

NITROXYDES—LXVIII

SYNTHESE ET ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DU t-BUTYL ISOPROPYL NITROXYDE. EFFET ISOTOPIQUE

ROSELYNE BRIERE et ANDRÉ RASSAT*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires
de Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 17 March 1976; Accepted for publication 18 May 1976)

Résumé—Les décompositions du t-butyl isopropyl nitroxyde et de son homologue deutérié ont été suivies par spectroscopie ultra-violette par résonance paramagnétique électronique. La cinétique est d'ordre 2 sans qu'une dimérisation réversible ait pu être mise en évidence. Un effet isotopique primaire $(k_H/k_D)_{30^\circ C} \approx 9$ est interprété comme la rupture de la liaison $C_\alpha H_\beta$ dans l'étape lente de la décomposition. Le couplage hyperfin de l'hydrogène β , mesuré par RMN, est + 1.84 G.

Abstract—Decomposition of t-butyl isopropyl nitroxide and its β^2H -labelled homologue has been examined by UV and EPR. The bimolecular reaction does not show reversible formation of a dimer, but exhibits an isotope effect $(k_H/k_D)_{30^\circ C} \approx 9$ which shows that the rupture of the C-H bond is involved in the slow step of the decomposition. The β proton coupling constant, determined by NMR, is + 1.84 G.

La réactivité des radicaux libres nitroxydes vis à vis d'eux-mêmes varie considérablement d'un composé à l'autre: en particulier, les di-alkyl nitroxydes, ayant au moins un hydrogène sur un des deux carbones (α) directement liés à l'azote, se décomposent facilement,¹⁻⁶ vraisemblablement en hydroxylamine et nitroène, sauf quand la formation de nitroène est empêchée par des facteurs stériques.^{7,8}

Des preuves chimiques sont en faveur de ce mécanisme: la nitroène attendue a été isolée dans un cas.⁶ Dans un autre cas, la nitroène non isolée a été captée par le méthacrylate de méthyle.⁴

Des études cinétiques sont également en accord avec ce mécanisme: les réactions de décomposition sont d'ordre 2 en radical. Il y a formation réversible d'un dimère diamagnétique, sauf pour le diisopropyl nitroxyde,⁵ suivi de la décomposition lente de ce dimère en hydroxylamine et nitroène. Cependant, ces études, effectuées par RPE, concernent toujours des radicaux en solution *très diluée*.^{3,5}

Pour obtenir des résultats en *solution concentrée*, nous avons étudié la cinétique de décomposition du t-butyl isopropyl nitroxyde (purifié par chromatographie sur alumine) et identifié les produits de sa décomposition.

PREPARATIONS DES NITROXYDES

Le t-butyl isopropyl nitroxyde (TBIN) 1

Il s'obtient, soit par action d'un halogénure d'isopropyl-magnésium sur le nitro-2 propane, selon une méthode générale.⁹⁻¹¹ Le rendement en nitroxyde est sensible aux proportions des réactifs.¹¹ Le rendement optimal, estimé par RPE (15% par rapport au nitro-2 propane de départ) s'obtient en ajoutant un équivalent de nitro-2 propane dans l'éther à une solution contenant 3 équivalents de chlorure de t-butyl magnésium, en présence de 0.5 mole de magnésium métallique. La valeur du rendement donnée est un minimum, car le t-butyl isopropyl nitroxyde se décompose déjà de façon très sensible à 20°C (décroissance irréversible du signal de RPE).

Le produit brut de réaction est un liquide rougeâtre qui devient vert sombre en quelques heures (à 4°C). Par

chromatographie sur alumine du produit brut de réaction, on élue en tête une fraction colorée en bleu ($\lambda_{\text{pentane}}^{\text{max}}$ 680 nm), volatile et qui distille avec le solvant. L'éluant se décolore en 12 h, et on peut alors identifier, après évaporation du solvant, le dimère trans du nitroso-2 propane.¹² La coloration de la première fraction peut donc être attribuable à la forme monomère de ce composé. Dans une deuxième fraction, on isole le tétraméthyl-2,2,3,3 butane par cristallisation. En outre, le spectre UV de cette fraction brute présente, dans l'éthanol, un pic à 276 nm et un épaulement vers 290 nm. Ceci laisse penser que cette fraction contient un mélange des dimères cis et trans du nitroso-2 propane.¹³

On élue ensuite au mélange (pentane 90%, éther 10%), des fractions fortement radicalaires. Après évaporation du solvant, on obtient un liquide rouge orangé, contenant environ 50% de TBIN (UV). On isole enfin, par élution à l'éther pur, de l'acétoxime.

Le t-butyl isopropyl nitroxyde deutérié en position β , 2

Il est préparé par action du chlorure du t-butyl magnésium sur le nitro-2 2H -2 propane. Dans les mêmes conditions, le produit brut ne devient pas vert, contrairement au produit non deutérié. La radical a été purifié par chromatographie sur alumine désactivée à l'eau lourde dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient un produit contenant 60–70% de TBIN 2H (UV).¹⁴

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES RPE ET RMN DES RADICAUX 1 ET 2

La RPE du t-butyl isopropyl nitroxyde a déjà été décrite par ailleurs.¹⁰

Le spectre du t-butyl isopropyl nitroxyde deutérié 2 en solution dans du diéthylène glycol est présenté sur la Fig. 1. Le doublet caractéristique du couplage avec un proton n'est plus visible. On retrouve, sur chaque raie principale due à l'interaction électron-noyau d'azote, les structures hyperfines attribuables aux protons des méthyles du groupe isopropyle.

