

Radicaux Pyridyle. Effet *ortho* avec les Alcoyl Benzenes

Mme C. Filippi, et Mm H. Jm. Dou, G. Vernin et J. Metzger

Laboratoire de Chimie Organique A, Centre de St Jérôme, 13 Marseille 13013, France

Reçu Octobre 9, 1972

Les alcoyl benzenes (R = Me, Et, Pr, But *t.*) ont été largement utilisés comme substrats pour l'étude des radicaux aryle ou alcoyle (1,2), sans que des interactions particulières substrats radicaux soient mises en évidence, exceptées les interactions stériques. Dans le cas des radicaux pyridyl-2 où le doublet de l'atome d'azote est voisin des substituants portés par le noyau aromatique, nous avons mis en évidence un effet *ortho* important.

Hey et Weingarten pour la première fois ont mentionné cet effet (2,3,4) entre un substituant porté par le substrat et un groupement porté par le radical en position *ortho* de celui-ci. Cependant, il était difficile de déterminer dans ce cas quelle était la part due aux interactions stériques. Abramovitch (5) en utilisant la pyridine comme substrat éliminait tout effet stérique en remplaçant le groupement substituant le substrat par le doublet porté par l'atome d'azote. Il mettait ainsi en évidence que: (I) pour la pyridine et pour le radical orthonitrophényle, une attraction entre le doublet de l'atome d'azote et le groupement nitro conduisait à une plus grande substitution en position α , (II) pour la pyridine et le radical *ortho*-tolyle, une répulsion entre le doublet de l'atome d'azote et le groupement méthyle conduisait à une plus faible substitution en position α .

Lors de l'étude des radicaux pyridyl-2 et -3, dans le but de déterminer leur polarité, nous avons mis en évidence une interaction importante entre le doublet de l'atome d'azote du radical pyridyl-2 et le groupement méthyle du toluène. En effet, l'état de transition de la réaction étudiée, est presque semblable à celui décrit par Abramovitch.

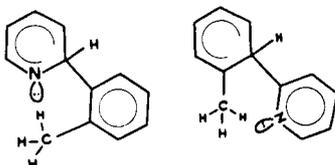


Figure 1

Les résultats obtenus, pourcentages en isomères et réactivité sont les suivants:

Radicaux	Substrat Toluène			Réactivité Totale (a)
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
Pyridyl-2	47	27	26	2.70
Pyridyl-3	58	24	18	3
Methyl-6 Pyridyl-2	48	28.5	23.5	

(a) Les réactivités totales sont indiquées par rapport au benzène.

On peut ainsi constater que la différence entre les pourcentages de substitution en *ortho* peut s'expliquer par un effet *ortho*: (I) la répulsion entre le doublet de l'azote et le groupement méthyle conduit à un pourcentage de substitution en *ortho* plus faible pour le radical pyridyl-2 que pour le radical pyridyl-3.

Dans le cas du nitrobenzène utilisé comme substrat, nous n'avons pas pu mettre en évidence tous les isomères, mais la réactivité par rapport au benzène a été déterminée:

Radicaux	Substrat Nitrobenzène	Réactivité Totale (a)
Pyridyl-2		0.15 < K < 0.2
Pyridyl-3		0.14

(a) Les réactivités totales sont indiquées par rapport au benzène.

Ces derniers résultats montrent clairement que les radicaux étudiés ont un caractère électrophile puisqu'un substrat désaturé en électrons conduit à une réactivité globale plus faible que celle du radical phényle ($K/\Phi \# 3$) qui peut être considéré comme neutrophile.

Application de l'effet *ortho* à d'autres hétérocycles.

Cet effet recherché en série thiazolique n'a pas conduit aux résultats attendus avec le toluène ou le nitrobenzène (6):

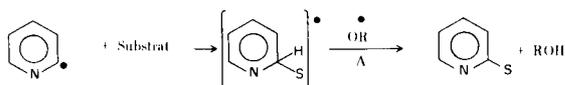
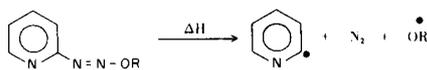
Radicaux	Substrat Toluène			Réactivité Totale (a)
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
Thiazolyl-4	60	25	15	2.5
Thiazolyl-5	63.5	20.5	16	3

(a) Les réactivités totales sont indiquées par rapport au benzène.

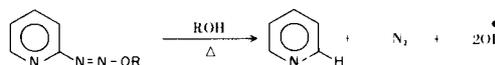
On constate ainsi que pour une réactivité globale pratiquement identique à celle de la série pyridinique, la différence entre les pourcentages de thiazolylation en position *ortho* est beaucoup plus faible. Ceci peut s'expliquer par la différence de géométrie entre le cycle thiazolique et le cycle pyridinique (7); en effet lors de la quaternisation des thiazoles et des pyridines par l'iodure de méthyle, la gêne stérique apportée par les groupements alcoyle adjacents à l'atome d'azote est beaucoup plus forte en série pyridinique. En outre, il faut aussi souligner que la basicité du cycle thiazolique est beaucoup plus faible que celle de la pyridine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

En série pyridinique les radicaux sont obtenus par décomposition de l'amine correspondante par du nitrite d'isoamyle (8,9) on peut schématiser la réaction:



Une réaction secondaire pourrait être la formation de pyridine par le processus:



ce qui expliquerait la présence de dipyrindyles différents du dipyrindyl-2,2' ou 3,3' dans le milieu réactionnel. En outre l'étape A qui conduit à l'oxydation du complexe σ intermédiaire permet d'apprécier avec plus de précision les réactivités globales (10).

Dans le cas des radicaux thiazolyle, la décomposition photochimique des iodures a permis de les obtenir, et dans ce cas on a tenu compte dans les analyses des réactions secondaires de photoisomérisation (11).

Les différents composés nécessaires à l'identification des produits obtenus ont été synthétisés par une méthode déjà décrite (12,13), ou ont été isolés par chromatographie et ensuite spectrographiés en spectrométrie de masse (appareil Varian MAT couplé).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. H. Hey in "Vistas in Free Radical Chemistry," Pergamon Press, Ltd., 1959, p. 209.
- (2) G. I. J. Cadogan, D. H. Hey et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1425 (1955).
- (3) D. H. Hey, N. H. Moulden et G. H. Williams, *ibid.*, 3769 (1960).
- (4) H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **29**, 730 (1964).
- (5) R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 2175 (1964).
- (6) R. Jauffred, These Sciences, Marseille (1971).
- (7) R. Gallo, These Sciences, Marseille (1969).
- (8) J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, 4257 (1962).
- (9) J. I. G. Cadogan, D. A. Roy et D. M. Smith, *J. Chem. Soc. C.*, 1249 (1966).
- (10) G. Vernin, J. C. Poite, J. P. Aune, H. Jm. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, 1103 (1971).
- (11) G. Vernin, J. C. Poite, H. Jm. Dou et J. Metzger, *ibid.*, 3157 (1972).
- (12) G. Vernin, H. Jm. Dou et J. Metzger, *J. Chem. Soc.*, 1678 (1970).
- (13) G. Vernin, R. Jauffred, C. Ricard, H. Jm. Dou et J. Metzger, *ibid.*, 1145 (1972).