

NITROXYDES—LX

ISOLEMENT ET AUTODECOMPOSITION DU N-METHYL N-TRI-*t*-BUTYL-2,4,6 PHENYL NITROXYDE

J. MARTINIE-HOMBROUCK et A. RASSAT*

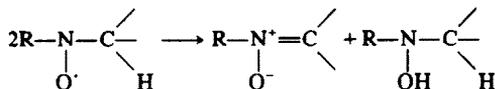
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Laboratoire associé au C.N.R.S.,
Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
B.P. 85, Centre de Tri, F. 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 7 July 1973; Received in the UK for publication 13 July 1973)

Résumé—Le N-méthyl N-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl nitroxyde est suffisamment stable pour être isolé. Il se dimérise réversiblement en solution et il se décompose à l'état condensé en N-méthyl N-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl hydroxylamine et en N-méthylène tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline N-oxyde.

Abstract—N-methyl N-2,4,6-tri-*t*-butyl phenyl nitroxide is sufficiently stable to be isolated. It dimerises reversibly in solution; it decomposes to give N-methyl N-2,4,6 tri-*t*-butyl phenyl hydroxylamine and N-methylene 2,4,6-tri-*t*-butyl aniline N-oxide.

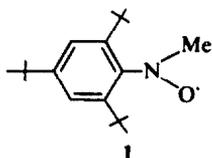
L'auto-décomposition observée pour certains alkyl-aryl nitroxydes a pour origine: (1) soit le groupement aryle: la décomposition des dérivés du N-phényl N-*t*-butyl nitroxyde¹ fait intervenir la réactivité des positions *ortho* ou *para* du cycle; (2) soit le groupement alkyle: si ce dernier n'est pas tertiaire^{2,3} le nitroxyde correspondant est instable. Le mécanisme postulé⁴ pour la décomposition bimoléculaire des nitroxydes ayant au moins un hydrogène sur le carbone en α



suggère que ces radicaux sont stables lorsque la formation de la nitrone⁴ ou l'attaque de l'hydrogène sur le carbone en α est impossible.⁵

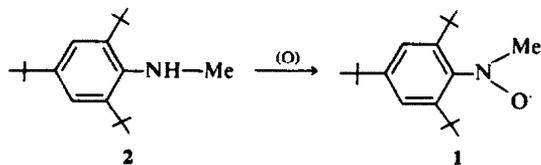
Les N-méthyl nitroxydes ont été détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE), mais jamais isolés à l'état pur.^{6,7} On peut se demander quel est l'encombrement stérique nécessaire à l'obtention d'un N-méthyl nitroxyde stable.

Récemment, le N-méthyl N-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl nitroxyde **1** a été détecté par RPE dans l'addition du radical méthyle au tri-*t*-butyl-2,4,6 nitroso benzène;⁸ le spectre a été interprété sur la base



suyvante: l'électron est couplé à un noyau d'azote avec un écart hyperfin $a_N = 13.03$ G, à trois protons méthyliques $a_H^m = 12.33$ G et à deux protons en *mé*ta $a_H^m = 0.81$ G. La valeur de ces écarts hyperfins est compatible avec une délocalisation de l'électron non apparié sur le noyau benzénique plus faible que dans le cas du N-méthyl N-phényl nitroxyde ($a_N = 11$ G; $a_H^m = 10.4$ G; $a_H^m = 1$ G).⁷ Comme pour d'autres dérivés du tri-*t*-butyl-1,3,5 benzène⁹ cela peut être attribué à la non-coplanéité¹⁰ du phényle et du groupe CCNO provoquée par l'encombrement des *t*-butyles en *ortho*. Nous avons donc voulu voir si la protection stérique du groupe nitroxyde N—O était suffisante pour que le radical **1** soit stable. Nous décrivons ici les propriétés et la décomposition de ce radical.

Pour essayer d'isoler le radical **1**, nous avons oxydé l'amine correspondante **2**⁹ en solution dans l'éther éthylique par l'acide *m*-chloroperbenzoïque:¹¹



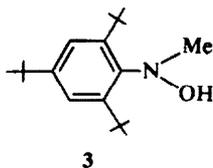
Le spectre RPE obtenu s'interprète avec les paramètres suivants: $a_N = 13.0$ G (1N); $a_H^m = 12.3$ G (3H); $a_H^m = 0.8$ G (2H) voisins de ceux obtenus précédemment.

