

## RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DES N-(2-HALOGÉNOPHÉNYL) IMIDATES

B. HAOUAS, N. ADHOUM, M. L. BENKHOUD, K. BOUJLEL

*Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie, Faculté des Sciences de Tunis,  
Campus Universitaire, 1002 El Menzah, Tunis, Tunisie*

(Soumis en janvier 2001, accepté en juillet 2001)

**ABSTRACT:** Cathodic reduction of several N-(2-halogenophenyl)imidates of a typical structure (Scheme 1) has been investigated by cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis at mercury electrode in aprotic solvent. Quantitative results for preparative electrolysis show the occurrence of reductive cleavage of the carbon-halogen bond leading to the formation of N-phenyliminoether in good yields. For all the investigated compounds values of the kinetic solution electron transfer are calculated since the determination of the current catalytic values from redox catalysis experiments.

**Key words:** Imidates, cyclic voltammetry, redox catalysis, rate constant of solution, electron transfer.

**RESUME:** En milieu de faible acidité, les N-(2-halogénophényl)imidates sont réductibles sur électrode stationnaire de mercure en N-phényl imidates. La réduction ne concerne que la liaison carbone-halogène et se fait suite à un transfert irréversible selon un processus ECE mettant en jeu deux électrons. En vue de mieux connaître le comportement de ces composés, nous discuterons les courbes  $i = f(E)$  obtenues par voltammétrie cyclique et nous présenterons les résultats des macroélectrolyses à potentiel contrôlé ainsi que les valeurs des constantes cinétiques calculées à partir de la valeur du courant catalytique déduite des expériences de catalyse rédox.

**Mots clés:** Imidates, voltammétrie cyclique, catalyse rédox, constantes de transfert d'électron en solution.

### INTRODUCTION

La réduction électrochimique des dérivés halogénés RX est l'une des réactions les plus étudiées [1-5]. Cet immense intérêt s'explique d'une part par la complexité du mécanisme de coupure de la liaison carbone-halogène accompagnant le transfert électronique et d'autre part par le développement de l'électrosynthèse basée sur l'électrolyse de ces composés en présence de réactifs variés [6-9].

Les études réalisées sur les dérivés halogénés simples ou fonctionnalisés ont montré que le comportement électrochimique de ces substrats dépend de la nature du solvant, de la cathode et de la structure du réactif.

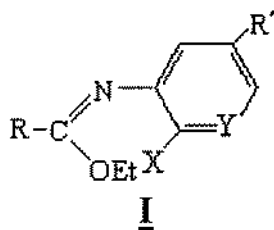
Ainsi, le radical R $\cdot$  issu de la coupure du radical anion RX $\cdot^-$ , peut conduire soit au dimère R $_2$  par duplication [10], soit à l'hydrocarbure RH [4,7] par abstraction d'un atome d'hydrogène au

solvant, soit à l'anion correspondant après un second transfert d'électron. Dans l'éthanol l'interaction de R' avec le mercure peut même former des dérivés organométalliques R<sub>2</sub>Hg [11,12].

Quand le milieu contient un réactif tel que le dioxyde de carbone [10,13-14] ou les énolates de potassium [6] pouvant réagir avec l'entité radicalaire ou ionique, une réaction de condensation peut avoir lieu conduisant à la formation de composés fonctionnalisés.

Le présent travail a pour but l'étude du comportement électrochimique des N-(2-halogénophényl) imidates **I** sur électrode à goutte stationnaire de mercure. Les courbes  $i = f(E)$  enregistrées par voltammétrie cyclique et les résultats des électrolyses préparatives nous ont permis de confirmer la coupure de la liaison carbone-halogène malgré la présence de la fonction imidate.

Les valeurs des constantes cinétiques de la réaction de transfert d'électron en solution ont pu être déterminé également à partir de la mesure des courants catalytiques obtenus par catalyse rédox.



