

INTERMÉDIAIRES RADICALAIRES DANS LES OXYDATIONS
DE DERIVES AZOTES PAR LE TETRAACÉTATE DE PLOMB

H. Lemaire et A. Rassat

Laboratoire de Chimie Organique Physique
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Isère
(Received 25 May 1964; in revised form 24 June 1964)

Des intermédiaires radicalaires ont souvent été observés dans diverses oxydations (1,2), mais les réactions du tétraacétate de plomb, qui pourtant donne facilement des radicaux libres (3), n'ont pas été examinées par R.P.E., à l'exception d'une réaction d'oxydation des phénols (4). En mélangeant dans la cavité d'un spectromètre de R.P.E. (Varian, modèle V.4511) le produit à oxyder, à l'état solide, à du tétraacétate de plomb solide (*), avec addition éventuelle de benzène comme solvant, on obtient des radicaux assez stables pour que l'on puisse enregistrer leur spectre de R.P.E.

Le tableau I résume nos résultats, en donnant pour chaque produit oxydé les caractéristiques du premier radical observé (spectre enregistré en 5 minutes en balayant sur 50 ou 100 gauss) et l'évolution du spectre.

(*) Produit Fluka, humecté d'acide acétique.

TABLEAU I

	a_N	a_H	Evolution et radical secondaire
N-hydroxyphthalimide	4,3	0,4 (x2)	décroissance
Diphénylamine	5 raies séparées d'environ 6,5 gauss		signal très intense
Di-t-butyl pyrrole (5)	10		signal très faible
Aniline	pas de signal observé		
Triphénylméthane	pas de signal observé		
Nitroso-1 naphтол-2	27,1	1,9(1) 0,95(2)	décroissance
Di t-butyl-2,5 nitroso-4 phénol	34,0	0,8(1) 0,4(9)	décroissance
<u>Cétoximes aliphatiques :</u>			
Acétone	30		$a_N = 15,2$
Cyclohexanone	(non observé)		$a_N = 15,2$
Cyclooctanone	30,7	$n \times 1,4$ (?)	$a_N = 13,6$ $a_H = 2$ (2)
Camphénylone	29,8	1,2(6) 2,4(1)	$a_N = 15$
Fenchone	29,5	1,15(6) 2,3(1)	$a_N = 15,4$
Camphre	30,1	2,3(1)	spectre complexe
Pinacoline	31,4	1,4(3)	sp.complexe
Tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanedione-1,3	28,8	1,3(6)	sp.complexe
<u>Cétoximes aromatiques :</u>			
p-Méthoxy-acétophénone	31,7	1,4(5)	$a_N = 13,6$
Benzophénone	32,0	1,4(2)	décroissance
Fluorénone	31,2	2,7(1)	sp.complexe
<u>Aldoximes :</u>			
p-Nitrobenzaldehyde	7,5	2,05(1)	décroissance
Glyoxal (dioxime)	7,5	2 (1)	décroissance
Triméthyl acétaldéhyde	7,5	2 (1)	décroissance

Pour le premier radical observé, on donne d'abord les valeurs de l'écart hyperfin a_N dû à l'interaction de l'électron célibataire avec le noyau d'azote, puis les valeurs de l'écart hyperfin a_H dû à l'interaction de l'électron célibataire avec des protons dont le nombre est donné entre parenthèses.

Le spectre du premier radical ainsi observé évolue plus ou moins rapidement :

L'indication "décroissance" signifie que l'intensité du signal initial diminue sans qu'il y ait apparition d'autres radicaux. Dans les autres cas, il y a formation de divers radicaux, soit avec apparition d'un "spectre complexe" qui n'a pas pu être interprété, soit avec apparition d'un spectre simple, correspondant à un radical unique, caractérisé par l'interaction de l'électron non apparié avec un noyau d'azote et pour lequel on donne la valeur de l'écart hyperfin a_N .

Par analogie avec l'oxydation des phénols (4), le premier radical observé provient vraisemblablement de l'arrachement d'un hydrogène.

On obtient, en particulier, un nitroxyde à partir du N-Hydroxyphtalimide, et des radicaux "iminoxy" (6) de type σ (7) à partir des cétoxydes. Ces "iminoxydes" sont d'autant plus stables que la cétone de départ est plus encombrée. On observe seulement un radical secondaire à partir des oximes de l'acétone, de la cyclopentanone et de la cyclohexanone. Il est significatif que l'iminoxyde dérivé de la cyclooctanone plus encombrée, soit plus stable. Les radicaux dérivés de la tétraméthylcyclobutanone et de la fenchone sont particulièrement stables.

Il est à remarquer que nous observons des radicaux d'un type différent à partir des aldoximes.

Nous continuons l'étude des produits de ces oxydations et l'interprétation des spectres des radicaux formés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - O.L. Harle, J.R. Thomas, J. amer. chem. soc., 79, 2973, (1957).
- 2 - G.M. Coppinger et J.D. Swallen, J. amer. chem. soc., 83, 4900, (1961).
- 3 - cf. R. Griegee, Andew. Chem., 70, 173 (1958).
- 4 - G.N. Bođanov, M.S. Postnikova, N.M. Emanuel, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk., 1, 173 (1963).
- 5 - R. Ramasseul et A. Rassat, résultats non publiés.
- 6 - J.R. Thomas, J. amer. chem. soc., 86, 1446 (1964).
- 7 - M.C.R. Symons, Adv. Phys. Org. Chem., 1, 283, (1963).