Ce radical **1** se dimérise en solution; pour des solutions de dilution proportionnelle à 1, 10, 100, 1000, la concentration en radical mesurée par RPE est

proportionnelle respectivement à 1, 3×10^{-1} , 7.5×10^{-2} , 1×10^{-2} . On peut interpréter ces résultats par l'existence d'un équilibre entre les formes monomère M et dimère D avec une constante d'association $K_{as} = D/M^2$ de l'ordre de 2×10^2 mole⁻¹ litre à 300°K. L'intensité et la forme des structures hyperfines d'une solution désoxygénée de 1 dans le benzène changent réversiblement en fonction de la température (de +1 à +40°C). Mais la complexité du spectre hyperfin ne nous a pas permis d'intégrations quantitatives précises.

Bien que le radical 1 soit stable en solution diluée, nous n'avons pas pu l'isoler. Après oxydation de l'amine 2 la chromatographie sur plaque de silice du produit brut d'oxydation (élution au mélange 5% éther éthylique 95% pentane) fait apparaître 4 taches principales; A, $R_f = 1.00$; B et C, très voisines et, dans certains cas, confondues, $R_f = 0.40$; et D, $R_f = 0$. La tache A contient l'amine 2 de départ; B contient le radical 1; D sera identifié par la suite. La recherche d'hydroxylamine sur C par le chlorure de triphényltétrazolium¹² est positive immédiatement après l'arrêt de l'élution.

Nous avons donc étudié la composition et l'évolution de la fraction radicalaire B. La présence d'hydroxylamine 3

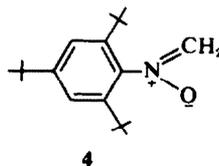


quelques minutes après la fin de l'élution, y est compatible avec les faits suivants: essai négatif au chlorure de triphényltétrazolium à l'arrêt de l'élution, mais positif quelques minutes après; augmentation de l'intensité du spectre RPE de la solution éthérée diluée obtenue à partir de la tache B, sans changement de structure fine, à l'air ou en présence de tétraacétate de plomb.¹³

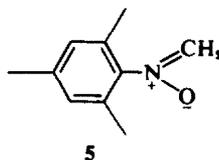
Si on laisse évoluer la solution obtenue à partir de B pendant 12 h à l'état concentré et que l'on chromatographie ensuite sur plaque de silice (éluant 7% éther éthylique, 93% pentane), on observe trois taches B', C', D': B' ($R_f = 0.55$) radicalaire et de spectre RPE identique à celui de 1; C' de réaction positive à l'essai au chlorure de triphényltétrazolium; D' ($R_f = 0.05$) d'où l'on isole un produit cristallisé blanc stable F = 194–195°C.

Si on évapore le solvant de la solution du radical 1 obtenue à partir de la tache B, on observe les cristaux oranges de 1 qui, par chauffage en solide, blanchissent très rapidement. Abandonnés à l'air, ils fournissent, après une nouvelle chromatographie, uniquement le composé D' (F = 194–195°C). Ce composé D' s'obtient facilement en plus grande quantité dans les produits de l'oxydation de l'amine

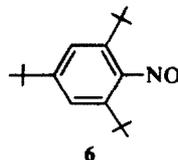
2: il est contenu dans la tache D ($R_f = 0$). Nous lui attribuons la structure de la nitrone monomère 4, du N-méthylène tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline N-oxyde 4 sur les bases du spectre de masse (289) et de la microanalyse (C₁₉H₃₁NO). Le spectre de résonance magnétique nucléaire, dans le chloroforme deutérié, présente des signaux attribuables à un groupe *t*-butyle à 1.30 ppm, deux groupes *t*-butyles à 1.54 ppm, deux hydrogènes en *mé*ta à 7.45 ppm du TMS (rapport d'intensité 9:18:2) et le spectre AB d'un méthylène: $J_{AB} = 8$ Hz, $\delta_A = 425$ Hz, $\delta_B = 405$ Hz.