La RMN du radical 1 présente en champ faible un pic

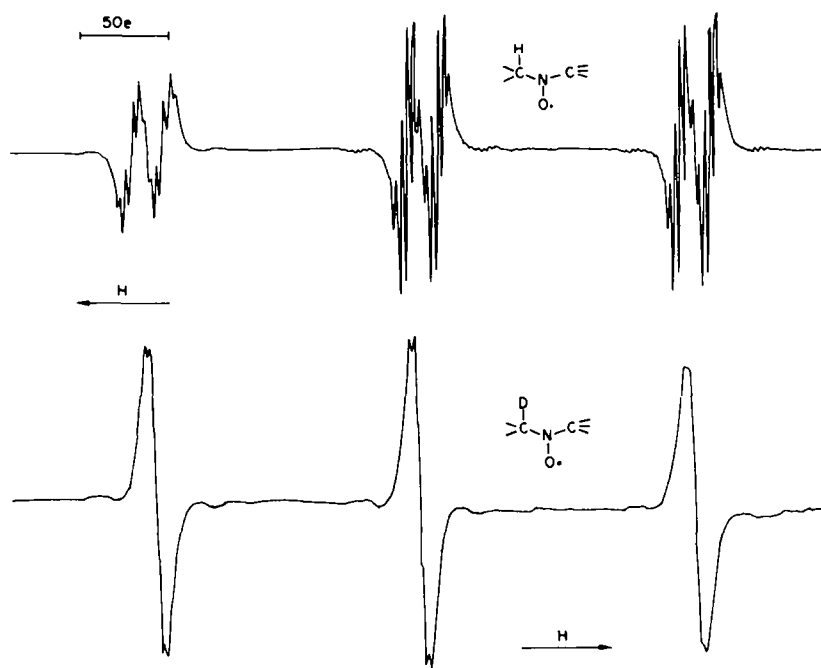
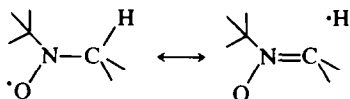


Fig. 1. Spectres de résonance paramagnétique électronique du t-butyl isopropyl nitroxyde 1 et de son homologue deutérié en position β 2.

large et de faible intensité. Ce pic est trop fortement déplacé pour être attribuable à une impureté diamagnétique et il est absent sur le spectre du radical deutérié 2. Ce signal correspond donc à l'interaction hyperfine positive du proton situé en β de l'azote (δ para $-13,650 \pm 900$ Hz/TMS; $a_H = 1.84 \pm 0.12$ G).

Ceci est une des rares déterminations du signe de constantes de couplage d'hydrogène situé en β



C'est en accord avec la formule de valence.

ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DES RADICAUX 1 ET 2

Nous avons suivi par spectroscopie UV, en fonction du temps, l'évolution de fractions radicalaires, purifiées par chromatographie sur alumine, en solution dans du cyclohexane.

Pour le radical 1, non deutérié, le liquide rouge orangé obtenu présente un pic d'absorption vers 440–5 nm, caractéristique des nitroxydes. Ce pic n'est plus visible le deuxième jour, alors qu'apparaît un pic intense à 680 nm, caractéristique des composés nitroso (Figs. 2b et 3b). La solution est alors verte. Le pic à 680 nm diminue ensuite à partir du deuxième jour. Un pic se développe à 290–5 nm, caractéristique du dimère trans du nitroso-2-propane. Parallèlement, le pic du nitroxyde à 240–250 nm diminue (Figs. 2c et 3c).

Pour le radical 2, deutérié en β , le liquide jaunâtre obtenu présente le pic caractéristique des nitroxydes à 440 nm, et après 24 h, une augmentation de la concentration en radical (Figs. 2a et 3a). Le pic à 680 nm apparaît

dès le deuxième jour, croît jusqu'au quatrième jour (solution verte), alors que le pic à 440 nm diminue régulièrement. Le fait que l'intensité du pic nitroso augmente pendant quatre jours, alors qu'elle diminuait dès le deuxième jour pour le radical non deutérié, indique que l'étape d'isomérisation en oxime ou de dimérisation du composé monomère nitroso deutérié est plus lente.

Spectroscopie de RPE. (Pour l'évaluation des concentrations, voir partie expérimentale.)

En début de cinétique, nous avons observé divers comportements pour un même échantillon lorsqu'une étude cinétique est faite immédiatement après l'évaporation du solvant.

(a) Si l'étude cinétique se fait à température ordinaire (25°C), la courbe $c = f(t)$ obtenue, présente une décroissance monotone, après un brusque abaissement initial.

(b) Si l'étude se fait à une température supérieure (80°C par exemple) c'est une augmentation de la concentration en radical que l'on observe en début de cinétique. Ceci peut provenir d'une oxydation, par l'oxygène dissous présent dans la solution, de l'hydroxylamine correspondante.

(c) Si on fait cette même cinétique après désoxygénation préalable de la solution à la température d'azote liquide, la courbe $c = f(t)$ alors obtenue présente, dès le début de la réaction, une décroissance monotone. Les Figs. 4a, b, et c reprennent l'allure des variations observées.

Après un temps plus ou moins long, suivant la température à laquelle on étudie la décomposition, le spectre se résout en trois raies, et la concentration en radical reste alors sensiblement constante.

