

L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA TRIPHENYLHYDRAZINE
EN MILIEU ORGANIQUE ET SA DEGRADATION PAR LES ACIDES

Georges CAUQUIS et Martial GENIES,

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,
Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble-Gare, France.

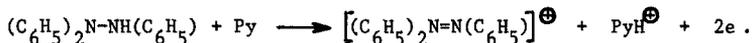
(Received in France 29 October 1971; received in UK for publication 1 November 1971)

Nous avons établi précédemment que l'oxydation anodique d'une solution acide de diphényl-1,1 hydrazine dans l'acétonitrile fournit le cation diphényldiazénium $[(C_6H_5)_2N=NH]^{\oplus}$ (1) et nous avons montré que la condensation de ce cation sur diverses oléfines possède un réel intérêt synthétique (2) (3). Le présent travail est consacré à l'oxydation de la triphénylhydrazine (TrPH) (4) ainsi qu'à la dégradation qu'elle subit sous l'action des acides.

Dans l'acétonitrile neutre, non tamponné, 10^{-1} M en perchlorate de lithium, la TrPH 2.10^{-3} M présente à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique ne possédant qu'une vague d'oxydation de forme complexe et dépourvue de courant limite défini. Ces anomalies sont dues à la dégradation que subit la TrPH sous l'action des protons libérés au cours de son oxydation (voir plus bas).

Mais l'addition de pyridine à la concentration 2.10^{-3} M permet d'enregistrer une vague d'oxydation bien définie dont le potentiel de demi-vague est de $0,275 \pm 0,005$ V par rapport à l'électrode de comparaison $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M et dont le courant limite qui correspond à l'échange de deux électrons (5) est déterminé par la seule diffusion de l'espèce oxydable (5).

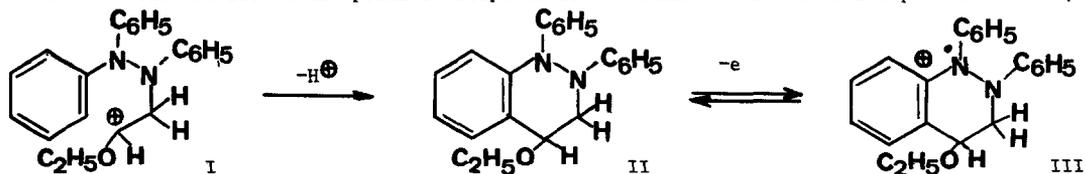
Une oxydation au potentiel contrôlé de 0,50 V effectuée en présence de pyridine consomme deux faradays par mole de TrPH et fournit le cation triphényldiazénium selon le bilan



La présence de ce cation dans les solutions issues de cette oxydation est confirmée par les divers faits suivants. Au cours de l'électrolyse, le spectre d'absorption ultraviolette de la TrPH est progressivement remplacé par un spectre caractérisé par un maximum situé à 430 nm ($\epsilon = 15\ 400$) et l'existence d'un point isobestique à 314 nm montre bien qu'il s'agit d'une transformation simple. La formation du cation triphényldiazénium est une réaction réversible. Ses solutions contenant l'ion pyridinium présentent en effet à l'électrode de platine tournante une courbe voltampérométrique correspondant à une réduction biélectronique et dont le potentiel de demi-vague est de $-0,063 \pm 0,002$ V. Une réduction au potentiel contrôlé de $-0,40$ V permet de régénérer quantitativement la TrPH initiale en mettant en jeu de nouveau deux faradays par mole d'hydrazine.

Enfin, tout comme son analogue diphénylé (2) (3), le cation triphényldiazénium peut être condensé sur la double liaison carbone-carbone. Mais sa réactivité beaucoup plus faible exige des oléfines portant des groupes donneurs d'électrons et des temps de contact prolongés. C'est ainsi que si l'on ajoute à la solution dans laquelle on a formé ce cation (6) un excès

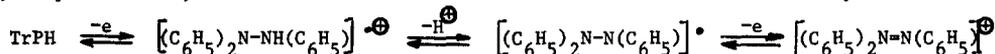
d'éthoxyéthylène, on peut isoler avec un rendement de 95% la diphényl-1,2 éthoxy-4 tétrahydro-1, 2,3,4 cinnoline II, $C_{22}H_{22}N_2O$, $F_{inst} = 130^{\circ}C$ (7). Il s'agit là d'un composé dont la structure est semblable à celle de divers produits obtenus avec le cation diphényldiazénium lorsque le cation intermédiaire issu d'une première étape de la condensation est stabilisé par résonance (3),



ce qui est précisément le cas pour un cation du type I.

La tétrahydrocinnoline II est oxydable. Elle fournit sur platine, toujours dans le même milieu constitué d'acétonitrile $LiClO_4$ 0,1 M, une courbe voltampérométrique correspondant à un transfert monoélectronique rapide et réversible et dont le potentiel de demi-vague est de $0,41 \pm 0,01$ V. Le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) du radical cation III issu de cette oxydation peut être enregistré grâce à une électrolyse effectuée directement dans la cavité résonante (5). On note sur ce spectre le couplage de l'électron non apparié avec deux atomes d'azote ($a_N = 10,7$ et $18,9$ Oe, $g = 2,0034$).

