

NATURE DU RADICAL OBTENU PAR OXYDATIONS CHIMIQUE ET  
ELECTROCHIMIQUE DE LA N-(p. NITROSOPHENYL) N-PHENYLHYDROXYLAMINE

par G. CAUQUIS<sup>\*\*\*</sup>, A. RASSAT<sup>\*</sup>, J.-P. RAVET<sup>\*</sup> et D. SERVE<sup>\*\*\*</sup>  
(Laboratoires de Chimie Organique Physique<sup>\*</sup> et d'Electrochimie Organique et Analytique<sup>\*\*\*</sup>, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Cedex n° 85, 38 - Grenoble, FRANCE).

(Received in France 18 February 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

Les radicaux libres du type nitroxyde peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils sont du type radical  $\pi$  (aminoxydes 1) ou du type radical  $\sigma$  (iminoxydes 2). Cette distinction repose sur le fait que, dans un modèle à particules indépendantes, l'orbitale contenant l'électron non apparié est antisymétrique ou symétrique par rapport au plan principal de



la molécule. Elle se traduit expérimentalement <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> par des valeurs très différentes de l'écart hyperfin  $a_N$  dû à l'atome d'azote. En effet, les diverses valeurs de  $a_N$  sont inférieures à 20 Oe dans le cas des radicaux  $\pi$  et comprises entre 27 et 55 Oe dans le cas des radicaux  $\sigma$ .

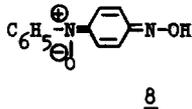
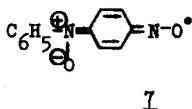
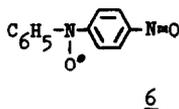
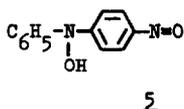
En principe, les radicaux 1 et 2 peuvent être obtenus respectivement par oxydation des hydroxylamines 3 et des oximes 4 et la nature,  $\pi$  ou  $\sigma$ , des radicaux issus de telles oxydations est généralement prévisible. Par contre, la prévision est plus difficile quand la molécule de départ contient simultanément des groupes structurellement dérivés des deux fonctions, c'est-à-dire quand son oxydation est susceptible, formellement, de conduire aussi bien à un aminoxyde qu'à un iminoxyde.

Il convient de noter que ce problème de prévision existe réellement puisque les deux formes radicalaires  $\pi$  et  $\sigma$  qui sont de symétries différentes ne peuvent pas être assimilées à deux formes limites d'un même radical mésomère. Il s'agit en fait de deux états électroniques différents d'une même structure moléculaire.

Des indéterminations du même type ont déjà été étudiées. C'est ainsi que l'on a montré <sup>(3)</sup> que l'oxydation du p.nitrosophénol conduit au radical iminoxyde correspondant à la monooxime de la p.benzoquinone et non pas au radical p.nitrosophénoxyde.

Le radical primaire issu de l'oxydation du cupferron n'ayant pu être observé <sup>(4)</sup>, nous nous sommes intéressés à l'espèce résultant de l'oxydation de la N-(p.nitrosophényl) N-phénylhydroxylamine 5. Là encore, le radical correspondant peut en principe posséder la structure de type  $\pi$  6 ou la structure de type  $\sigma$  7 qui dérive, formellement, du N-oxyde 8

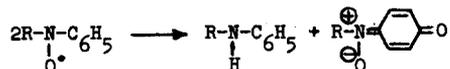
tautomère de l'hydroxylamine 5 :



L'oxydation chimique de l'hydroxylamine 5 <sup>(5)</sup> réalisée directement dans la cavité du spectromètre RPE avec du tétracétate de plomb au sein du chlorure de méthylène fournit instantanément un signal intense que l'on peut résoudre par dilution et désoxygénation. Le spectre obtenu s'analyse en considérant que l'électron non apparié est couplé avec deux atomes d'azote différents ( $a_{\text{N}_1} = 9,14$  Oe et  $a'_{\text{N}_1} = 1,36$  Oe), avec cinq protons équivalents que l'on peut assimiler à quatre protons situés en ortho et à un proton situé en para du groupe nitroxy ( $a_{\text{O}_4} = a_{\text{P}_1} = 1,36$  Oe) et avec quatre protons équivalents situés en méta du groupe nitroxy ( $a_{\text{M}_4} = 0,68$  Oe).

Cette interprétation suggère donc que c'est le radical aminoxy 6 qui a été obtenu. Toutefois, une ambiguïté demeure sur la structure exacte du radical observé en raison de la nature des composés isolés après la réaction.

En effet, ceux-ci sont essentiellement la p.nitrodiphénylamine, identifiée par son point de fusion et son spectre d'absorption infrarouge, et le N-oxyde de la N-(p.nitrophényl) p.benzoquinone imine, identifié par son comportement en chromatographie sur silice et son spectre d'absorption infrarouge <sup>(6)</sup>. Les radicaux nitroxydes N-phénylés se décomposent <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup> selon la réaction



on peut donc supposer que le radical observé est non pas le radical 6 mais l'homologue nitré.