Nous avons déterminé, de deux façons indépendantes, l'ordre de la réaction de décomposition. Les dérivées des fonctions $c = f(t)$ obtenues expérimentalement, ont été approchées sur ordinateur, par les différences divisées d'ordre 1, et donnent, à chaque instant, la vitesse de

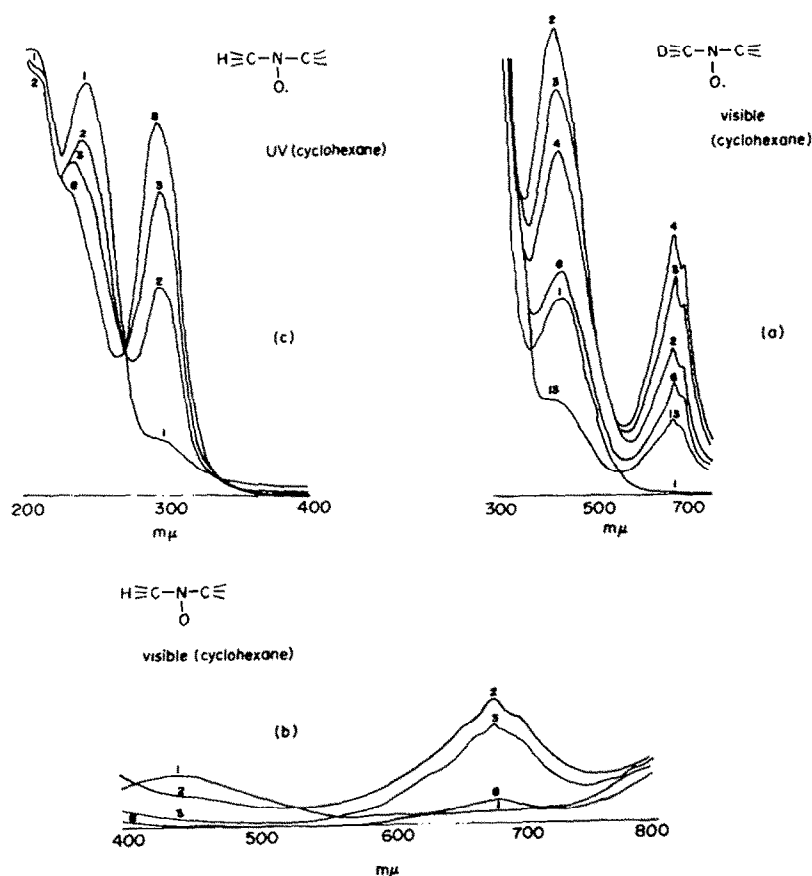


Fig. 2. Evolution du spectre d'absorption UV des radicaux 1 et 2 en fonction du temps (les chiffres sur les courbes indiquent les jours).

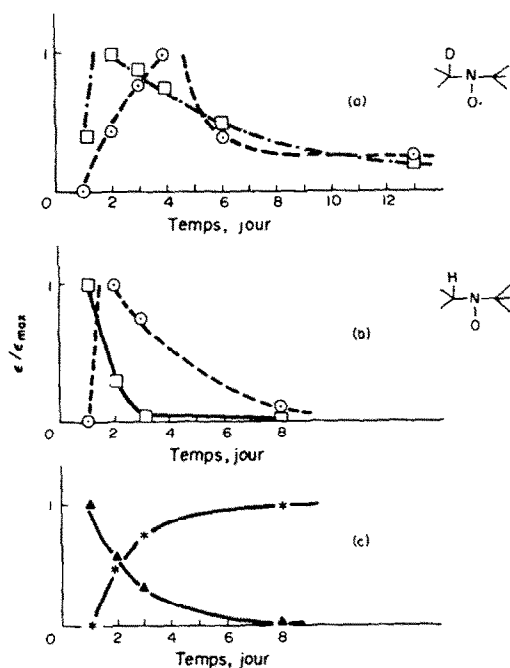


Fig. 3. Evolution de l'intensité (ϵ/ϵ_{\max}) des différents pics en fonction du temps: nitroxyde \square , pic à 440–5 nm; Δ , pic à 240 nm; nitroso \circ , pic à 680 nm (nitroso monomère), $*$, pic à 290–5 nm (nitroso dimère); (a) 2 visible; (b) 1 visible; (c) 1UV. Les courbes ne sont pas des courbes calculées mais elles sont tracées pour permettre de relier les points.

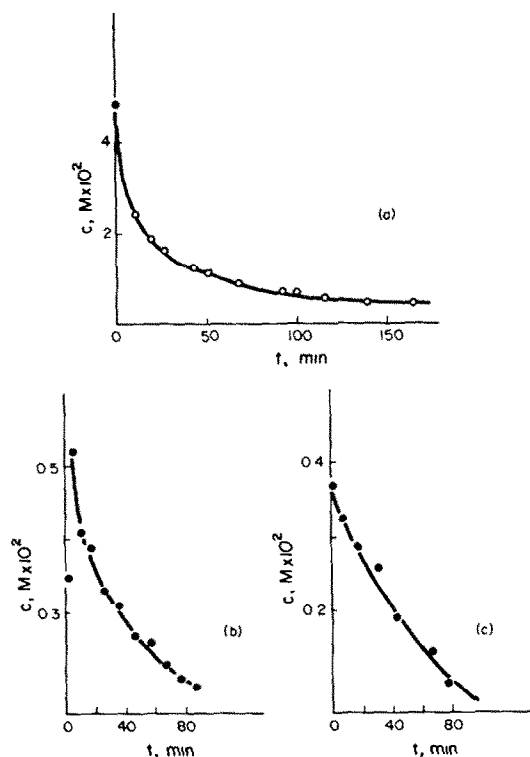


Fig. 4. Variations observées dans l'évolution de la concentration en fonction du temps. (a) 25°; (b) 80°; (c) 80° après désoxygénation.

disparition du radical

-dc/dt = v = kc^p

k étant la constante de vitesse et p l'ordre de la réaction. D'où: log v = p log c + Cte. L'ordre est donc directement déterminé par la pente de la droite log v = f(log c).

