

LE NITROSOMETHANETRICARBOXYLATE D'ETHYLE
UN NOUVEAU PIEGE A RADICAUX LIBRES POUR LA R.P.E.

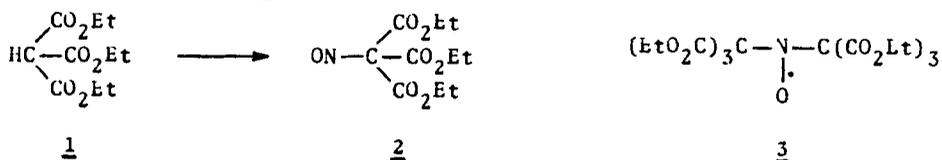
Elio Flesia et Jean-Marie Surzur

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 126. Université Aix-Marseille III
(St Jérôme) - 13397 Marseille Cédex 4 - France

(Received in France 30 June 1975; received in UK for publication 7 July 1975)

La méthode des nitroxydes, qui consiste à piéger des radicaux libres par des composés nitroso ou des nitrones (1,2,3), a pris ces dernières années une grande importance pour la mise en évidence d'intermédiaires radicalaires par R.P.E. Un des composés-piège les plus utilisés est certainement le méthyl-2 nitroso-2 propane (MNP), et il a été montré que ce même composé complètement deutérié (perdeutéro-MNP) est un réactif particulièrement intéressant car la largeur de raie est très réduite et le gain de résolution considérable (4,5).

La synthèse de ce produit étant malheureusement chère et laborieuse, nous nous sommes intéressés à la possibilité de préparer le nitrosométhane-tricarboxylate d'éthyle 2, d'autant que son possible précurseur, le méthane-tricarboxylate d'éthyle 1 est commercial.



2 présente 6 atomes d'hydrogène suffisamment éloignés du groupement nitroso et devrait donc conduire à des nitroxydes possédant une largeur de raie en R.P.E. comparable à celle obtenue avec le perdeutéro-MNP.

La nitrosation directe de 1 par $\text{NaNO}_2 - \text{AcOH}$, conduit à un produit bleu (caractéristique des nitrosoalcanes) qui contient une grande quantité du nitroxyde symétrique 3 : $a_{\text{N}} = 11,6 \text{ G}$ dans le benzène à 20°C .

La concentration de 3 dans un échantillon augmente si on élève la température ou si l'on irradie par de la lumière ultraviolette ; ceci indique que 3 doit

se former par décomposition thermique et/ou photochimique de 2, en accord avec ce qui est bien connu pour le MNP par exemple (6,7). Toutes les tentatives de purification de 2 par diffusion moléculaire sous 8.10^{-5} mm Hg, par chromatographie sur colonne d'alumine acide, par cristallisation à basse température ayant échoué (2 se décompose et l'on récupère le nitroxyde 3 qui semble très stable, mais que nous n'avons pas pu purifier parfaitement), le produit brut ainsi préparé ne peut être utilisé en R.P.E. car le signal de 3 est beaucoup trop intense.

Nous avons alors mis au point une autre méthode qui consiste à faire buller de l'oxyde nitrique (NO) dans 1, sans solvant, à la température ambiante et dans l'obscurité. La réaction est arrêtée dès l'obtention d'une coloration bleutée. Le produit est en fait une solution diluée de 2 dans 1 et contient une très faible quantité de 3. Des temps de réaction trop longs font apparaître des quantités de plus en plus importantes de 3. Le produit n'étant pas purifiable, nous avons utilisé la solution brute ainsi préparée, "in situ" dans la cavité d'un spectrographe de R.P.E. Varian E3. Dans le tableau figurent quelques nitroxydes parmi ceux que nous avons obtenus par piégeage de radicaux carbonés.

Tableau

Source de Radicaux Carbonés	Nitroxyde Observé	Temp. (°C)	Paramètres (G)
$(CO_3tBu)_2 + Bu_3SnH + Et-I$ dans le Benzène : réf. 8,9	$(EtO_2C)_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-CH_2-CH_3$ <u>4</u> Fig. 1a	-5	$a_N = 14,05$ $a_H = 9,00$ (2H) $a_H = 0,44$ (3H)
$(CO_3tBu)_2 + Bu_3SnH + Pr-Br$ dans le Benzène : réf. 8,9	$(EtO_2C)_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-CH_2-CH_2-CH_3$ <u>5</u> Fig. 2a	-5	$a_N = 14,05$ $a_H = 9,02$ (2H) $a_H = 0,46$ (2H)
$(CO_3tBu)_2 + H-CO_2-CH_3$ dans le Benzène : réf. 4	$(EtO_2C)_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_3$ <u>6</u> Fig. 3a	15	$a_N = 7,73$ $a_H = 0,41$ (3H)

La résolution est excellente et tout à fait comparable à celle obtenue avec le perdeutéro-MNP (4), ce qui, compte tenu de la simplicité de préparation et du prix de 1, souligne l'intérêt de ce nouveau piège à radicaux. A titre d'exemple, les spectres des nitroxydes 4, 5 et 6 (Fig. 1a, 2a et 3a)

sont comparés à ceux de leurs analogues tert-butylés (Fig. 1b, 2b et 3b).