	<b>Ia</b>	<b>Ib</b>	<b>Ic</b>	<b>Id</b>	<b>Ie</b>
R	Me	Me	Me	Me	Me
X	I	Br	Cl	Cl	H
Y	CH	CH	N	CH	CH
R'	H	H	H	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### A- Réduction par voie directe

Sur électrode à goutte stationnaire de mercure, les imidates halogénés se réduisent en un seul stade de réduction irréversible (Figure 1), à l'exception des composés **Ic** et **Id** qui présentent un deuxième pic correspondant respectivement à la réduction du noyau pyridinique (pour **Ic**) et à la coupure de la liaison C-F du groupement CF<sub>3</sub> (pour **Id**) et ce par comparaison avec les courbes  $i = f(E)$  de la pyridine et de l'imidate **Ie** enregistrées dans les mêmes conditions.

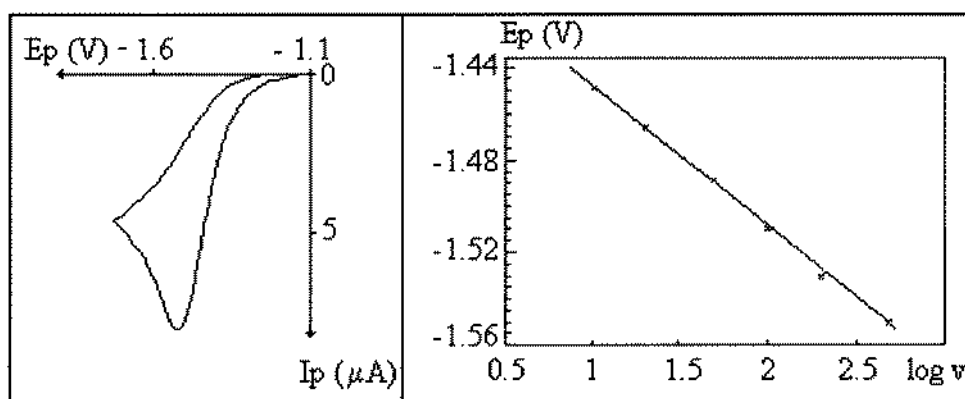


Figure -1-

Figure-1: Courbe voltampérométrique de l'imidate **Ia** dans le DMF-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 0.1M. Electrode de mercure stationnaire. Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>, 0.1 M. Vitesse de balayage:  $v = 50$  mV/s. Concentration molaire du substrat:  $C = 10^{-3}$  M.

Figure -2-

Figure-2: Variation du potentiel de pic pour le substrat **Ia** avec le logarithme de la vitesse de balayage de potentiel. Electrode de mercure stationnaire. Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup> 0.1 M. Concentration molaire du substrat:  $C = 10^{-3}$  M.

En augmentant la vitesse de balayage, le potentiel de pic  $E_p$  devient de plus en plus négatif et la courbe  $E_p = f(\log v)$  est une droite de pente proche de  $-60$  mV (Figure 2). Ces observations sont en accord avec les prévisions théoriques [15] et permettent de confirmer le caractère irréversible du premier transfert électronique.

Par ailleurs, les caractéristiques des courbes voltampérométriques des imidates halogénés groupées dans le tableau I font apparaître une différence significative entre les valeurs du potentiel de pic.

**Tableau-I:** Caractéristiques des courbes voltampérométriques de quelques imidates halogénés. DMF-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 M. Electrode de mercure stationnaire. Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup> 0.1M. Vitesse de balayage:  $v = 50$  mV/s. Concentration molaire du substrat:  $C = 10^{-3}$  M.

Substrats	Premier stade		Deuxième stade	
	$E_p$ (V)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (V)	$I_p$ ( $\mu$ A)
<u>Ia</u>	-1.49	3.91	-	-
<u>Ib</u>	-2.21	3.31	-	-
<u>Ic</u>	-1.87	5.62	-2.17	9.11
<u>Id</u>	-1.85	3.05	-2.25	7.90
<u>Ie</u>	-2.02	3.60	-2.22	6.72

**Tableau-II:** Résultats des macroélectrolyses préparatives à potentiel contrôlé de quelques imidates halogénés. DMF-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 0.1 M. Electrode de travail: nappe de mercure agitée ( $s = 12$  cm<sup>2</sup>). Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>, 0.1 M.

