

L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ORTHO-PHENYLENEDIAMINES  
ET LEUR ROLE DANS LA TRANSFORMATION DES DIPHENYLAMINES EN DIHYDROPHENAZINES.

Georges CAUQUIS et Denis SERVE

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique  
du Département de Recherche Fondamentale,  
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,  
BP 85, 38041 Grenoble-Cedex, FRANCE

(Received in France 29 May 1973; received in UK for publication 5 June 1973)

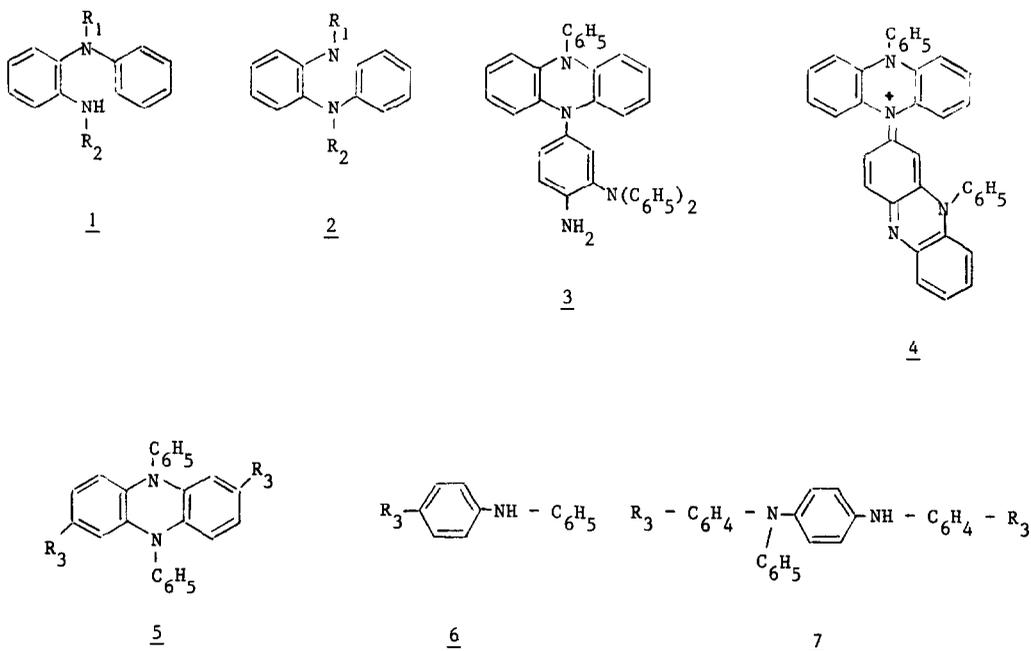
Dans le cadre d'une étude des modes d'évolution des radicaux cations azotés aromatiques au contact de diverses bases, nous avons décrit l'oxydation électrochimique de la diphenylamine<sup>1</sup>, de certains de ses dérivés p.p'-disubstitués<sup>2</sup> et de quelques N-phényl p-phénylènediamines<sup>3</sup>. Le présent travail est consacré à diverses N-phényl o-phénylènediamines 1. Il nous a permis, en particulier, de revenir sur les conditions dans lesquelles se forment des dihydrophénazines (DHP) à côté de p-phénylènediamines lors de l'oxydation des diphenylamines<sup>1, 2</sup>.

Comme dans les études précédentes, la voltampérométrie et la voltammétrie cyclique<sup>4</sup> sont utilisées pour caractériser les transformations subies par les composés initiaux et les spectrométries ultraviolette et de RPE mises en oeuvre pendant ou après les électrolyses à potentiel contrôlé<sup>4</sup> sont employées pour identifier les composés intermédiaires de ces transformations ou ceux qui en sont finalement issus. Le milieu est l'acétonitrile  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}$  M et l'électrode indicatrice est un disque de platine poli dont le potentiel est repéré par rapport au couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}$  M.

