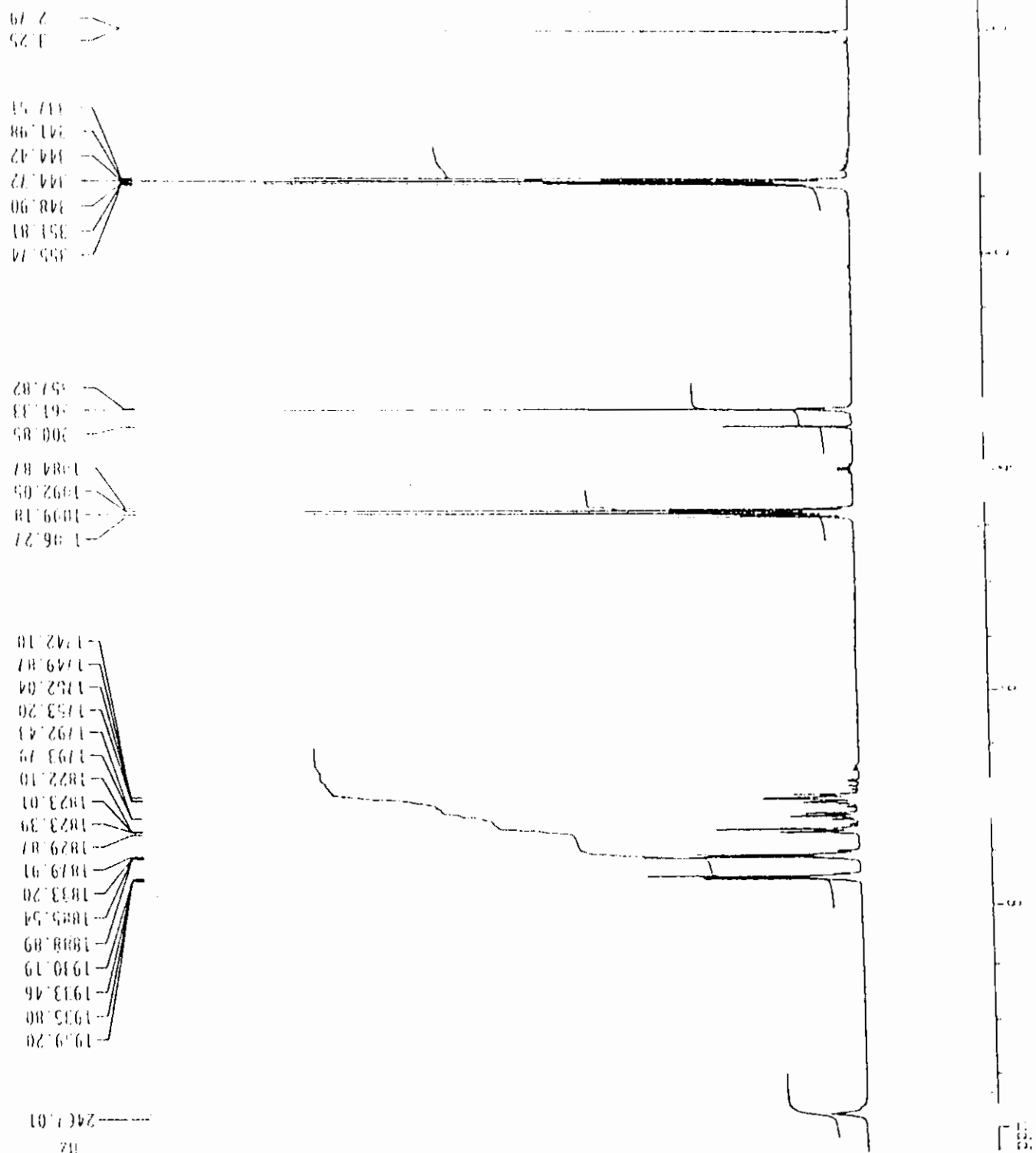


Fig -12- Spectre RMN 1H du brut (163° C)

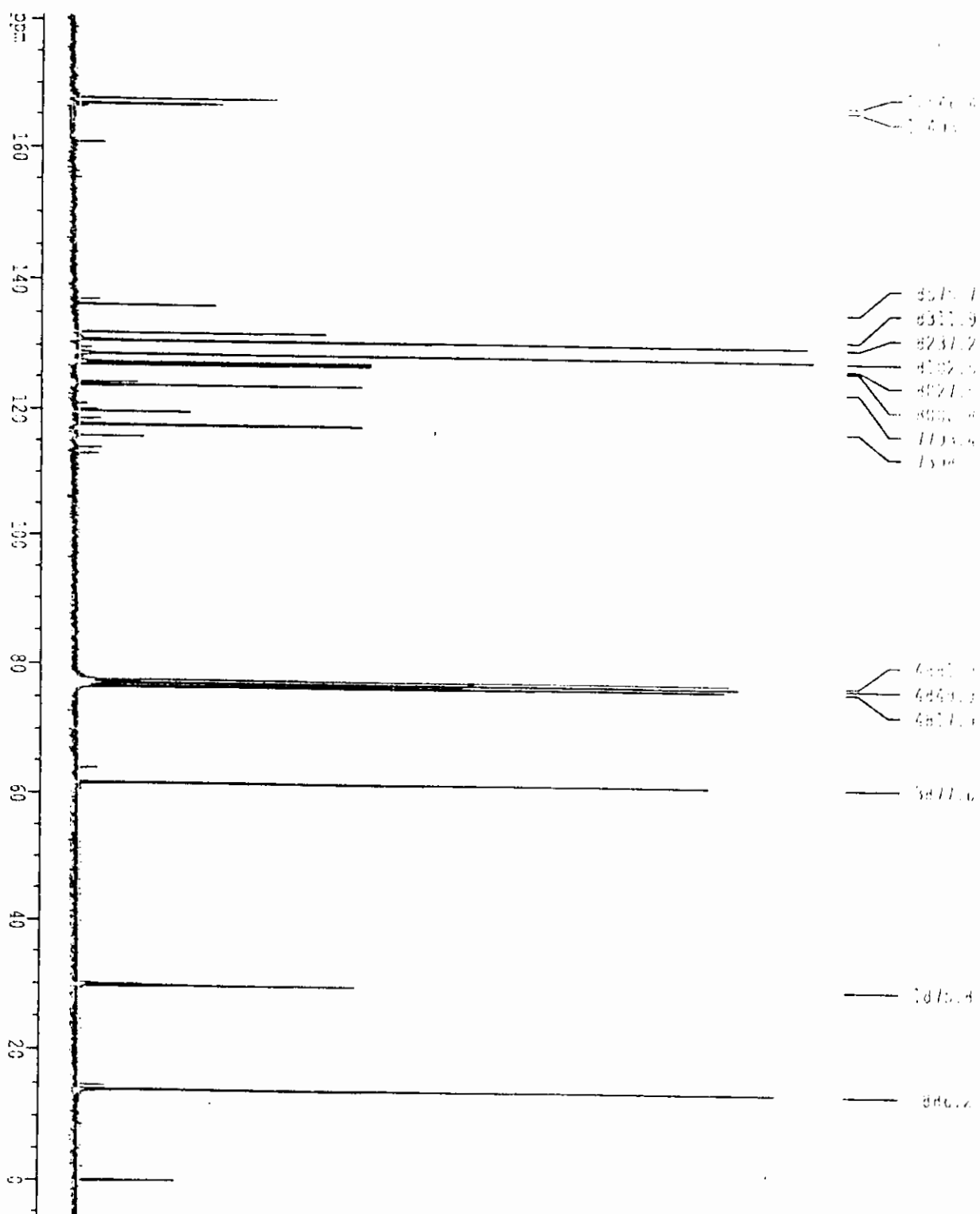
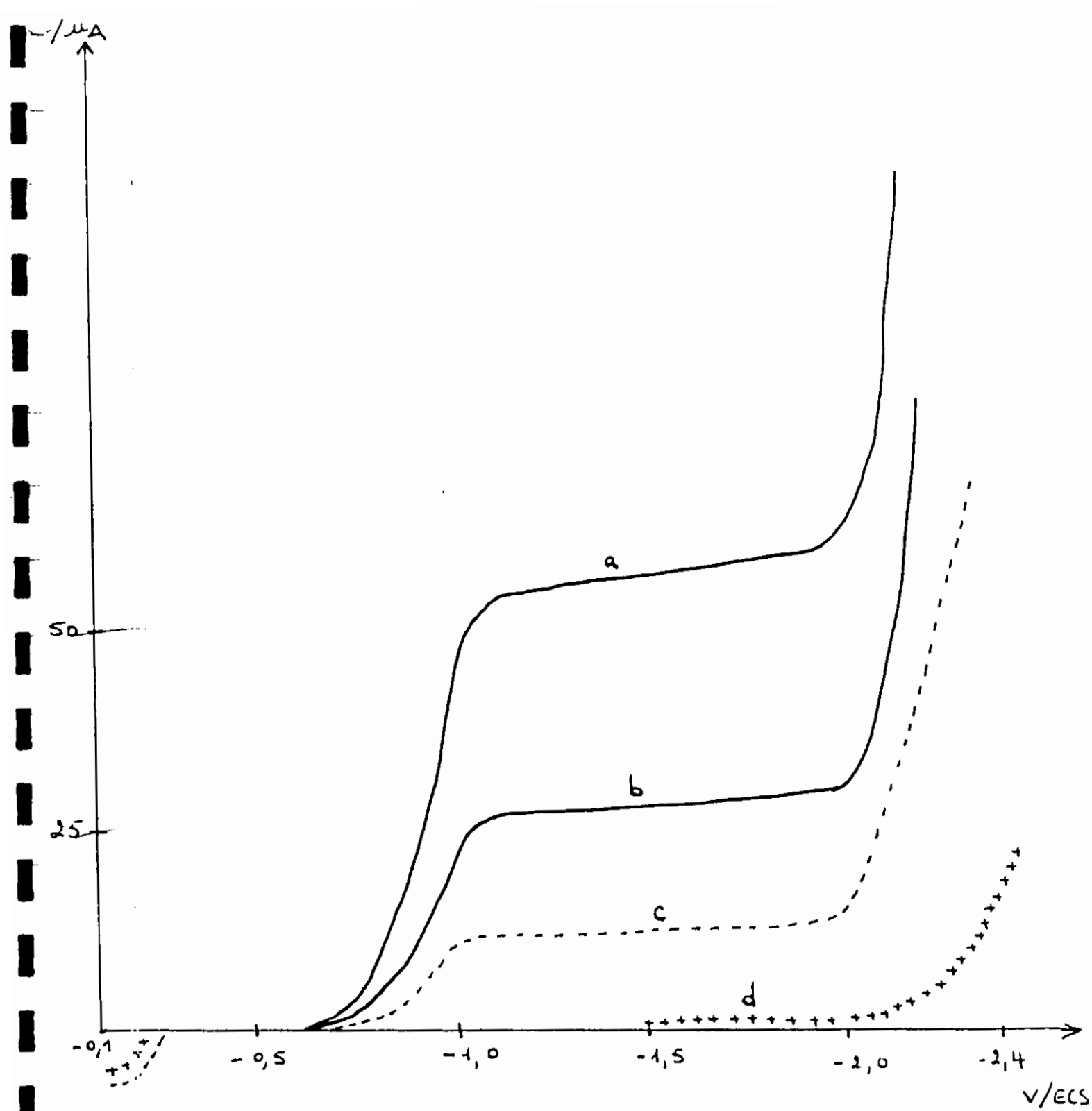
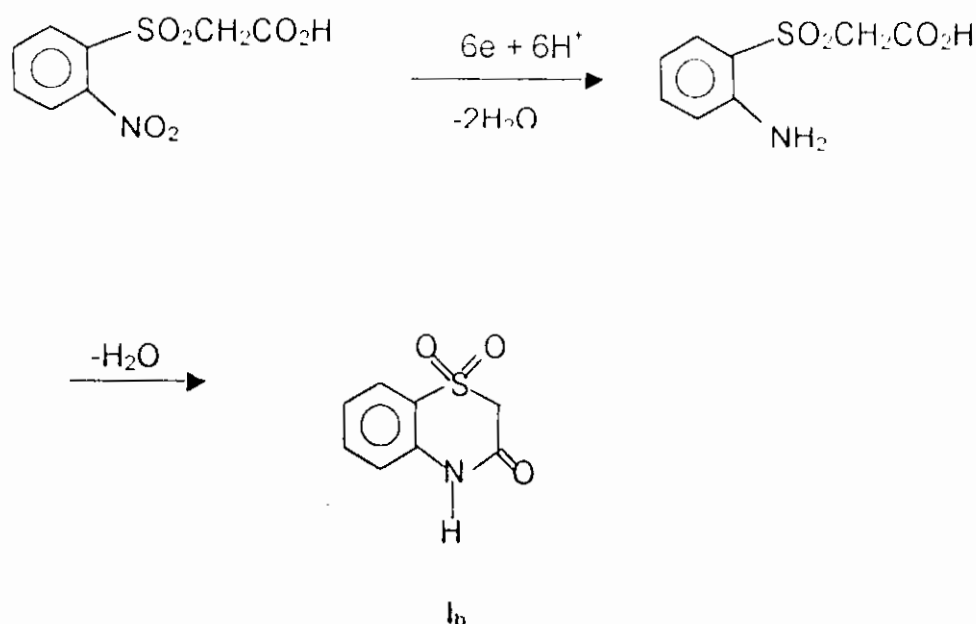


Fig -13- Spectre RMN¹³ C du brut (163° C)



a: avant réduction
 b: passage de 2e
 c: passage de 4e
 d: fin de réduction

Fig -14- Réduction de l'acide I en TAM + Ethanol (1-1) à $E_T = -1,1$ V/ECS



En milieu tampon acétique (TAC) :

Le résultat coulométrique d'une électrolyse réalisée à $-0,5$ V/ECS n'est que légèrement supérieur à 4 moles d'électrons indiquant une dismutation limitée de la phénylhydroxylamine ; celle-ci s'accumule de façon importante en solution comme le montre la hauteur relative de sa vague d'oxydation sur les polarogrammes enregistrés en cours et en fin d'électrolyse (fig. 15) ; on peut également conclure à une faible vitesse de cyclisation.

Dans une expérience coulométrique, nous avons procédé après réduction et sans l'isoler, à l'oxydation anodique de l'hydroxylamine résiduelle ($E_T = +0,1$ V/ECS), puis on a laissé la solution s'oxyder à l'air libre pendant une semaine tout en enregistrant des polarogrammes.

Sur le polarogramme de fin de réduction un amorcement d'une vague de réduction à $-0,5$ V/ECS et une hauteur sensible de la vague d'oxydation ; après 18 heures à l'air libre, on notera une diminution de la hauteur de vague d'oxydation, avec une vague de réduction à $-0,1$ V/ECS dont la hauteur est égale à la moitié de la vague du produit non réduit (on peut supposer que c'est de l'oxygène).