Substrats	Potentiel d'électrolyse (V)	Quantité d'électricité ( $F \cdot mol^{-1}$ )	Produits isolés
<u>Ia</u>	-1.49	2.09	<u>IIa</u>
<u>Ib</u>	-2.21	1.85	<u>IIa</u>
<u>Ic</u>	-1.85	2.18	<u>IIb</u>
<u>Id</u>	-1.80	2.56	<u>IIc</u>

Ainsi, on remarque que les imidates iodés sont plus facilement réductibles que les dérivés bromés correspondant, eux même se réduisant à potentiel moins négatif que les substrats chlorés.

Ce résultat est conforme aux prévisions antérieures [16-18] et peut s'expliquer, à notre avis, par les différences existant entre les énergies de la liaison carbone-halogène qui montrent que la liaison carbone-iodé est beaucoup plus fragile que la liaison carbone-brome elle-même plus fragile que la liaison carbone-chlore [19-23].

Les électrolyses à potentiel constant réalisées au premier stade de réduction (Tableau II) confirment la coupure de la liaison carbone-halogène après un transfert biélectronique comme c'est le cas pour les halogénures aromatiques non fonctionnalisés [24-26].

La présence du radical alkyl et du groupement éthoxy sur le carbone imidique de la fonction imidate a pour effet d'augmenter la densité électronique sur le site électrophore rendant celle-ci non électroactive au potentiel de travail.

D'ailleurs, seuls les imidates substitués par un groupement phényle sont réductibles vers un potentiel proche de  $-1.8$  V par rapport au système Ag /AgI/I<sup>-</sup> 0.1 M utilisé comme référence [27].

Ainsi, les imidates halogénés se réduisent selon un mécanisme du type ECE (Schéma 1), dont la première étape correspond à la formation d'un radical anion qui se désactive par la réaction de coupure rapide (2) en un radical neutre et un anion. Signalons que la valeur de la constante cinétique  $k$  est de l'ordre  $10^4$  à  $10^8$  s<sup>-1</sup> et que cette valeur dépend du potentiel normale rédox du couple I/I<sup>-</sup> et de la nature de l'halogène [28].

