

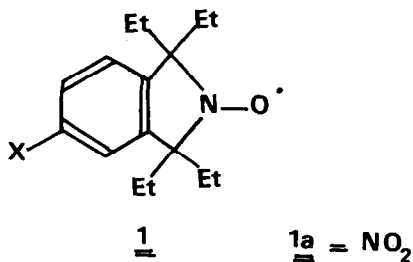
NITROXYDES LXV. - MONO ET BIRADICAUX DERIVES DE L'ISOINDOLINE

A. M. Giroud, A. Rassat et H. U. Sieveking

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale,
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B. P. 85, Centre de Tri, F, 38041 Grenoble-Cedex,
France

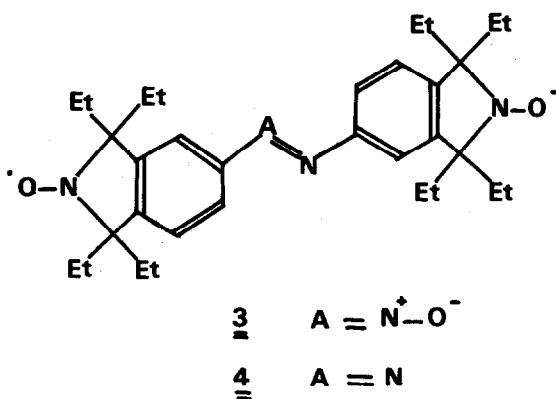
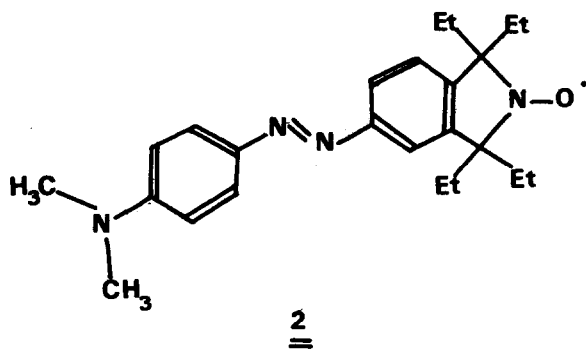
(Received in France 3 January 1974; received in UK for publication 11 January 1974)

V. D. Sholle, L. A. Krinitskaya et E. G. Rozantsev^{1,2} ont préparé des radicaux nitroxydes d'un nouveau type dérivés du tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 substitué en position 5 1



La transformation du groupement fonctionnel X permet d'obtenir de nombreux dérivés pouvant servir de marqueurs ou de sondes spécifiques.

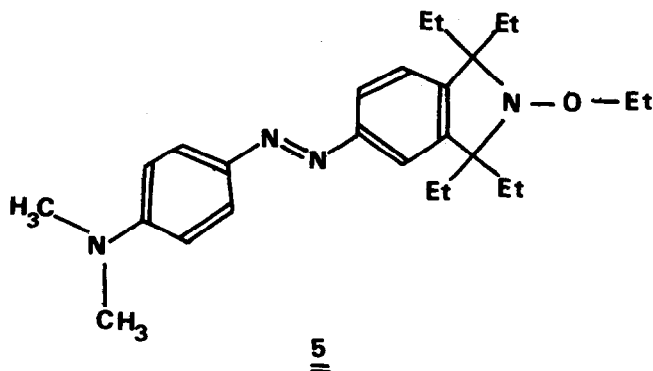
Nous présentons ici la synthèse de trois composés : le N,N-diméthylamino-4'-azo-5-tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 2, l'azoxy-5, 5' tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 3, et l'azo-5, 5' tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 4, obtenus à partir du composé 1a.



La condensation par chauffage du tétraéthyl-1, 1, 3, 3 nitro-5 isoindoline oxyle-2 1a sur la N,N-diméthyl aniline, en présence de soude ³ donne le N,N-diméthyl aminophényl-4'-azo-5 tétraméthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 ⁴ 2 (F = 84-85°) avec un rendement de 14% (Résonance paramagnétique électronique (RPE) (éthylèneglycol) : 3 raies ($a_N = 14,9 \text{ Oe}$) ; Spectre de masse (S. M.) = M/e = 393 (M^+), 365 ($M^+ - C_2H_4$) ; Spectre ultraviolet (U. V.) (éthanol) : $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20.000$) ; (éthanol + HCl) : $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25.000$) comparable avec le spectre du N,N diméthyl aminoazobenzène ⁵ .)