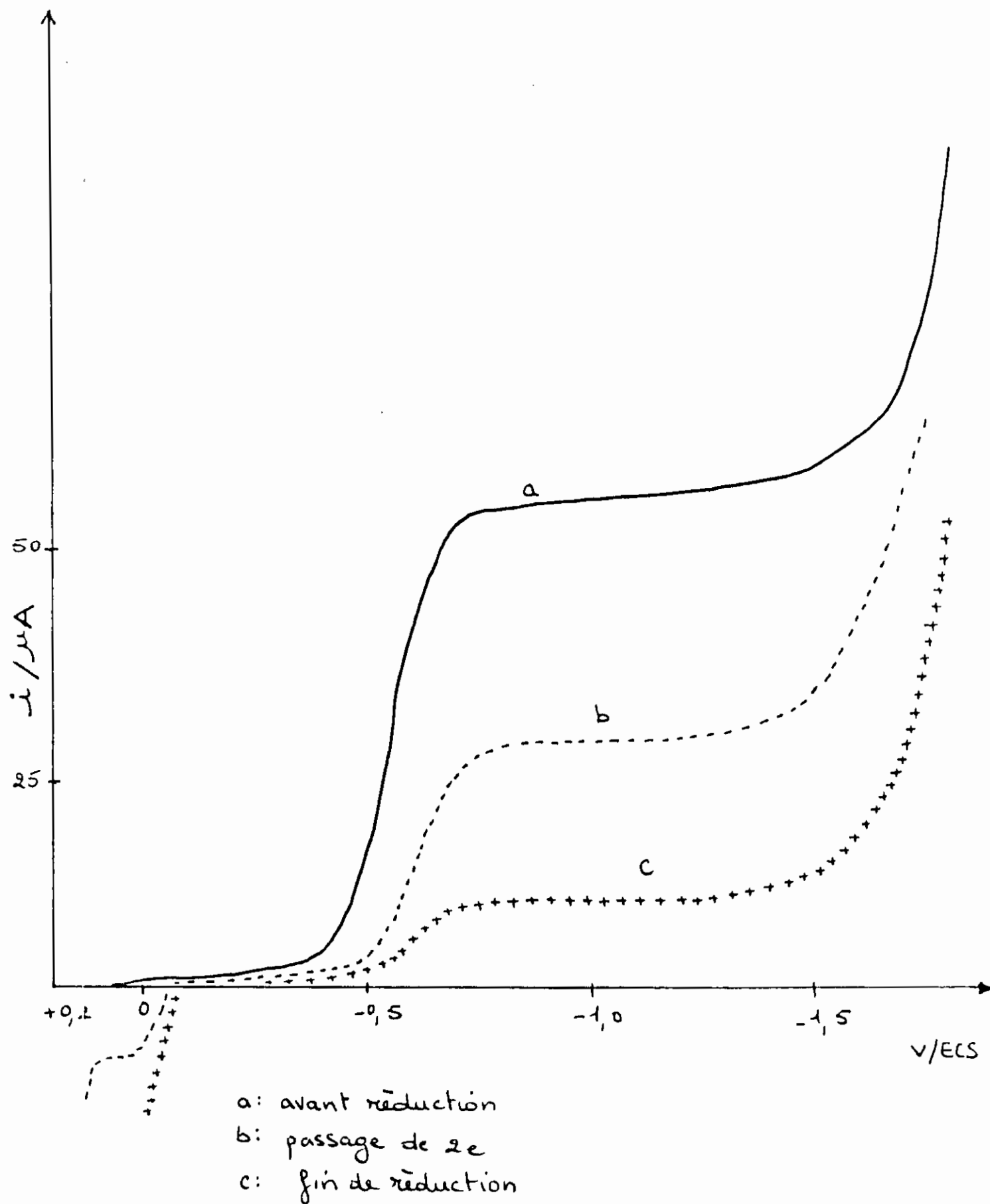


Fig -15- Réduction de l'acide I en TA + Ethanol (1-1) à $E_T = -0,5 V/ECS$

Après 42 heures, on constate une diminution de la moitié de la hauteur de la vague d'oxydation et de l'apparition d'une seconde vague à - 0,3 V/ECS et la subsistance de la vague du produit non réduit à - 0,6 V/ECS qui a augmenté sensiblement.

Après 3 jours ; la vague d'oxydation est très importante ainsi que la vague de réduction à - 0,6 V/ECS qui a décalé un peu vers - 0,7 V/ECS et la hauteur de la vague de réduction à 0,1 V/ECS qui est resté constante ; même observation après une semaine.

On peut en déduire par analogie avec le comportement de l'acide 2-nitrophényl thioacétique en milieu tampon acétique [40], la formation du dérivé azoxy I_e mais aussi l'accumulation d'acide 2-nitrosophényl sulfonylacétique I_f , la condensation nitroso / hydroxylamine conduisant à l'azoxy. (schéma2).

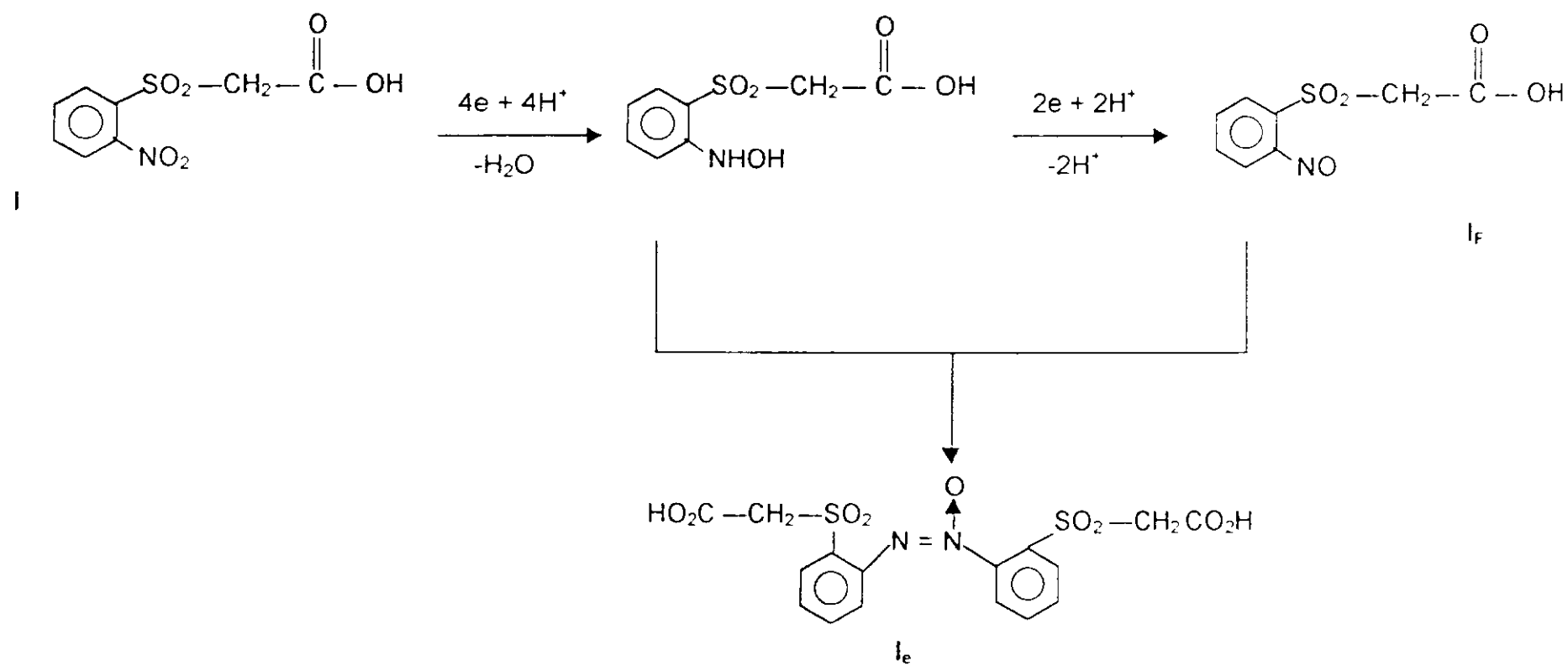


Schéma. -02- Comportement de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique en milieu tampon acétique

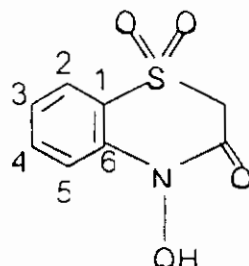


Schéma. -01- Comportement de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl acétique en milieu très acide et en tampon ammoniacal

III.1.3 Caractéristiques des produits isolés :

- 3,4 - dihydro - 4 - hydroxy - 3 - oxo - 2,4 - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde I_a

F = 164 – 165°C (alcool)



RMN¹H (CDCl₃) δppm : 2,2 (1H, s, OH) échange avec D₂O ; 4,4 (2H, s, CH₂) ;
7,5 - 8,5 (4H, m, C₆H₄).

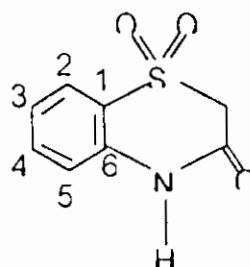
RMN¹³C (CDCl₃) δppm : 191 (C=O), 63,5 (-CH₂-SO₂-), 136 (C₁), 142,2 (C₆) ;
125 - 135 (C₂ - C₅)

Spectre IR (KBr) : νOH = 3448,5 cm⁻¹ (large), νC = O = 1681,1 cm⁻¹,
ν-SO₂CH₂- = 1342, 1203 et 1026 cm⁻¹

- 3,4 - dihydro - 3 - oxo - 2,4 - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde I_b

F = 210° C (cristaux blancs) (AcOH)

Lit [8] F = 207 - 208°C



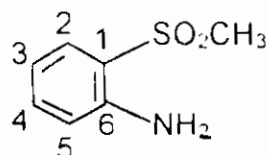
RMN¹H (CDCl₃) δppm : 3,6 (1H, s, NH) échange avec D₂O 4,4 (2H, s, CH₂) ;
6,8 - 7,9 (4H, m, C₆H₄)

RMN¹³C (CDCl₃) δppm : 168 (C = O), 63 (-CH₂-SO₂-), 136 (C₁) 156 (C₆) ;
113-130 (C₂-C₅).

Spectre IR (KBr) : νNH = 3193 cm⁻¹, νC = O = 1728 cm⁻¹.

- 2- Méthyl sulfonylaniline I_c

F = 95°C (ACOH) lit [8] 83-84°C



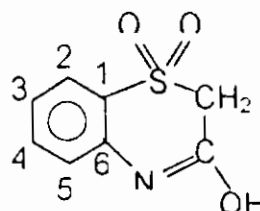
RMN¹H (CDCl₃) δppm : 1,4 (3H, s, CH₃) ; 3,4 (2H, s, NH₂) échange avec D₂O, 6,8-7,9 (4H, m, C₆H₄).

RMN¹³C (CDCl₃) δppm : 14,7 (CH₃) ; 132(C₁), 160 (C₆), 115-130 (C₂-C₅).

Spectre IR (KBr) : νNH₂ = 3340 et 3309 cm⁻¹, νSO₂Me = 1280, 1125 et 955 cm⁻¹.

- 3- hydroxycy - 2H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde I_d.

F = 137°C (EtOH)



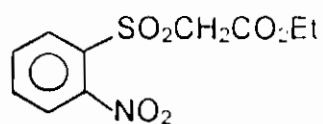
RMN¹H (CDCl₃) δppm : 9,4 (1H, s, OH) échange avec D₂O, 4,4 (2H, s, CH₂) ; 6,6 - 7,8(4H, m, C₆H₄).

RMN¹³C (CDCl₃) δppm : 63 (-CH₂-SO₂) ; 136 (C₁), 117-130(C₂-C₅) 160 (C₆), 166 (C₇).

Spectre IR (KBr) : νOH = 3448 cm⁻¹ (large), νC = N = 1581 cm⁻¹

νSO₂-CH₂ = 1072-1473 cm⁻¹.

III.2 REDUCTION DE L'ESTER 2-NITROPHENYL SULFONYL ACETATE D'ETHYLE :



II

III.2.1 Etude polarographique :

En solution diluée (10^{-3} mol/l) ; ce composé présente une première vague à 4 électrons ; correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine.

En milieu acide sulfurique ; la seconde vague à un potentiel très négatif est à 4 électrons (fig. 16).

En milieu tampon acétique ; on n'observe pas de deuxième vague ; cependant en milieu tampon ammoniacal, la seconde vague est à 4 électrons.

On n'observe pas d'évolution sur des polarogrammes enregistrés après 24 heures.

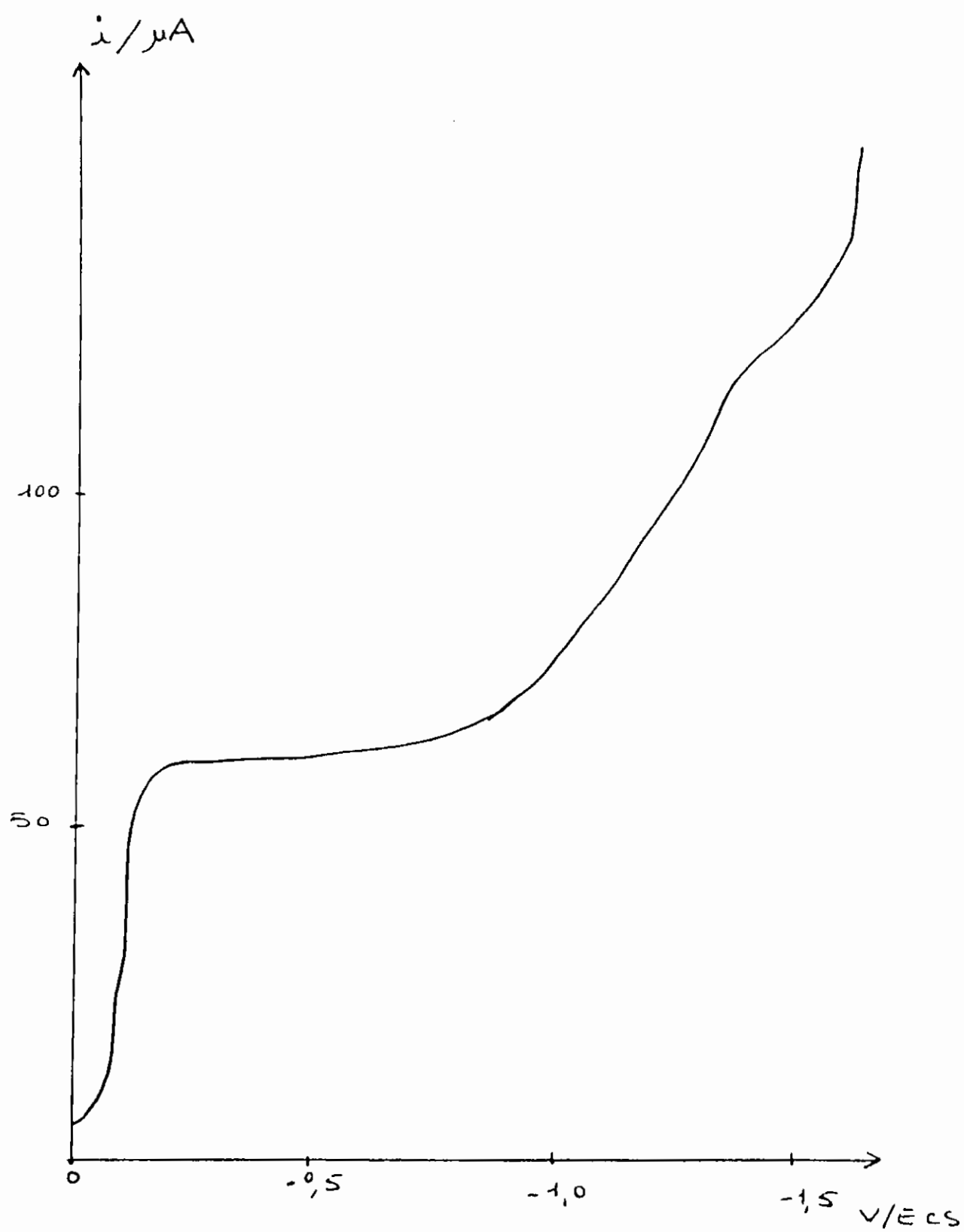


Fig -16- Polarogramme du composé II (10^{-3} mol/l)
dans H_2SO_4 . $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ + EtOH (1-1)

Tableau 2 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé II

Electrolyte + Ethanol (1-1)	1 ^{ère} vague	2 ^{ème} vague
H ₂ SO ₄ 0,5 mol.l ⁻¹	- 0,1	- 1,18
Tampon acétique	- 0,33	-
Tampon ammoniacal	- 0,51	- 1,91

En utilisant le méthanol avec l'électrolyte support ; on a le même comportement électrochimique quoi qu'on observe un léger décalage des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) vers des valeurs plus cathodiques.