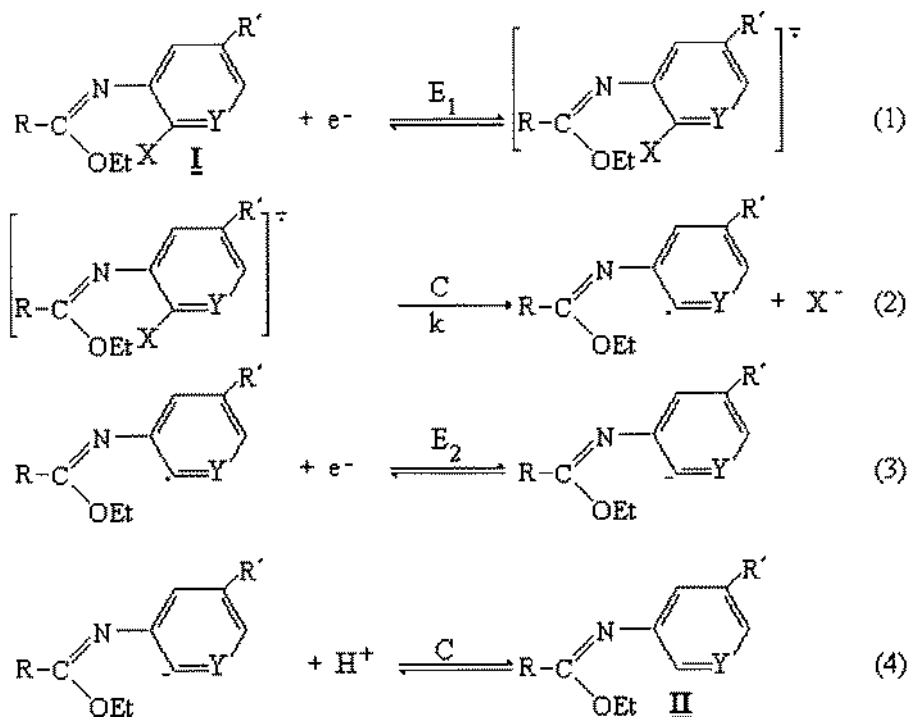


Schéma 1

### B- Réduction par voie indirecte

Pour avoir une idée sur la valeur de la constante cinétique  $k$  de la réaction (2) de coupure du radical anion, nous avons procédé à l'étude de la réduction des imidates halogénés par voie indirecte. En effet, pour les réactions chimiques très rapides (pour  $k$  supérieur à  $10^4 \text{ s}^{-1}$ ), la catalyse rédox peut nous permettre à partir de la mesure du courant catalytique  $i_p/i_p^\circ$  d'accéder à la valeur de la constante cinétique de la réaction de transfert d'électron en solution [29-32].

La méthode consiste à réduire indirectement le substrat par la forme réduite Q, d'un couple rédox P/Q réversible, à un potentiel beaucoup plus positif que celui correspondant à la réduction directe du substrat lui-même.

La voltammétrie cyclique permet de rendre compte, expérimentalement, du transfert d'électron existant en solution entre le substrat et la forme réduite du médiateur.

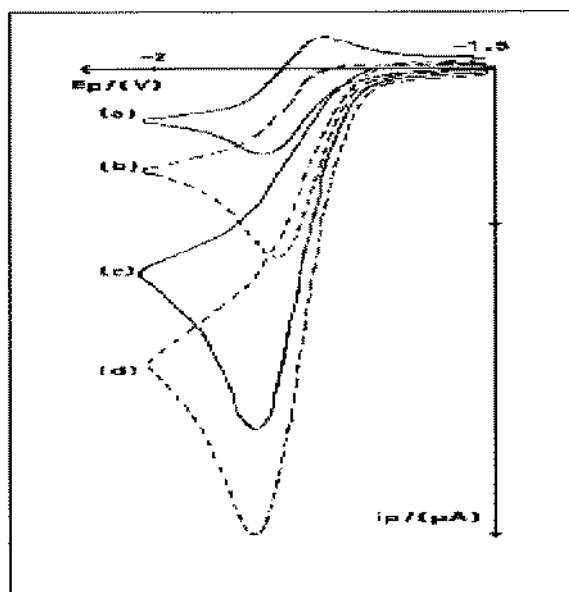
Ainsi, les courbes  $i = f(E)$  de la figure 3 montrent l'évolution des voltamogrammes de réduction du benzonitrile (utilisé comme médiateur) en présence de concentrations croissantes de l'imidate bromé **Ib**.

L'augmentation du courant de pic cathodique du médiateur et la diminution voire même la disparition du pic anodique correspondant à la réoxydation du radical anion sont compatibles avec un mécanisme de typecatalyse rédox [28, 33-34] où on a une régénération continue du médiateur (Schéma 2).

Par ailleurs, nous avons établi expérimentalement, pour tous les substrats étudiés que le courant catalytique  $i_p/i_p^\circ$  est une fonction croissante de la concentration du médiateur à facteur d'excès  $\gamma$  constant (Tableau III) et à différentes vitesses de balayage.

A partir de la formulation mathématique élaborée par Savéant et Coll [35] se rapportant à la variation du courant catalytique  $i_p/i_p^\circ$  avec la concentration du médiateur  $C^0_p$ , nous avons pu calculer la valeur de la constante cinétique  $k_1$  pour tous les couples médiateur-substrat envisagés (Tableau III).

