

# DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE DE BENZOYLE DANS LES MÉLANGES BENZÈNE/X-4 PYRIDINES (X = CH<sub>3</sub>, H, CN). ETUDE CINÉTIQUE ET INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LA RÉACTIVITÉ NUCLÉOPHILE ET RADICALAIRE DE L'ATOME D'AZOTE

S. VIDAL, J. COURT\* et J. M. BONNIER

L.E.D.S.S-I (Laboratoire associé au C.N.R.S. no. 332), Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Bâtiment 52 Chimie Recherches, B.P. no. 68, 38402 Saint Martin d'Hères CEDEX, France

(Received in France 13 March 1984)

**Résumé**—Nous avons étudié l'influence d'un substituant en position 4 de la pyridine sur la cinétique de décomposition du peroxyde de benzoyle dans les mélanges benzène/X-4 pyridine (X = CH<sub>3</sub>, H, CN). La constante de vitesse du 2ème ordre de la décomposition induite nucléophile passe de  $2 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la pyridine à  $1 \times 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la méthyl-4 pyridine, alors que la cyano-4 pyridine n'attaque pas les atomes d'oxygène peroxydiques du peroxyde de benzoyle. Nous pensons que l'augmentation très importante de la décomposition induite radicalaire observée avec la cyano-4 pyridine peut-être attribuée à l'attaque de l'azote pyridinique par les radicaux phényle, le radical phényl-1 pyridinyle étant stabilisé par le groupe cyano.

**Abstract**—Effect of a 4-substituent in the pyridine ring upon the decomposition kinetics of benzoyl peroxide in 4-X pyridine/benzene binary mixtures (X = CH<sub>3</sub>, H, CN) has been studied. The second-order rate constant for the pyridine-induced decomposition was  $2 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and in 4-methylpyridine it was  $10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a five-fold increase, whereas there was no nucleophilic attack on the peroxide oxygen atoms of benzoyl peroxide by 4-cyanopyridine. The surprisingly high increase of the radical-induced decomposition in 4-cyanopyridine might result from the attack at the nitrogen atom of the pyridine ring by the phenyl radical, the 1-phenylpyridinyl radical being stabilized by the cyano group.

## INTRODUCTION

Les réactions de substitution aromatique radicalaires allient à un intérêt synthétique indéniable<sup>1</sup> un attrait théorique considérable puisqu'elles permettent d'étudier à la fois le comportement des radicaux<sup>2</sup> et les effets des substituants.<sup>3</sup> En ce qui concerne la phénylation, nous avons choisi comme source de radicaux phényle la décomposition du peroxyde de benzoyle, car bien que les rendements soient parfois faibles et les mélanges complexes, cet agent phénylant permet de mieux appréhender les différentes étapes de la formation des biaryles.<sup>3,4</sup> La cinétique de décomposition elle-même est très influencée par les substrats et par les produits intermédiaires, nous avons pensé qu'une étude cinétique réalisée en présence de composés pyridiniques devrait compléter nos résultats sur la phénylation radicalaire de ces composés. L'équation de la vitesse de disparition du peroxyde dans des solvants à caractère nucléophile comme la

pyridine comporte trois termes :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_1[P] + k_2[P][\text{Het}] + k_3[P]^2 \quad (\text{relation 1})$$

Le premier représente la rupture homolytique de la liaison peroxydique, il est donc d'ordre 1 en peroxyde et la constante  $k_1$  dépend très peu de la nature du solvant.<sup>5</sup> Chaque molécule de peroxyde donne ainsi deux radicaux benzoyloxy qui, par décarboxylation, conduisent au radical phényle bien que la formation de benzoate par attaque directe des aromatiques soit possible.

Le second représente la décomposition induite par un nucléophile, la réaction est bimoléculaire et d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs.<sup>6</sup> Les produits de cette décomposition vont permettre de caractériser le type d'attaque de la liaison O-O peroxydique (Schéma 1) : dans le cas d'un transfert monoélectronique, le radical cation pyridinium formé peut conduire

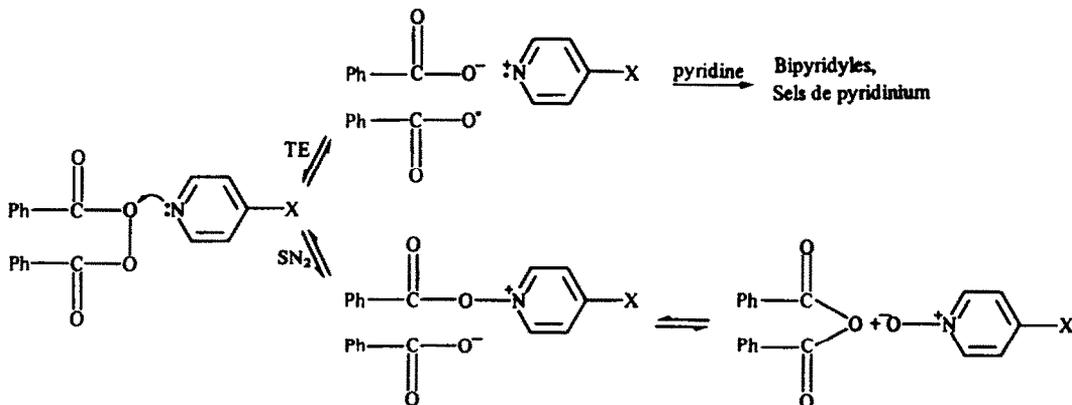


Schéma 1.

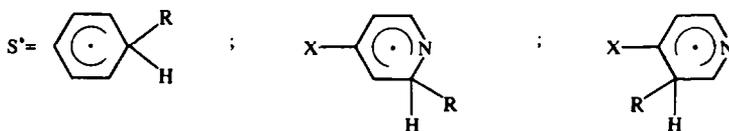
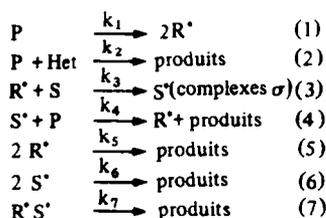


Schéma 2.

à des bipyridyles et à des sels de pyridinium ; dans le cas du déplacement d'un atome d'oxygène du peroxyde selon une attaque  $S_N2$  on obtiendra un mélange équimoléculaire de pyridine *N*-oxyde et d'anhydride benzoïque.

Le troisième, le plus riche en renseignements quant à la réaction de substitution radicalaire provient, dans les composés aromatiques, de la décomposition induite par les complexes  $\sigma$  au cours de laquelle sont formés les biaryles et l'acide benzoïque. Il est aussi plus complexe comme le montre le mécanisme représenté sur le Schéma 2, en effet, l'expression de  $k_1$  et l'ordre par rapport au peroxyde varient suivant la réaction de terminaison qui prédomine. Cependant la terminaison par duplication des radicaux  $R^{\cdot}$  (réaction 5) est improbable, les concentrations stationnaires en ces radicaux sont trop faibles<sup>7</sup> pour permettre le couplage, même à une vitesse contrôlée par la diffusion, contrairement à ce qui a été observé avec des peroxydes aliphatiques.<sup>8</sup> De plus nos résultats antérieurs relatifs à la pyridine,<sup>9</sup> ont apporté des arguments en faveur de la participation de composés pyridiniques partiellement hydrogénés à la décomposition induite radicalaire.