III.2.2 Electrolyses préparatives :

En milieu acide sulfurique :

a) Une électrolyse réalisée à un potentiel de - 0,2 V/ECS consomme 3,6 électrons par mole de substrat ; puis on augmente le potentiel à - 0,5 V jusqu'à la fin de réduction ($i_1 \cong 2\text{mA}$). Cette opération consomme 0,56 électron par mole du composé II, sur un polarogramme enregistré en fin de réduction ; apparaît une seconde vague bi-électronique (fig. 17).

Après évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution ; une huile orange décante, cette huile est soluble dans le méthanol ; son spectre IR et son spectre RMN¹H montre qu'il s'agit de la :

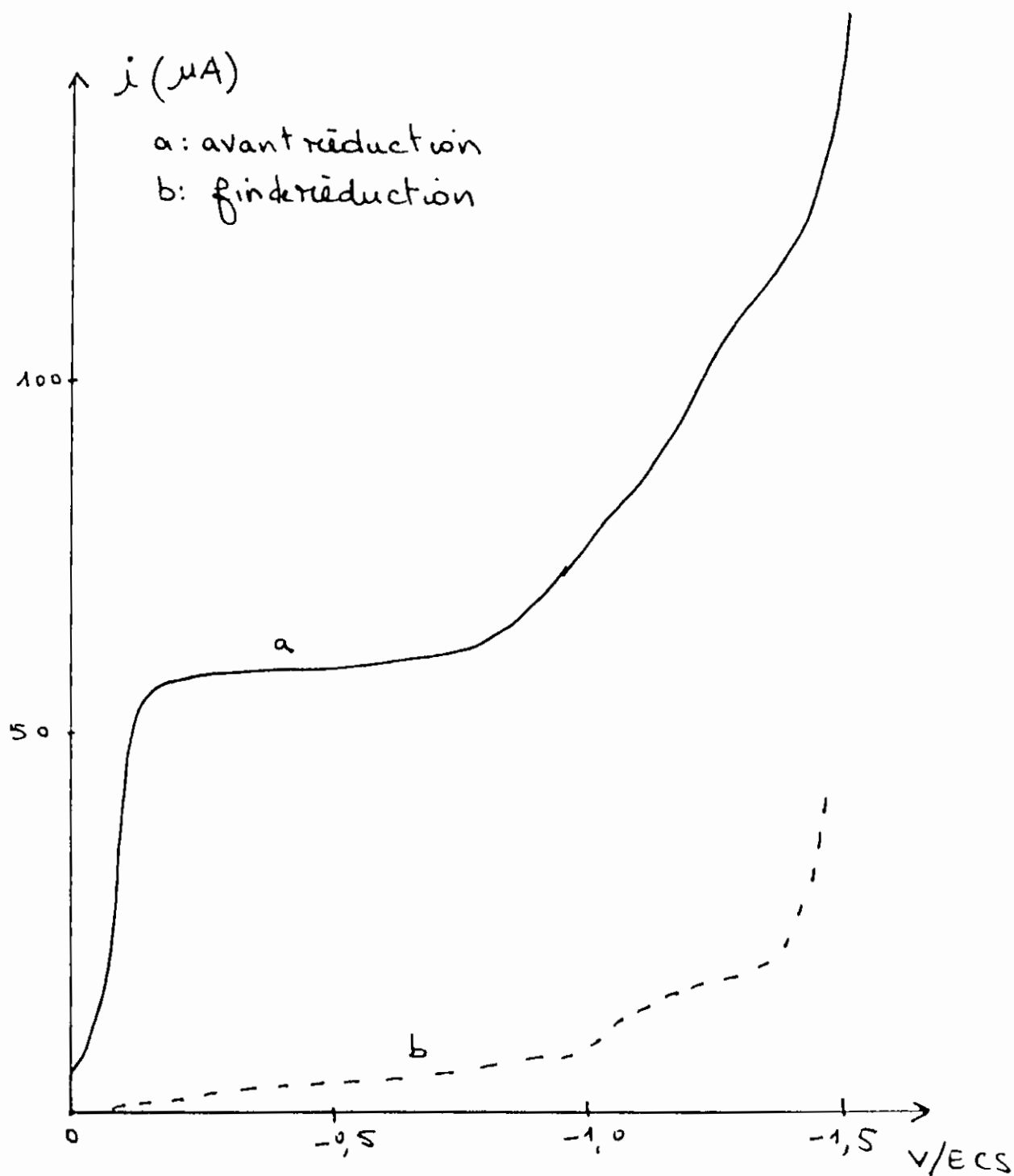
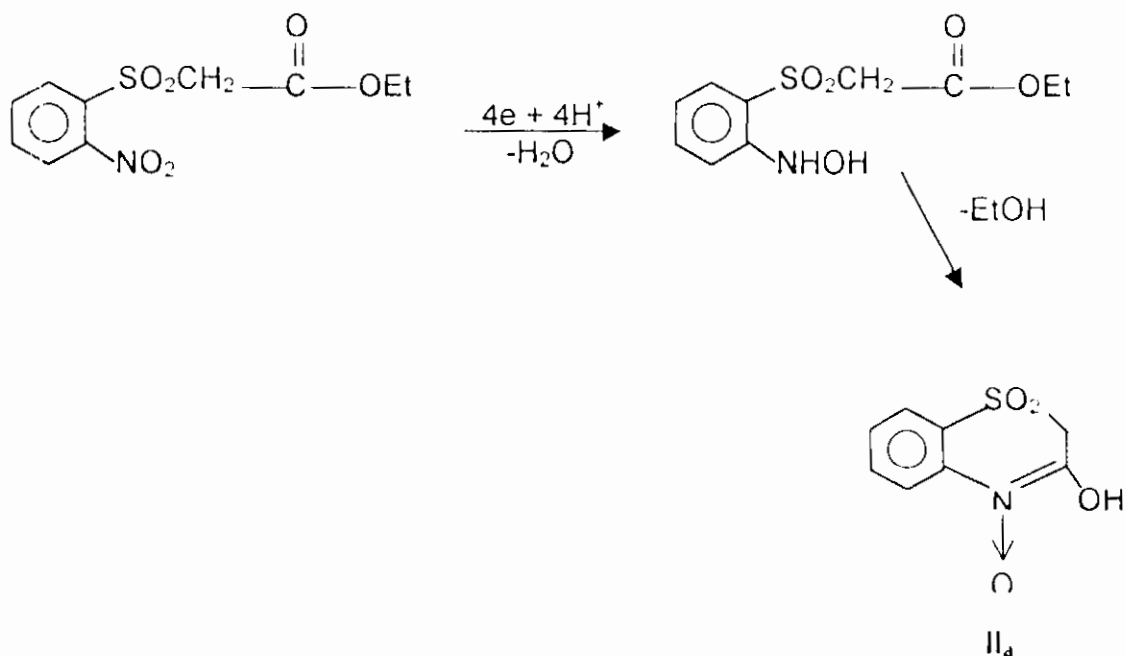


Fig -17- Réduction de l'ester II dans H_2SO_4 0,5 mol.l⁻¹ + Ethanol (1-1).

$E_T = -0,2$ V/ECS.

- 3- hydroxy-24 -1,4 - benzothiazine - 1,4 - benzothiazine - 1,1- dioxyde - N - oxyde résultant de la cyclisation de l'hydroxylamine.



b) Une électrolyse est effectuée à potentiel plus négatif $E_T = -0,9$ VECS, après évaporation et concentration de la solution ; un composé blanc précipite, on le recristallise dans de l'eau $F = 215^\circ C$; sur un polarogramme de fin de réduction, il n'existe aucun produit réductible (fig. 18), donc il s'agit de la :

- 3,4 - dihydro - 3 - oxo - 24 - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde I_b obtenue par réduction directe à 6 électrons de l'ester.

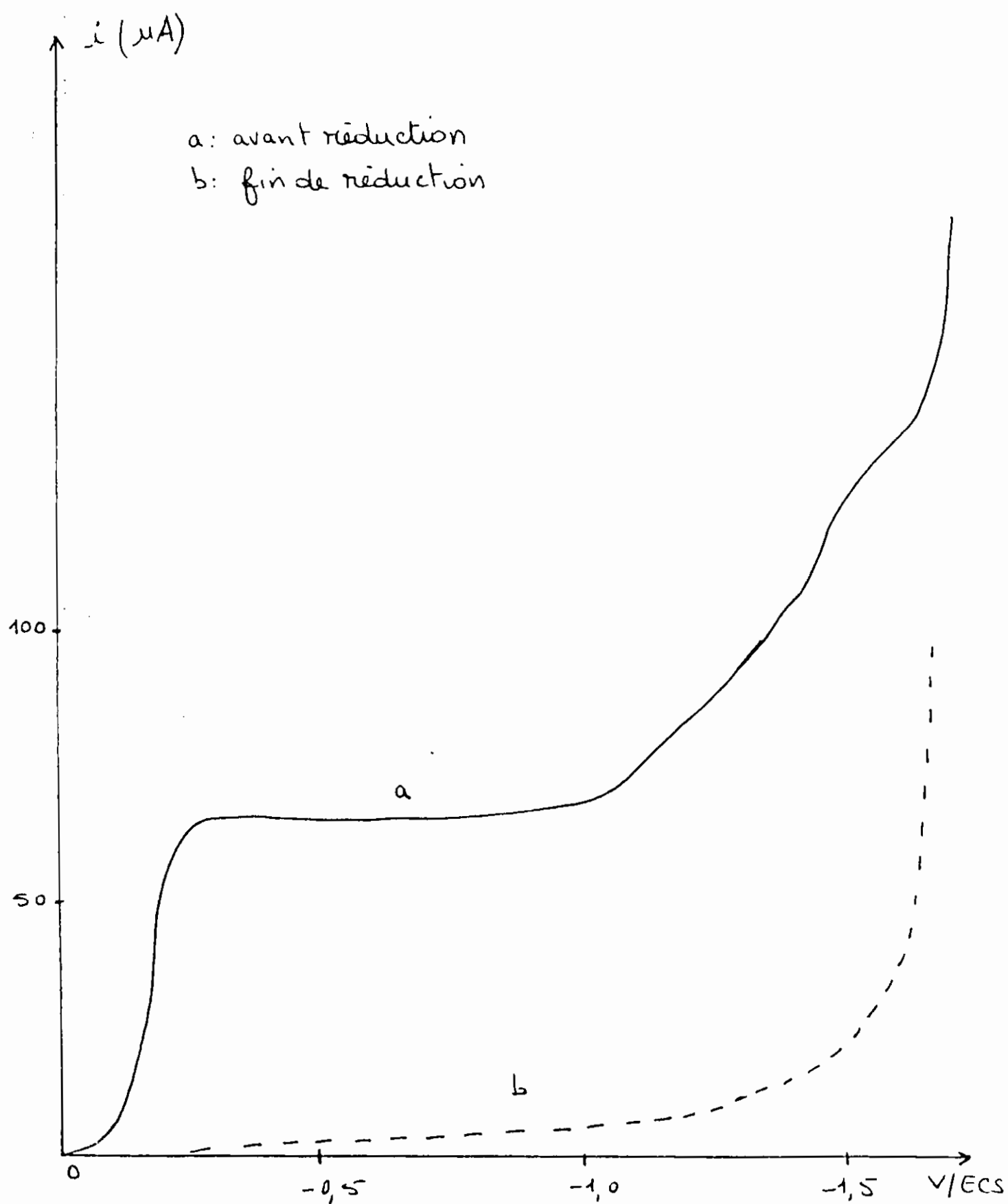
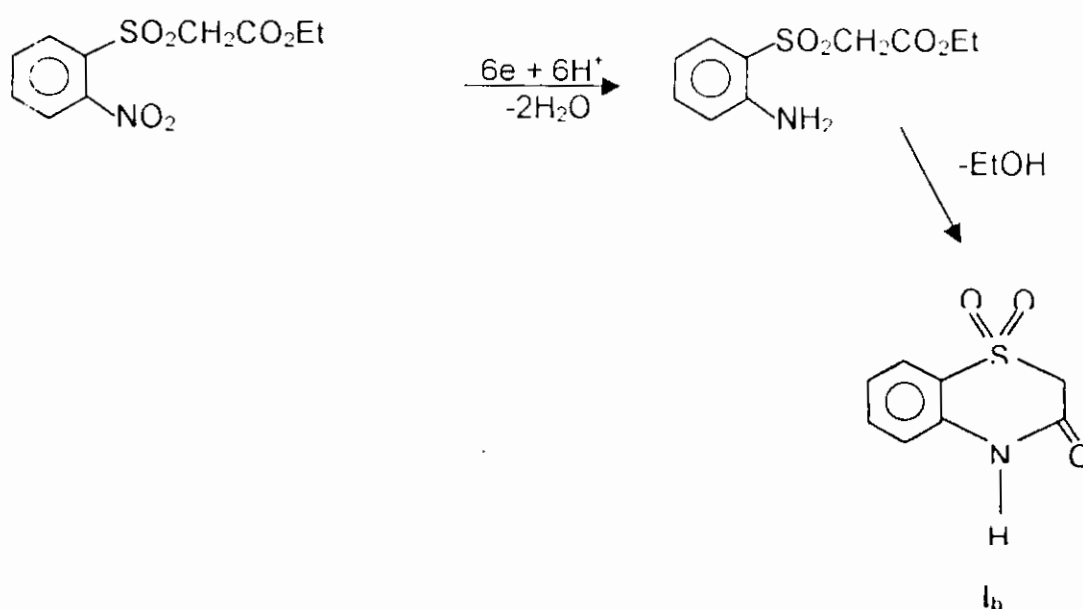


Fig -18- Réduction de l'ester II dans H_2SO_4 0,5 mol. l^{-1} + éthanol (1-1)
 $E_T = -0,9$ V/ECS.