L'absorption UV dans le méthanol se situe à 240 nm ($\epsilon = 5500$) et l'absorption IR dans le Nujol à 1040 et 1570 cm⁻¹. Une nitrone analogue le N-méthylène mésitylamine-N-oxyde 5 a été préparée par action du diazométhane sur le nitroso-mésitylène¹⁴ et ses bandes d'absorption UV et IR (241 nm, $\epsilon = 7400$ et 1550 cm⁻¹) sont comparables à celles que nous avons observées. Cependant, nous n'avons pas pu préparer la nitrone 4 par l'action du diazométhane.



L'encombrement stérique au niveau de l'azote est vraisemblablement responsable de l'absence de dimérisation de la nitrone 4 et de réactivité vis-à-vis du diazométhane du tri-*t*-butyl-2,4,6 nitroso-benzène 6 comme il l'est de l'absence de caractère basique de l'amine 2⁹ et de dimérisation du dérivé nitroso 6.¹⁵



L'étude des produits d'oxydation de l'amine 2 et de décomposition à l'air du radical 1 est donc compatible avec le schéma global suivant:

Cette étude confirme donc la formation de nitron et d'hydroxylamine par décomposition de nitroxydes ayant un hydrogène sur le carbone voisin de l'azote selon le schéma postulé.⁴

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil Varian A 60, à 60 MHz. Les points de fusion ont été pris au banc chauffant Kofler. Les spectres IR ont été enregistrés sur un Infracord Perkin-Elmer, les spectres d'absorption UV sur un spectrophotomètre Beckman DK 2A. Les spectres de RPE ont été effectués sur un appareil Varian E 3 ($\nu_0 \approx 9400$ M Hz, $H_0 \approx 3400$ Oe). Les microanalyses ont été déterminées par le Service Central de Microanalyse, Division de Lyon. Les spectres de masse ont été réalisés au Laboratoire de Spectrométrie de Masse du CEN-Grenoble.

N-méthyl tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline 2 préparée selon.⁹

N-méthyl *N*-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl nitroxyde 1. On dissout 200 mg (7.37×10^{-4} mole) de *N*-méthyl tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline dans 2 ml d'éther à 0°C, et on y ajoute goutte à goutte 200 mg (1.6 équiv) d'acide *m*-chloroperbenzoïque dissous dans 3 ml d'éther. On laisse ensuite la réaction se poursuivre à température ordinaire en suivant la concentration en radical par RPE. Après 4 h d'agitation (concentration maximale en RPE) le produit brut est immédiatement déposé sur plaque de silice (épaisseur 0.5 mm) puis élué au mélange 5% éther éthylique—95% pentane. Les produits sont récupérés de la silice, par extraction à l'éther éthylique. On obtient, dans l'ordre des R_f décroissants: (A) 55 mg de cristaux blancs fondant à 110°C et dont la RMN est identique à celle de la *N*-méthyl tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline 2 ($R_f = 1.00$) (B) et (C): 1 ou 2 taches: 25 mg d'un produit cristallisé jaune fortement paramagnétique, blanchissant très rapidement en solide et présentant une réaction positive à l'essai au chlorure de triphényl tétrazolium ($R_f = 0.40$). Ce produit contient le *N*-méthyl *N*-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl nitroxyde 1 et la *N*-méthyl *N*-tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl hydroxylamine 3; (D): 120 mg d'un produit cristallisé blanc non paramagnétique fondant à 194–195°C ($R_f = 0$), le *N*-méthylène tri-*t*-butyl-2,4,6 aniline *N*-oxyde 4. Spectre de masse: masse moléculaire 289, correspondant à $C_{18}H_{21}NO$; Microanalyse: $C_{18}H_{21}NO$, Calc.: C, 78.84; H, 10.80; N, 4.84; O, 5.53; Tr. C, 78.72; H, 10.95; N, 4.65; O, 5.66%. IR (Nujol): bandes nouvelles par rapport aux composés de cette série: 1570 cm^{-1} (forte); 1040 cm^{-1} (très forte). UV (méthanol): $\lambda_{max} = 240$ $\mu\mu$ ($\epsilon = 5500$); $\lambda_{inflection} = 214$ $\mu\mu$ ($\epsilon = 13300$). RMN ($CDCl_3 + TMS$): 1 pic à 1.30 ppm correspondant aux 9 protons du *f* t-Bu; 1 pic à 1.54 ppm correspondant aux 18 protons des 2 *o* t-Bu; 1 quartet centré autour de 6.83 ppm pouvant correspondre à un système AB ($J_{AB} = 8$ Hz; $\delta_A = 425$ Hz; $\delta_B = 405$ Hz); 1 pic à 7.45 ppm correspondant aux 2 protons en *méta* du cycle. Les rendements sont de 56% en nitron, 12% en nitroxyde et 27% en amine non oxydée.