Afin de mettre en évidence l'influence des substituants portés par le cycle pyridinique sur ces trois constantes de vitesse, nous avons étudié la cinétique de décomposition du peroxyde de benzoyle dans les mélanges méthyl-4 pyridine/benzène et cyano-4 pyridine/benzène que nous avons comparée à celle déterminée dans les mélanges pyridine/benzène. Les groupes méthyle (donneur) et cyano (accepteur) devraient avoir des effets opposés sur la décomposition induite nucléophile.

La détermination expérimentale des différentes constantes de vitesse est réalisée à partir de la mesure des pseudo-constantes de vitesse de décomposition du peroxyde du 1er ordre  $k_{\text{tot}}$ , et de celle de ces pseudo-constantes en présence de piège à radicaux  $k_{\text{tot}}^I$ , en utilisant les relations 2 et 3.

$$k_{\text{tot}} = k_1 + k_2[\text{Het}] + k_1[\text{P}]^{\alpha-1} \quad (\text{relation 2})$$

$$k_{\text{tot}}^I = k_1 + k_2[\text{Het}]. \quad (\text{relation 3})$$

## RESULTATS

### Produits

Les biaryles et les benzoates (Tableau 1) résultent de l'oxydation (réactions 4, 6 ou 7) des complexes  $\sigma$  formés

par attaque des radicaux phényle et benzoyloxy sur le benzène et sur l'hétérocycle (réaction 3). L'acide benzoïque provient soit de la réaction des radicaux benzoyloxy avec les complexes  $\sigma$  (réaction 7) soit de la décomposition induite du peroxyde par ces complexes (réaction 4). L'anhydride benzoïque résultant de la réaction 2 est hydrolysé au cours du traitement du mélange réactionnel et analysé sous forme d'acide benzoïque.

Dans les mélanges méthyl-4 pyridine/benzène, le rendement en produits résultant de l'addition des radicaux phényle et benzoyloxy, au benzène (biphényle et benzoate de phényle) diminue au profit de celui des produits d'addition de ces radicaux à l'hétérocycle lorsque la concentration en méthyl-4 pyridine augmente. Cependant la somme des rendements en biaryles ne reste pas constante, et le rendement en acide benzoïque croît jusqu'à 1,4 mole par mole de peroxyde dans la méthyl-4 pyridine pure. Ce résultat s'explique par une plus forte proportion de peroxyde décomposé selon la réaction 2 et orienté vers le choix d'un mécanisme  $S_N2$  qui, par l'intermédiaire de l'anhydride benzoïque, conduit à 2 moles d'acide benzoïque par mole de peroxyde.

Dans la pyridine et la méthyl-4 pyridine pures l'absence de biphényle montre que la dimérisation des radicaux phényle n'est pas observable par CPG. Les rendements en benzoate de phényle peuvent être attribués à la recombinaison dans la cage du solvant des radicaux phényle et benzoyloxy, la réaction 5 est donc peu probable sinon inexistante.

### Cinétique des décompositions avec inhibiteur

Le galvinoxyle, dosable par spectrophotométrie ultra-violette mais instable dans les hétérocycles étudiés à 80° n'a pas pu être retenu comme piège à radicaux, nous avons choisi l' $\alpha$ -phényl *N*-tertiobutyl nitron (PBN). En présence de PBN, en solution dans le benzène, les deux réactions principales des radicaux benzoyloxy sont la décarboxylation et l'addition à la PBN (Schéma 3). La connaissance des constantes de vitesse  $k_8 = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  à 25° et  $k_9 = 4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ <sup>10</sup> permet d'estimer qu'une concentration de  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  en PBN est nécessaire pour piéger 90% des radicaux benzoyloxy.†

$$\dagger \% (\text{PhCOO}\cdot) \text{ piégé} = \frac{k_9[\text{PBN}]}{k_8 + k_9[\text{PBN}]} \times 100.$$

Tableau 1. Rendements des principaux produits obtenus lors de la décomposition du peroxyde de benzoyle à 80°

Conditions expérimentales			Produits formés en mole par mole de peroxyde				
[X-4 Pyridine] dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> mol l <sup>-1</sup>	[P] <sub>0</sub> mol l <sup>-1</sup>	Atmosphère	Ph <sub>2</sub>	PhHet*	PhCOOPh	PhCOOHet*	PhCOOH
X = CH <sub>3</sub>							
0,51	0,10	Azote	0,29	0,032	0,023	-	0,63
1,54	0,10	Azote	0,24	0,088	0,017	-	0,63
2,06	0,10	Azote	0,20	0,096	0,013	-	0,50
2,57	0,10	Azote	0,16	0,112	0,011	-	0,60
3,09	0,10	Azote	0,13	0,144	0,010	0,026	0,71
7,2	0,10	Azote	0,04	0,157	0,004	0,096	1,06
X = CH <sub>3</sub>							
1	0,05	Air	0,58	0,063	0,020	-	0,91
X = CN							
1	0,05	Air	0,51	0,270	-	-	0,93
Me-4 pyr. pure	0,10	Azote	0	0,179	< 0,005	0,035	1,40
Pyr. pure	0,10	Azote	0	0,722	< 0,005	-	1,10

\* Somme des rendements des différents isomères formés.

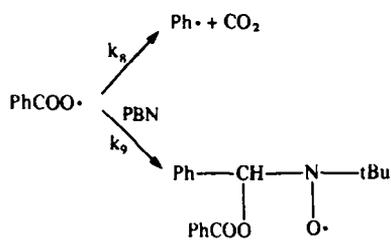


Schéma 3.

Cependant, même à des concentrations inférieures, il est peu probable d'observer une décomposition induite homolytique du peroxyde, les radicaux cyclohexadienyle devant aussi réagir de préférence avec la PBN.<sup>11</sup> Les résultats, Tableau 2, confirment cette hypothèse, une concentration en PBN de  $2,5 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> suffit à inhiber la décomposition induite radicalaire mais tous les radicaux ne sont pas piégés puisque le rendement en biaryle n'est pas nul. De ce fait, une concentration de  $10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup> en PBN a été choisie pour l'étude cinétique de la décomposition du peroxyde

Tableau 2. Influence de la concentration en PBN sur les rendements en produits et la constante de vitesse lors de la décomposition du peroxyde dans la pyridine à [P]<sub>0</sub> = 10<sup>-1</sup> mol l<sup>-1</sup> et à 60°

[PBN] <sub>0</sub> mol l <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta[\text{PBN}]}{[\text{P}]_0}$	$10^5 k_1$ s <sup>-1</sup> tot	$\frac{[\text{Ph-Pyridine}]}{[\text{P}]_0}$	$\frac{[\text{PhCOOH}]}{[\text{P}]_0}$
10 <sup>-2</sup>	0,053	1,73	12x10 <sup>-2</sup>	1
2,5x10 <sup>-2</sup>	0,107	1,37	6,15x10 <sup>-2</sup>	1,1
5x10 <sup>-2</sup>	0,13	1,3	2x10 <sup>-2</sup>	0,945
10 <sup>-1</sup>	0,12	1,41	0	1