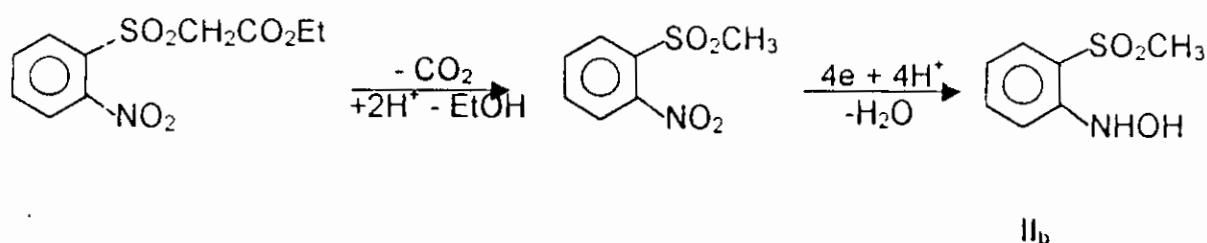


En tampon ammoniacal + éthanol (1-1) :

La réduction à $E_T = -1,0 \text{ V/ECS}$ est supérieur à 4 électrons par mole de substrat ; en fin de réduction apparaît une vague sur le polarogramme, elle correspond à une réduction bi-électronique (fig.19).

Après évaporation de l'éthanol, un précipité brun orangé se forme, recristallisé dans un mélange de méthanol + eau + éther de pétrole, il se sublime à 105°C , il s'agit de la :

- N- (2-Méthyl sulfonyl) hydroxylamine résultant de la réduction du composé II et de sa décarboxylation :



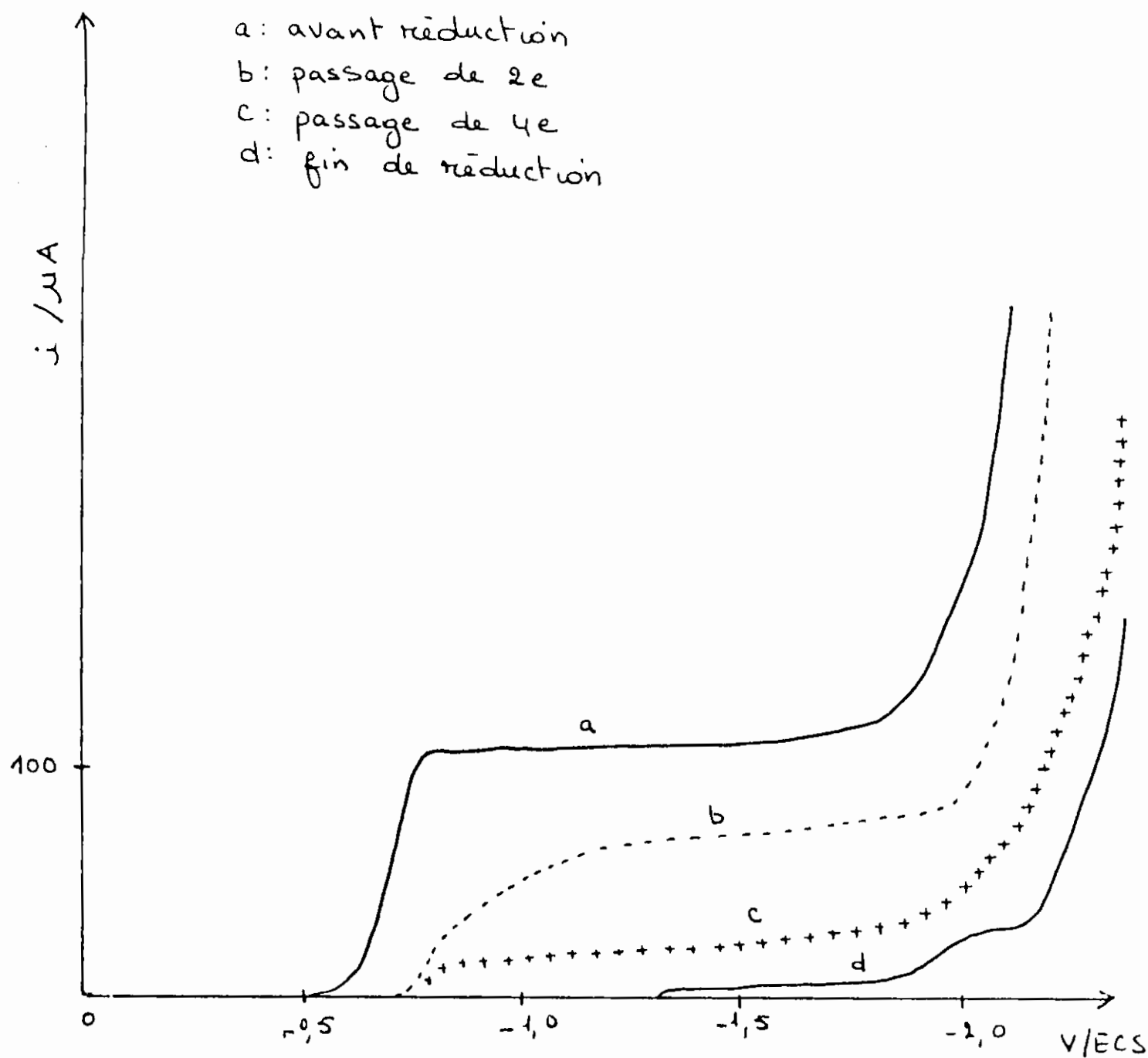


Fig -19- Réduction de l'ester II dans TAM + éthanol (1-1) $E_T = -1,0 V/ECS$.

II.2.3 En tampon acétique + Ethanol (1-1) :

La réduction à - 0,8 V/ECS conduit à la N-(2- Methylsulfonyl) hydroxylamine **II_b**, consommant plus de 4 électrons par mole de substrat. Ce composé est électroactif puisqu'elle présente une vague de réduction à 2 électrons sur le polarogramme de fin de réduction (fig. 20).

III.3 Caractéristiques des produits isolés :

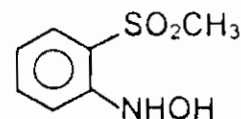
- 3- hydroxy-2,4 - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde - N - oxyde **II_a** .

RMN1H (CDCl₃) δppm : 6,5-8,2 (4H, m, C₆H₄), 9,4 (1H, s, OH) échange avec D₂O, 4, 6 (2H, s, CH₂).

- Spectre IR (MeOH) : νOH = 3433 cm⁻¹ (large), νSO₂CH₂ = 1473 et 1056 cm⁻¹, νN → O = 1288 cm⁻¹, νC = N = 1658 cm⁻¹

- N- (2 methylsulfonyl) hydroxylamine **II_c**

F = 105 (sub) [Ep + MeOH+ H₂O], lit [8] (102 – 103° C)



- RMN1H (CDCl₃) δppm : 10,2 (1H, s, OH) échange avec D₂O, 1,3 (3H, s, CH₃) 6,9 – 8,5 (4H, m, C₆H₄), 4,8 (1H, s, NH) échange avec D₂O
- Spectre IR (KBr) : νOH = 3448 cm⁻¹ (large), νNH = 3193 cm⁻¹, νSO₂Me = 1450 et 1211 cm⁻¹.

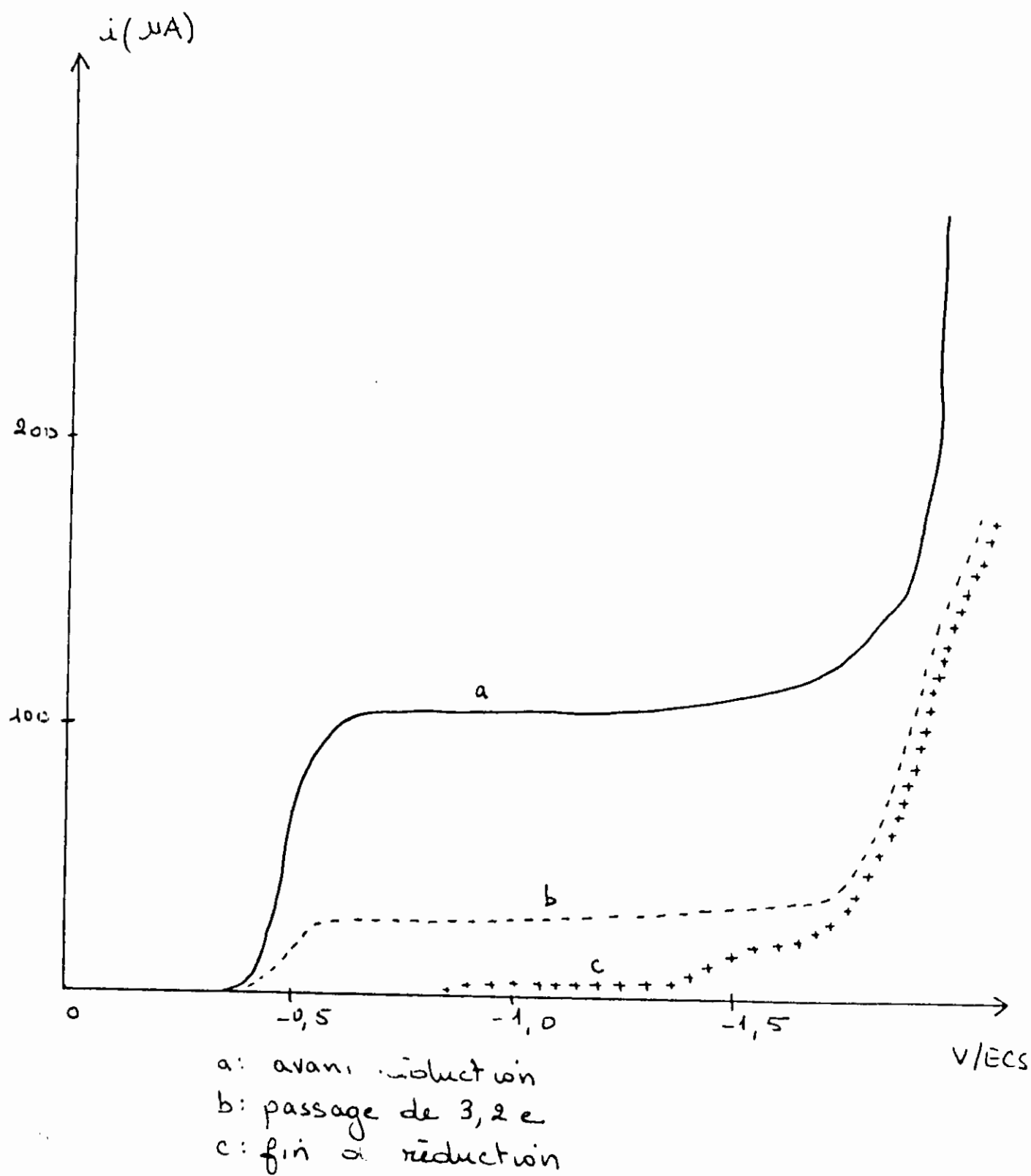


Fig -20- Réduction du composé II dans TAC + éthanol (1-1) $E_T = -0,8$ V/ECS.

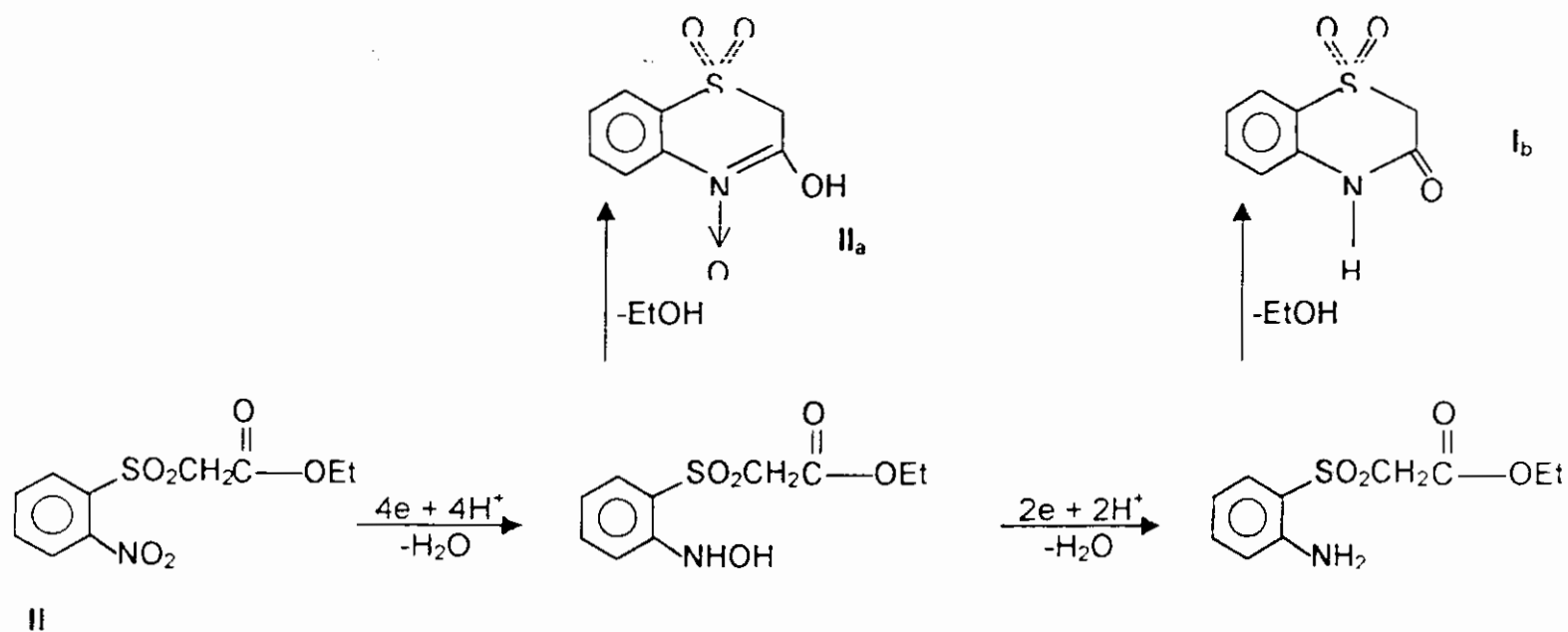


Schéma -3- : Comportement du dérivé nitré II dans le milieu H_2SO_4 .