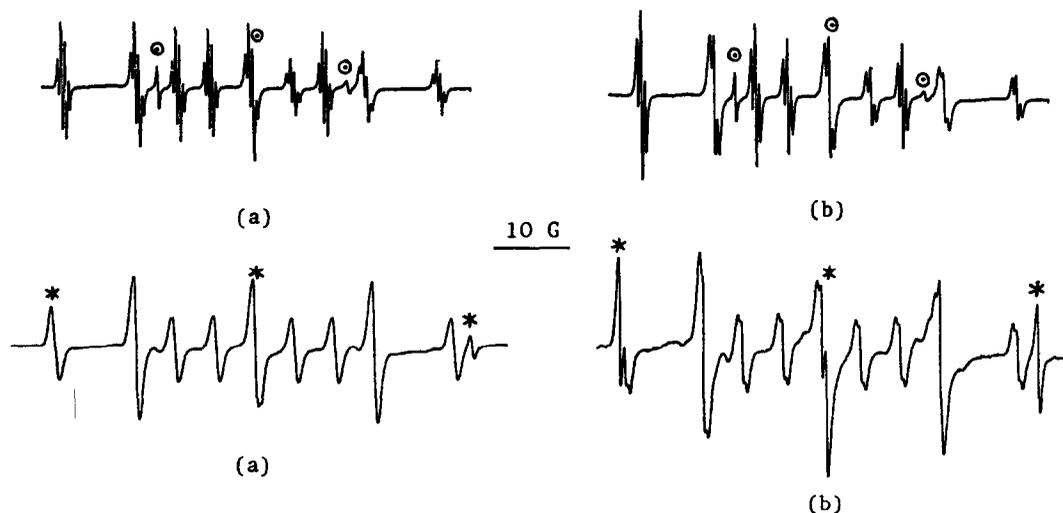


Fig. 1

Fig. 2

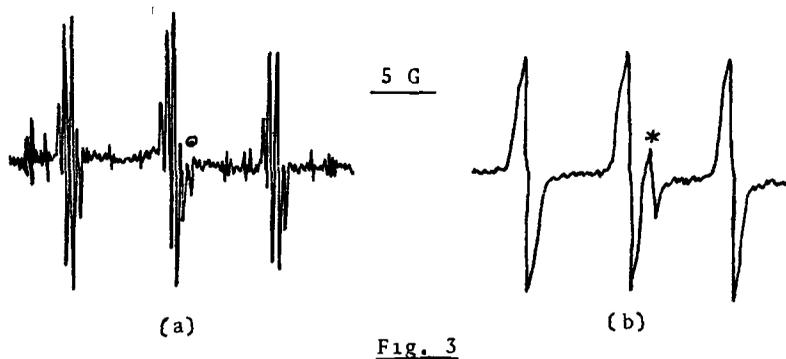


Fig. 3

- Raies du radical $(\text{EtO}_2\text{C})_3\text{C}-\dot{\text{N}}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})$
 * Raies du radical $\text{tBu}-\dot{\text{N}}-\text{O}-\text{tBu}$

Il existe toutefois une limite évidente au domaine d'application de ce nouveau piège à radicaux 2, liée à la possibilité de réactions secondaires sur les trois groupements carbéthoxy (Présence de signaux parasites dans la Fig. 3a)

REFERENCES

- 1 - M.J. PERKINS, *Essays on Free-Radical Chemistry*, R.O.C. Norman ed., Chem. Soc. Special Publ., 1970, 24, 97.
- 2 - E.G. JANZEN, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 31.
- 3 - C. LAGERCRANTZ, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 3466.
- 4 - R.J. HOLMAN et M.J. PERKINS, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 2324.
- 5 - H.J. JAKOBSEN et K. TORSELL, *Tetrahedron Letters*, 1970, 5003.
- 6 - B.G. GOWENLOCK et M.J. HEALEY, *J. Chem. Soc. (B)*, 1968, 1014.
- 7 - Th.A.J.W. WAJER, A. MACKOR, Th.J. DE BOER et J.D.W. VAN VOORST, *Tetrahedron*, 1967, 23, 4021.
- 8 - S. TERABE et R. KONAKA, *J.C.S. Perkin II*, 1973, 369.
- 9 - E. FLESIA et J-M. SURZUR, *Tetrahedron Letters*, 1974, 123.