Produits de décomposition. (a) Après concentration, la fraction radicalaire B purifiée est abandonnée pendant une nuit. Par élution au mélange 7% éther éthylique, 93% pentane sur plaque de silice (épaisseur 0.5 mm), on identifie, par ordre de R_f croissant, la nitron, puis deux taches voisines dont l'une est fortement radicalaire et dont l'autre présente une réaction immédiatement positive au chlorure de triphényltétrazolium. (b) Après évaporation totale du solvant de la fraction radicalaire, les cristaux obtenus sont portés, en présence d'air, à la température de 130°C. La chromatographie sur plaque n'indique alors la présence que d'un seul composé, la nitron 4.

REFERENCES

- ¹A. R. Forrester et R. H. Thomson, *Nature* **74**, 203 (1964); A. Calder et A. R. Forrester, *Chem. Comm.* 682 (1967); A. Calder et A. R. Forrester, *J. chem. Soc.(C)* 1459 (1969); A. R. Forrester et S. P. Hepburn, *Ibid.* 1277 (1970)
- ²R. Briere, *Thèse d'Etat*, Grenoble, 1969
- ³K. Adamic, D. F. Bowman et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1093 (1970); K. Adamic, D. F. Bowman, T. Gillan et K. U. Ingold, *Ibid.* **93**, 902 (1971); D. F. Bowman, T. Gillan et K. U. Ingold, *Ibid.* **93**, 6555 (1971)
- ⁴R. M. Dupeyre et A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3180 (1966)
- ⁵M. Iwamura et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 702, 703 (1967)
- ⁶J. Q. Adams, S. W. Nicksic et J. R. Thomas, *J. Chem. Phys.* **45**, 654 (1966); cf R. E. Florin, *J. Chem. Phys.* **47**, 345 L (1967)
- ⁷G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3283 (1965)
- ⁸S. Teraba et R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4306 (1971)
- ⁹J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **77**, 491 (1958)
- ¹⁰A. Rassat et H. Lemaire, *J. Chim. Phys.* 1576 (1964); A. Rassat, International Symposium on Conformational Analysis, *Pure Applied Chem.* **25**, 623 (1971)
- ¹¹J. F. W. Keana, S. B. Keana et D. Baetham, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3055 (1967)
- ¹²G. A. Snow, *J. Chem. Soc.* 2588 (1954)
- ¹³J. P. Ravet, *Thèse 3e cycle*, Grenoble, 1967
- ¹⁴J. E. Baldwin, A. K. Qureshi et B. Sklarz, *J. Chem. Soc. (C)* 1073 (1969); cf. *Ibid. Chem. Com.* 373 (1968)
- ¹⁵R. Okazaki, T. Hosogai, E. Iwadan, M. Hashimoto et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 3611 (1969)
- ¹⁶G. D. Mendenhall et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7166 (1972); *Ibid.* **95**, 6390, 6395 (1973)
- ¹⁷J. Mathieu et J. Valls, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1509 (1957)
- ¹⁸L. S. D. Glasser, R. A. Howic et W. Moser, *J. Chem. Soc. (A)* 3039, 3043 (1968)
- ¹⁹A. Capiomont, B. Chion et J. Lajzerowicz, *Acta Cryst.* **B27**, 322 (1971)