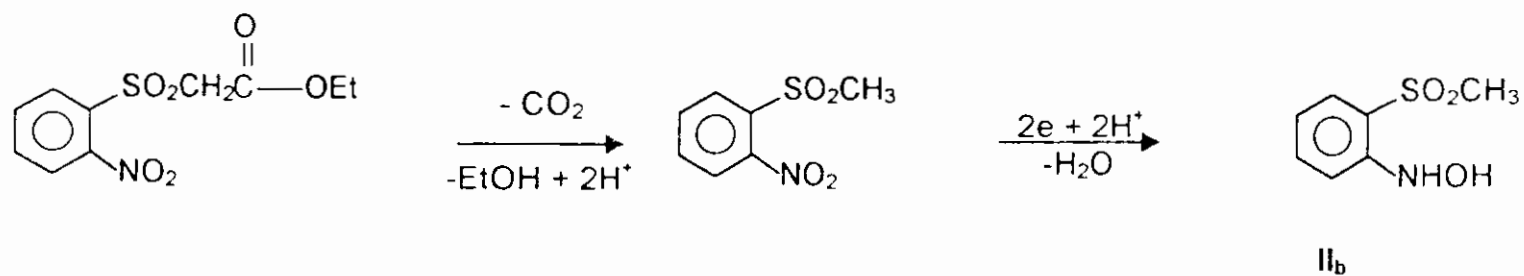
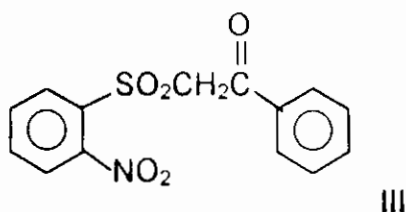


Schéma -4- : Comportement du dérivé nitré II dans TAC et dans TAM.

III.3 REUCTION DE LA CETONE

PHENACYL 2-NITROPHENYLSULFONE :



III.3.1 Etude polarographique :

Dans les trois milieux envisagés ; la première vague polarographique est à 4 électrons.

En milieu acide sulfurique ; nous observons une seconde vague à 2 électrons ; suivie d'une troisième à 2 électrons et une quatrième vague à caractère cinétique.

En tampon acétique ; il existe une seconde vague à 2 électrons (fig. 21).

En tampon ammoniacal, une deuxième vague à 2 électrons apparaît ainsi qu'une troisième vague à caractère cinétique.

Après 24 heures ; aucune évolution n'est observée, en milieu acide sulfurique et tampon ammoniacal, tandis qu'en tampon acétique, la seconde vague double de hauteur (4 électrons).

A noter que ce produit n'est pas soluble dans du méthanol.

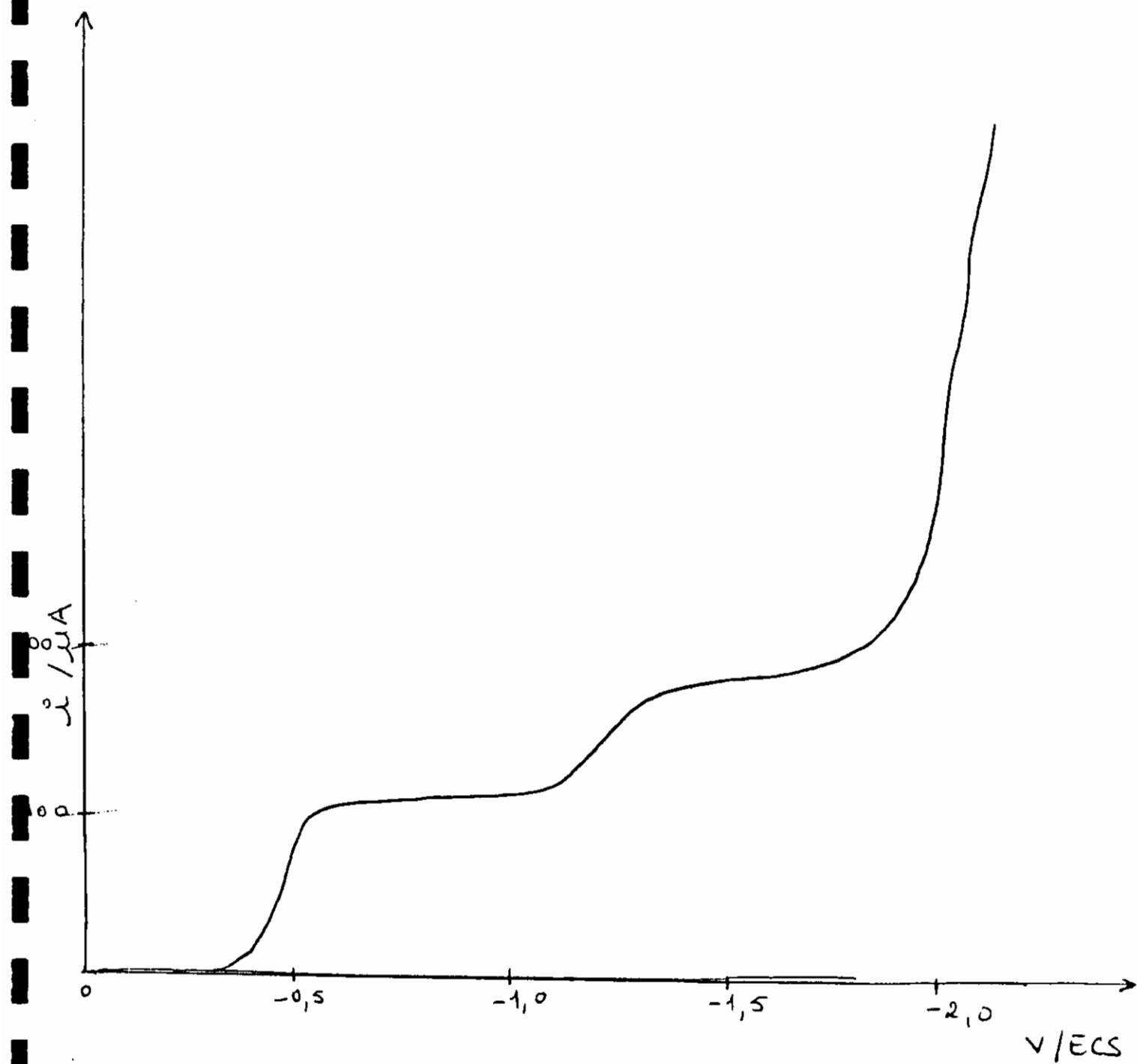


Fig -21- Polarogramme du composé III (10^{-3} mol.l $^{-1}$)
dans le tampon acétique+ EtOH.

Tableau 3 : Potentiels de demi-vague E ½ (V/ECS) du composé III

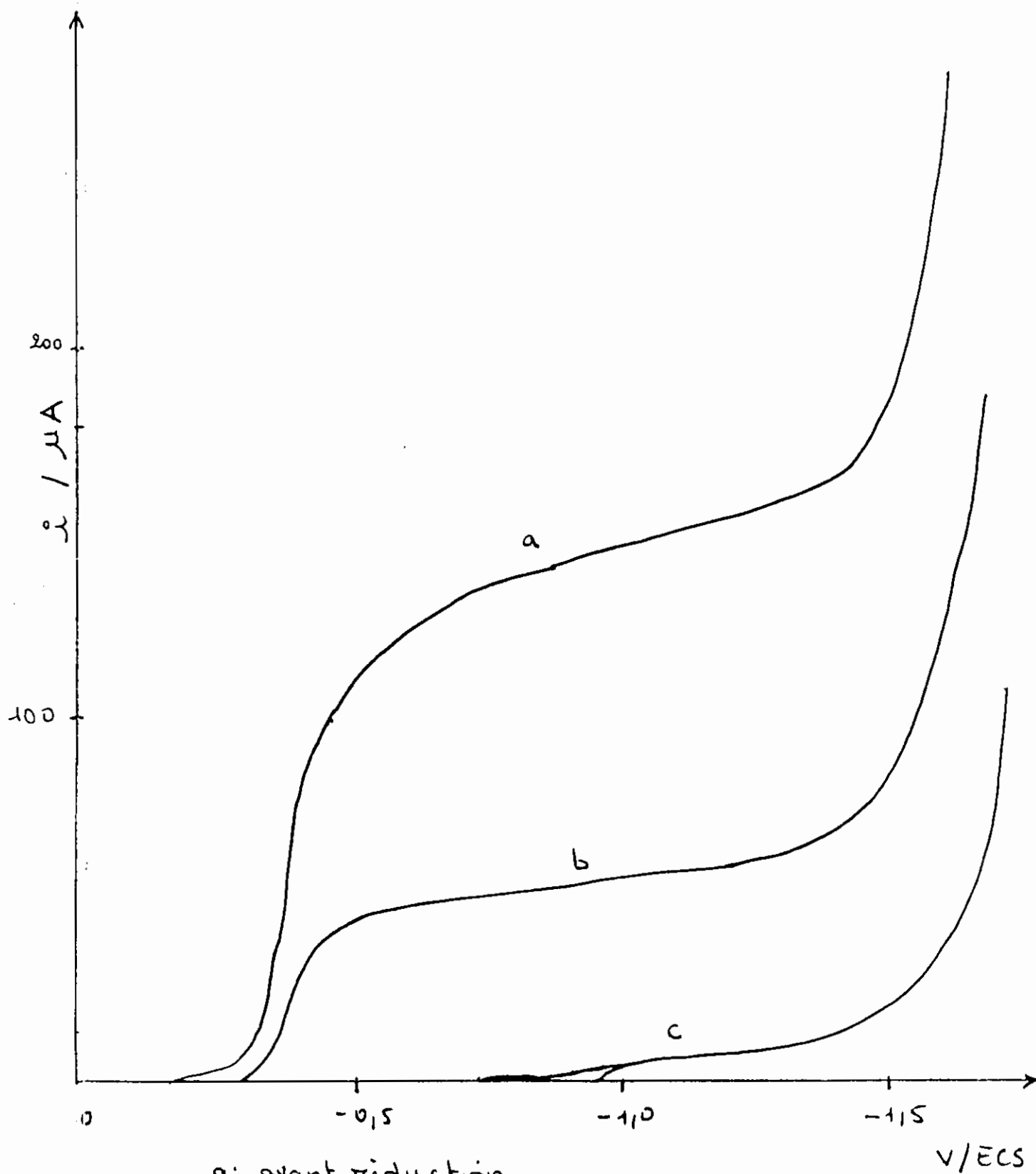
Electrolyte + Ethanol (1-1)	1 ^{ère} vague (4 e)	2 ^{ème} vague	3 ^{ème} vague	4 ^{ème} vague
H ₂ SO ₄ 0,5 mol.l ⁻¹	- 0,02	- 0,54	- 0,75	-1,2
Tampon acétique	- 0,47	- 1,26	-	-
Tampon ammoniacal	- 0,62	- 1,31	- 1,96	-

III.3.2 Electrolyses préparatives :

En milieu acide sulfurique :

a) La réduction conduite à - 0/2 V/ECS ; consomme 4 moles d'électron par mole de substrat (fig. 22). Un composé jaune verdâtre précipite en cellule, récupère puis recristallisé dans l'éthanol, il fond à 176°C.

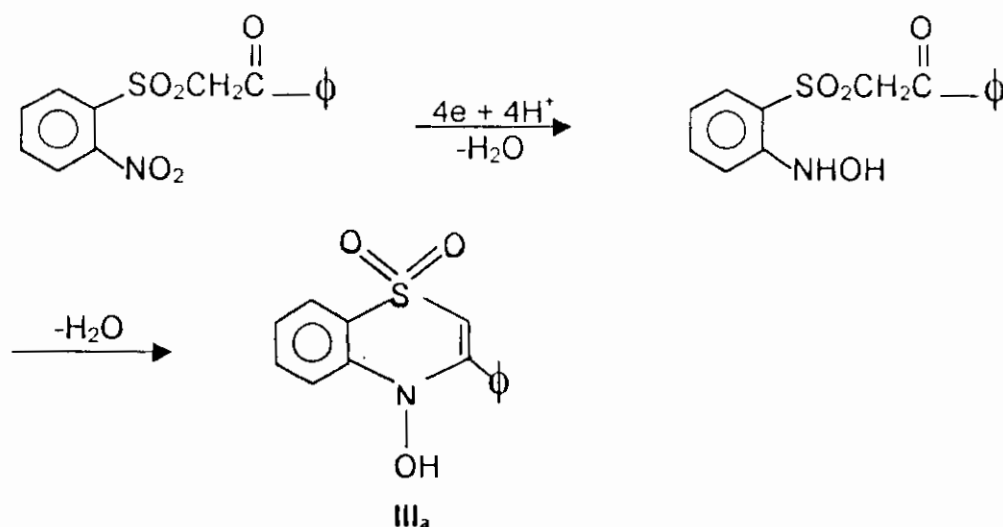
Après analyse de ses spectres il s'avère qu'il s'agit de la :



a: avant réduction
 b: passage de $2,5e^-$
 c: fin de réduction

Fig -22- Réduction du composé III (10^{-3} mol/l) dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol l}^{-1}$
 + EtOH (1 - 1) à $E_T = -0,2 \text{ V/ECS}$

- 4 - hydroxy - 3- phenyl - 4H- 1,4 - benzothiazine -1,1 - dioxyde III_a résultant de la cyclisation de l'hydroxylamine.