Tableau 3. Influence de la concentration en hétérocycle sur la vitesse de décomposition du peroxyde dans le benzène à  $[P]_0 = [PBN]_0 = 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  et à  $80^\circ$ 

Méthyl-4 pyridine		Pyridine		Cyano-4 pyridine	
[Het] $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}^I$ $\text{s}^{-1}$	[Het] $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}^I$ $\text{s}^{-1}$	[Het] $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}^I$ $\text{s}^{-1}$
0	3,9	0	3,9	0	3,9
0,51	4,56	0,62	4,25	0,48	3,98
1,03	4,98	1,24	4,01	0,96	4
1,54	5,6	1,86	4,38	1,44	3,86
2,06	5,93	2,49	4,34	1,92	3,85
2,57	6,59	3,73	4,69	2,4	3,99
3,09	6,93	4,97	5,02		

de benzoyle dans des solutions benzéniques d'hétérocycle en présence d'inhibiteur. L'évolution de la pseudo constante d'ordre 1,  $k_{\text{tot}}^I$ , en fonction de la concentration en hétérocycle est reportée Tableau 3.

Avec la cyano-4 pyridine,  $k_{\text{tot}}^I$  est constante, aux erreurs expérimentales près, ce qui suggère l'absence de décomposition induite nucléophile et confirme l'indépendance de la constante de vitesse de dissociation monomoléculaire,  $k_1$ , vis-à-vis du milieu. L'augmentation de  $k_{\text{tot}}^I$  observée avec les deux autres hétérocycles, est due à une décomposition additionnelle du peroxyde. Nous vérifions (Fig. 1) que  $k_{\text{tot}}^I$  varie linéairement en fonction de la concentration en

hétérocycle ce qui est en accord avec un mécanisme bimoléculaire d'ordre 1 en hétérocycle et 1 en peroxyde relation 3; la pente de chaque droite,  $k_2$ , est caractéristique du substituant placé sur le cycle pyridinique.

#### Cinétique des décompositions sans inhibiteur

La pseudo constante de vitesse d'ordre 1,  $k_{\text{tot}}$  (Tableau 4), varie linéairement en fonction de la concentration en hétérocycle (Fig. 2). Pour les trois dérivés pyridiniques  $k_{\text{tot}}$  croît avec la concentration en hétérocycle, cependant, alors que les droites relatives à la pyridine et à la méthyl-4 pyridine sont pratiquement

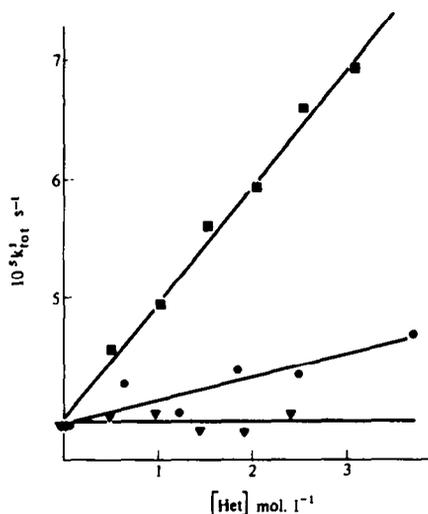


Fig. 1. Décomposition du peroxyde de benzoyle à  $80^\circ$  dans des mélanges benzène/hétérocycles en présence d'inhibiteur. Influence de la concentration en hétérocycle sur la constante de vitesse du premier ordre. Les droites tracées sont obtenues par la méthode des moindres carrés. ■, Méthyl-4 pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}}^I = 3,98 + 0,98 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9967$ ). ●, Pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}}^I = 3,92 + 0,2 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9497$ ). ▼, Cyano-4 pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}}^I = 3,94 - 0,0048 [\text{Het}]$  ( $r = 0,0628$ ).

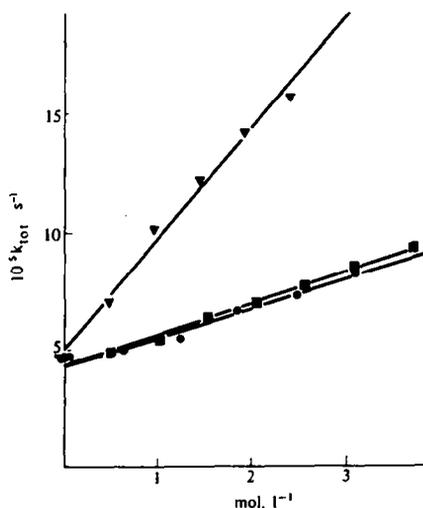


Fig. 2. Décomposition du peroxyde de benzoyle à  $80^\circ$  dans des mélanges benzène/hétérocycles en absence d'inhibiteur. Influence de la concentration en hétérocycle sur la constante de vitesse du premier ordre. Les droites tracées sont obtenues par la méthode des moindres carrés. ■, Méthyl-4 pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}} = 4,42 + 1,31 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9923$ ). ●, Pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}} = 4,37 + 1,25 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9910$ ). ▼, Cyano-4 pyridine:  $10^5 k_{\text{tot}} = 5,09 + 4,71 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9939$ ).

Tableau 4. Influence de la concentration en hétérocycle sur la vitesse de décomposition du peroxyde dans le benzène à  $[P]_0 = 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  et à  $80^\circ$

Méthyl-4 pyridine		Pyridine		Cyano-4 pyridine	
$[\text{Het}]$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}$ $\text{s}^{-1}$	$[\text{Het}]$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}$ $\text{s}^{-1}$	$[\text{Het}]$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^5 k_{\text{tot}}$ $\text{s}^{-1}$
0	4,72	0	4,72	0	4,72
0,51	4,95	0,62	5,06	0,48	7,1
1,03	5,5	1,24	5,55	0,96	10,2
1,54	6,46	1,86	6,76	1,44	12,3
2,06	7,1	2,49	7,4	1,92	14,3
2,57	7,8	3,11	8,3	2,4	15,8
3,09	8,6	3,73	9,23		

confondues et de pente faible, l'augmentation de  $k_{\text{tot}}$  observée avec la cyano-4 pyridine est tout à fait spectaculaire.

