

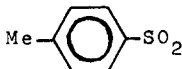


En l'absence d'hydrure de tributyl étain, on n'observe pas de radicaux nitroxydes ce qui s'accorde avec le mécanisme radicalaire proposé pour la réduction des halogénures d'alkyle par l'hydrure de tributyl étain. La formation de radicaux nitroxydes est dans ces conditions très générale (Tableau 1) mais leur concentration est liée à la nature de l'halogène ($I > Br \gg Cl$). Celle ci peut toutefois être augmentée par simple élévation de température jusqu'à 40-50°.

De plus cette méthode d'obtention de radicaux nitroxydes a pu être généralisée à l'obtention de radicaux t-butyl nitroxydes $t\text{-Bu}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}$ où R est

un groupement fonctionnel et qui ne sont pas toujours directement accessibles par d'autres voies. C'est ainsi que les halogénures de sulfonyle, les N-chloroamines, la N-bromosuccinimide conduisent dans les mêmes conditions que précédemment aux radicaux nitroxydes dérivés respectivement des radicaux RSO_2^\cdot , R_2N^\cdot ou succinimidyle (Tableau 1). Il semble toutefois que pour les N-chloroamines le schéma 1 ne corresponde pas fidèlement à la réalité. En effet le spectrogramme du radical nitroxyde précédent peut alors être observé même en l'absence d'hydrure de tributyl étain. Toutefois l'addition de ce dernier rend l'interprétation des spectrogrammes beaucoup plus aisée en supprimant des signaux parasites attribuables au radical t-butyl t-butoxy nitroxyde et à des radicaux t-butyl alkyl nitroxydes non identifiés.

Dans le tableau 1 sont reportées les caractéristiques d'un certain nombre de spectrogrammes observés. Ces caractéristiques sont en accord avec celles reportées dans la littérature.

Tableau 1 Caractéristiques des radicaux $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{N}}}-t\text{Bu}$

R	$a_{\text{N1}}(\text{G})$	$a_{\text{N2}}(\text{G})$	$a_{\text{HB}}(\text{G})$	$a_{\text{HY}}(\text{G})$	g	Litt.
iPr	14,45		1,4	$\approx 0,25$		(6)
allyle	14,5		8	$\approx 0,3(1\text{H})$		
	11,7				2,0060	(7)
	15,5	1,6				(8)
	17,4	0,85		0,85(2H)		(9)
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}$	17,05	0,67				

Une modification de cette méthode permet d'observer les radicaux dialkyl nitroxydes symétriques $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\overset{\cdot}{\text{N}}}}-\text{R}$ également à partir des halogénures d'alkyle $\text{R}-\text{X}$.

On utilise cette fois comme initiateur un nitrite d'alkyle. Il suffit de remplacer dans le mode expérimental précédent le méthyl-2 nitroso-2 propane et le perester par environ 20 μl de nitrite de t-butyle. La solution est photolysée in situ dans la cavité du spectrographe de R.P.E. à l'aide d'une lampe Philips SP 500 W. L'obtention des dialkyl nitroxydes symétriques s'accorde avec le schéma réactionnel suivant (schéma 2) :

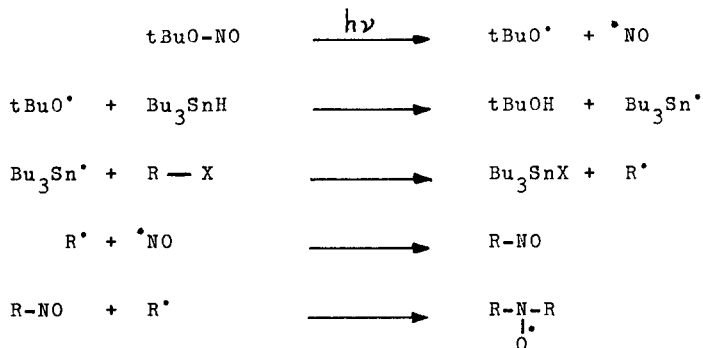


Schéma 2

Cette méthode semble cette fois limitée à l'obtention de dialkyl nitroxydes. C'est ainsi qu'ont pu être observés les dialkyl nitroxydes symétriques $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\overset{\cdot}{\text{N}}}}-\text{R}$ suivants :

R	$a_{\text{N}}(\text{G})$	$a_{\text{H}}(\text{G})$	litt.
iPr	14,15	4,2(2H)	(6)
nBu	14	9,5(4H)	(6)

De par sa simplicité cette méthode pourrait également être utilisée dans la détermination de structure des halogénures organiques.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Professeur C. Lagercrantz de l'Université de Göteborg pour ses remarques concernant ce travail.

REFERENCES

- 1 - A.J. Bowles, A. Hudson et R.A. Jackson, J. Chem. Soc. (B), 1971, 1947.
- 2 - T. Kawamura, P. Meakin et J.K. Kochi, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 8065.
- 3 - H.G. Kuivila, Acc. chem. Res., 1968, 1, 299.
- 4 - S. Forshult, C. Lagercrantz et K. Torssell, Acta Chem. Scand., 1969, 23, 522.
- 5 - a) E.G. Janzen, Acc. Chem. Res., 1971, 4, 31.
b) M.J. Perkins, Chem. Soc. Spec. pub. n° 24, 1970, 97.
- 6 - G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, R. Lenk, M.A. Maréchal et A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3963.
- 7 - Th. A.J.W. Wajer, H.W. Geluk, J.B.F.N. Engberts et Th. J. De Boer, Recueil Trav. chim. Pays Bas, 1970, 89, 696.
- 8 - a) C. Lagercrantz et S. Forshult, Acta Chem. Scand., 1969, 23, 708.
b) G.R. Chalfont et M.J. Perkins, J. Chem. Soc. (B), 1970, 401.
- 9 - O.E. Edwards, D.H. Paskovich et A.H. Reddoch, Can. J. Chem., 1973, 51, 978.