Il est à noter que ce composé a été déjà obtenu par électroréduction et qu'il a les caractéristiques suivantes : F = 176 – 186°C, recristallisé dans éthanol / eau potentiel de travail - 0,4 V/ECS [5].

b) Une électrolyse effectuée à - 0,6 V/ECS ; consomme un peu plus de 6 électrons par mole de substrat (fig. 23) ; un polarogramme enregistré en fin de réduction montre l'inexistence d'espèce électroactive ; un précipité jaune se forme en cellule ; on l'a collecté et séché, puis recristallisé dans EtOH, il fond à 194 - 195°C, il s'agit de la :

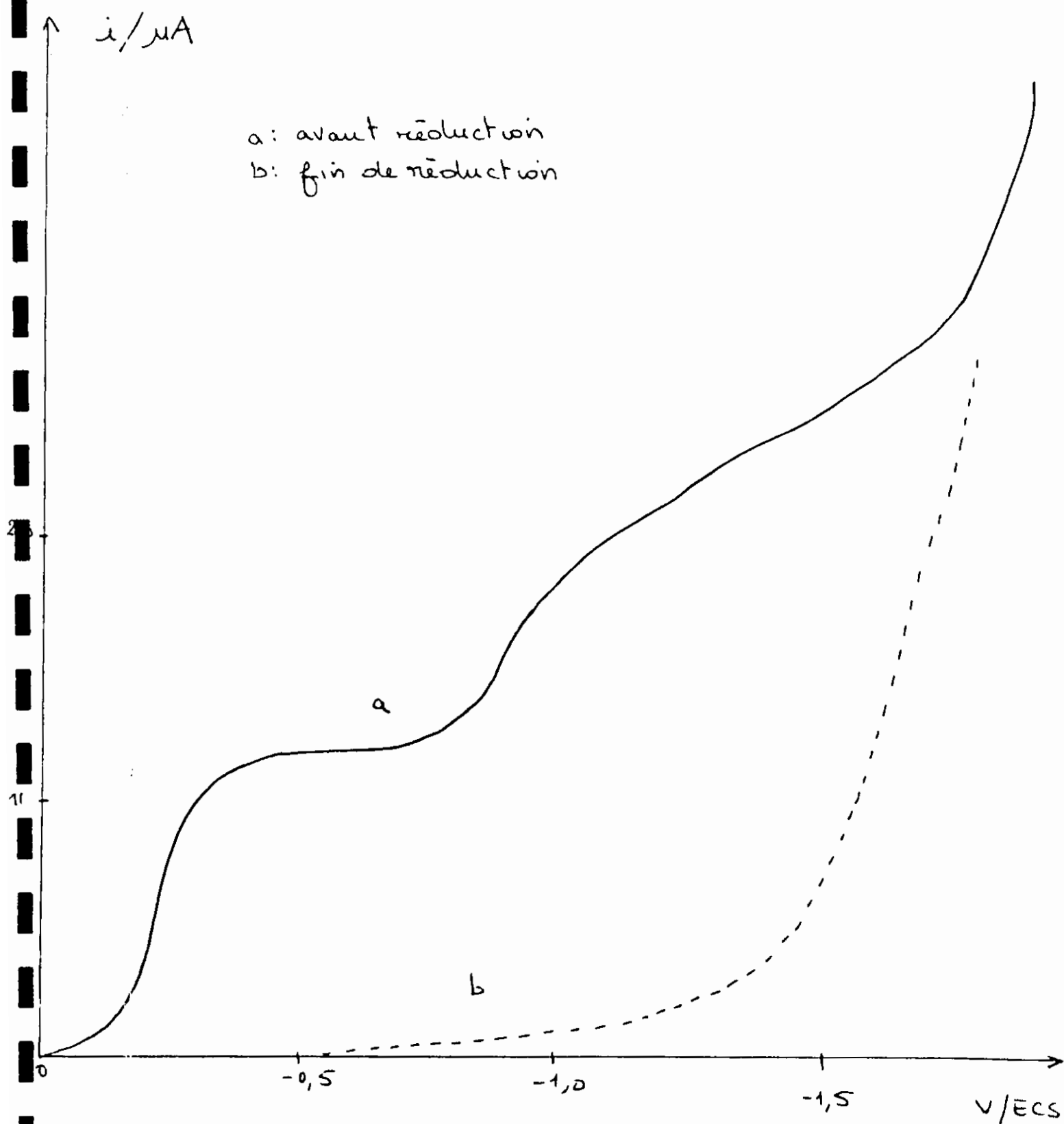
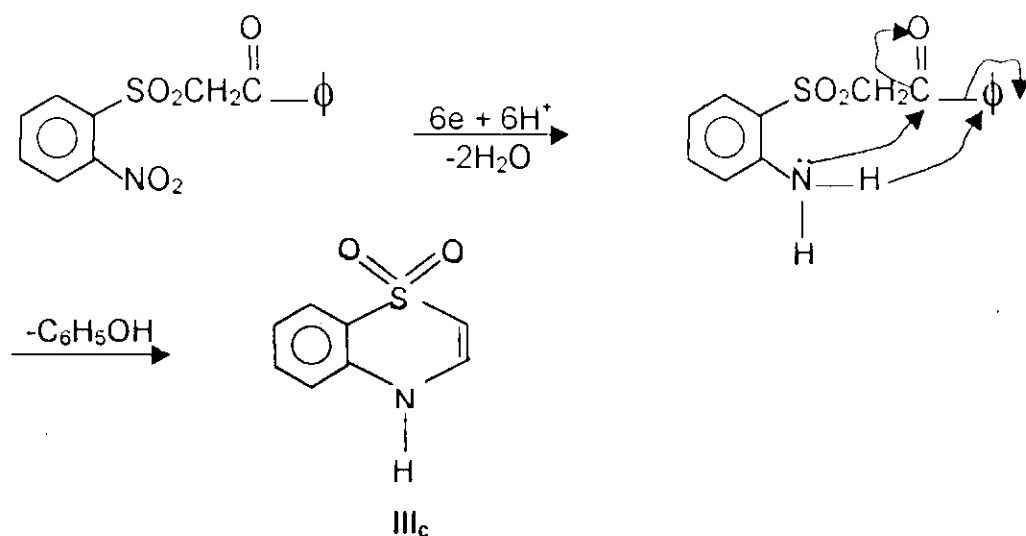


Fig -23- Réduction du composé III (10^{-3} mol/l) dans H_2SO_4 0,5 mol l^{-1}
 + EtOH (1 - 1) à $E_T = -0,6$ V/ECS

- 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde

résultant de la réduction à 6 électrons du dérivé nitré III et de la coupure de la liaison phenyl-carbonyl.



Après évaporation, et extraction à l'éther ; on obtient une huile jaunâtre dont l'analyse montre que c'est la :

- 4 - dihydro - 3 - phenyl - 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde III_b résultant de la réduction à 6 électrons du composé III, cette huile a été recristallisée dans du méthanol, $F = 276^\circ\text{C}$, lit [41], $F = 278^\circ\text{C}$ (AcOH).

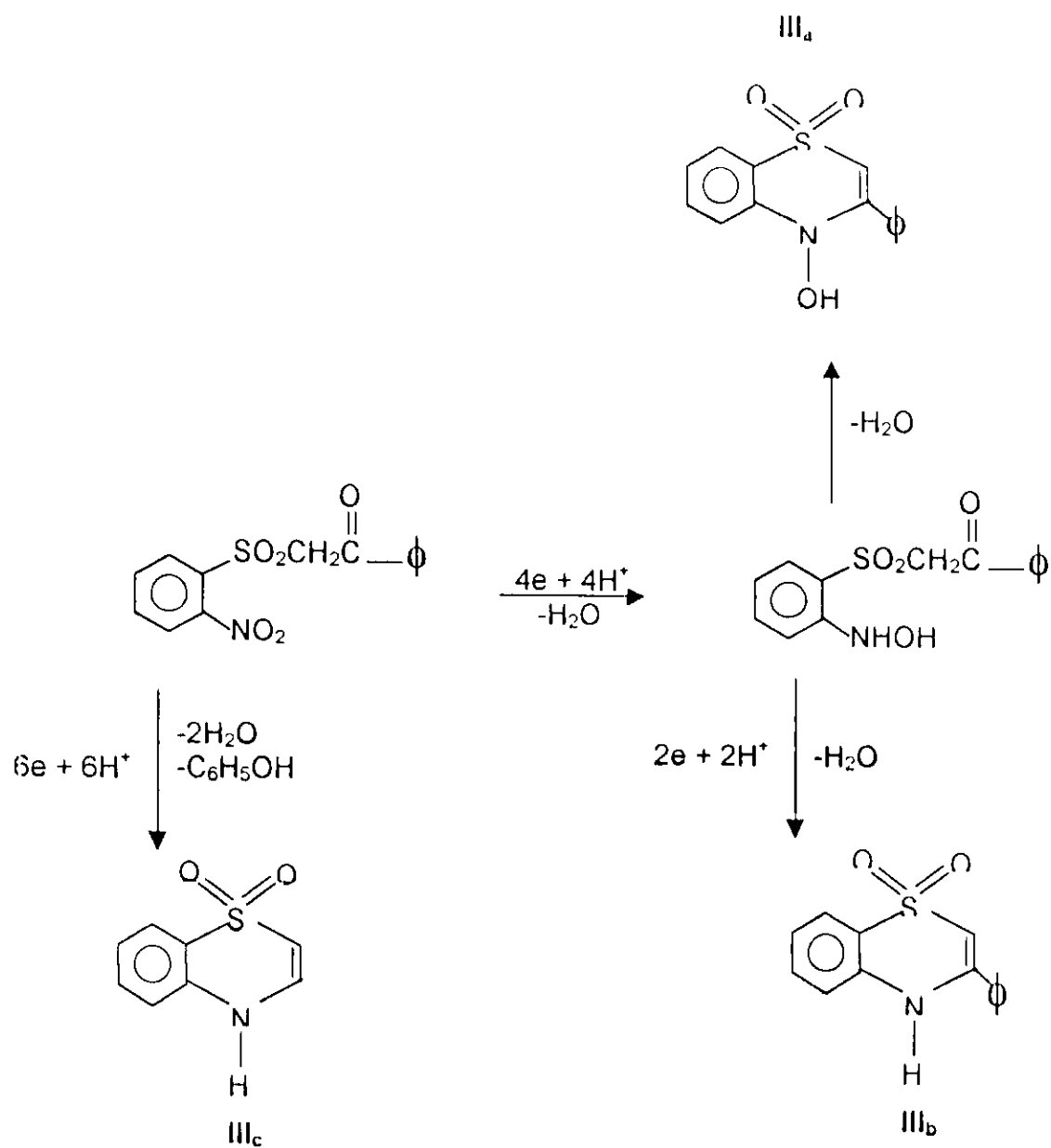


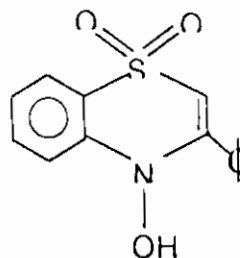
Schéma -5- Récapulatif de l'électroréduction du composé III dans H₂SO₄ .

III.3.3 Caractéristiques des produits isolés :

- 4 - hydroxy - 3 - phenyl - 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde III_a

F = 176°C (éthanol) poudre jaune.

Lit [5], F = 176 - 186°C (AcOH)

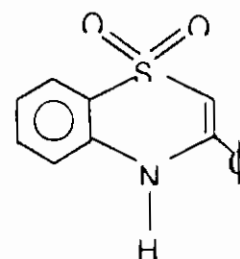


RMN¹H (CDCl₃) δppm : 2,0 (1H, s, OH) échange avec D₂O 7,4 - 8,5 (9H, m, aromatiques), 8,6 (1H, s, CH).

Spectre IR (KBr) : νN-OH = 3417,6 cm⁻¹ (large), νC=C = 1519,8 cm⁻¹, νSO₂ = 1033 - 1342 cm⁻¹.

- 4 - dihydro - 3 - phenyl - 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde III_b

F = 276°C (MeOH), lit [41], F = 278°C (AcOH)



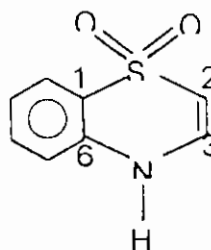
RMN¹H (CD₃OD) δppm : 4,8 (1H, s, NH) échange avec D₂O, 7,5 - 8 (9H, m, aromatiques) ; 8,4 (1H, s, CH).

Spectre IR (KBr) : νNH = 3070 cm⁻¹. νC = C = 1596,9 cm⁻¹, νSO₂ = 1018 - 1365 cm⁻¹

• 4H - 1,4 - benzothiazine - 1,1 - dioxyde III_c

F = 194 - 195 C° (poudre jaune) (EtOH).

lit: [41], F = 196°C (EtOH).

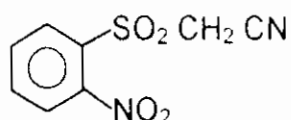


RMN¹H (CDCl₃) δppm : 4,8 (1H, s, NH) échange avec D₂O, 7,2 - 8
(5H (H₃), m, aromatiques) 8,4 (1H, d, H₂).

RMN¹³C (CDCl₃) δppm : 126 – 134 (C aromatiques, C₂, C₃), 134,88 (C₁), 146 (C₆)

Spectre IR (KBr) : νNH = 3085,9 cm⁻¹, νC = C = 1512,1 cm⁻¹, νSO₂ = 1103-1334 cm⁻¹

III.4 REDUCTION DU NITRILE 2-NITROPHENYL SULFONYL ACETONITRILE:



IV

III.4.1 Etude polarographique :

L'allure des polarogrammes dépend beaucoup de la concentration en dépolarisant ; les $E_{1/2}$ indiqués ci-dessous sont mesurés en solution diluée :

Tableau 4 : Potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé IV

Electrolyte + Ethanol (1-1)	1 ^{ere} vague	2 ^{eme} vague
H ₂ SO ₄ 0,5 mol/l	-0,04	-1,4
Tampon acétique	-0,31	-
Tampon ammoniacal	-0,46	-1,85

Quel que soit l'électrolyte ; la première vague est à 4 électrons.

En tampon acétique ; on n'observe pas de seconde vague.

En milieu acide sulfurique ; la seconde vague est à 2 électrons et se situe à la limite de la décharge de l'électrolyte-support.

Enfin, en milieu tampon ammoniacal, la seconde vague a un caractère cinétique.

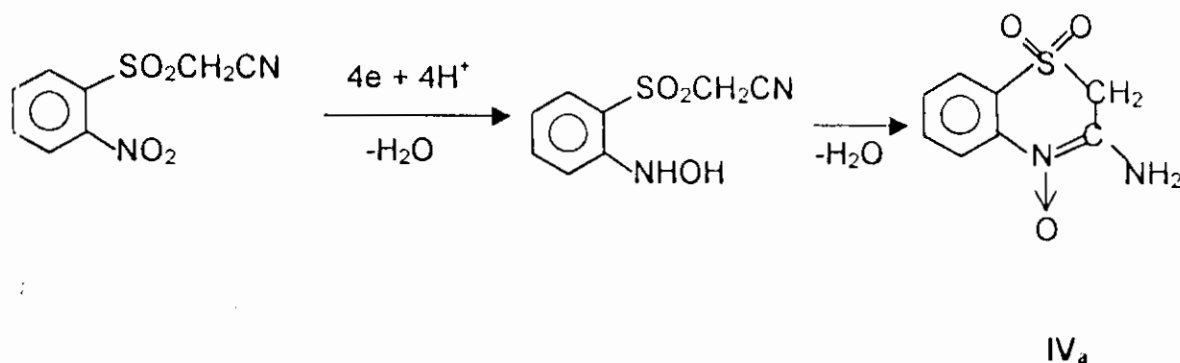
Dans le méthanol, nous observons le même comportement (fig. 24).

III.4.2 Réductions préparatives :

En milieu acide sulfurique 0,5 mol/l + méthanol (1-1).

- L'électrolyse est effectuée a-0,3 V/ECS, le bilan coulométrique est à 4 électrons (fig.25), l'hydroxylamine disparaît complètement en fin d'électrolyse et le traitement de la solution conduit à la 3-amino-N-oxyde-2H-1,4-benzothiazine -1,1-dioxyde.

(-IV-a), F = 143° C (dec 135° C).



Caractérisée par ses spectres IR et RMN (fig. 26, 27, 28)

III.3 Caractéristiques du produit isolé :

* 3-amino-4-oxy-2H-1,4-benzothiazine-1,1-dioxyde.

F = 135° dec vers 143° C.