En milieu non tamponné, les courbes voltampérométriques des amines 1  $10^{-3}$  M comportent deux vagues anodiques principales. La première de ces vagues, contrairement à celle des isomères para<sup>3</sup>, a un courant limite légèrement supérieur à la valeur attendue pour un transfert monoélectronique. Les radicaux cations 1<sup>+</sup> se dégradent donc en des espèces plus oxydables que les amines 1 ainsi que le confirme la voltammétrie cyclique<sup>5</sup>.

Le radical cation le plus stable est fourni par le composé symétrique DPPD (voir tableau). On enregistre un spectre d'absorption ultraviolette et visible ( $\lambda_{\text{max}} = 370, 550, 1050$  nm) et de RPE (septuplet,  $g = 2,0029$ , deux azotes équivalents  $a_{\text{N}} \simeq 5,6$  G et deux protons équivalents  $a_{\text{NH}}^{\text{H}} \simeq 6,5$  G) auquel se superpose progressivement celui du radical cation de la DHP 2 ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (sextuplet,  $g = 2,0029$ ;  $a_{\text{N}} = 6,4$  G,  $a_{\text{NH}}^{\text{H}} = 7,0$  G). Une oxydation complète ( $4 \text{ F.mole}^{-1}$ ) à 1,0 V conduit finalement au cation N-phénylphénazinium et une réduction à -0,6 V fournit la DHP. La coulométrie de la réoxydation de cette dernière en son radical cation montre que la cyclisation a eu lieu avec un rendement voisin de 70%. En présence de la base acétate de tétra n-butylammonium, la cyclisation a un rendement de 75% et, de plus, la voltammétrie cyclique met en évidence la formation transitoire de la N,N'-diphényl o-benzoquinone diimine. Celle-ci est donc vraisemblablement l'un des composés intermédiaires du mécanisme de cyclisation<sup>5</sup>.

La présence de bases facilite en général l'oxydation des amines 1 (voir tableau) et si elle interdit l'observation des radicaux cations 1<sup>+</sup>, elle peut, par contre, rendre la cyclisation



presque quantitative. Ainsi, en présence de deux équivalents de lutidine-2,6, l'oxydation de la TrPPD (voir tableau) à 0,5 V (3 F.mole<sup>-1</sup>) conduit directement au radical cation  $\underline{2}^{\cdot+}$  ( $R_1 = R_2 = C_6H_5$ ) caractérisé selon<sup>6</sup>, et la réduction à -0,5 V fournit la DHP correspondante avec un rendement que la coulométrie de réoxydation et le dosage spectroscopique de  $\underline{2}^{\cdot+}$  permettent d'évaluer à 95%. L'observation de deux points isobestiques à 269 et 391 nm au cours de l'oxydation de la TrPPD initiale confirme bien que, dans ce cas, le passage de 1 à  $\underline{2}^{\cdot+}$  est une transformation simple et pratiquement quantitative. La synthèse chimique<sup>7</sup> de la diphenyl-5,10 dihydro-5,10 phénazine paraît donc pouvoir être avantageusement remplacée par une synthèse électrochimique<sup>8</sup>.