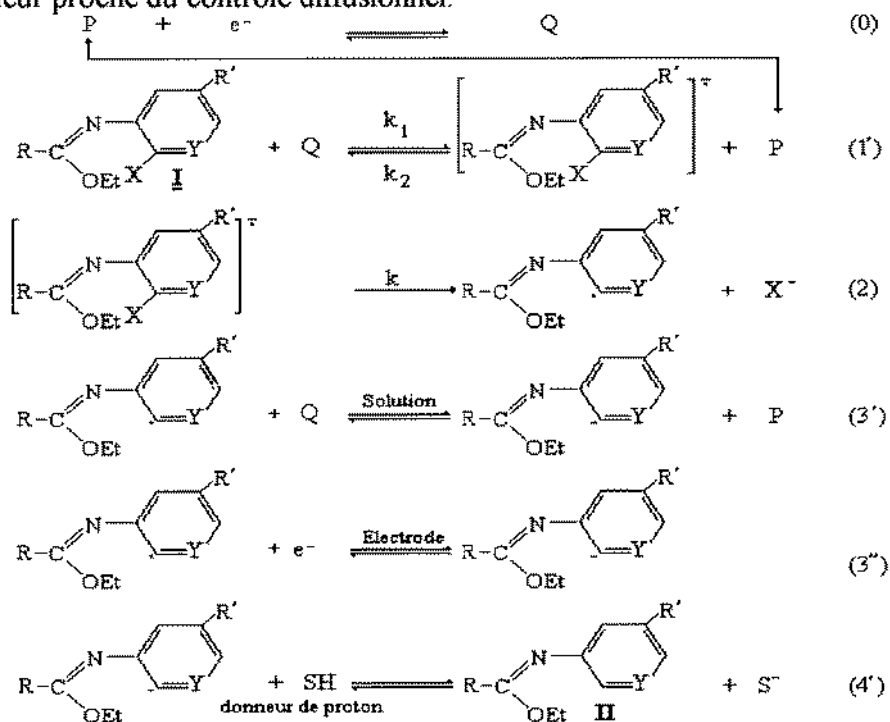
Les valeurs trouvées pour  $\log k_1$  sont pratiquement les mêmes pour les trois valeurs du facteur d'excès  $\gamma$  et les vitesses de balayage explorées.



**Figure-3-** Evolution des courbes  $i = f(E)$  du benzonitrile en présence de concentrations croissantes du composé **Ib** à différents facteurs d'excès  $\gamma$ ,  $\gamma = [\text{substrat}] / [\text{Médiateur}]$ . DMF-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 0.1 M. Electrode de mercure stationnaire. Electrode de référence Ag/AgI/I, 0.1 M. Vitesse de balayage:  $v = 100 \text{ mV/s}$ .  
 (a):  $\gamma = 0$ , (b):  $\gamma = 1$ , (c):  $\gamma = 2$ , (d):  $\gamma = 5$ .

Ce simple fait nous autorise [29] à admettre que la réaction de transfert d'électron en solution (1') est beaucoup plus lente que la réaction chimique (2) de désactivation du radical anion.

Dans ces conditions la réaction de coupure de la liaison carbone-halogène (2) (force motrice de la catalyse) a une cinétique supérieure à  $k_2 C^{\circ}p$ . Comme la concentration du médiateur est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mol/l}$ , il est possible de considérer pour  $k$  une valeur supérieure à  $10^6 \text{ s}^{-1}$  si on admet pour  $k_2$  une valeur proche du contrôle diffusionnel.



**Schéma 2**

**Tableau -III-**: Réduction indirecte des substrats **Ia**, **Ib** et **Ic**. DMF-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 0.1 M. Electrode de mercure stationnaire. Electrode de référence Ag/AgI/I<sup>-</sup>, 0.1 M. Vitesse de balayage:  $v = 100$  mV/s.