RMN ¹H (CD₃OD) δ_{ppm} : 3,3 (2H, s, CH₂), 3,9 (2H, échang, D₂O, NH₂)

7,4 - 8,5 (4H,m,C₆H₄).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ_{ppm} : CH₂ (73), C aromatiques (125-134), C quat (136).

Spectre IR (KBr) : νNH = 3440 et 3500 cm⁻¹, νN → O = 1250 cm⁻¹.

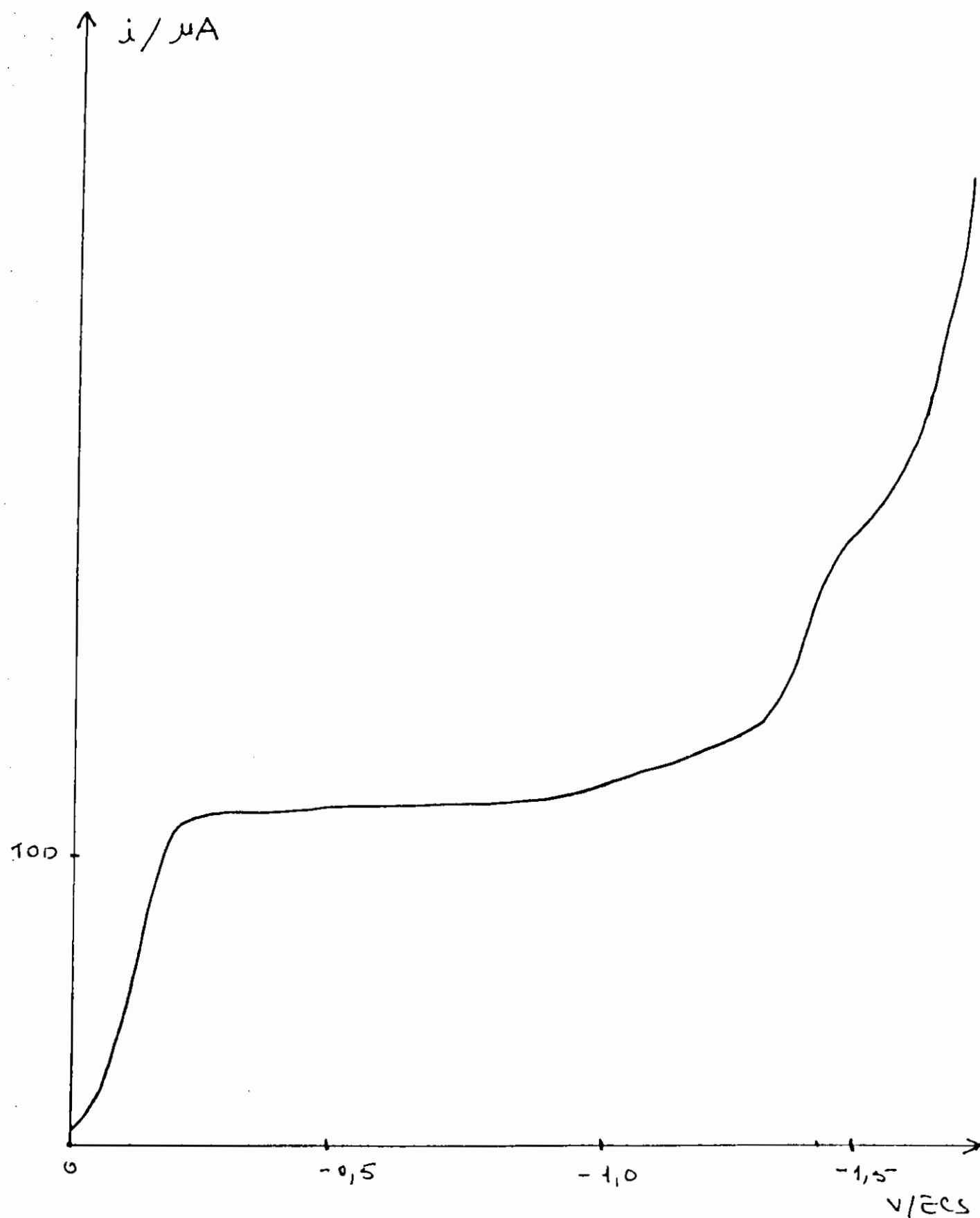


Fig -24- Polarogramme du dérive nitre -IV- (10^{-3} mol/l)
dans H_2SO_4 + méthanol (1-1)

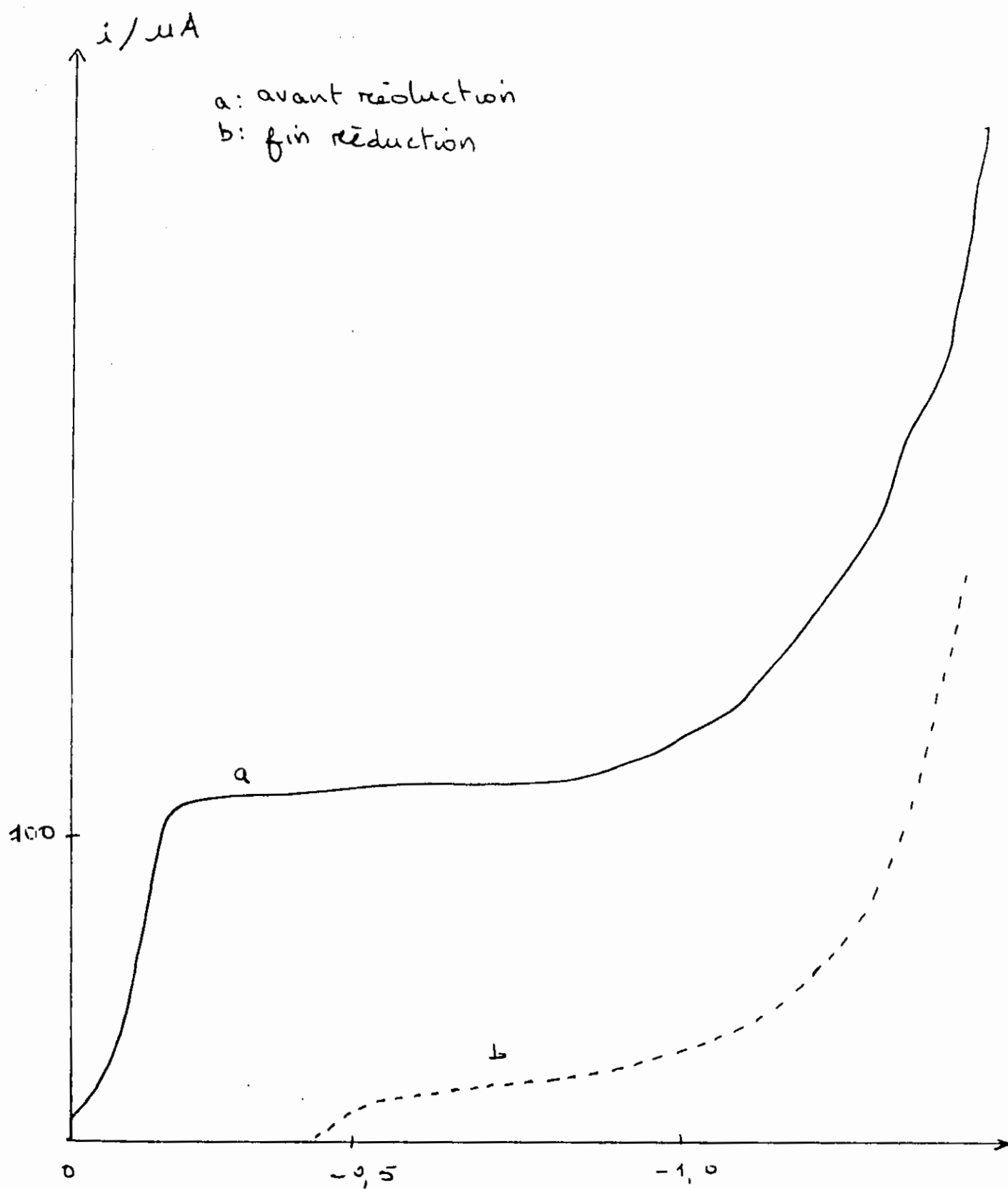


Fig -25- Réduction du dérive nitre IV dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$
 + methanol (1 - 1). a $E_T = -0,3 \text{ V/ECS}$.

