

L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA
PHENYLHYDRAZINE EN MILIEU ORGANIQUE. OBTENTION
DE PHENYLDIIMIDE

par Georges Cauquis et Martial Geniès
Laboratoire d'Electrochimies Organique et Analytique,
Centre d'Etudes Nucléaires, B.P. n° 269, 38-Grenoble, France.

(Received in France 6 May 1968; received in UK for publication 13 May 1968)

La phényldiimide $C_6H_5N = NH$ a fréquemment été considérée comme un composé instable apparaissant transitoirement dans les réactions d'oxydation de la phénylhydrazine. Sa décomposition donnerait naissance aux radicaux phényles auxquels on attribue les phénylations qui accompagnent ces oxydations lorsqu'elles sont effectuées en présence de substrats convenables (1).

En fait, sa caractérisation sous la forme de solutions dans l'acétonitrile, relativement instables, n'a été possible qu'à propos de réactions d'une nature toute différente telle que la décarboxylation de l'acide phénylaziformique (2).

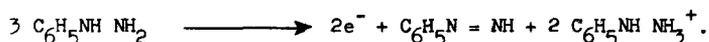
On pouvait supposer que la phényldiimide n'avait jamais été détectée au cours d'oxydations chimiques de la phénylhydrazine du fait de sa propre oxydation, réaction qui a d'ailleurs été invoquée pour expliquer l'action catalytique que présentent les ions ferriques dans les phénylations mettant à profit la méthanolyse de la N-phényl N'-benzoyldiimide (3). Dans cette hypothèse, on pouvait espérer qu'une oxydation électrochimique de la phénylhydrazine réalisée à potentiel contrôlé en milieu organique anhydre et à l'abri de l'air permettrait de caractériser cet intermédiaire (4).

Au sein de l'acétonitrile neutre, non tamponné, 10^{-1} M en perchlorate de lithium, la phénylhydrazine 10^{-3} M présente à l'électrode tournante à disque de platine poli (5) une courbe voltampérométrique (6) formée de deux vagues d'oxydation. Seule, la première de ces vagues possède les caractéristiques d'une réaction électrochimique éventuellement couplée à une réaction chimique rapide mais dont la cinétique est contrôlée par la seule diffusion de l'espèce oxydable. Le courant limite est en effet proportionnel à la concentration en phénylhydrazine et satisfait

en outre au critère de LEVICH (7)(8). La transformée logarithmique (8) de cette vague est une droite de pente 0,104 volt par unité de logarithme. Le potentiel de demi-vague est de 0,035 ± 0,005 volt par rapport à l'électrode de comparaison $Ag/Ag^+ 10^{-2} M$ (9).

Une électrolyse au potentiel contrôlé de 0,400 volt a été effectuée sous atmosphère d'argon sur une anode de platine de grande surface. On note en premier lieu l'absence de toute espèce radicalaire décelable dans la solution électrolysée. Aucun signal de résonance paramagnétique électronique ne peut en effet être observé même si l'anode est placée directement dans la cavité résonnante du spectromètre (8).

Après une oxydation complète présentant une coulométrie apparente de 0,66 faraday par mole de phénylhydrazine, la solution n'offre plus, sur électrode de platine, qu'une vague de réduction des protons et, en oxydation, une vague mal définie débutant vers 0,90 volt qui doit être attribuée à l'acide conjugué de la phénylhydrazine. De fait, l'addition d'une base telle que le carbonate de sodium anhydre fait réapparaître dans la solution de la phénylhydrazine. D'après courbe voltampérométrique, celle-ci se trouve alors à une concentration égale aux deux tiers de sa concentration initiale. Vérification ayant été faite par ailleurs que la phénylhydrazine ne fixe qu'un seul proton au sein de l'acétonitrile, on peut rendre compte de ces résultats en supposant que le bilan d'oxydation peut s'écrire :