DISCUSSION

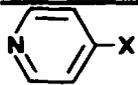
Décomposition induite nucléophile

L'attaque de la liaison O-O peroxydique (Schéma 1) résulte soit d'un transfert monoélectronique (TE) du nucléophile vers le peroxyde, soit du déplacement d'un oxygène du peroxyde selon une attaque  $S_N2$ .<sup>12</sup>

L'absence d'échange isotopique lors de la décomposition induite du peroxyde de benzoyle marqué à l'oxygène 18 par la benzylamine,<sup>13</sup> la formation d'anhydride benzoïque lors de l'attaque des phosphines<sup>14</sup> et des sulfures<sup>6a</sup> sont en faveur du mécanisme  $S_N2$ . Par contre, l'absence de corrélation entre la basicité de certains nucléophiles et leur réactivité vis-à-vis du peroxyde est plutôt en faveur d'un transfert monoélectronique.<sup>15</sup> Avec la pyridine, la formation de *N*-oxyde de pyridine a été attribuée au mécanisme  $S_N2$ , celle des bipyridyles au transfert électronique.<sup>16</sup> Dans les deux cas, les substituants donneurs sur le cycle pyridinique favorisent l'attaque nucléophile à l'inverse des substituants attracteurs, ce qui est en accord avec les valeurs de la constante de vitesse  $k_2$  mesurée pour les trois hétérocycles (Tableau 5). L'ordre de réactivité

observé peut s'expliquer aussi bien à l'aide des valeurs du potentiel d'ionisation qu'avec celles des  $pK_a$  des bases hétérocycliques, les résultats de cinétique ne permettent pas de trancher entre les deux mécanismes possibles. Antérieurement l'étude de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans la pyridine pure nous a permis d'opter pour le mécanisme  $S_N2$ .<sup>9</sup> De même, avec la méthyl-4 pyridine pure, la recherche des intermédiaires et des produits de réaction résultant d'un transfert électronique s'est avérée négative. Par contre, le *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine a été extrait du mélange réactionnel et caractérisé par comparaison de son spectre IR avec celui du produit pur. Cependant, contrairement aux résultats obtenus dans la pyridine pure, les rendements en anhydride benzoïque, mesurés avec et sans inhibiteur sont inférieurs à ceux calculés à partir de considérations cinétiques (Tableau 6). Nous pensons que, le *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine réagit avec l'anhydride benzoïque selon le schéma 4 à l'image des réactions décrites entre les *N*-oxydes de pyridines alkylées en  $\alpha$  ou  $\gamma$  et l'anhydride acétique.<sup>20</sup> L'existence de cette réaction est confirmée par la mise en évidence, par couplage spectrographie de masse et CPG, de deux benzoates de méthyl-4 pyridine, dans les réactions effectuées en présence d'inhibiteur. Nos résultats, plutôt en faveur d'une attaque nucléophile  $S_N2$  de l'azote hétérocyclique sur l'oxygène peroxydique, sont en

Tableau 5. Effets des substituants sur la constante de vitesse de décomposition induite nucléophile du peroxyde de benzoyle par les pyridines substituées en position 4

	$10^5 k_2$ $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\sigma_p$ *	PI ** eV	$pK_a$ ***
X = CH <sub>3</sub>	0,98	- 0,17	9,50	6
X = H	0,20	0	9,60	5,2
X = CN	0,00	+ 0,66	10,3	1,9

\*  $\sigma_p$  relatives à l'ionisation des acides benzoïques substitués.<sup>17</sup>

\*\* Potentiel d'ionisation expérimental d'un électron de la paire libre de l'azote.<sup>18</sup>

\*\*\*  $pK_a$  moyens déterminés titration potentiométrique.<sup>19</sup>

Tableau 6. Mesure du rendement en anhydride benzoïque obtenu par décomposition du peroxyde de benzoyle dans les hétérocycles purs à  $[P]_0 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  et à  $80^\circ$

Conditions	$10^5 k_{\text{tot}}^{(1)}$ $\text{s}^{-1}$	$10^5 k_2 [\text{Het}]$ $\text{s}^{-1}$	$[\text{Bz}_2\text{O}] / [P]_0$	
			Calculé **	Expérimental
Méthyl-4 pyridine + PBN	16,7 *	12,8	77 %	11 %
Méthyl-4 pyridine	22,8	12,8	56 %	13 %
Pyridine	38,5	2	21 %	23 %

\* Il s'agit de  $k_{\text{tot}}^1$ .

\*\* Rendement calculé =  $k_2 [\text{Het}] / k_{\text{tot}}^1$ .

accord avec ceux de Pryor sur la décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de N,N-diméthylaniline publiés récemment.<sup>21</sup>

#### Décomposition induite radicalaire

L'accélération de la décomposition du peroxyde en présence de radicaux, son ralentissement en présence d'inhibiteur<sup>22</sup> ont été attribués à la décomposition induite radicalaire. Dans la plupart des cas elle résulte d'une attaque de l'oxygène peroxydique.<sup>23</sup> Conformément à ces résultats, les constantes de vitesse des réactions non inhibées (Tableau 4) sont supérieures aux constantes de vitesse des réactions inhibées (Tableau 3). Pour une concentration en hétérocycle donnée, la différence:  $k_{\text{tot}} - k_{\text{tot}}^1$ , permet d'estimer l'importance de la décomposition induite radicalaire (Tableau 7). Cette décomposition est la résultante de plusieurs contributions: celle des complexes  $\sigma$  qui proviennent de l'attaque du benzène, celle des complexes  $\sigma$  qui dérivent de l'hétérocycle et celle des dihydro et tétrahydropyridines obtenues par dismuta-

tion ou dimérisation de ces intermédiaires. Le terme  $k_1 [P]_0^{-1}$  traduit donc un effet global; il augmente en fonction de la concentration en hétérocycle comme le montrent les courbes (Fig. 3). En d'autres termes pour une concentration en peroxyde fixée, le remplacement progressif du benzène par un dérivé pyridinique accroît l'importance de la décomposition induite radicalaire. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter cette observation:

(a) On peut l'attribuer aux dihydropyridines, qui comme nous l'avons montré sont en partie responsables de la décomposition radicalaire du peroxyde.<sup>9</sup> Cependant, si ce mécanisme rend compte de la variation de la proportion de la décomposition induite radicalaire dans les mélanges hétérocycle/benzène en fonction de la concentration en hétérocycle, il ne permet pas d'expliquer l'effet tout à fait remarquable obtenu avec la cyano-4 pyridine. Ce dérivé devrait se comporter comme la pyridine ou la méthyl-4 pyridine, le groupe CN n'ayant un effet stabilisateur sur

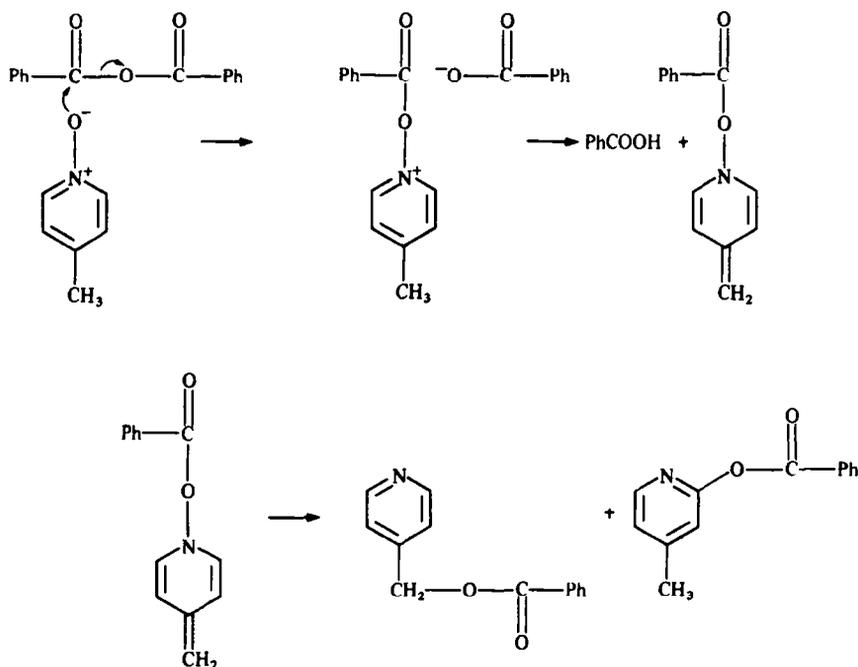


Schéma 4.

