

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE SUR ELECTRODE
DE PLATINE DE LA BENZALDEHYDE DIPHENYL
HYDRAZONE EN MILIEU NUCLEOPHILE BASIQUE

par Gérard BARBEY et Claude CAULLET,
Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National
Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, B.P. n° 8,
76130 - Mont-Saint-Aignan (France)

(Received in France 26 March 1974; received in UK for publication 1 April 1974)

L'oxydation sur électrode de platine de la benzaldéhyde diphenyl hydrazone (BDH) en solution dans l'acétonitrile, l'électrolyte indifférent étant LiClO_4 10^{-1} M, conduit à une réaction de substitution anodique. Il nous a été ainsi possible d'obtenir, suivant la nature des nucléophiles présents dans le milieu, les sels de pyridinium ou de phosphonium ainsi que les cyanures correspondants.

Au cours de l'étude de l'oxydation électrochimique de la benzaldéhyde diphenyl hydrazone en milieu neutre, nous avons mis en évidence la dimérisation de ce composé (1). En milieu nucléophile basique et en particulier en milieu pyridinique, le phénomène est totalement différent. En effet, la vague d'oxydation de BDH située à un potentiel de demi-vague de 0,67 V/Ag - Ag⁺ en milieu neutre se trouve déplacée vers les potentiels plus négatifs, ce déplacement étant plus ou moins important suivant la nature du nucléophile présent (voir tableau). Le courant limite est augmenté d'environ 15 %.

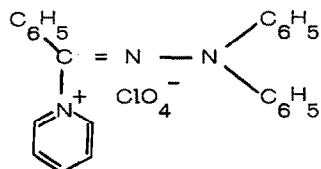
Nucléophile utilisé	$E_{1/2}/\text{Ag} - \text{Ag}^+$ 10^{-2} M
Pyridine en excès	0,57 V
Lutidine -2,4 en excès	0,64 V
Triphénylphosphine	0,61 V
Cyanure de tétraéthyl ammonium en excès	0,63 V

Potentiel de demi-vague de BDH en fonction du nucléophile utilisé

Le courant limite des vagues tracées dans les différents cas est uniquement contrôlé par la diffusion, et leurs transformées logarithmiques $E = f \left(\log \frac{i}{i_L - i} \right)$ se décomposent en deux droites de pentes respectives 50 mV et 90 mV/unité de log, ce qui laisse supposer que l'on a affaire à un phénomène complexe.

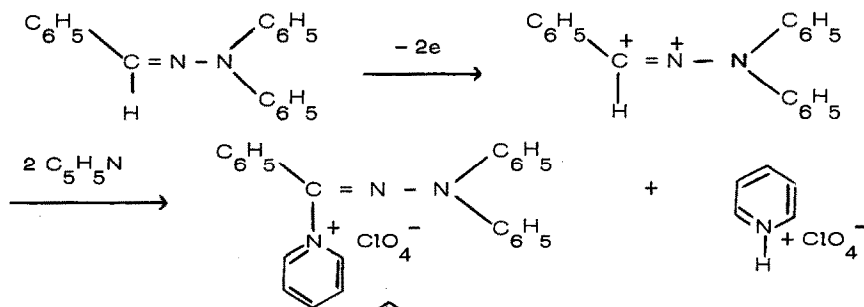
L'électrolyse de BDH effectuée à un potentiel contrôlé de 0,8 V/Ag - Ag⁺ en présence de pyridine en excès conduit à une consommation de 2 F/Mole de BDH.

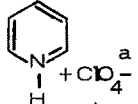
Pour mettre en évidence les produits formés, nous avons effectué des électrolyses préparatives dans l'acétonitrile, l'électrolyte indifférent étant LiClO₄ 10⁻¹ M, 2. 10⁻³ moles de BDH ont été ainsi électrolysées à 0,8 V/Ag - Ag⁺ en présence de 2 x 10⁻² moles de nucléophile. Nous avons ainsi pu isoler avec un rendement de 80 %, un sel de pyridinium du type :



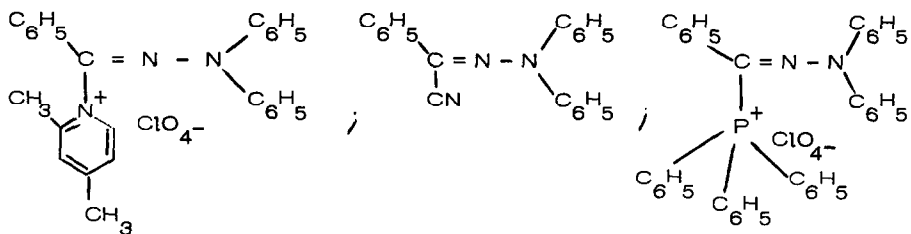
caractérisé par son analyse, son spectre infrarouge et son spectre de RMN.

La formation de ce composé peut s'expliquer par un mécanisme voisin de celui proposé par PARKER et Coll (2) :

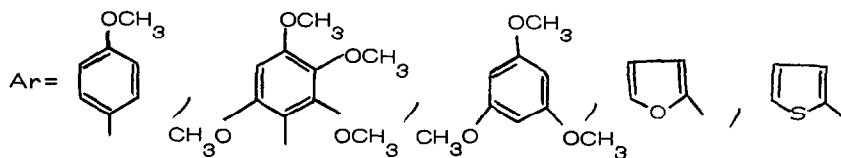
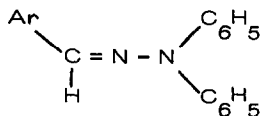


La formation de  a été mise en évidence par l'apparition d'une vague à -0,6 V/Ag - Ag⁺ caractéristique de la réduction des ions pyridinium.

En utilisant d'autres nucléophiles tels que la lutidine -2,4, la triphénylphosphine et le cyanure de tétraéthylammonium, nous avons ainsi pu obtenir les composés suivants avec des rendements de 80 % sauf avec le cyanure où le rendement est de 50 %.



Des produits analogues ont été obtenus par oxydation électrochimique, en présence des mêmes nucléophiles, de diphenyl hydrazones du type :



Les rendements sont analogues à ceux obtenus avec BDH.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. BARBEY, M. GENIES, M. LIBERT et C. GAULLET
Bull. Soc. Chim. France, 1973, p. 1942.
- (2) V.D. PARKER et L. EBERSON
J. Chem. Soc. D 1969-9-451-452.