

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA N,N-DIMETHYL
N'-PHENYL FORMAMIDINE DANS L'ACETONITRILE

par Gérard BARBEY et Claude CAULLET

Laboratoire de Chimie Analytique
FACULTE des SCIENCES et des TECHNIQUES de ROUEN
B.P. 67 - 76130 - MONT-SAINT-AIGNAN (France)

(Received in France 27 June 1977; received in UK for publication 22 September 1977)

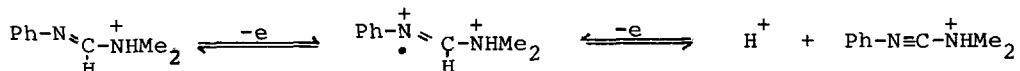
L'étude électrochimique des amidines a fait jusqu'alors l'objet de très peu d'études (1, 2) ; il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'oxydation électrochimique de l'une d'elles : la N,N-diméthyl N'-phényl formamidine sous forme de chlorhydrate.

En solution 2×10^{-3} M dans l'acetonitrile 0,1 M en LiClO_4 sur électrode tournante de platine poli, le chlorhydrate de DPF présente une seule vague d'oxydation dont le courant limite semble correspondre à l'échange d'un seul électron ; son potentiel de demi-vague est de 0,89 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M. Cette vague est due à l'oxydation du doublet électronique de la fonction imine, la fonction amino étant protonée puisque la DPF est sous forme de chlorhydrate. Cette fonction imine est protonable par l'acide perchlorique dans l'acetonitrile ce qui entraîne la disparition de son électro-activité après addition d'une mole de HClO_4 par mole de DPF.

Dans l'électrolyse à un potentiel de 1 V/Ag-Ag⁺, pendant que la vague de DPF disparaît, il apparaît une vague de réduction à un potentiel de $E_{1/2} = 0,55$ V. Cette évolution est complète après consommation de 1 F par mole de DPF.

La vague obtenue en réduction à 0,55 V laisse penser qu'il existe en solution en fin d'oxydation un cation formamidinium (A) en concentration de l'ordre de 50 % de celle du produit de départ. Ce cation ne peut être obtenu que dans un solvant convenablement déshydraté. En effet, en présence de traces d'eau, nous n'avons aucune vague en réduction à 0,55 V en fin d'oxydation.

La formation de ce cation peut s'expliquer par un mécanisme voisin de celui proposé par MARTINET (4) pour l'oxydation des imines c'est-à-dire :



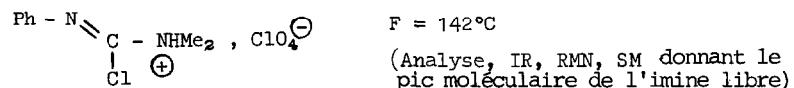
(A)

Globalement, ce mécanisme est à deux Faraday par mole alors qu'en coulométrie nous obtenons un résultat correspondant à un seul Faraday par mole.

Ceci s'explique par le fait que, au cours de l'oxydation, nous avons formation d'ions H^+ qui, protonant la fonction imine de la formamidine, en soustrait la moitié à l'oxydation comme cela peut s'observer dans le cas des amides (3).

Le cation formamidinium obtenu est instable; après environ une heure, la vague de réduction a totalement disparu.

Pour identifier le produit final, nous avons effectué des électrolyses préparatives dans l'acétonitrile, l'électrolyte indifférent étant $LiClO_4 \cdot 10^{-1} M$. $3 \times 10^{-3} M$ de DPF ont été ainsi électrolysés à $1 V/Ag-Ag^+$ ($10^{-2} M$). Après avoir attendu suffisamment longtemps afin que le cation formamidinium se soit transformé, nous avons ainsi isolé la chloro N,N-diméthyl N'-phényl formamidine sous forme de perchlorate :



La formation de ce composé s'explique par l'attaque nucléophile, sur le cation formamidinium, du Cl^- dû au chlorhydrate de départ dans la solution :



Des résultats analogues ont été obtenus à partir de la N,N'-diphényl N'-méthyl formamidine.

BIBLIOGRAPHIE :

- 1) R.A. FULTON et F.W. BERGSTROEN, J. Amer. Chem. Soc., 56, 167 (1934)
- 2) P.O. KANE, Z. Anal. Chem., 173, 50 (1960)
- 3) M. GENIES, Bull. Soc. Chim., 389 (1975)
- 4) P. MARTINET, J. SIMONET et J. TENDIL, C.R. Acad. Sci., 1969, 268 C, 2329