Médiateurs	substrats	C <sup>o</sup> p (mol/l)	$\gamma$	ip/ip <sup>o</sup>	k <sub>1</sub> (mol <sup>1</sup> .s <sup>-1</sup> )	logk <sub>1</sub>	Valeur moyenne de logk <sub>1</sub>
3,4 Benzopyrène Ep = -1.43 V	<b>Ia</b>	510 <sup>-4</sup>	1	1.72	4670.56	3.66	3.41
			2	2.27	4514.87	3.65	
			5	2.96	3113.70	3.49	
		10 <sup>-3</sup>	1	2.10	3814.29	3.58	
			2	2.53	2724.49	3.43	
			5	3.22	1868.22	3.27	
		210 <sup>-3</sup>	1	2.20	1946.06	3.28	
			2	2.73	1634.69	3.21	
			5	3.84	1362.24	3.13	
Benzonitrile Ep = -1.78 V	<b>Ib</b>	510 <sup>-4</sup>	1	1.33	1167.64	3.06	3.58
			2	2.05	3269.39	3.51	
			5	3.44	4203.50	3.62	
		10 <sup>-3</sup>	1	2.27	4670.56	3.66	
			2	3.61	8173.48	3.91	
			5	5.44	4670.56	3.66	
		210 <sup>-3</sup>	1	2.38	3113.70	3.49	
			2	4.05	7784.26	3.89	
			5	6.43	3113.70	3.49	
Chrysène Ep = -1.74 V	<b>Ic</b>	510 <sup>-4</sup>	1	1.33	3113.70	3.49	3.47
			2	2.05	4203.50	3.62	
			5	3.44	6227.41	3.79	
		10 <sup>-3</sup>	1	2.27	2374.20	3.37	
			2	3.61	3814.29	3.58	
			5	5.44	3592.13	3.59	
		210 <sup>-3</sup>	1	2.38	1362.24	3.13	
			2	4.05	2919.10	3.46	
			5	6.43	3235.28	3.36	

## PARTIE EXPERIMENTALE

Le solvant utilisé est le N,N-diméthylformamide (DMF) séché sur sulfate de magnésium et purifié par distillation sous pression réduite. Il est conservé sur alumine activé à 400°C pendant huit heures. Le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) ou le fluoroborate de tétrabutylammonium (TBAF) est utilisé comme électrolyte support à des concentrations de 0.1 M.

Les voltammogrammes ont été enregistré au moyen d'un potentiostat PAR modèle 362 commercialisé par "EGG instruments" équipé d'un générateur de signaux et relié à un enregistreur XY de type SEFRAM.

L'électrode de travail est constituée d'une microélectrode stationnaire de mercure maintenue à l'extrémité d'un fil de platine poli de 1 mm de diamètre. L'électrode de référence est composée du système Ag/AgI/I<sup>-</sup> 0.1 M. La contre électrode est en platine.

Les électrolyses préparatives sont réalisées avec un montage galvanostatique (potentiostat Radiometer Tacussel, type PJT 35-2) à trois électrodes dans une cellule à compartiments séparés en

forme de U avec un compartiment central. L'électrode de travail est une nappe de mercure agitée d'environ 12 cm<sup>2</sup> de surface et l'électrode auxiliaire est une grille de platine ou une plaque de carbone vitreux. La quantité d'électricité consommée au cours de l'électrolyse est mesurée au moyen d'un intégrateur de courant IG5N type Tacussel.

A la fin de l'électrolyse le catholyte est repris par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> pour avoir un pH légèrement basique. Les produits sont récupérés par trois extractions à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>.

L'évaporation du solvant permet d'obtenir un mélange de produits dont la purification est effectuée par chromatographie sur colonne. La phase stationnaire est formée de gel de silice 60 et l'éluant est un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (7/3 en volume). Les produits séparés sont identifiés par analyse de leurs spectres IR et de RMN du proton.

## LES PRODUITS CHIMIQUES

Les imidates **I** ont été synthétisés selon le protocole expérimental décrit dans la littérature [36].

**Ia**: Rdt: 80%, IR:  $\nu_{C=N} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,35 (t, 3H); 1,73 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 6,7-7,7 (mu, 4H).

**Ib**: Rdt: 72%, IR:  $\nu_{C=N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,34 (t, 3H); 1,74 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 6,80-7,49 (mu, 4H).

**Ic**: Rdt: 65%, IR:  $\nu_{C=N} = 1681 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,38 (t, 3H); 1,81 (s, 3H); 4,30 (q, 2H); 7,15- 8,00 (mu, 3H).

**Id**: Rdt : 75%, IR:  $\nu_{C=N} = 1681 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,37 (t, 3H); 1,78 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 7,07 (s,1H); 7,18 – 7,42 ( mu, 2H ).

**Ie**: Rdt: 72%, IR:  $\nu_{C=N} = 1667 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,37 (t, 3H); 1,78 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 7,07 – 7,42 ( mu, 4H ).