Afin de minimiser les erreurs expérimentales, nous avons éliminé les points qui ne donnaient pas une courbe monotone, strictement décroissante.

Les ordres expérimentaux obtenus par cette méthode différentielle pour le radical 1 à 35, 50, 60 et 70° sont respectivement 2.2, 2.3, 2.3 et 1.75. L'erreur estimée étant de 0.3, ces résultats sont compatibles avec une réaction de décomposition d'ordre 2.

D'autre part, l'intégration de l'équation différentielle de la vitesse, relative à une réaction du deuxième ordre:

-dc/dt = kc^2

(c étant la concentration en radical à l'instant t) donne:

1/c = kt + Cte.

La linéarité de la variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps confirme bien l'ordre de la réaction pour les diverses températures étudiées (Fig. 5). Pour une réaction d'ordre 1, nous avons -(dc/dt) = kc d'où log (c/c₀) = kt. Dans ce cas, la variation du logarithme de la concentration en fonction du temps n'est pas linéaire (sauf pour les premiers points dans la cinétique effectuée à 35°).

Influence de la température sur la vitesse de réaction. Les pentes des droites (1/c) = f(t) ainsi obtenues (Fig. 5) permettent de déterminer les constantes de vitesse pour chaque température étudiée. Elles ont été calculées par la méthode des moindres carrés (Tableau 1, radical 1). Tous les points expérimentaux ont été utilisés.

La pente de la droite d'Arrhénius log k = f(1/T) donne l'énergie d'activation de la réaction: E_{a1} = 6.6 kcal/mole ± 1.5 kcal/mole (Fig. 6) (méthode des moindres carrés; coefficient de corrélation: 0.974); et l'ordonnée à l'origine nous permet d'estimer la variation d'entropie d'activation ΔS₁[‡] ≈ -44.8 ± 4.5 u.e. (si kH est exprimé en M⁻¹ s⁻¹).

Nous avons essayé de distinguer s'il y avait un pré-équilibre de dimérisation réversible.⁵ Les études par RPE, en fonction de la dilution, ne nous ont pas permis de mettre en évidence une dimérisation réversible du radical

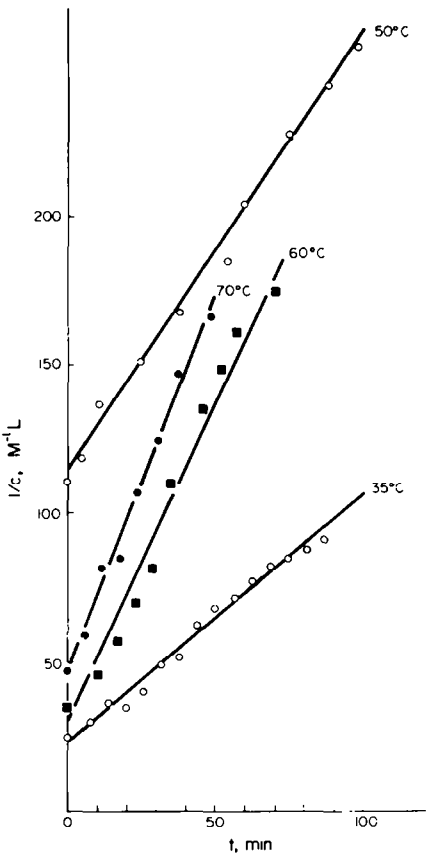


Fig. 5. Variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps pour diverses températures (radical 1).

en solution, dans une gamme de température comprise entre -80° et +20°C.

Effet isotopique primaire. La réaction de décomposition du produit deutérié 2 suit toujours une loi du deuxième ordre (Fig. 7). Les constantes de vitesse mesurées sont les suivantes (Tableau 2, radical 2).

L'énergie d'activation obtenue pour le radical 2 est de 9.7 kcal/mole ± 1.5 kcal/mole (Fig. 6) (méthode des moindres carrés; coefficient de corrélation = 0.998), et la variation d'entropie correspondante est ΔS₂[‡] ≈ -50.6 ± 4.5 u.e. (avec k_D exprimé en M⁻¹ s⁻¹).

Afin de minimiser les erreurs expérimentales, nous avons recalculé les constantes cinétiques pour les radicaux 1 et 2, à diverses températures, d'après la droite d'Arrhénius précédemment déterminée. Les valeurs obtenues sont les suivantes (Tableau 3).

Les rapports (kH/kD) caractérisent l'effet isotopique primaire pour différentes températures, et mettent en

Tableau 1.

| Température (°C) | Nombre de points | C ₀ (M × 10 ³) | k _H (M ⁻¹ · s ⁻¹) (× 10 ³) | Ecart type (× 10 ³) |
|------------------|------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| 35 | 15 | 3.94 | 13.7 | 0.4 |
| 50 | 10 | 0.90 | 24.4 | 0.7 |
| 60 | 11 | 2.84 | 37.9 | 1.6 |
| 70 | 8 | 2.11 | 41.6 | 1.6 |
| 80† | 11 | 0.35 | 54.8 | 5.0 |

† Cette manipulation effectuée à plus faible concentration sortait des limites de l'épure de la Fig. 5 et n'a donc pas été portée.

