

NITROXYDES XII : OBTENTION DU MONOPHENYL NITROXYDE ET DU  
DIPHENYL NITROXYDE PAR REDUCTIONS A L'ALUMINOHYDRURE DE  
LITHIUM,

par Henri LEMAIRE, André BASSAT et Jean-Paul RAVET, Chimie  
Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires, Chemin des  
Martyrs, Grenoble (Isère).

(Received 30 September 1964)

Par analogie avec l'obtention de radicaux nitroxydés à  
partir des réactifs de Grignard et des dérivés nitrés (1), nous  
avons étudié l'action de l'alumino-hydrure de lithium sur le  
nitrobenzène et le nitrosobenzène, pour lesquels on peut attendre,  
en première étape, des réactions semblables à celles étudiées  
par RUSSEL et ses collaborateurs (2) [équations (I) et (II)]



Le cours de la réaction peut être suivi à l'aide d'un  
spectromètre de R.P.E. : on observe effectivement la formation de  
composés paramagnétiques dès que l'on ajoute le nitrobenzène ou  
le nitrosobenzène à la solution d'hydrure dans l'éther.

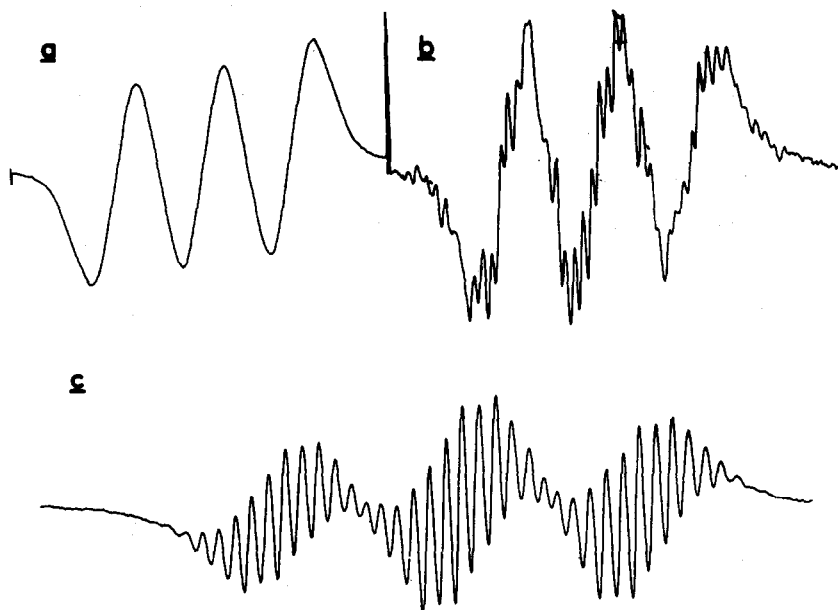
Cependant, l'extraction des produits de la réaction nous  
a permis de mettre en évidence la formation inattendue de radicaux  
libres stables, de type nitroxyde (III) :



(III)

1°) Avec le nitrosobenzène, une demi-mole d'alumino-hydrure ( $2 \text{ H}^{\ominus}$ ) pour une mole de nitrosobenzène, conduit à l'azobenzène (3a).

Si on opère avec un défaut d'hydrure ( $1 \text{ H}^{\ominus}$  pour deux ou quatre moles de nitrosobenzène), le produit brut de la réaction est fortement paramagnétique. Le spectre de R.P.E. du produit brut d'extraction présente trois raies distantes de 10 gauss environ, les deux raies latérales étant plus larges que la raie centrale (figure 1a). Après dilution dans le diéthylène glycol, on observe un spectre dissymétrique étendu sur 45 gauss, dans lequel les trois raies précédentes sont résolues : le spectre total comprend de 37 à 41 raies, suivant la résolution. Cependant, on observe toujours 35 raies réparties sur les trois raies principales et s'étalant sur 37 gauss, les autres raies latérales, moins intenses, couvrant environ 4 gauss de chaque côté du spectre (figure 1b). L'intensité du spectre décroît au cours du temps. Après quelques jours, les raies latérales ne sont plus visibles, et il ne subsiste qu'un spectre symétrique à 37 raies (figure 1c). Il semble donc que la réduction à l'hydrure de lithium du nitrosobenzène conduise, après extraction, à un mélange de radicaux libres : l'un, stable, présente une structure hyperfine où prédomine un triplet, donc une interaction avec un noyau d'azote ( $a_{\text{N}} = 10$  gauss), l'autre, moins stable, disparaît en quelques jours.