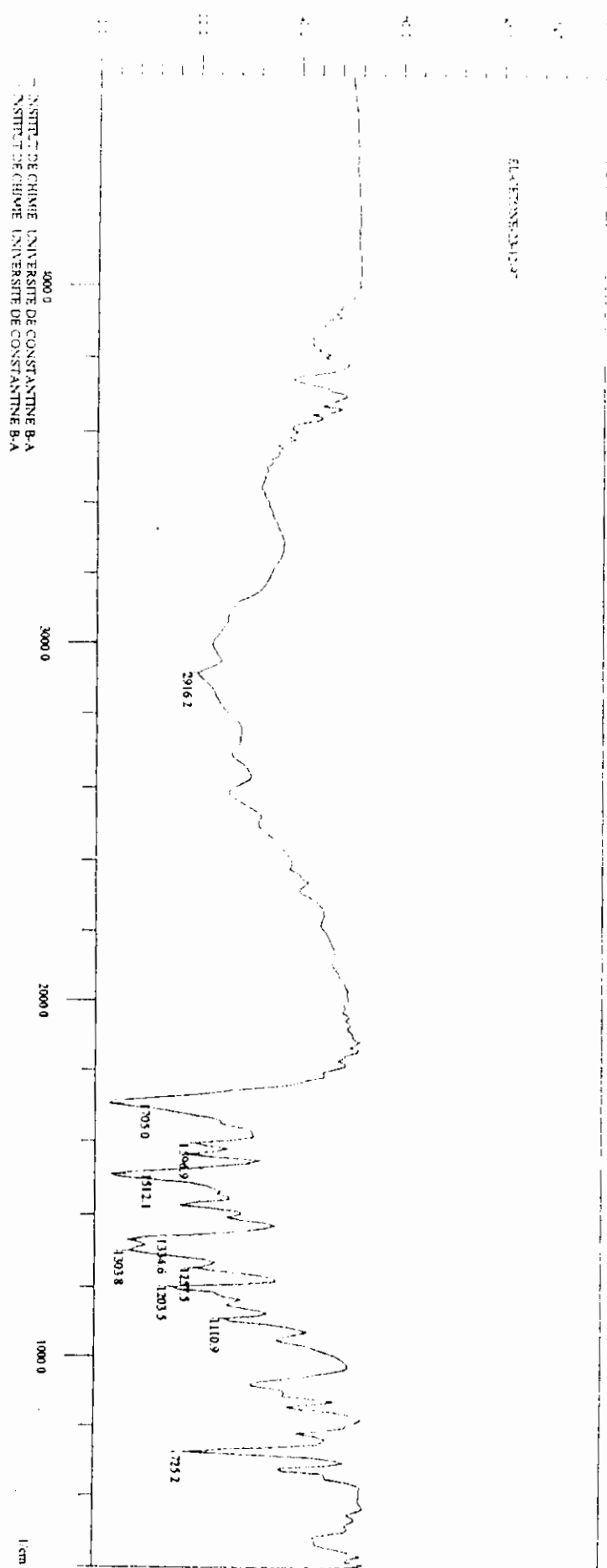


Fig -26- Spectre IR du composé IV_a

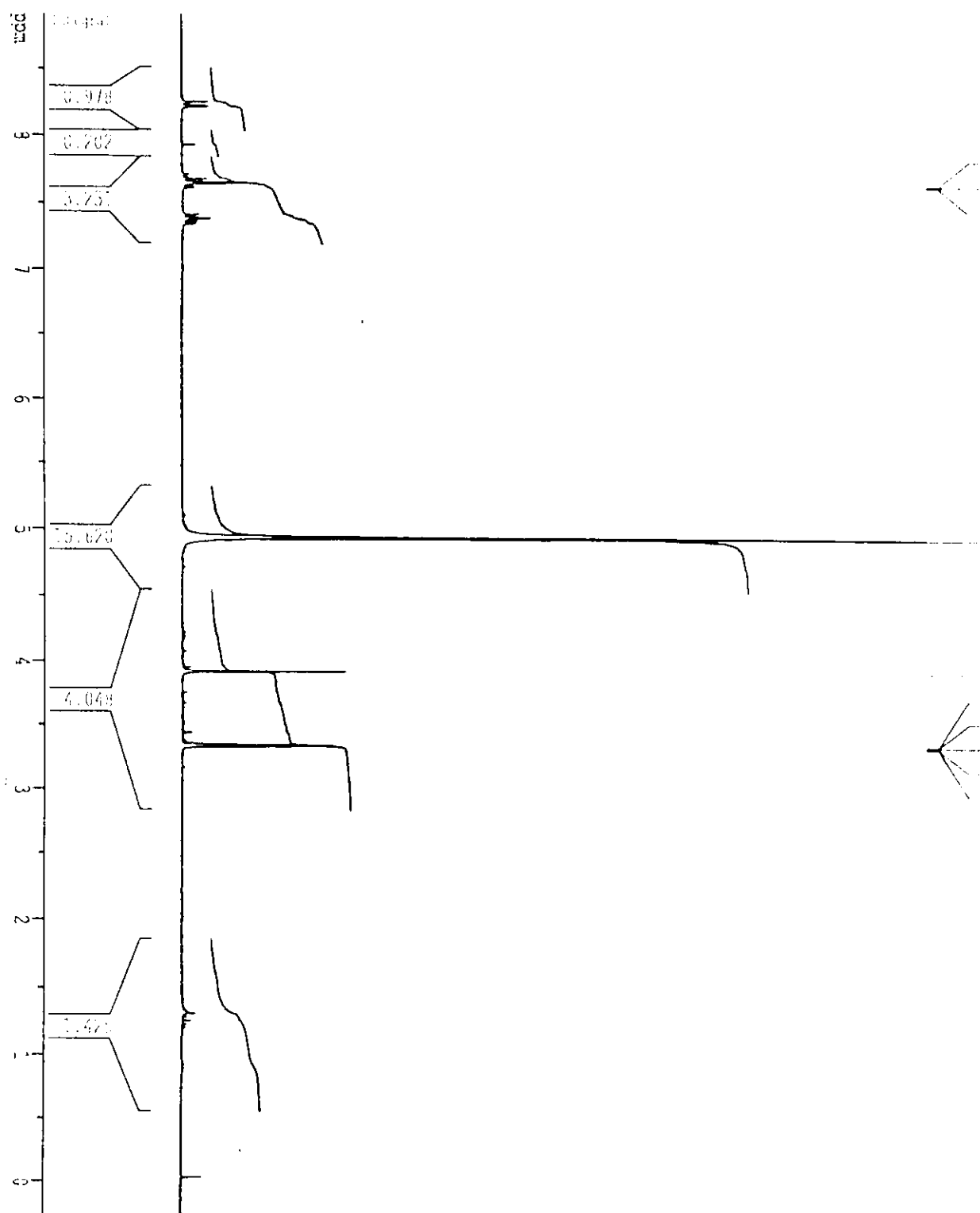


Fig -27 – Spectre RMN ^1H du composé IV $_a$

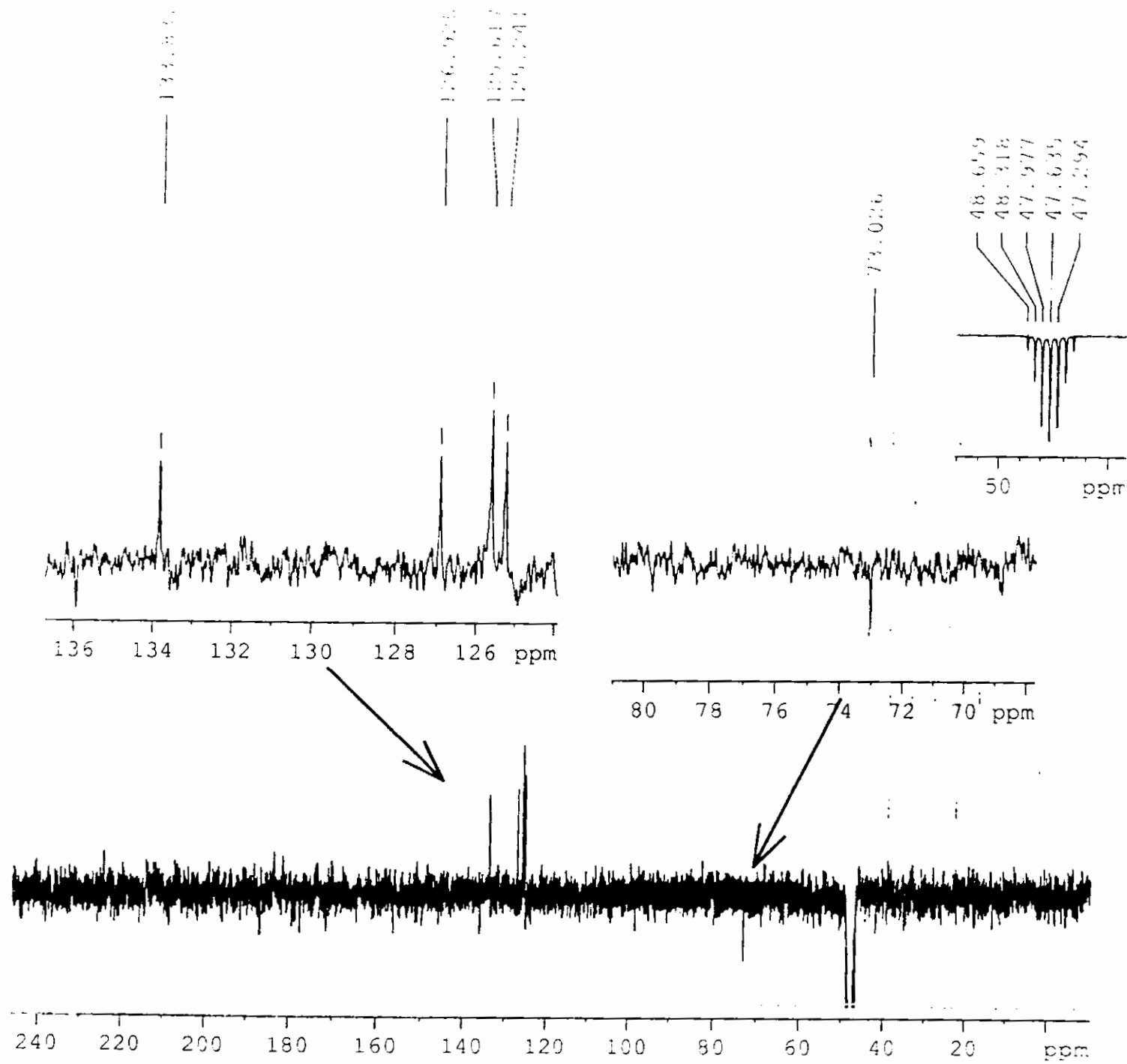


Fig -28- Spectre RMN ^{13}C du composé IV_a

CONCLUSION

Ce travail démontre que la réduction électronique à potentiel contrôlé de onitro phényl sulfonyl constitue une voie d'accès intéressante à des hétérocycles azote du type benzothiazine -1,1-dioxyde.

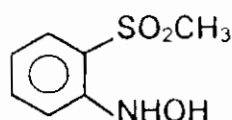
Son principal avantage réside dans la possibilité d'obtention sélective du stade de réduction a 4 électrons même si parfois la phenyl hydroxylamine est d'une stabilité limitée.

Ainsi, pour tous les composés étudiés, nous obtenons les benzothiazines -1,1-dioxydes désirées avec les meilleurs rendements si les electroreductions se font dans le milieu acide sulfurique et ceci quelque soit le stade de réduction (4 ou 6e).

Outre sont intérêt synthétique et le classement qualitatif de la réactivité des substituants envisagées sur la fonction hydroxylamine : $\text{COC}_6\text{H}_5 > \text{CO}_2\text{R} > \text{CN}$.

Cette étude nous a permis de vérifier la théorie de coupure des arylsulfones.

Nous avons pu obtenir le N-(2 methylsulfonyl) hydroxylamine en milieu tampon acétique et tampon ammoniacal.



F = 105°C

Des études ultérieures spécialement en utilisant une cellule à circulation, permettront la vérification de la rétrocyclisation de la benzothiazine -1,1- dioxyde.

Enfin, le 2-nitrophenyl suylfonyl acétonitrile à un comportement électrochimique semblable aux précédants composés, mais qui nécessitera encore des travaux plus approfondis.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P. N. PRESTON et G. TENNAT, Chem, Rev, **72** (6), 627 (1972).
- 2- A. R. KATAITZKY et J. M. LAGOWSKI, Chemistery of heterocyclic N-oxides, Academic Press, NewYork, p.81 (1971).
- 3- H. LUND dans « Organic Electrochemistery », 2dité par M. M. BAIZER, Marcel DEKKER, NewYork, 3^{ème} édition, p.107 (1977).
- 4- A. TALLEC, L'actualité Chimique, 7 (1977).
- 5- C. P. MASCHMEYER, H. TANNEBEREGE et H. METSHINER. Z. Chem, Leipzig, 21 (1981).
- 6- G. M. BADGER et al, J. Chem, Soc, **2** 2624 (1957).
- 7- A. CLAASZ, Chem, Ber, **45** 1015, (1912).
- 8- K. B. SHAW et R. K. MILLER, Can. J. Chem, **48** (9), 1394 [1970]
- 9- A. CLAASZ, Chem, Ber, 380, 303 (1911).
- 10-R. T. COUTTS, S. J. MATHIAS et H. W. PEEL, Can. J. Chem, **48** 2448 (1970).
- 11-C. TRUITT et al, J. Amer, Chem, Soc, **71** 3511 (1949).
- 12-G. TRAVERSO et C. B. RIOLO, Anal, Chim, (Rome), **45** 668 (1955).
- 13-J. HEYROVSKY et J. KUTA. Principles Of Polarography, Academic Press, Newyork (1966).
- 14-A. TALLEC. « Electrochimie organique ». Masson et Cie, Paris. P46 (1985).
- 15-A. TALLEC. « Electrochimie organique ». Masson et Cie, Paris. P62 (1985).
- 16-D. PELETIER, LE GUYADER et TACUSSEL, Bull. Soc, Chim, Fr, **2** 609 (1963).
- 17-C. MOINET et D. PELETIER, Bull. Soc, Chim, Fr, 690 (1969).
- 18-A. J. BARD. Anal, Chim, **35** 1125 (1963).
- 19-R. C. GOOD et J. HERRINGTON, Anal, Chim, Acta, **33** 413 (1965).
- 20-R. G. GLEM et al, Anal, Chem, **43** 1853 (1971).
- 21-R. G. GLEM et al, Anal, Chem, **43** 1398 (1971).
- 22-A. T. KUHN et R. W. HOUGHTON, Electrochim, Acta, **19** 733 (1974).
- 23-F. BECK et H. GUTHKE, Chem, Ing, Tech, **41** 943 (1969).
- 24-P. M. ROBERTSON. F. SCHAWAGER et N. IBL, J. Electroanal, Chem, **65** 838 (1975).
- 25-F. COEURET, Electrochim, Acta, **21** 185, 195, 203 (1976).
- 26-T. NEILSON, H. C. S. WOOD et A. G. WYLIE, J, Chem, Soc, 371 (1962).

- 27-M. P. CAVA et C. E. BLAKE, J. Amer. Chem. Soc. 78 5444 (1956)
- 28-J. BOLSSSENS, J. A. C. Th. BROUWERS et J. H. CHOUFOER, Rec. Trav. Chim., 73 819, (1954).
- 29-R. N. PRASAD et K. TIETJE, Can. J. Chem., 44 1247 (1966).
- 30-R. T. COUTTS et D.G. WIBBERLY, J. Chem. Soc., 46 10 (1963).
- 31-L. HORNER, Chem. Ber., 86 1681 (1956).
- 32-J. SIMONET et G. JEMINET, Bull. Soc. Chim. Fr., 2754 (1971).
- 33-E. S. LEVIN et A. P. SHESTON, Dokl. Acad. Nauk, SSR, 96 999, (1954).
- 34-P. ZUMAN et al, Coll. Czech. Chem. Comm., 33 3988 (1968).
- 35-R. GERDIL et E. A. LUCKEN, Mol. Phys., 9 529 (1965).
- 36-R. GERDIL, Helv. Chim. Acta, 56 196 (1973).
- 37-G. JEMINET et SIMONET, C. R. Acad. Sci. Paris, s C, 272 661 (1972).
- 38-F. D. E. JONG et M. JANSSEN, J. Chem. Soc. PERKIN, trans, 2 572 (1972)
- 39-N. DJEGHIDJEGH, thèse de docteur d'université de Rennes (1988).
- 40-C. MOUATS et al, Electrochim. Acta, 40 (11), 1669 (1995).
- 41-PAGANI, GIORGIO, Gazz. Chim. Ital., 97 (12), 1804-16 (1967).

RESUME

The electrochemical reduction at controlled potential of nitrophenylsulfonyls compounds ortho substituted was used for the preparation of nitro heterocycles.

The results presented in this work put a similar behaviour to the one in evidence for the studied compounds some derivatives 2-nitrophenoxy and 2-nitrophenylthio

In the case of the acid 2-nitrophenylsulfonylacetic, it is possible of preparing selectively, in acidic sulphuric middle, an acid hydroxamic cyclic. Some minor differences appear in tampon ammoniacal middle, and all an other behaviour in middle less acidic, since the phenylhydroxylamin seems steadier and condenses on the derived resulting nitroso of his oxidization.

The gotten results of some reductions of ethyl 2-nitrophenylsulfonyl acetate show that in acidic middle, the corresponding hydroxylamin cyclise in N-oxide and the amin in corresponding heterocycle. Where as we using the acetic tampon or the ammoniacal tampon like support-electrolyte, the ester underwent a decarboxylation and a cut, and the resulting hydroxylamin is steady.

The electrochemical behaviour of the phenacyl 2-nitrophenylsulfonyl studied by MASHMEYER and al, at 4 electrons stadium was true, the amin cyclise in corresponding heterocycle who is not steady and evolves because of the fragility of the link phenyl-carbonyl.

ملخص

الإرجاع الكهروكيميائي عند كمون ثابت لمركبات نetroفينيل سلفونيل المستبدلة في الموضع أورتو أستخدام
لأجل تحضير الحلقات غير المتجانسة الأرونية.

النتائج الممثلة في هذا العمل، تبين أنه بالنسبة للمركبات المدروسة، فإن سلوكها الكهروكيميائي يكون
مشابه لمركبات أرتو-نetroفينوكسي و أرتو نetroفينيل ثيو.

في حالة الحمض أرتو-نetroفينيل سلفونيل أستيك، فإنه من الممكن التحضير الإختياري لحمض
هيدروكسائي حلقي في الوسط الحمضي (حمض الكبريت)، اختلافات بسيطة تظهر في الوسط القاعدي و سلوك
آخر نلاحظه في الوسط الحمضي الضيف (محلول وسيطي للخل) لأن الهيدروكسيل أمين تظهر أكثر استقرار و
تتكثف على مشتق النروزو الناتج من أكسدتها.

النتائج المحصل عليها عند إرجاع المركب أثيل أرتو-نetroفينيل سلفونيل أستات، تبين أنه في الوسط
الحمضي، الهيدروكسيل أمين الموافقة تتحلل إلى N-أوكسيدوالأمين إلى الحلقة غير المتجانسة الموافقة. بيد أنه
في الوسط القاعدي أو الوسط الحمضي الضيف، تحدث للأستر عملية نزع لغاز الفحم (CO_2) و تفكك، الهيدروكسيل
أمين الناتجة تكون مستقرة.

السلوك الكهروكيميائي ل فيناسيل -أرتو-نetroفينيل سلفون المدروس من طرف "ماشماير" عند المرحلة ذات
الإلكترونات تحقّق منه و الأمين تتحلل إلى الحلقة غير متجانسة و التي لا تكون مستقرة بسبب هشاشة الرابطة
فينيل -كربونيل.

RESUME

La réduction électrochimique à potentiel contrôlé des nitrophenylsulfonyles-ortho substitués a été utilisée pour la préparation d'hétérocycles azotés.

Les résultats présentés dans ce travail mettent en évidence pour les composés étudiés un comportement semblable à celui des dérivés -2-nitrophenoxy et 2-nitrophenylthio.

Dans, le cas de l'acide 2-nitrophenylsulfonylacétique, il est possible de préparer sélectivement, en milieu acide sulfurique, un acide hydroxamique cyclique. Des différences mineures apparaissent en milieu tampon ammoniacal, et tout un autre comportement en milieu moins acide, puisque la phenylhydroxylamine semble plus stable et se condense sur le dérivé nitroso résultant de son oxydation.

Les résultats obtenus lors des réductions du 2-nitrophenylsulfonyl acétate d'éthyle montrent qu'en milieu acide l'hydroxylamine correspondante se cyclise en N-oxyde et l'amine en hétérocycle correspondant. Alors qu'on utilisant le tampon acétique ou le tampon ammoniacal comme électrolyte-support, l'ester subit une décarboxylation et une coupure, et l'hydroxylamine résultante est stable.

Le comportement électrochimique de la phenacyl 2-nitrophenylsulfonyl étudié par MASHMEYER et al, au stade de 4 électrons a été vérifié alors que l'amine se cyclise en hétérocycle correspondant qui n'est pas stable et évolue à cause de la fragilité de la liaison phenyl-carbonyl.

MOTS CLES :

- Polarographie.
- Voltammétrie cyclique.
- Coulométries.
- Electrolyses à potentiel contrôlé.
- 2-nitrophenyl sulfonyle.
- Benzothiazine -1,1-dioxyde.
- Arylsulfones.