Tableau 7. Influence de la concentration et de la nature de l'hétérocycle sur la fraction de décomposition induite par les radicaux à  $[P]_0 = 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  et à  $80^\circ$

[Het] mol l <sup>-1</sup>	Méthyl-4 pyridine		Pyridine		Cyano-4 pyridine	
	$10^5 k_i [P]_0^{x-1}$ s <sup>-1</sup>	% décomp. induite radicalaire	$10^5 k_i [P]_0^{x-1}$ s <sup>-1</sup>	% décomp. induite radicalaire	$10^5 k_i [P]_0^{x-1}$ s <sup>-1</sup>	% décomp. induite radicalaire
0,5	0,63	12	1,04	20,6	3,46	46,8
1	0,79	13,7	1,54	27,3	5,81	59,6
1,5	0,96	14,8	2,03	32,5	8,16	67,4
2	1,11	15,7	2,58	37,4	10,56	72,8
2,5	1,28	16,4	2,99	40,4	11,51	74,5
3	1,55	18,3	3,58	44,2		

\*  $k_i [P]_0^{x-1} = k_{tot} - k_{tot}^I$  ( $k_{tot}$  et  $k_{tot}^I$  extrapolés pour des concentrations données en hétérocycle).

\*\* % décomposition induite radicalaire =  $(k_{tot} - k_{tot}^I) / k_{tot}$ .

des dihydropyridines que lorsqu'il est placé en position 3 et 5.<sup>24</sup>

(b) On peut admettre que le mécanisme proposé pour la décomposition du peroxyde dans le benzène<sup>25</sup> s'applique aussi aux mélanges pyridine/benzène: les

radicaux cyclohexadienyle sont les porteurs de chaîne (réactions 3 et 4; Schéma 2), la terminaison se fait par couplage de ces radicaux (réaction 6) et la décomposition induite radicalaire est d'ordre 3/2. La constante  $k_i$  est alors donnée par la relation 4.

$$k_i = k_4(k_1/k_6)^{1/2} \quad (\text{relation 4}).$$

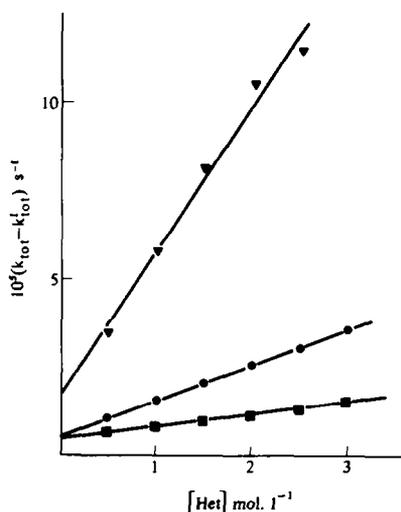


Fig. 3. Variation de la décomposition induite radicalaire du peroxyde de benzoyle en fonction de la nature et de la concentration en hétérocycle. Les droites tracées sont obtenues par la méthode des moindres carrés. ■, Méthyl-4 pyridine:  $10^5 (k_{tot} - k_{tot}^I) = 0,43 + 0,35 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9948$ ). ●, Pyridine:  $10^5 (k_{tot} - k_{tot}^I) = 0,53 + 1,01 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9994$ ). ▼, Cyano-4 pyridine:  $10^5 (k_{tot} - k_{tot}^I) = 1,64 + 4,17 [\text{Het}]$  ( $r = 0,9911$ ).

Si l'on suppose dans un premier temps, que la constante  $k_6$  est indépendante de la nature des radicaux, ce mécanisme rend compte des résultats expérimentaux si la réactivité des complexes  $\sigma$  augmente dans l'ordre: benzène < méthyl-4 pyridine < cyano-4 pyridine. Or la constante de vitesse de l'attaque de l'oxygène peroxydique par les radicaux est d'autant plus élevée que le peroxyde possède des substituants attracteurs et que le radical est plus nucléophile<sup>26</sup> suggérant une interaction de type transfert de charge (Schéma 5). Une étude semi empirique de l'état de transition montre que la contribution de la structure II reste faible, soit  $I \gg II > III$ , et que la réactivité est directement liée à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée du radical (SOMO) et la plus basse vacante du peroxyde (LUMO).<sup>27</sup> Un substituant donneur ( $\text{CH}_3$ ) élève le niveau d'énergie de la SOMO, inversement un substituant attracteur (CN) l'abaisse (Schéma 6), de plus la SOMO des radicaux phénylcyclohexadienyle est plus haute en énergie que celles des complexes  $\sigma$  dérivant des composés pyridiniques. La nucléophilie des complexes  $\sigma$  conduit donc à un ordre de réactivité inverse de celui observé expérimentalement. De même si l'on suppose que  $k_6$  dépend de la nature du radical, c'est-à-dire si l'on attribue les variations de  $k_i$  observées

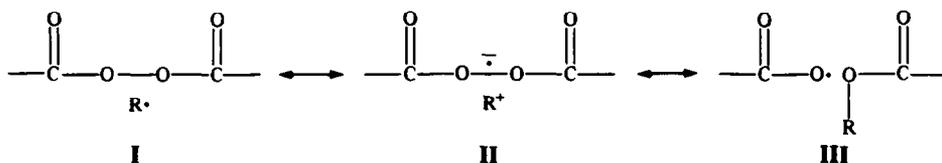
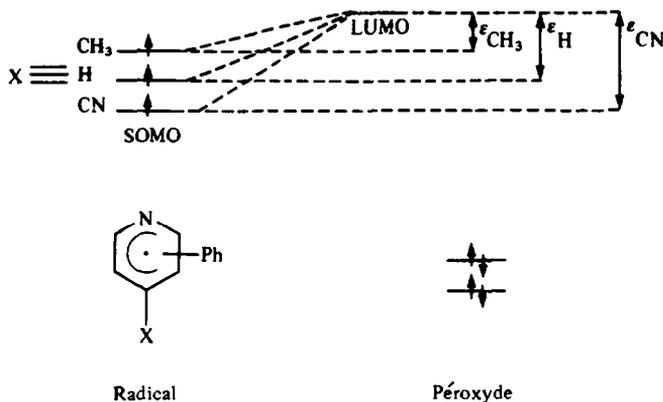


Schéma 5.