On obtient aussi le N,N-diméthylaminophényl-4'-azo-5 tétraméthyl-1, 1, 3, 3 éthoxy-2 isoindoline ⁴ 5 (F = 145°) avec un rendement de 4%. Ce produit est formé par transfert d'un groupe éthyle ; un transfert analogue a déjà été observé ⁶ (S. M. : M/e = 422 (M^+), 393 ($M^+ - C_2H_5$) ; U. V. (éthanol) : $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14.000$) ; I. R. $\text{cm}^{-1} = 2960$,

1600, 1500 (noyau aromatique), 1450, 1060 (N-O-C).



La condensation du radical 1a sur lui-même dans le méthanol en présence de soude et de zinc pulvérisé conduit à l'azoxy-5, 5' tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 ⁴ 3 (F = 166-167°) avec un rendement de 33% (R. P. E. (CH₂Cl₂) = 11 raies (a_N = 14 Oe), biradical à échange faible ⁷, J/a_N ≈ 2; U. V. (cyclohexane): λ_{max} = 330 nm (ε = 19.000); S. M. : M/e = 534 (M⁺), 518 (M⁺ - O))

L'azo-5, 5' tétraéthyl-1, 1, 3, 3 isoindoline oxyle-2 ⁴ 4 (F = 182°) est préparé à partir du tétraéthyl-1, 1, 3, 3 nitro-5 isoindoline oxyle-2 1a par duplication dans le méthanol en présence de soude, de zinc pulvérisé et de N, N-diméthyl-p-nitroaniline avec un rendement de 33% (R. P. E. (CH₂Cl₂) : 9 raies (a_N = 140 Oe), biradical à échange faible ⁷, J/a_N ≈ 2; U. V. (cyclohexane) : λ_{max} = 440 nm (ε = 1.000), 330 nm (ε = 18.000), 237 nm (ε = 13.000); S. M. : M/e = 518 (M⁺)).

Les composés 2, 3 et 4 sont intéressants par leur structure plane et rigide. On peut espérer qu'ils seront susceptibles de s'aligner dans les cristaux liquides. En R. P. E. nous avons effectivement obtenu une variation du facteur g et de l'écart entre les raies extrêmes, dans la phase nématique de tolannes ^{8,9}. D'autre part, ils sont un des rares exemples avec les dérivés du carbonate de Di-[tétraméthyl-2, 2, 6, 6 pipéridinyl-4 oxyle] ^{7,10} de biradical à interaction d'échange électron-électron comparable à l'interaction hyperfine électron-noyau (J ≈ a_N).

Bibliographie

- 1 V. D. Sholle, L. A. Krinitskaya et E. G. Rozantsev, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Serv. Khim., 1, 149 (1969).
- 2 V. D. Sholle, V. A. Golubev et E. G. Rozantsev, Izv. Akad. Nauk., SSSR, Serv. Khim., 5 1204 (1972).
- 3 M. Martynoff, Bull. Soc. Chim. Fr., 214 (1951).
- 4 Les caractéristiques spectrales et la microanalyse sont en accord avec cette formule.
- 5 M. Martynoff, C.R. Acad. Sci., Paris, 54, 235 (1952).
- 6 B. V. Rozynov, V. D. Sholle, V. A. Golubev et E. G. Rozantsev, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Serv. Khim., 9, 1989 (1973).
- 7 R. Brière, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat et P. Rey, Bull. Soc. Chim. Fr., 3290 (1965).
- 8 J. Malthête, M. Leclercq, J. Gabard, J. Billard et J. Jacques, C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 265 (1971).
- 9 Nous remercions M. J. Jacques pour la fourniture d'échantillons de tolanes.
- 10 P. Ferruti, D. Gill, M. P. Klein, H. H. Wang, G. Entine et M. Calvin, J. amer. chem. Soc., 92, 3704 (1970).