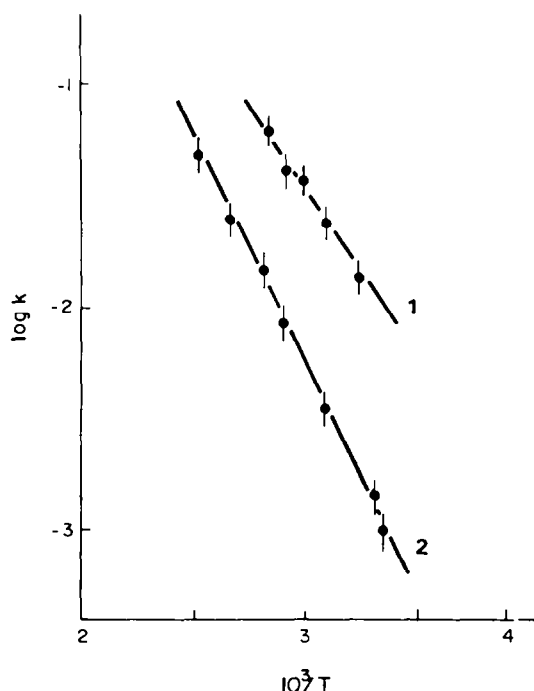


Fig. 6. Variation de $\log k$ en fonction de $1/T$ pour le radical non deutérié 1 et le radical deutérié 2.

évidence la rupture de la liaison C–H dans l'étape lente de la décomposition.

Etude chimique; produits de décomposition

Nous avons laissé évoluer les fractions radicalaires, séparées par chromatographie sur alumine, et réunies en une seule solution, celles contenant 50% de 1 (d'après

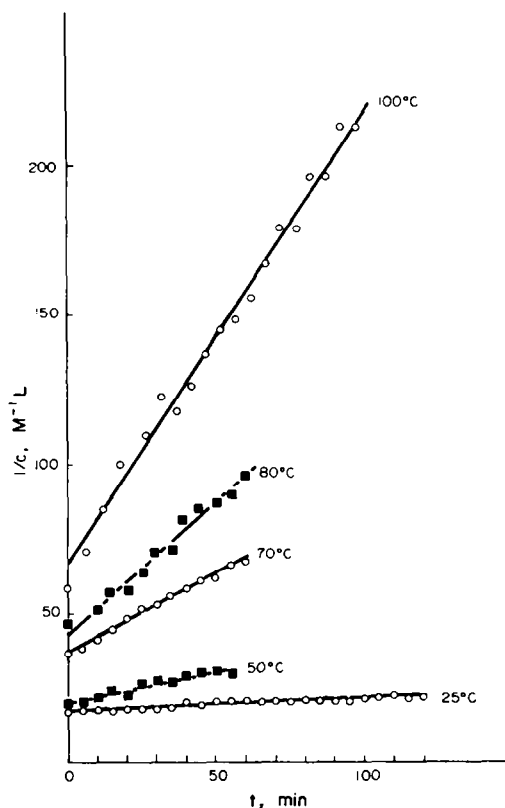


Fig. 7. Variation de l'inverse de la concentration en fonction du temps pour diverses températures (radical deutérié 2).

l'UV). En cours d'évolution, le spectre RPE décroît. Si l'on ajoute du tétra-acétate de plomb, l'intensité du signal augmente nettement: Nous interprétons ceci comme une

Tableau 2.

| Température (°C) | Nombre de points | C_0 ($M \times 10^2$) | k_D ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) ($\times 10^3$) | Ecart type ($\times 10^3$) |
|------------------|------------------|---------------------------|---|------------------------------|
| 25 | 25 | 6.08 | 0.8 | 0.4 |
| 30† | 7 | 0.35 | 1.5 | 0.7 |
| 50 | 12 | 5.22 | 3.6 | 0.2 |
| 70 | 13 | 2.70 | 8.8 | 0.2 |
| 80 | 12 | 2.15 | 14.4 | 0.5 |
| 100 | 19 | 1.71 | 25.8 | 0.6 |
| 120 | 13 | 0.47 | 47.1 | 2.2 |

†Cette manipulation effectuée à plus faible concentration, sortait des limites de l'épure de la Fig. 7 et n'a donc pas été portée.

Tableau 3.

| Température (°C) | k_H ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) ($\times 10^3$) | k_D ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) ($\times 10^3$) | (k_H/k_D) cal. | (k_H/k_D) exp. † |
|------------------|---|---|------------------|--------------------|
| 25 | 10.1 | 1.0 | 10.1 | |
| 30 | 12.1 | 1.3 | 9.3 | |
| 35 | 14.5 | 1.7 | 8.5 | |
| 50 | 24.0 | 3.5 | 6.9 | 6.8 |
| 60 | 32.7 | 5.5 | 5.9 | |
| 70 | 43.7 | 8.5 | 5.1 | 4.7 |
| 80 | 57.5 | 12.7 | 4.5 | 3.8 |

†Correspondant aux isothermes étudiés à la fois pour 1 et 2.

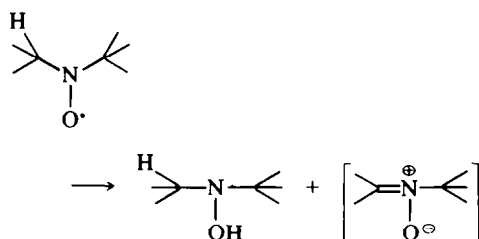
indication de formation d'hydroxylamine au cours de la décomposition.