à une différence de concentration stationnaire des complexes  $\sigma$ , le mécanisme proposé pour le benzène seul ne convient pas. En effet, des calculs effectués en attribuant une plus grande stabilité aux complexes  $\sigma$  pour lesquels la délocalisation de l'électron célibataire sur l'azote pyridinique est possible, ne donnent pas de résultats satisfaisants.<sup>28</sup>

(c) On peut enfin envisager une attaque radicalaire sur l'atome d'azote ce qui différencierait le benzène des dérivés hétérocycliques, et les dérivés pyridiniques entre eux sans que la répartition des produits normalement attendus par décomposition du peroxyde de benzyle soit sensiblement modifiée (Tableau 1). Il est connu qu'un substituant CN en position 4 stabilise les radicaux alkyl-1 pyridinyle.<sup>29</sup> Ce type d'attaque n'a été observé qu'avec des radicaux organosilyle, organogermanyle et organostannyle;<sup>30</sup> nous avons essayé de le mettre en évidence avec des radicaux éthyle et phényle. Le radical phényl-1 cyano-4 pyridinyle n'étant pas connu, nous avons choisi pour modèle l'attaque de la carbométhoxy-4 pyridine par les radicaux éthyle, le radical éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle étant stable à température ambiante.<sup>31</sup> Après plusieurs essais nous avons retenu comme source de radicaux, la photolyse du diéthyl et du diphenyl mercure, le radical éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle étant stable dans les conditions de l'irradiation. Nous avons vérifié la formation de radicaux éthyle et phényle en observant le spectre RPE des nitroxydes résultant de leur addition à la PBN.<sup>32</sup> La photolyse du diéthyl-mercure à température ambiante dans la carbométhoxy-4 pyridine conduit à un radical dont le spectre RPE est identique à celui de l'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle préparé par réduction de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium comme le montre la Fig. 4. L'atome d'azote de la carbométhoxy-4 pyridine est donc attaqué par les radicaux éthyle, de même le spectre RPE du radical obtenu par photolyse du diphenyl mercure dans des conditions identiques est compatible avec celui attendu pour le phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle. Avec la cyano-4 pyridine, l'étude est plus difficile car ce composé est solide à température ambiante, nous avons dû réaliser les photolyses en solution benzénique, nous avons obtenu un signal RPE insuffisant pour permettre une conclusion indubitable quant à la nature du radical.

Parallèlement nous avons mis en évidence la très grande réactivité des radicaux éthyl-1 X-4 pyridinyle

(X = CN, CO<sub>2</sub>Me) vis-à-vis du peroxyde de benzyle. En effet l'adjonction de peroxyde à une solution de l'un de ces radicaux fait disparaître instantanément le signal RPE.

Nous pensons que l'augmentation de la décomposition induite radicalaire en présence de dérivés pyridiniques découle en partie de l'attaque de l'atome d'azote par les radicaux phényle. Le comportement particulier de la cyano-4 pyridine peut être attribué à la stabilisation des radicaux pyridinyle par effet captodatif.<sup>33</sup> Cette stabilisation doit diminuer de façon très importante  $k_6$ , pour des radicaux analogues  $k_6$  est de l'ordre de  $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>34</sup> si la décomposition induite est bien représentée par la relation 4,  $k_4$  sera augmentée, à condition que l'incidence de cette stabilisation sur  $k_4$  soit plus faible. Par suite de difficultés expérimentales que nous avons déjà signalées, la cyano-4 pyridine n'est pas le substrat adéquat pour la mise en évidence de ce dernier point, une étude en cours sur la carbométhoxy-4 pyridine devrait nous permettre de préciser l'influence de l'effet captodatif sur les constantes de vitesse  $k_4$  et  $k_6$ .

## CONCLUSION

La présence de substituants donneurs sur le cycle pyridinique accroît l'importance de la décomposition

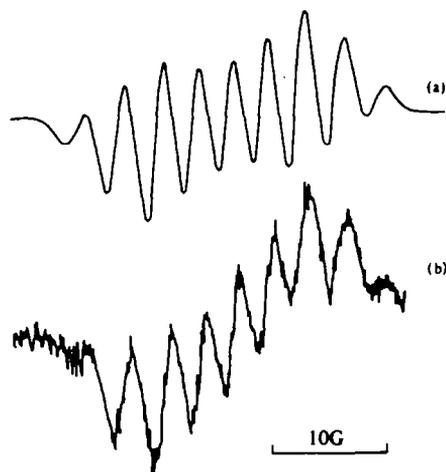


Fig. 4. Spectres RPE du radical éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle obtenus: (a) par réduction de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium; (b) par photolyse du diéthyl mercure dans la carbométhoxy-4 pyridine.

induite nucléophile du peroxyde de benzoyle. Cette décomposition ne produit pas de radicaux et sa proportion élevée (50% dans la méthyl-4 pyridine pure) justifie les faibles rendements en biaryles obtenus.<sup>4b</sup> En présence de substituant attracteur (cyano-4 pyridine) l'attaque nucléophile de la liaison peroxydique par l'azote pyridinique devient négligeable, par contre, la proportion de décomposition induite radicalaire très élevée ne peut pas s'expliquer par l'intervention exclusive de dérivés dihydropyridiniques. Nous avons proposé un mécanisme qui implique la participation de radicaux pyridinyle résultant de l'attaque de l'azote par le radical phényle, la formation de ces radicaux a été mise en évidence par RPE dans le cas de la carbométhoxy-4 pyridine. Cette proposition n'est pas contradictoire avec l'intervention des dihydropyridines dans la décomposition induite, les deux mécanismes doivent être considérés en présence de dérivés pyridiniques.

Si l'attaque des carbones du cycle pyridinique par des radicaux aryle et alkyle est bien connue puisqu'elle permet de synthétiser des pyridines diversement substituées, l'attaque de l'azote n'avait pas été envisagée jusqu'alors. La connaissance de la réactivité relative de l'azote et des carbones offre un intérêt théorique indéniable mais sa mesure présente de grandes difficultés expérimentales.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Produits de départ

Les produits commerciaux ( $\alpha$ -phényl *N*-tertiobutyl nitron, anhydride benzoïque, *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine, iodure d'éthyle, diéthyl mercure, diphenyl mercure) sont utilisés sans purification. Le peroxyde de benzoyle contenant 20 à 25% d'eau est recristallisé selon la méthode décrite.<sup>35</sup> La cyano-4 pyridine est purifiée par sublimation à 80° sous 20 mm de Hg. La carbométhoxy-4 pyridine est introduite dans 3 fois son volume d'éthanol puis distillée sous vide après filtration du solide blanc apparu (Eb: 130° sous 20 mm de Hg). Après décomposition de 12 g de peroxyde de benzoyle par litre, la méthyl-4 pyridine est distillée sur colonne à bande tournante. Cette opération est répétée jusqu'à obtention de résultats cinétiques reproductibles pour la décomposition du peroxyde dans la méthyl-4 pyridine pure. Une méthode de purification identique est appliquée pour la pyridine.

