

OBTENTION DU CATION DIPHENYLDIAZENIUM
ET DE TETRAPHENYLtetRAZENE PAR OXYDATION ELECTROCHIMIQUE
DE LA DIPHENYL-1,1 HYDRAZINE EN MILIEU ORGANIQUE

par Georges CAUQUIS et Martial GENIES

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

(Received in Strasbourg 28 April 1970; received in UK for publication 15 June 1970)

Poursuivant notre étude de l'oxydation électrochimique des hydrazines phénylées en milieux organiques⁽¹⁾, nous avons examiné celle de la diphenyl-1,1 hydrazine (DPH)⁽²⁾. Bien que divers travaux aient été consacrés à l'oxydation chimique des hydrazines disubstituées asymétriques⁽³⁾, très peu d'auteurs ont étudié celle de la DPH. HUNIG et coll.⁽⁴⁾ envisagent la formation transitoire du cation diphenyldiazénium $[(C_6H_5)_2N=NH]^+$ sans en présenter de preuve expérimentale mais par analogie avec la caractérisation des cations dialkyldiazéniums lors de l'oxydation chimique de certaines dialkyl-1,1 hydrazines⁽⁵⁾.

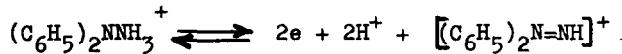
Il nous a été possible de montrer que l'oxydation electrochimique de la DPH au sein de l'acétonitrile⁽⁶⁾ et en milieu acide permet effectivement d'obtenir des solutions relativement stables du cation diphenyldiazénium.

Dans l'acétonitrile neutre, non tamponné, 10^{-1} M en perchlorate de lithium, la DPH 2.10^{-3} M présente à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique⁽⁷⁾ formée de trois vagues d'oxydation dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de $0,175 \pm 0,005$ V, $0,65 \pm 0,05$ V et de $1,10 \pm 0,05$ V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/Ag⁺ 10^{-2} M⁽⁸⁾. Seule, la première de ces vagues présente les caractéristiques d'une réaction électrochimique dont la cinétique est contrôlée par la diffusion de l'espèce oxydable⁽⁹⁾.

L'addition d'une solution 2.10^{-1} M d'acide perchlorique dans l'acétonitrile⁽¹⁰⁾ permet de fixer un proton par molécule de DPH. La courbe voltampérométrique est alors constituée d'une seule vague dont le courant limite est sensiblement le double de celui de la première vague qui est observée en milieu neutre. Son potentiel de demi-vague est de $1,05 \pm 0,05$ V. Une oxydation à potentiel contrôlé effectuée, sous atmosphère d'argon, à $1,50$ V sur une solution 2.10^{-3} M de la forme protonée de la DPH met en oeuvre deux faradays par mole. La solution résultant de cette oxydation présente, en réduction, une vague dont le potentiel de demi-vague est de $0,00 \pm 0,05$ V et le dosage acide-base à l'aide de diphenylguan-

nidine met en évidence la présence d'un acide fort et d'un acide faible à des concentrations respectivement égales à $4 \cdot 10^{-3}$ M et à $2 \cdot 10^{-3}$ M.

On peut rendre compte de ces résultats en supposant que le bilan de la réaction est le suivant :



La présence du cation diphenyldiazinium est confirmée par diverses réactions de synthèse de composés hétérocycliques qui peuvent être réalisées à l'aide de la solution issue de l'oxydation (¹¹). En outre, au cours de l'électrolyse, le spectre d'absorption ultraviolette de la solution d'hydrazine monoprotonée est progressivement remplacé par un spectre caractérisé par un maximum situé à 330 nm ($\epsilon = 9600$), longueur d'onde qui doit être comparée à la valeur de 280 nm attribuée au cation $[(CH_3)_2N=NH]^+$ (⁵). Un point isobestique apparaissant à 276 nm au cours de la déformation du spectre montre qu'il s'agit bien d'une transformation simple.

La formation du cation diphenyldiazinium est une réaction réversible. Ainsi, une réduction au potentiel contrôlé de -0,3 V fait réapparaître 95 à 100 % de la DPH protonée initiale.

En milieu basique, l'oxydation électrochimique de la DPH prend une toute autre orientation. L'addition de pyridine à une solution $2 \cdot 10^{-3}$ M de DPH dans l'acétonitrile remplace la courbe voltampérométrique observée en milieu neutre par un ensemble de deux vagues dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de $0,125 \pm 0,005$ V et $0,560 \pm 0,005$ V. Le courant limite de la première d'entre elles est sensiblement le double de celui de la première vague enregistrée en milieu neutre. Une oxydation effectuée au potentiel contrôlé de 0,30 V en présence de pyridine $5 \cdot 10^{-3}$ M conduit quantitativement au téraphényltétrazène caractérisé par sa courbe voltampérométrique d'oxydation ($E_1 = 0,540 \pm 0,005$ V) et, après son isolement, par ses spectres d'absorption ultraviolette et infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. On peut rendre compte de ce résultat par la suite de réactions :



qui met en jeu le diphenyldiazène, base conjuguée du cation diphenyldiazinium.

L'interprétation des processus responsables des différentes vagues de la courbe voltampérométrique enregistrée en milieu neutre fera l'objet d'une publication ultérieure (¹¹).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, 32, 3537, (1968).
- (2) Les premiers résultats obtenus dans ce travail ont été présentés au "Symposium on the Synthetic and Mechanistic Aspects of Electro-organic Chemistry", U.S. Army Research Office, Durham, North Carolina, U.S.A., 14-16 Octobre 1968.
- (3) Voir, par exemple, I. BHATNAGAR et M.V. GEORGE, J. Org. Chem., 33, 2407, (1968) et D.M. LEMAL, F. MENGER et E. COATS, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2395, (1964).
- (4) S. HUNIG et coll., Angew. Chem., 74, 818, (1962).
- (5) W.R. Mc BRIDE et E.M. BENS, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5546, (1959).
- (6) Voir une étude antérieure de l'oxydation électrochimique de la DPH en milieu aqueux dans R. GLICKSMAN, J. Electrochem. Soc., 108, 922, (1961).
- (7) Voir G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, Les réactions électrochimiques, Masson, Paris, (1959).
- (8) V.A. PLESKOV, J. Phys. Chem. USSR, 22, 3351, (1948).
- (9) On note un écart au contrôle par la diffusion pour les faibles concentrations en DPH (inf. à $2 \cdot 10^{-4}$ M).
- (10) Obtenue par dissolution de la solution aqueuse commerciale à 70%.
- (11) G. CAUQUIS et M. GENIES, à paraître.