Après trois semaines à 20°C, la solution radicalaire se sépare en deux phases: (a) La phase inférieure, insoluble dans le pentane, présente plusieurs pics en chromatographie en phase vapeur. Nous ne sommes pas parvenus à la purifier par chromatographie sur alumine. L'infra-rouge indique une bande large vers 3300–3500 cm⁻¹ (OH ou NH) et un pic large à 1550 cm⁻¹. En spectroscopie de masse, on identifie deux pics moléculaires principaux, M = 115 (C₇H₁₇N) et M = 131 (C₇H₁₇NO) dans les rapports respectifs de 4 à 1. Ceci est compatible avec la présence de la t-butyl isopropyl amine et de l'hydroxylamine correspondante. (b) Par chromatographie sur alumine de la phase supérieure, on isole le dimère trans du nitroso-2 propane, identifié par UV et par RMN. Le spectre RMN présente un pic supplémentaire situé à δ = 0.89 ppm et caractéristique du tétraméthyl butane. Il a également présenté, de façon non reproductible, un pic faible à δ = 2.04 ppm, attribuable à l'acétone. On récupère aussi de l'acétoxime en plus faible quantité.

DISCUSSION

L'étude cinétique de la décomposition du t-butyl-isopropyl nitroxyde met en évidence un ordre 2, une dimérisation réversible éventuelle du radical n'ayant pas été observée. Ceci rejoint les observations de Ingold concernant le di-isopropyl nitroxyde⁵ pour lequel la dismutation se ferait directement en une étape, sans passer par une forme dimère, contrairement aux autres dialkyl nitroxydes moins encombrés. L'effet isotopique primaire obtenu confirme la rupture de la liaison C_αH_β dans l'étape lente de la décomposition. Ces résultats sont donc compatibles avec le mécanisme proposé antérieurement:⁷ formation d'hydroxylamine et de nitrone.

L'étude chimique nous a permis d'identifier l'hydroxylamine 3. Nous n'avons pas isolé l'α-diméthyl N-t-butyl



nitrone 4. Nous avons essayé de capter cette dernière par réaction de cyclo addition 1-3 avec l'acide acétylène dicarboxylique. Après évolution, nous n'avons pas isolé l'isoxazolidine à laquelle la réaction d'addition devrait conduire.

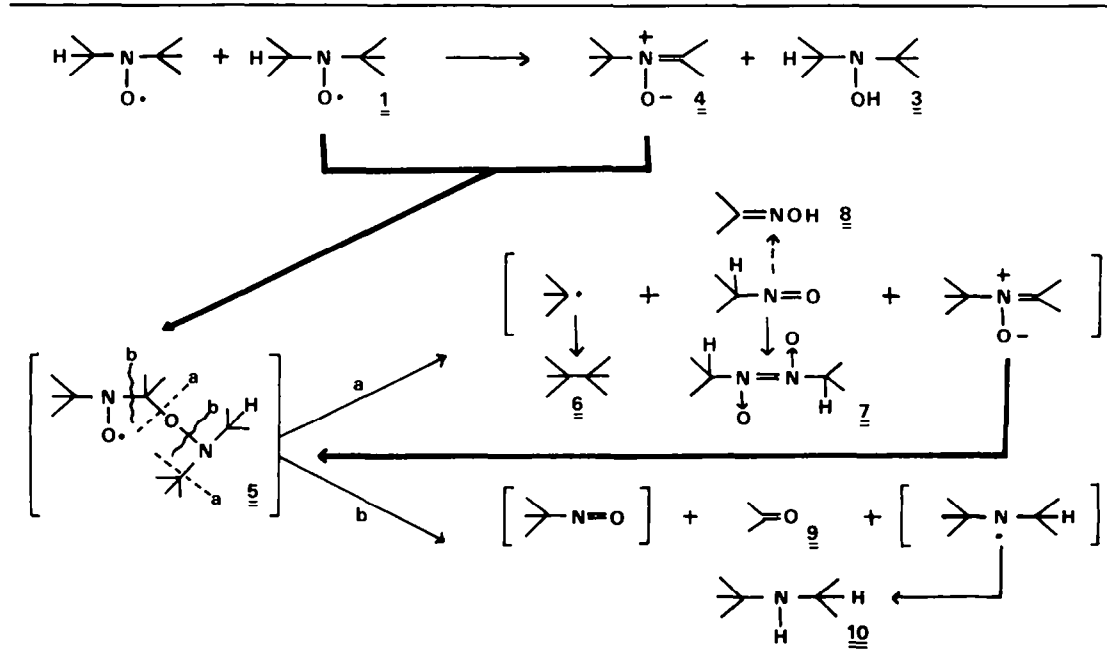
Nous pensons que le schéma suivant, bien que conjectural, est compatible avec nos résultats: La nitrone 4, dès sa formation, capte le t-butyl isopropyl nitroxyde, donnant ainsi un composé d'addition radicalaire instable 5. Ce produit subirait alors deux fragmentations différentes (Tableau 4). La première (a), de l'ordre de 40%, libèrerait (1) des radicaux t-butyles qui, par dimérisation, donneraient du tétraméthyl-2,2,3,3 butane 6 (isolé); (2) du nitroso-2 propane (isolé sous forme dimère 7) qui donne ensuite l'acétoxime 8 (isolée); (3) de l'α-diméthyl-N-t-butyl nitrone 4 qui réagirait à nouveau.

La deuxième fragmentation (b), (de l'ordre de 10%) libèrerait (1) du nitroso t-butane (non isolé); (2) de l'acétone 9 (identifiée par RMN); et (3) des radicaux amino, excellents capteurs d'hydrogène, qui donneraient la t-butyl isopropyl amine 10 (identifiée par spectrographie de masse).