### Mesures cinétiques

La préparation du mélange est effectuée dans une boîte à gants maintenue sous azote. 40 ml de solvant préalablement dégazé (dérivé pyridinique + benzène) sont introduits dans un ballon à double enveloppe en présence ou en absence de PBN (0,88 g, 5 mmoles). Ce ballon à un col, fermé par une pastille d'élastomère, permet les échanges de matière avec l'extérieur sans risque de contamination par l'oxygène atmosphérique. Le peroxyde de benzoyle (1,21 g, 5 mmoles) dissous dans 10 ml de benzène est additionné au mélange réactionnel maintenu à 80°. L'équilibre thermique perturbé est rétabli en moins de 2 min, temps au bout duquel commence le prélèvement des échantillons. Pour le dosage du peroxyde nous avons adapté au problème de cinétique la méthode recommandée par Skellon et Wills.<sup>36</sup> Dans des erlens de 100 ml sont introduits de l'acide acétique (25 ml) et du carbonate acide de sodium (2 g). Grâce au dégagement de gaz carbonique, il est possible d'éliminer l'oxygène en entrouvrant plusieurs fois l'erien. On ajoute alors une solution d'iodure de potassium (2 ml d'une solution de KI 1,5 M) au moyen d'une seringue à travers la membrane d'élastomère du bouchon. A ce réactif on additionne le prélèvement (2 ml), par pesée de l'erien avant et après addition on calcule le volume de l'échantillon en tenant compte de la densité du mélange mesurée au préalable. Le dosage, par le thiosulfate de sodium ( $5 \times 10^{-2}$  M), de l'iode

dégagé est suivi par potentiométrie. Le tracé de  $\ln[P]$  en fonction du temps, généralement linéaire, permet de contrôler la précision de chaque mesure. Le calcul de la pseudo constante du premier ordre, effectué par la méthode des moindres carrés, donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98. Chaque expérience est répétée deux ou trois fois pour tester la reproductibilité des résultats.

### Analyse quantitative

Après décomposition totale du peroxyde de benzoyle, l'acide benzoïque formé est neutralisé par une solution aqueuse de carbonate de sodium; la phase organique est extraite à l'éther et séchée. Après acidification de la phase aqueuse, l'acide benzoïque est extrait à l'éther, séché et pesé. La phase organique est concentrée et les rendements en biaryles et en benzoates sont mesurés par CPG avec une référence interne. L'analyse des mélanges benzène/méthyl-4 pyridine est réalisée avec un chromatographe Varian-Aerograph 2400 dans les conditions A et B.

*Conditions A: colonne DEGS à 10% sur chromosorb G. 80/100 mesh, longueur 2 m, diamètre 3 mm, débit d'azote 30 ml min<sup>-1</sup> en isotherme à 175°. Les temps de rétention sont: méthyl-4 phényl-3 pyridine (18 min), phényl-4 pyridine (réf, 22 min), méthyl-4 phényl-2 pyridine (26 min), benzoate de phényl (41 min). Pour le biphenyle (7 min) une seconde référence a été utilisée, le méthyl-4 biphenyle (10 min).*

*Conditions B: colonne SE 30 à 5% sur chromosorb W. 80/100 mesh, longueur 1 m, diamètre 3 mm, débit d'azote 30 ml min<sup>-1</sup> en isotherme à 160°. Les temps de rétention sont benzoxyloxy-3 méthyl-4 pyridine (12 min), benzoxyloxy-2 méthyl-4 pyridine (15 min), dibromo-4,4', biphenyle (réf, 27 min).*

Les rendements en phényl pyridines sont mesurés dans les conditions A en isotherme à 170°, les temps de rétention sont: phényl-2 pyridine (13 min), phényl-3 pyridine (15 min), phényl-4 pyridine (17 min), méthyl-4 phényl-2 pyridine (réf, 20 min).

L'analyse du mélange benzène/cyano-4 pyridine est réalisée avec un chromatographe F & M 720, colonne asphaltée à 5% sur chromosorb G 45/60 mesh, longueur 2 m, diamètre 6 mm, débit d'hélium 60 ml min<sup>-1</sup> en isotherme à 230°. Les temps de rétention sont: phényl-4 pyridine (réf, 15 min), cyano-4 phényl-3 pyridine (24 min) cyano-4 phényl-2 pyridine (32 min).

La PBN et l'anhydride benzoïque sont dosés dans les conditions B en utilisant le mélange brut après décomposition totale du peroxyde. En isotherme à 160° les temps de rétention sont PBN (3 min), bromo-4 biphenyle (réf, 4 min 30 s), en isotherme à 180° ils sont: (dipyridyl-4,4')-1,2 éthylène (réf, 6 min), anhydride benzoïque (8 min). Une correction tenant compte de la perte de 30% d'anhydride benzoïque observée avec un ballon témoin est apportée.

### Analyse qualitative des produits

Les biaryles et les benzoates sont séparés par chromatographie sur alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, type II-III) éluant éther de pétrole et CPG préparative. L'acide benzoïque, le biphenyle et les phényl pyridines sont identifiés par comparaison de leurs caractéristiques physiques avec celles d'échantillons commerciaux. Le benzoate de phényle<sup>35</sup> et les phényl méthyl-4 pyridine<sup>37</sup> sont caractérisés par comparaison de leurs spectres IR enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer type 337 à double faisceau avec ceux d'échantillons préparés spécifiquement. Les phényl cyano-4 pyridines sont caractérisées par leurs spectres IR et leurs spectres RMN enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer modèle R10.<sup>38</sup> Les benzoxyloxy méthyl-4 pyridines sont mises en évidence par couplage spectrographie de masse CPG avec un spectrographe AEI MS 30 à double focalisation. Benzoxyloxy-2 méthyl-4 pyridine: *m/e* (intensité rel.) 213 (M<sup>+</sup> 16,5), 106 (9), 105 (100), 92 (13), 78 (20), 77 (70), 65 (16), 51 (52). Benzoxyloxy-3 méthyl-4 pyridine: *m/e* (intensité rel.): 213 (M<sup>+</sup> 3), 184 (10,5), 183 (5,5), 106 (8), 105 (100), 77 (30), 51 (11).

L'anhydride benzoïque est mis en évidence par comparaison de son temps de rétention en CPG avec celui d'un échantillon commercial. Par addition d'eau le pic attribué à

l'anhydride benzoïque disparaît au profit d'un produit ayant le même temps de rétention que l'acide benzoïque.

Le *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine est extrait du mélange obtenu après décomposition du peroxyde de benzoyle (18 g, 75 mmoles) dans la méthyl-4 pyridine (300 ml) à 110°. Après évaporation de la méthyl-4 pyridine, dissolution dans le chloroforme (30 ml), neutralisation de l'acide benzoïque par le carbonate de sodium (8 g), le filtrat est distillé sous pression réduite, la fraction recueillie à 145–151° sous 13 mm de Hg contient les phényl-méthyl-4 pyridines et le *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine qui précipite. Le spectre IR du produit obtenu (7,3 mg) après filtration et lavage à l'éther est identique à celui du *N*-oxyde de méthyl-4 pyridine commercial.