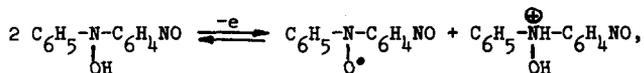
D'ailleurs, le même spectre est de nouveau obtenu par l'oxydation de la p.nitrodiphénylamine aussi bien que par celle de la p.nitrosodiphénylamine à l'aide de l'acide p.nitroperbenzoïque qui est connu <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup> pour transformer les diphenylamines substituées en les nitroxydes correspondants.

Pour tenter de lever cette ambiguïté, l'oxydation électrochimique de l'hydroxylamine 5 en milieu anhydre a été étudiée. On pouvait espérer que cette technique laisserait le groupe nitroso intact. En effet, la comparaison des spectres RPE du radical cation et du radical anion obtenus par voie électrochimique montre qu'il en est bien ainsi dans le cas du nitrosobenzène et du tritertiobutyl-2,4,6 nitrosobenzène <sup>(10)</sup>. L'oxydation de la p.nitrosodiméthylaniline dans

l'acétonitrile a fourni de la même façon le radical cation correspondant, de nature  $\sigma$  ( $a_N = 33,2 \text{ Oe}$ ) (<sup>11</sup>).

Au sein du nitrométhane 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium, l'hydroxylamine 2 présente sur électrode tournante de platine poli une courbe voltampérométrique comportant quatre vagues. Les deux premières d'entre elles, que nous retiendrons seules pour la présente discussion, ont des potentiels de demi-vague respectivement égaux à 1,13 et à 1,39 V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/AgCl (<sup>12</sup>). La somme de leurs courants limites a la valeur attendue pour le transfert d'un électron par molécule d'hydroxylamine (<sup>13</sup>).

Un enregistrement de voltammétrie cyclique limité à la première vague met en évidence la nature réversible du processus correspondant, la réversibilité étant maintenue en présence d'un excès de pyridine qui provoque une très nette croissance des courants de pic. Ces résultats permettent d'attribuer à la première vague d'oxydation le bilan réactionnel



la moitié de l'hydroxylamine parvenant à l'électrode étant soustraite à l'oxydation du fait de sa protonation. Le radical cation primaire de l'hydroxylamine, qui n'est autre que le nitroxyde protoné, n'est pas observé (<sup>14</sup>) et l'on peut montrer que la seconde vague, située à 1,39 V, correspond à l'oxydation du nitroxyde qui résulte de sa déprotonation.

Lorsqu'une oxydation est réalisée directement dans la cavité résonnante du spectromètre, le spectre précédemment décrit est de nouveau enregistré ( $g = 2,0056$ ). Le radical nitroxyde ainsi observé est stabilisé par l'addition de pyridine.

Si nous admettons, ainsi que nous avons toutes raisons de le faire, que l'oxydation électrochimique de l'hydroxylamine 2 a préservé le substituant nitroso, ces résultats permettent de conclure que le radical issu de cette oxydation a la structure aminoxyle 6 de type  $\pi$ .

Par contre, un doute subsiste sur la nature du radical issu des oxydations chimiques. On peut en effet supposer que la substitution par un groupe nitroso a été maintenue ou bien encore que le radical observé dans ce cas porte le groupe nitro, ce dernier affectant de la même façon que le groupe nitroso les diverses constantes de couplage.

Nous remercions M. H. LEMAIRE pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui et M. M. GENIES qui avait commencé l'étude électrochimique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. LEMAIRE et A. RASSAT, J. Chim. Phys., 61, 1580 (1964).
- (2) G. BERTHIER, H. LEMAIRE, A. RASSAT et A. VEILLARD, Theoret. Chim. Acta, 3, 213 (1965).
- (3) W.M. FOX et W.A. WATERS, J. Chem. Soc., 4628 (1965).
- (4) A. RASSAT et J.-P. RAVET, Bull. Soc. Chim. Fr., 3679 (1968).
- (5) L'hydroxylamine 5 a été obtenue selon E. BAMBERGER, M. BUSODURF et H. SAND, Ber., 31, 1513 (1898).
- (6) Qui sont tous deux identiques à ceux du N-oxyde de la N-phényl p.benzoquinone imine, le spectre infrarouge possédant, de plus, les bandes caractéristiques du groupe nitro.
- (7) a - H. WIELAND et K. ROTH, Ber., 53, 210 (1920).  
b - A.R. FORRESTER et R.H. THOMSOM, Nature, 203, 74 (1964).  
c - K. TOKUMARU, H. SAKURAGI et O. SIMAMURA, Tetrahedron Lett., 3945 (1964).
- (8) G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 444 (1965).
- (9) G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 3283 (1965).
- (10) G. CAUQUIS, M. GENIES, H. LEMAIRE, A. RASSAT et J.-P. RAVET, J. Chem. Phys., 47, 4642 (1967)
- (11) R.F. NELSON, Thèse, Université du Kansas, U.S.A., 1967.
- (12) G. CAUQUIS et D. SERVE, Bull. Soc. Chim. Fr., 302 (1966).
- (13) Résultat obtenu par comparaison avec la courbe voltampérométrique du di p.anisylnitroxyle qui comporte deux vagues monoélectroniques.
- (14) A propos de l'existence des radicaux nitroxydes protonés, voir G. CAUQUIS et D. SERVE, Tetrahedron Lett., 17 (1970) et les références citées dans ce mémoire.