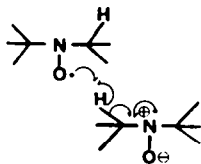
CONCLUSION

L'étude cinétique par RPE montre donc que la réaction d'autodécomposition du t-butyl isopropyl nitroxyde en solution concentrée est bimoléculaire. L'effet isotopique primaire observé sur l'hydrogène lié au carbone α est en

Tableau 4.



accord avec une attaque du type indiqué dans le schéma suivant:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour les indications générales, cf Ref. 16. Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été réalisés sur le spectromètre Varian modèle V 4502. La double intégration des dérivées premières a été effectuée à l'aide d'un intégrateur OTT. Les déterminations de masse moléculaire ont été effectuées dans le Service de spectrométrie de Masse du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Action d'une mole de nitro-2-propane sur trois moles de chlorure de t-butyl magnésium, en présence d'un équivalent de magnésium

Dans un ballon contenant 135 mg de magnésium (5.62×10^{-3} mole), activé par un cristal d'iode, on ajoute 100 ml d'une solution de chlorure de t-butyl magnésium, 0.35 N (dosé par acidimétrie). On chauffe légèrement. Quand le reflux apparaît, on ajoute 1 g de nitro-2 propane (0.012 mole) (Fluka 95%), en solution dans l'éther anhydre. Le mélange jaunit lentement. Après 2 h d'agitation à température ordinaire, on refroidit à 0° et on ajoute une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, lave à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium; on sèche à l'éther sur sulfate de sodium anhydre. On évapore au bain-marie à 50°C (Vigreux). L'éther distille légèrement bleuté. On obtient 4.4 g de liquide orange, qui devient vert sombre en quelques heures, même au réfrigérateur.

Le dosage du radical dans le produit brut est effectué par RPE. Les différents produits bruts ont été dosés dans le même solvant, et les spectres ont été enregistrés à même modulation. Le spectre de référence a été obtenu avec un échantillon de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine oxyde-1, de concentration connue, en solution dans le cyclohexane.

Le rendement en nitroxyde est sensible aux proportions des réactifs. En ajoutant un équivalent de nitro-2 propane dans l'éther, à une solution contenant respectivement 1, 2, 3 ou 4 équivalents de chlorure de t-butyl magnésium fraîchement préparé et dosé par acidimétrie, en présence de 0.5 mole de magnésium métallique, on obtient, après hydrolyse, des mélanges dans lesquels le t-butyl isopropyl nitroxyde s'est formé, avec des rendements de l'ordre de 1%, 3%, 15% et 5% respectivement, par rapport au nitro-2 propane de départ.

La chromatographie en phase vapeur du produit brut présente plusieurs pics dont le temps de rétention est proche de celui du solvant, et quatre pics principaux en dehors de cette zone.

Sur colonne d'alumine, le produit brut vert sombre se sépare nettement en trois anneaux, colorés successivement en bleu (élue dès la première fraction), orange correspondant au radical, et vert, diffus, qui s'estompe vers le milieu de la colonne. Par chromatographie de 4 g de produit brut sur 200 g d'alumine Woelm, activité III, on élue successivement: (a) (au pentane): (1) un produit bleu, volatil, non isolé, distillant avec le pentane: $\lambda_{\text{max}}^{\text{pentane}} = 680$ nm. La solution se décolore en quelques heures. En évaporant le solvant, après la décoloration, on obtient 50 mg de liquide jaunâtre, encore faiblement radicalaire, qui présente les mêmes caractéristiques que la fraction 2. (2) 1.375 g d'un liquide jaunâtre faiblement radicalaire. CPV: 1 pic dont le temps de rétention est celui d'un solvant; deux autres pics dont les temps de

rétention sont très proches. IR: 1550 cm^{-1} (caractéristique de la liaison N-O) et 1460 cm^{-1} (C=N). RMN (CCl_4): pics à $\delta = 1.05$ et 1.18 ppm ($J = 8$ cps) et $\delta = 0.89$ ppm; 1 pic à 2.04 ppm (trace d'acétone). Spectre de masse: ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$): 1 pic moléculaire faible à 146; pic intense à 131 (perte d'un CH_3). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{ROH}} = 276$ nm; épaulement vers 290 nm.† Si l'on étudie cette fraction après quelques jours de mise au réfrigérateur, des cristaux blancs de tétraméthyl-2,2,3,3 butane subliment sur les parois du récipient, sous forme de folioles. CPV: 1 pic. $F = 103^\circ\text{C}$ (tube scellé), Litt.¹⁵ $103\text{--}104^\circ$. IR (Nujol): 3000, 1470, 1370, 1180 et 800 cm^{-1} . RMN (CCl_4): 1 pic, $\delta = 0.89$ ppm. Spectre de masse: identique à celui donné par l'étalon API du tétraméthyl-2,2,3,3 butane; pic moléculaire faible à $114\text{-C}_6\text{H}_{18}$; pic intense à 99 (perte d'un CH_3). Le résidu contient encore du tétraméthyl-2,2,3,3 butane dont on retrouve la trace dans les divers spectres de cette fraction. CPV: 3 pics principaux, dont un provient du solvant; IR (liquide): 1550 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} ; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{ROH}} = 295$ nm; $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 291$ et 218 nm. R.M.N. (CCl_4): 1 pic $\delta = 0.89$ ppm, tétraméthyl-2,2,3,3 butane; doublet 1.05 et 1.18 ppm ($J = 8$ cps) et multiplet entre 3 et 3.5 ppm ($J = 8$ cps); trace d'acétone 2.04 ppm. Spectre de masse: pic moléculaire faible à 146, pic intense à 131 (perte d'un CH_3). Une mesure précise de la masse moléculaire au MS.9 donne $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Cette fraction contient donc le dimère du nitroso-2 propane et le tétraméthyl-2,2,3,3 butane. (b) Au pentane, 10% éther: Fractions radicalaires 1.340 g de liquide orange. CPV: 1 pic principal et plusieurs pics faibles. UV (cyclohexane) $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm ($\epsilon \sim 4.4$); $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ($\epsilon \sim 1000$). RPE (diéthylène glycol): $a_N = 15.6$ G; $a_H = 1.68$ G; $a_{\text{CH}_3} = 0.3$ G. (c) À l'éther pur: 530 mg de cristaux blancs identiques à l'acétoxime par comparaison directe. CPV: 1 pic. $F = 60^\circ\text{C}$. IR (Nujol) 3550 cm^{-1} (bande large); 1660 cm^{-1} (C = N). RMN (CCl_4) $\delta = 1.85$ ppm et 11 ppm.