Les bases modifient également de façon considérable le comportement anodique de l'ATPA (voir tableau) et de son dérivé acétylé AcTPA. En effet, en milieu non tamponné, ce dernier se comporte comme une triphénylamine<sup>9</sup>, c'est-à-dire que le radical cation AcTPA<sup>•+</sup> se dimérise rapidement en tétrarylbenzidine qui est caractérisée par ses deux vagues anodiques ( $E_{1/2} = 0,49$  et 0,61 V) et les spectres d'absorption ( $\lambda_{\max} = 475, 1260$  nm) et de RPE ( $a_N = 4,3$  G) de son radical cation. En revanche, en présence de huit équivalents de lutidine-2,6, une oxydation à 1,0 V (4 F.mole<sup>-1</sup>) fournit une solution dont le spectre ( $\lambda_{\max} = 388$  nm) rappelle celui d'une forme dioxydée de DHP. Après réduction à -0,5 V et neutralisation exacte de la base, une nouvelle oxydation à 0,10 V engendre un radical cation dont le spectre RPE montre que le groupe acétyle a été perdu<sup>10</sup>. On a obtenu en fait la phényl-5 dihydro-5,10 phénazine avec un rendement de 92%, bien supérieur à celui que l'on observe en oxydant la DPPD. L'identification des espèces obtenues initialement à partir de la DPPD et de l'AcTPA au cation N-phénylphénazinium a été faite par une réduction en radical neutre N-phénylphénazinyle. Ce dernier, qui semble avoir été ainsi obtenu pour la première fois, a été caractérisé par la comparaison de ses spectres d'absorption ( $\lambda_{\max} = 375, 435, 547, 586$  nm) et de RPE ( $g = 2,0032$ , 23 raies réparties en onze groupes) avec ceux du radical N-éthylphénazinyle<sup>11</sup>.

TABLEAU : Propriétés électrochimiques et spectrales des ortho-phénylènediamines 1 et de leurs dérivés à structure dihydrophénazine (DHP) [ $E_{1/2}$  en V vs Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M,  $\lambda_{\max}$  en nm].

Amine <u>1</u>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	E <sub>1/2</sub> de la 1ère vague de <u>1</u>		E <sub>1/2</sub> du composé de structure DHP <sup>(a)</sup>		$\lambda_{\max}$ du radical cation DHP <sup>·+</sup>
			Milieu neutre	lutidine-2,6			
DPPD	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,40	0,24	-0,18	0,35	370, 436, 450, 462, 606 653, 725.
TrPPD	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,54	0,41	-0,11	0,64	260, 375, 442, 470, 677 750.
ATPA	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0,50	0,48	-0,16	0,59	252, 283, 375, 436, 464 676, 744.
AcTPA	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	0,69	0,69	-0,18	0,35 <sup>(b)</sup>	370, 436, 450, 462, 606 653, 725 <sup>(b)</sup> .

(a) Ces valeurs sont relatives à une solution de DHP en milieu neutre.

(b) La DHP effectivement observée après l'oxydation de AcTPA est le dérivé monophénylé déjà obtenu à partir de la DPPD (voir le texte).

L'oxydation cyclisante de l'ATPA en milieu basique s'accompagne d'un intéressant phénomène de doublement. Une électrolyse préparative effectuée à 0,60 V (2,5 F.mole<sup>-1</sup>) sur une solution 2.10<sup>-2</sup> M d'ATPA en présence de deux équivalents de lutidine-2,6 permet d'isoler avec un rendement de 85% un composé nouveau dont l'analyse et les propriétés spectroscopiques correspondent à la structure dihydrophénazinique 3.

Les propriétés électrochimiques de ce composé sont également en accord avec cette structure<sup>5</sup>. Il présente quatre vagues anodiques ( $E_{1/2}$  = -0,16 ; 0,59 ; 0,77 ; 1,19 V) et une oxydation à 0,65 V (5 F.mole<sup>-1</sup>) en présence de lutidine-2,6 fournit une espèce radicalaire ( $\lambda_{\max}$  = 305, 387 447, 472, 683, 752 nm ; quintuplet,  $a_N$  = 6,55 G) qui doit être identifiée au radical dication correspondant à la forme monoxydée du cation 4. De fait, une réduction à 0 V (1 F.mole<sup>-1</sup>) laisse une solution bleue du cation 4 ( $\lambda_{\max}$  = 331, 389, 406, 468, 633 nm) et une réduction supplémentaire à -0,5 V (2 F.mole<sup>-1</sup>) donne finalement la phényl-5 (phényl-5 dihydro-5,10 phénazino-3)-10 dihydro-5, 10 phénazine qui n'était pas connue. Cette structure dimère peut être obtenue directement à partir de l'ATPA grâce à une oxydation à 0,65 V en milieu NaBF<sub>4</sub> saturé et en présence d'une suspension de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après échange de 4,5 F.mole<sup>-1</sup> et réduction à 0 V, le fluoborate du cation 4 est isolé avec un rendement de 80%. Le dimère cyclisé une seule fois 3 n'a donc été obtenu après oxydation de l'ATPA que grâce à l'utilisation d'une concentration convenable de lutidine et au contrôle du potentiel de l'anode.

