

NITROXYDES (VII) : RADICAUX LIBRES STABLES PYRROLIDINIQUES

R. M. Dupeyre, H. Lemaire et A. Rassat

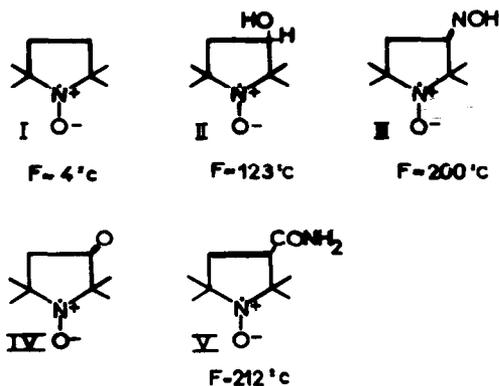
Laboratoire de Chimie Organique Physique

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (Isère).

(Received 9 May 1964)

Poursuivant l'étude des nitroxydes, (1) nous avons préparé les radicaux libres suivants par oxydation des amines correspondantes (1, 2, 3) : Tétraméthyl-2,2,5,5 aza-1 cyclopentane oxyde-1 (I), Tétraméthyl-2,2,5,5 aza-1 cyclopentanol-3 oxyde-1 (II), Tétraméthyl 2,2,5,5 aza-1 cyclopentanon-3 oxyde-1 oxime-3 (III). (Tableau I)

TABLEAU 1



Les radicaux I, II, III, stables en solution et à l'état pur, peuvent être chromatographiés et sublimés sans décomposition. Leur microanalyse est satisfaisante. Ils présentent des caractéristiques physiques attendues pour des nitroxydes bitertiaires, avec de légères variations par rapport aux homologues pipéridiniques : ainsi, les bandes d'absorption du chromophore NO dans le visible des radicaux I, II, III, sont légèrement déplacées vers les faibles longueurs d'onde, les bandes ultra-violettes étant inchangées (Tableau II). Comme dans la série pipéridinique (1), le maximum d'absorption dans le visible varie en fonction de la polarité des solvants (facteur Z de Kosower (5)).

Tableau II

Radical	Cyclohexane		Méthanol	
	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$
I	435	5	410	6
	237	2000	233	2500
	235	2000		
II	435	6,6	410	7
	235	2400	233,5	2600
III	430	7,7	420	7
	dans le chloroforme (insoluble dans le cyclohexane)		237	2800

Le spectre I.R. présente une bande 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres de résonance paramagnétique électronique sont caractérisés par un triplet dû au couplage de l'électron non apparié avec l'azote 14, avec un écart hyperfin  $a_N = 15,30$ ,  $15,2$  et  $15,01$  gauss pour les radicaux I, II, III en solution M/100 dans le diéthylène-glycol. Les écarts hyperfins varient dans le même sens que dans la série pipéridinique (1) où l'on mesurait  $16,3$ ,  $16,11$  et  $15,49$  gauss pour les radicaux homologues mais on observe des valeurs inférieures, traduisant la légère différence qui existe dans l'angle C-N-C des cycles.

Chaque triplet présente deux satellites plus faibles attribuables à l'interaction de l'électron avec les  $C_{13}$  en position méthyle, avec un écart hyperfin  $a_{C_{13}} = 6,8 \pm 0,2$  gauss pour les radicaux I, II, III comparable au  $a_{C_{13}} = 6,6 \pm 0,2$  gauss trouvé pour V, et correspondant à une position bloquée des méthyles symétriques par rapport au plan contenant le groupement N-O et les deux carbones voisins (1) en accord avec les prévisions théoriques (6) (7).

Comme pour les radicaux pipéridiniques et pour le di-tert-butyl-nitroxyde, on observe également les satellites dus à l'azote 15 en proportion naturelle.

Cependant, contrairement à nos résultats en série pipéridinique, et à ceux de RUCHACHENKO et de ROZANTZEV (8), sur un exemple voisin, nous n'avons pas pu résoudre chacune des composantes du triplet pour observer l'interaction avec les hydrogènes en position méthyle, bien que les raies de ces radicaux soient relativement larges : en solution (M/100) dans le diéthylène-glycol, les raies centrales ont une largeur de  $0,8 - 1,09 - 1,36$  et  $1,26$  gauss respectivement pour les radicaux I, II, III, V.

Nous avons également oxydé la tétraméthyl-2,2,5,5 pyrrolidone-3 dans les mêmes conditions. Après séparation de l'amine de départ, on obtient une solution étherée verte ( $\lambda_{\max} = 667,5$  m $\mu$  et épaulement à 440 m $\mu$ ) alors que les solutions des autres nitroxydes aliphatiques sont orange-rouge.

Nous pensons que cette solution contient le radical IV sur les bases suivantes :

- a) son spectre de RPE est tout à fait semblable aux spectres des radicaux I, II, III ou V, avec  $a_N = 14,76$  gauss,  $a_{C_{13}} = 6,8 \pm 0,2$  gauss, et une largeur de raie centrale de 1,5 gauss ;
- b) par chromatographie en phase gazeuse, on observe un seul pic principal ;
- c) après réaction avec l'hydroxylamine, on obtient des cristaux identiques à III ;
- d) l'absorption à 665 m $\mu$  peut être due à une interaction nitroxyde-carbonyle, analogue à celle observée dans le camphényl-t butyl-nitroxyde (9) ou dans le radical V.

Cependant, si on chasse l'éther de cette solution, on obtient des cristaux blancs  $F = 133^\circ$ , insolubles dans les solvants peu polaires, et ne se laissant pas chromatographier sur alumine ou sur silice. Ces cristaux sont paramagnétiques, mais leur écart hyperfin en solution M/100 dans le diéthylèneglycol est de 15,70 gauss, au lieu de 14,78 gauss observés pour IV.

Nous continuons l'étude des réactions de ces radicaux et de leurs propriétés spectrales.

#### Bibliographie

- (1) R. Brière, H. Lemaire, A. Fassat (sous presse)

- (2) O. L. Lebedev, S. N. Kazarnovskii, Tr. Po. Khim. i Khim. Tekh., 2, 649, (1959).
- (3) M. B. Neiman, E. G. Rozantsev, Tetrahedron, 20, 131, (1964)
- (4) A. K. Hoffmann et A. T. Hendersen, J. amer. chem. Soc., 83, 4671, (1961).
- (5) E. M. Kosower, J. amer. chem. Soc., 80, 3253, (1958).
- (6) H. Lemaire, P. Servoz-Gavin, A. Rassat, G. Berthier, J. Chim. phys., 1247, (1962).
- (7) H. Lemaire, R. Ramasseul, A. Rassat, (sous presse)
- (8) A. L. Buchachenko et E.G. Rozantsev, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 3, 556, (1964).
- (9) Y. Brunel, H. Lemaire, A. Rassat, (sous presse)