La présence dans la solution de phényldiimide à une concentration voisine de $3,3 \cdot 10^{-4}$ est confirmée par les faits suivants : par soustraction du spectre d'absorption que présente dans l'ultraviolet et le visible une solution $6,6 \cdot 10^{-4} M$ de la forme protonée de la phénylhydrazine au spectre de la solution électrolysée obtenu grâce à une cellule à circulation montée sur le spectrophotomètre, on trouve bien les maxima qui ont été attribués à la phényldiimide (2) (2620 et 4145 $m\mu$) et des valeurs de coefficient d'absorption (7300 et 70) voisines de celles qui ont été publiées (2). En outre, le remplacement de l'atmosphère d'argon par un barbotage d'oxygène fait disparaître instantanément ces maxima d'absorption, ce qui traduit une sensibilité à l'oxygène en bon accord avec les observations relevées dans (2).

Par ailleurs, le fait que cette oxydation de la phénylhydrazine s'accompagne de la protonation de deux molécules pour chaque molécule de composé oxydée est confirmé par la déformation que subit la courbe voltampérométrique sous l'effet de l'addition d'une base soluble et

que la pyridine ou la diphenylguanidine : on constate en effet que le courant limite est multiplié par trois dès que l'on a ajouté une concentration en base deux fois plus élevée que celle de la phénylhydrazine. En outre, la comparaison de la valeur que présente alors ce courant limite à celle du courant limite d'une substance s'oxydant par perte d'un seul électron, telle que la phénothiazine (10), confirme bien que la présente oxydation se fait par départ de deux électrons.

Une solution de phényldiimide plus concentrée mais moins stable (2) peut être obtenue si l'oxydation est effectuée non pas en milieu neutre non tamponné mais en présence de base insoluble (carbonate de sodium anhydre). Dans ces conditions, une électrolyse dont la coulométrie est alors de deux faradays par mole de phénylhydrazine fournit une solution de phényldiimide qui, en dépit de sa décomposition relativement rapide, présente sur électrode à gouttes de mercure une courbe voltampérométrique comportant en réduction une vague caractéristique dont le potentiel de demi-vague est voisin de - 1,45 volt par rapport au système $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M. On n'observe en oxydation qu'une courbe voltampérométrique présentant un maximum vers 1,5 volt.

Une réduction effectuée sur nappe de mercure à - 1,8 volt en présence du précipité de base insoluble fait réapparaître une large fraction de la phénylhydrazine qui correspond à la phényldiimide non encore détruite à la fin de la phase initiale d'oxydation. Par ailleurs, on peut vérifier par spectrophotométrie que la phényldiimide ne semble pas se protoner dans l'acétonitrile, même sous l'action d'un acide fort tel que l'acide perchlorique. Ce résultat justifie le bilan réactionnel précédemment écrit dans lequel seule la phénylhydrazine se trouve protonée.

L'oxydation électrochimique d'autres hydrazines diversement substituées est à l'étude.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J. Nicholson et S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 88, 2247 (1966) et les références citées par ces auteurs.
- (2) E.M. Kosower et P.C. Huang, J. Am. Chem. Soc., 87, 4645 (1965) et 89, 3910 (1967)
- (3) Référence 1, page 2249.
- (4) Pour les études antérieures de l'oxydation électrochimique de la phénylhydrazine en milieux aqueux, voir par exemple, : Y. Nagata, I. Tachi et K. Kitao, Coll. Czechoslov. Chem. Com.,

25, 3271 (1960) : R. Glicksman, J. Electrochem. Soc., 108, 922 (1961) et L.S. Reishakhrit, I.N. Golushko, N.M. Novikova, Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. i Khim., 19, 127 (1964), C.A., 62, 12754f (1965).

- (5) Voir les détails de l'appareillage dans G. Cauquis et D. Serve, Bull. Soc. Chim. France, 302 (1966).
- (6) Voir G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, Les réactions électrochimiques, Masson, Paris (1959).
- (7) V.G. Levich, Acta physicochimica USSR, 17, 257 (1942).
- (8) Pour les détails relatifs à ce type de détermination, voir C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, Bull. Soc. Chim. France, 2510 (1966).
- (9) V.A. Pleskov, J. Phys. Chem. USSR, 22, 3351 (1948).
- (10) J.-P. Billon, Bull. Soc. Chim. France, 1863 (1962).