L'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés appelle les remarques suivantes :

1. La facile oxydation des amines 1 en composés cyclisés de structure 2 explique qu'au cours de l'oxydation des diphenylamines monosubstituées 6 en DHP disubstituées 5, il soit très difficile<sup>2,5</sup> de mettre en évidence les o-phénylènediamines qui sont les intermédiaires réactionnels probables.
2. Puisque l'isomère ortho de la TrPPD s'oxyde en présence de lutidine en donnant la DHP correspondante, l'absence de cette dernière parmi les produits de l'oxydation de la diphenylamine en présence de la même base<sup>1</sup> ne peut s'expliquer qu'en admettant que c'est dès l'étape qui fait suite

à la formation du radical cation du produit initial que le processus réactionnel s'oriente vers une voie défavorable à la cyclisation, à savoir la formation de l'isomère para de la TrPPD 7 ( $R_3 = H$ ) avec un rendement élevé<sup>1</sup>. Des essais effectués sur les diphenylamines 6 portant les restes  $R_3 = Br, Cl$  et  $COCH_3$  mettent en évidence des évolutions semblables du radical cation primaire chaque fois qu'est utilisée une base telle que la cyano-4 pyridine, assez forte pour éviter la formation d'une N,N'-diarylbenzidine mais trop faible pour conduire à une tétraarylhydrazine<sup>1</sup>. Par contre, en présence de lutidine-2,6, les restes donneurs d'électrons  $R_3 = CH_3, OCH_3$  et  $NHCOCH_3$  laissent apparaître simultanément une DHP de type 5 et une diamine de type 7.

3. L'influence des bases et, dans certains cas, de leur nature et de leur concentration qui a été observée montre une nouvelle fois que toute synthèse électrochimique mettant en oeuvre l'oxydation d'une amine aromatique exige non seulement le contrôle du potentiel anodique mais aussi celui de la basicité du milieu.

#### NOTES ET REFERENCES

1. G. CAUQUIS, J. COGNARD et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4645 (1971).
2. G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4113 (1971).
3. G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 1965 (1972).
4. Organic electrochemistry, an introduction and a guide, M.M. BAIZER éd., Marcel Dekker, New York, 1973, ch. II.
5. G. CAUQUIS et D. SERVE, à paraître.
6. G. CAUQUIS, H. DELHOMME et D. SERVE, Tetrahedron Letters, 4649 (1971).
7. H. GILMAN et J.J. DIETRICH, J. Amer. Chem. Soc., 73, 6178 (1957).
8. Cette synthèse électrochimique a en effet un rendement supérieur. Sa seule difficulté résulte de la faible solubilité du composé final qui précipite sur l'électrode.
9. E.T. SEO, R.F. NELSON, J.M. FRITSCH, L.S. MARCOUX, D.W. LEEDY et R.N. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3498 (1966).
10. Il est possible que la DHP N-acétylée 2 ( $R_1 = C_6H_5, R_2 = COCH_3$ ) ait été obtenue transitoirement puisque l'oxydation chimique de tels composés peut s'accompagner de la perte de reste acétylé : Z.V. PUSHKAREVA et L.B. RADINA, Doklady Akad. Nauk SSSR, 118, 301 (1958).
11. O. SERAFIMOV et H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsen-Ges., 76, 904 (1972).