Obtention du nitro-2 ^2H -2-propane

Le nitro-2 ^2H -2-propane s'obtient par échanges successifs du nitro-2 propane, dans l'eau lourde à l'ébullition, en pH faiblement basique. L'échange entre deux phases non miscibles est relativement lent.

On verse 10 ml de nitro-2 propane dans 30 ml d'eau lourde, dans lesquels on a ajouté quelques mg de CO_3Na_2 (pH 8–9). On porte le mélange à ébullition, L'appareillage étant maintenu anhydre. On effectue le dosage du taux de deutériation de la phase supérieure, par résonance magnétique nucléaire, après refroidissement et décantation, de la manière suivante:

Si n et d sont les nombres de molécules de nitro-2 propane normal et deutérié, le rapport de l'intégrale du multiplet, à l'intégrale des méthyles est $y = (n/(n+d))$. Le taux de deutériation est donc égal $(d/(n+d) = 100(1-y))$. Deux essais nous ont montré que la deutériation n'était totale qu'après quatre jours d'ébullition au moins. Taux de deutériation 15–20%, 48–52% 85–95% et 99% (multiplet non décelable) après 1, 2, 3 et 4 jours, respectivement.

En pH fortement basique, nous n'obtenons qu'une seule phase, même après acidification. On ne peut plus repasser à la forme nitro. Le composé nitré passe irréversiblement sous la forme aci, soluble dans l'eau. Dans ce cas, une couleur bleue intense apparaît au cours de l'acidification (pseudo nitrole). On récupère aussi de l'acétone.

Cinétique de décomposition

La cinétique a été effectuée sur des échantillons purifiés par chromatographie sur alumine et placés en tubes scellés non désoxygénés. Il est vraisemblable que les fractions contiennent encore des traces de solvant d'élution (pentane), la volatilité du produit empêchant une élimination totale du solvant. Nous avons utilisé les solutions le plus concentré possible, le début et l'arrêt d'une cinétique, à une température donnée, correspondant toujours à un signal constitué par une raie unique en RPE.

Nous avons suivi l'évolution de la concentration, en enregistrant les spectres de résonance paramagnétique électronique en fonction du temps, en opérant toujours dans les mêmes conditions de puissance et modulation, la température du tube étant maintenue constante dans la cavité du spectromètre.

La double intégration des dérivées premières ainsi obtenues donne une surface proportionnelle au nombre de spins résonnant

†Les nitroso-alcanes dimères cis absorbent à une longueur d'onde d'environ 14 nm, inférieure à celle des dimères trans.¹⁵ Cette hypothèse confirme la présence des deux dimères.

‡Si on suppose que le TBIN pur présente à 440 nm le même coefficient d'absorption spectroscopique que le DTBN ($\epsilon = 8.9$ à 465 nm)¹⁴ ce liquide contient environ 50% de TBIN.

dans la cavité. Cette surface, rapportée, à l'unité de gain, comparée à celle obtenue, dans les mêmes conditions, pour un échantillon de référence (tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine oxyle-1) de concentration connue, nous a permis de déterminer les concentrations en radical à chaque instant.

Remerciements—Nous remercions vivement Dr. J. Michon pour de fructueuses discussions et M. J. Douady pour sa collaboration.

RÉFÉRENCES

- ¹G. M. Coppinger et J. O. Swallen, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4900 (1961).
- ²G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 3283 (1965).
- ³K. Adamic, D. F. Bowman et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1093 (1970).
- ⁴K. Adamic, D. F. Bowman, T. Gillan et K. U. Ingold, *Ibid.* **93**, 902 (1971).
- ⁵D. F. Bowman, T. Gillan et K. U. Ingold, *Ibid.* **93**, 6555 (1971).
- ⁶J. Martinie-Hombrouk et A. Rassat, *Tetrahedron* **30**, 433 (1974).
- ⁷R. M. Dupeyre et A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3180 (1966).
- ⁸M. Iwamura et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 703 (1967).
- ⁹H. Lemaire, A. Rassat et A. M. Ravet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1980 (1963).
- ¹⁰H. Lemaire, R. Ramasseul et A. Rassat, *Mol. Phys.* **8**, 557 (1964).
- ¹¹R. Briere et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 378 (1965).
- ¹²B. G. Gowenlock et J. Trotman, *J. Chem. Soc.* 1670 (1956); 4190 (1955).
- ¹³Th. A. J. W. Wajer, *Thèse*, Amsterdam (1969).
- ¹⁴A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Gelblum et W. G. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 639 (1964).
- ¹⁵Beilstein I., 165.
- ¹⁶R. Briere, H. Lemaire et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 3273 (1965).