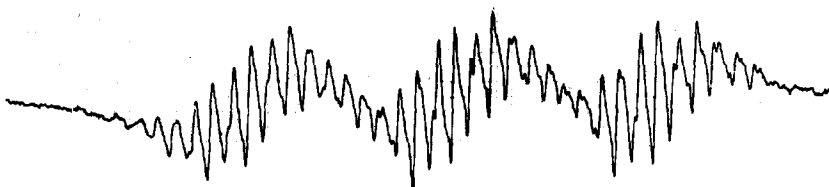


**Figure 1** : Spectres de résonance paramagnétique électronique

- a) du produit brut, après extraction, de l'action de l'alumino-hydrure de lithium sur le nitrosobenzène,
- b) après dilution dans le diéthylène glycol, immédiatement après extraction,
- c) après quelques jours.

2°) Avec le nitrobenzène, un excès d'hydrure conduit à l'azobenzène (3b). La réaction effectuée avec un défaut d'hydrure ( $1 \text{ H}^-$  pour une mole de nitrobenzène) donne un produit brut faiblement paramagnétique, dont le spectre de R.P.E. est analogue aux spectres obtenus précédemment, quoique moins intense.

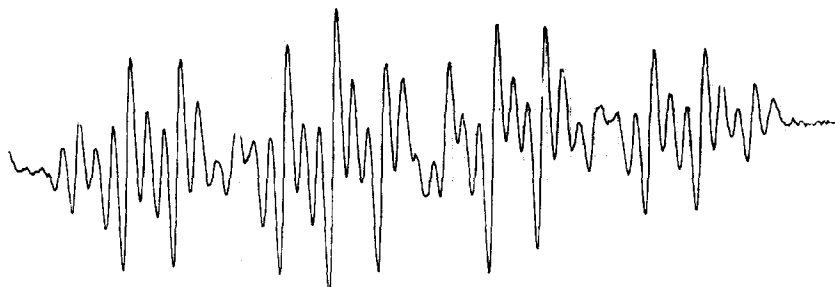
En choisissant des conditions de dilution et d'évolution des produits bruts, nous avons pu obtenir des spectres résolus qui ont permis l'identification de deux des radicaux formés. Après dilution à 50 % dans le benzène, du produit brut de la réaction d'une mole l'alumino-hydrure sur quatre moles de nitrobenzène, et désoxygénation, on obtient un spectre à 37 raies groupées en trois paquets, s'étalant sur 37 gauss et en tout point identique au spectre obtenu par DEGUCHI (4) pour le diphénylnitroxyde (figure 2).



**Figure 2** : Spectre de résonance paramagnétique électronique du diphényl nitroxyde préparé par réduction à l'alumino-hydrure de lithium du nitrobenzène.

Par dilution à 50 % du même produit brut dans le diéthylène glycol, nous avons obtenu un spectre bien résolu comportant 43 raies groupées en quatre paquets, s'étalant sur 43 gauss, et d'aspect identique au spectre du monophényl nitroxyde (5) (figure 3). La structure hyperfine est attribuable à l'interaction de l'électron non apparié avec un azote ( $a_N = 9,1$  gauss), un proton fortement couplé ( $a_{H-N} = 12,1$  gauss), trois protons équivalents (ortho et para, avec  $a_H = 3,0$  gauss) et deux protons

équivalents (méta, avec  $a_H = 1,0$  gauss).



**Figure 3** : Spectre de résonance paramagnétique électronique du monophényl nitroxyde préparé par réduction à l'alumino-hydrure de lithium du nitrobenzène.

En résumé, la réduction du nitrobenzène ou du nitrosobenzène avec un défaut d'hydrure conduit à un mélange de monophényl nitroxyde (III, R = phényle et R' = H) et de diphenyl nitroxyde (III, R et R' = phényle), dans lequel celui-ci prédomine, les rendements étant meilleurs (quelques %, estimés par R.P.E.) à partir du nitrosobenzène.

De même, le produit de réduction du nitro-t-butane avec un défaut d'alumino-hydrure de lithium présente un spectre de R.P.E. composé de trois raies simples, de faible intensité et attribuable au di-t-butyl nitroxyde (6).

#### REFERENCES

- (1) H. LEMAIRE, A. RASSAT et A.M. RAVET, Bull. Soc. Chim. France, p. 1980 (1963).
- (2) G.A. RUSSELL et E.G. JANZEN, J. Amer. chem. Soc., 84, 4153-4155 (1962).

- (3) N.G. GAYLORD, "Reduction with complex metal hydrides",  
a) p. 761 ; b) p. 773, Interscience, New-York, (1956).
- (4) Y. DEGUCHI, Bull. chem. Soc. Japon, 35, 260,598 (1962).
- (5) A.L. BUCHACHENKO, Izvestia Akad. Nauk. SSSR, Odetl. Khim. Nauk., p. 1120 (1963).
- (6) A.K. HOFFMANN et A.T. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc., 83  
4672, (1961).