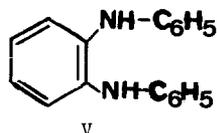
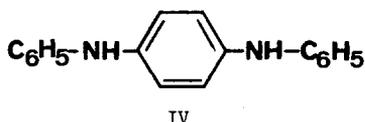
La transformation de la TrPH en cation triphényldiazénium correspond à la perte de deux électrons et d'un proton. Elle met donc en jeu deux composés intermédiaires (8) qui peuvent être, en particulier, le radical cation de la TrPH et le radical neutre correspondant :



Mais il faut noter à ce propos qu'aucun signal de RPE n'est observé lorsque la TrPH est oxydée dans les conditions qui conduisent au cation triphényldiazénium. Par contre, le radical neutre envisagé ci-dessus peut être mis en évidence au cours de la réduction du cation triphényldiazénium si l'on réalise celle-ci en l'absence de donneur de protons. Ainsi, alors que la réduction de ce cation en présence de l'acide PyH^+ met en jeu deux électrons, une réduction monoélectronique peut être décelée si l'oxydation de la TrPH a été préalablement réalisée en utilisant comme base non pas la pyridine mais la base insoluble que constitue le carbonate de sodium. Le précipité qui a fixé les protons libérés au cours de cette oxydation n'intervenant pas dans la couche de diffusion de l'électrode, la solution du cation triphényldiazénium fournit alors sur électrode de platine tournante une courbe voltampérométrique caractéristique d'une réduction monoélectronique réversible et rapide ($E_{1/2} = 0,11 \pm 0,01$ V). Un enregistrement de voltammétrie cyclique obtenu avec la même électrode immobile et à la vitesse de balayage de $2 \text{ V} \cdot \text{mn}^{-1}$ a l'aspect caractéristique de ce type de transfert monoélectronique ($\Delta E_p = 0,060$ V). Le rapport de ses intensités de pics ($i_{pa}/i_{pc} = 1,0$) montre que le radical neutre présente une certaine stabilité. D'ailleurs, après filtration du précipité, la solution du cation triphényldiazénium réduite à $-0,50$ V directement dans la cavité résonante du spectromètre fournit un signal de RPE mal résolu qui doit sans doute être attribué à ce radical neutre.

Nous avons signalé plus haut que les anomalies que présente l'oxydation de la TrPH en milieu neutre non tamponné sont liées à la dégradation que subit ce composé sous l'action des acides. A ce titre, il était intéressant d'examiner brièvement cette dégradation.

L'addition d'acide perchlorique aqueux à 70% à une solution $4 \cdot 10^{-2}$ M de TrPH dans l'acétonitrile LiClO_4 10^{-1} M de façon à réaliser une concentration en acide de $2 \cdot 10^{-2}$ M conduit à une solution douée de paramagnétisme. Un spectre RPE enregistré immédiatement après l'addition de l'acide est identique à la superposition des spectres des radicaux cations de la N,N'-diphénylparaphénylènediamine IV⁹ et de son isomère V. La courbe voltampérométrique



de la solution traduit effectivement la présence d'espèces réductibles et, après réduction à 0,0 V, on peut isoler par chromatographie deux composés qui ont été identifiés à ces amines (Rdt : 13 et 10 %) à côté de produits de hauts poids moléculaires non définis.

Bien que le mécanisme de cette transformation de la TrPH n'ait pas été élucidé, il est vraisemblable que la formation de ces diamines comporte la coupure hétérolytique de la forme protonée de la TrPH en aniline et en le cation $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+$ qui participent ensuite à des réactions de condensation¹⁰. De toutes façons, les espèces IV et V étant plus oxydables que la TrPH ($E_{1/2} = 0,13$ et $0,40$ V), il est normal que l'oxydation de cette dernière en milieu non tamponné constitue un ensemble complexe de réactions concurrentes.

NOTES ET REFERENCES

- (1) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, 2903 (1970).
- (2) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, 3403 (1970).
- (3) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, soumis pour publication.
- (4) La TrPH a été préparée selon P.F. HOLT et B.P. HUGHES, J. Chem. Soc., 764 (1954).
- (5) Pour les détails relatifs à ce type de détermination, voir, par exemple, C. BARRY, G. CAUQUIS et M. MAUREY, Bull. Soc. Chim., 2510 (1966).
- (6) En réalité, une solution du cation triphényldiazénium que l'on se propose de condenser sur l'éthoxyéthylène doit être préparée en présence de lutidine-2,6 et non pas de pyridine. Cette dernière réagit en effet avec les espèces cationiques apparaissant au cours de la condensation pour conduire à des mélanges complexes, ce que ne fait pas la lutidine dont l'atome d'azote est stériquement encombré.
- (7) Ce composé n'était pas connu. Son analyse centésimale et ses diverses propriétés spectroscopiques sont en accord avec la formule proposée.
- (8) A propos des divers intermédiaires susceptibles d'intervenir dans une réaction complexe de ce type, voir, par exemple, G. CAUQUIS et G. MARBACH, Bull. Soc. Chim., 1908 (1971).

- (9) G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, à paraître.
- (10) De telles réactions de condensation intéressant les positions ortho ou para d'une espèce cationique azotée ont déjà été invoquées. Voir, par exemple, G. CAUQUIS, J.-L. GROS et M. GENIES, Bull. Soc. Chim., à paraître et G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, soumis pour publication.