Les imidates **II**:

**IIa**: Rdt: 48%, IR:  $\nu_{C=N} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,35 (t, 3H); 1,92 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 6,7-7,7 (mu, 5H).

**IIb**: Rdt: 52%, IR:  $\nu_{C=N} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,38 (t, 3H); 1,81 (s, 3H); 4,30 (q, 2H); 7,15 – 8,00 (mu, 4H).

**IIc**: Rdt: 37%, IR:  $\nu_{C=N} = 1667 \text{ cm}^{-1}$ . RMN<sup>1</sup>H: 1,37 (t, 3H); 1,78 (s, 3H); 4,29 (q, 2H); 7,20 ( mu, 4H ).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dennis. G. Peters dans *Organic Electrochemistry*, 3<sup>ème</sup> ed., H. Lund and M. M. Baizer editor, M. Dekker, New York, **1991**, p 361-400.
- [2] Pritts, A. Wayne, Peters, G. Dennis, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 350, 147.
- [3] M. S. Mubarak, Peters, G. Dennis, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 681.
- [4] M. S. Mubarak, G. Dennis, Peters, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8074.
- [5] M. S. Mubarak, L. L. Karras, N. S. Murcia, J. C. Bart, J. Z. Stemple, G. Dennis, Peters, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 1065.
- [6] K. Boujlel, J. Simonet, G. Roussi, R. Beugelmans, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 23, 173.
- [7] M. D. Hawley, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements.*, A. J. Bard and H. Lund editor, M. Dekker, New York, **1980**, Vol. XIV.
- [8] J. Y. Becker, *The chemistry of functional groups, supplement D.*, S. Patai and Z. Rappopot editor, Wiley, New York, **1983**, p 203.
- [9] P. Tascadda, E. Dunach, *Syn. Lett.*, **2000**, 2, 245.
- [10] J. H. Wagenknecht, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 52, 489.

- [11] N. S. Hush, K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **1963**, 6, 34.
- [12] S. Wawzonek, R. C. Duty, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, **1964**, 111, 74.
- [13] D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, J. L. Chruma, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4809.
- [14] M. A. Casadei, F. M. Moracci, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II.*, **1986**, 419.
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, Masson éditeur., **1983**, p 245.
- [16] P. J. Elving, *Rec. Chem. Progr*, Kresge-Hooker Sci. Libr., **1953**, 14, 99.
- [17] F. Lambert, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 82, 5324.
- [18] J. Pearson, *Trans. Faraday. Soc.*, **1948**, 44, 683.
- [19] Bruce. H. Mahan, *Chimie*, Interédition., Paris. S. A, **1977**, p 644.
- [20] M. D. S, S. Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1045.
- [21] K. Daasbjerg, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II.*, **1994**, 1275.
- [22] J. P. Cheng, Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1457.
- [23] E. C. Friedrich, C. B. Abma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1367.
- [24] M. V. Stackelberg, W. Stracke, *Z. Electrochem.*, **1949**, 53, 118.
- [25] P. J. Elving, C. S. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3244.
- [26] R. Pasternack, H.V. Halban, *Helv. Chem. Acta.*, **1946**, 29, 2995.
- [27] I. Tapsoba, K. Boujlel travaux non publiés.
- [28] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3815.
- [29] (a) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 39.  
(b) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 55.  
(c) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 88, 27.  
(d) C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 79, 413.  
(e) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1970**, 113, 1.  
(f) J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 171, 341.  
(g) J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 196, 1.  
(h) L. Nadjjo, J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 196, 23.
- [30] Ji. Chang, G. Dennis, Peters, E. R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 500, 11.
- [31] C. P. Andrieux, A. Merz, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6907.
- [32] J. M. Saveant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, 1, 225.
- [33] L. Chirchi, K. Boujlel, *J. Soc. Chim. Tunisie.*, **1992**, 3, 163.
- [34] K. Boujlel, P. Martigny, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 144, 437.
- [35] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 113, 19.
- [36] L. Claisen, *Ann.*, **1895**, 287, 360.