#### Mise en évidence de l'attaque de l'azote pyridinique

Les spectres RPE des radicaux éthyl-1 cyano-4 pyridinyle<sup>29b</sup> éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle<sup>39</sup> obtenus par réduction des iodures d'éthyl-1 cyano-4 pyridinium et d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium par le zinc activé<sup>40</sup> sont effectués avec un appareil Brücker ER 100 D en solution dans le benzène. Si on additionne 50 µl d'une solution de peroxyde dans le benzène (0,4 M) à 1 ml de solution de radical, le signal RPE disparaît.

Après 1 min d'irradiation, avec une lampe à vapeur de mercure de 500 W, du diéthylmercure (13 mg,  $5 \times 10^{-2}$  mmole) dans le benzène (1 ml) en présence de PBN (9 mg,  $5 \times 10^{-2}$  mmole) on observe le spectre RPE du radical (phényl-1 propyl) tertiobutyl nitroxyde. Dans les mêmes conditions, avec le diphenyl mercure (1,8 mg,  $5 \times 10^{-3}$  mmole) on obtient le spectre du (diphényl méthyl) tertiobutyl nitroxyde. Après 30 s d'irradiation la photolyse du diéthylmercure (13 mg,  $5 \times 10^{-2}$  mmole) dans la carbométhoxy-4 pyridine (1 ml) on observe un radical dont le spectre RPE est identique à celui de l'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle. Avec le diphenyl mercure (1,8 mg,  $5 \times 10^{-3}$  mmole) dans le carbométhoxy-4 pyridine (1 ml) on observe par RPE un radical correspondant vraisemblablement au phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle. Par photolyse du diéthylmercure (50 mg, 0,2 mmole) dans une solution de cyano-4 pyridine (0,2 g, 2 mmoles) dans le benzène (1 ml) on obtient un signal RPE de très faible intensité. Il en est de même avec le diphenyl mercure (1,8 mg,  $5 \times 10^{-3}$  mmole).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> A. Clerici, F. Minisci et O. Porta, *Gazz. Chim. Ital.* **103**, 171 (1973); K. Pfeleger, W. Fuchs et M. Pailer, *Monatsh. Chem.* **109**, 597 (1978); D. Chianelli, L. Testaferri, M. Tiecco et M. Tingoli, *Tetrahedron* **38**, 657 (1982).
- <sup>2</sup> R. Itô, T. Migita, N. Morikawa et O. Simamura, *Tetrahedron* **21**, 955 (1965); F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* **62**, 1 (1976); M. Fiorentino, L. Testaferri, M. Tiecco et L. Troisi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 87 (1977); G. Vernin, L. Bouscasse, J. Metzger et C. Parkanyi, *J. Chem. Res. (S)*, 26 (1979).
- <sup>3</sup> M. J. Perkins et J. K. Kochi, *Free Radicals*, Vol. 2, p. 231. J. Wiley & Sons, New York (1973).
- <sup>4</sup> D. H. Hey et G. H. Williams, *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. 2, p. 47. Logos Press, Academic Press, London (1967); <sup>b</sup>S. Vidal, J. Court et J. M. Bonnier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 497 (1976).
- <sup>5</sup> W. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1976 (1946); C. E. H. Bawn et S. F. Mellish, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 1216 (1951).
- <sup>6</sup> W. A. Pryor et H. T. Bickley, *J. Org. Chem.* **37**, 2885 (1972); <sup>b</sup>S. Kashino, Y. Mugino et S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **40**, 2004 (1967).
- <sup>7</sup> D. F. De Tar, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4058 (1967).
- <sup>8</sup> J. L. Sebedio, J. Sorba, J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron* **37**, 2829 (1981).
- <sup>9</sup> S. Vidal, J. Court et J. M. Bonnier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 663 (1982).
- <sup>10</sup> E. G. Janzen et C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 205 (1975).
- <sup>11</sup> M. Kamimori, H. Sakuragi, T. Suehiro, K. Tokumaru et M. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **50**, 1195 (1977).
- <sup>12</sup> D. F. Church et W. A. Pryor, *J. Org. Chem.* **45**, 2866 (1980); <sup>b</sup>C. Walling et C. Zhao, *Tetrahedron* **38**, 1105 (1982).
- <sup>13</sup> D. B. Denney et D. Z. Denney, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1389 (1960).
- <sup>14</sup> D. B. Denney et M. A. Greenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 979 (1957).
- <sup>15</sup> C. Filiatre, R. Lalande et J. P. Pometan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1147** (1975).
- <sup>16</sup> K. H. Pausacker, *Austral. J. Chem.* **11**, 200 (1958).
- <sup>17</sup> D. H. McDaniel et H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
- <sup>18</sup> B. G. Ramsey et F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3314 (1974).
- <sup>19</sup> D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions*. Butterworths, London (1965).
- <sup>20</sup> V. J. Traynelis et R. F. Martello, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2744 (1960); V. J. Traynelis, J. P. Kimball et K. Yamauchi, *J. Org. Chem.* **40**, 1313 (1975).
- <sup>21</sup> W. A. Pryor et W. H. Hendrickson, Jr, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1459 (1983).
- <sup>22</sup> K. Nozaki et P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).
- <sup>23</sup> K. U. Ingold et B. P. Robert, *Free Radical Substitution Reactions*. Wiley Interscience (1971).
- <sup>24</sup> U. Eisner et J. Kuthan, *Chem. Rev.* **72**, 1 (1972).
- <sup>25</sup> G. B. Gill et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 995 (1965).
- <sup>26</sup> K. Tokumaru et O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **36**, 333 (1963).
- <sup>27</sup> O. Kikuchi, K. Suzuki et K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **52**, 1086 (1979).
- <sup>28</sup> S. Vidal, Thèse d'Etat, Grenoble (1982).
- <sup>29</sup> R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky et F. Soti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1422 (1974); <sup>b</sup>A. R. Katritzky et F. Soti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1427 (1974).
- <sup>30</sup> A. Alberti et G. F. Pedulli, *Tetrahedron Lett.* **35**, 3283 (1978).
- <sup>31</sup> E. M. Kosower et E. J. Poziomek, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2035 (1963).
- <sup>32</sup> E. G. Janzen et B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4481 (1969).
- <sup>33</sup> H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella et Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).
- <sup>34</sup> S. Tero-Kubota, Y. Sano et Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3711 (1982); K. Akiyama, S. Tero-Kubota et Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3601 (1983).
- <sup>35</sup> A. I. Vogel, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*. Longmans, London (1962).
- <sup>36</sup> J. H. Skellon et E. D. Wills, *Analyst.* **73**, 78 (1948).
- <sup>37</sup> J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3310 (1965).
- <sup>38</sup> J. Court, S. Vidal et J. M. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3107 (1972).
- <sup>39</sup> E. M. Kosower et E. J. Poziomek, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5515 (1964).
- <sup>40</sup> L. F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*. J. Wiley, New York (1967).