

SUR LA REVERSIBILITE DE L'ADDITION DU RADICAL PHENYLE SUR UN SUBSTRAT AROMATIQUE

S. Vidal, J. Court et J.M. Bonnier*

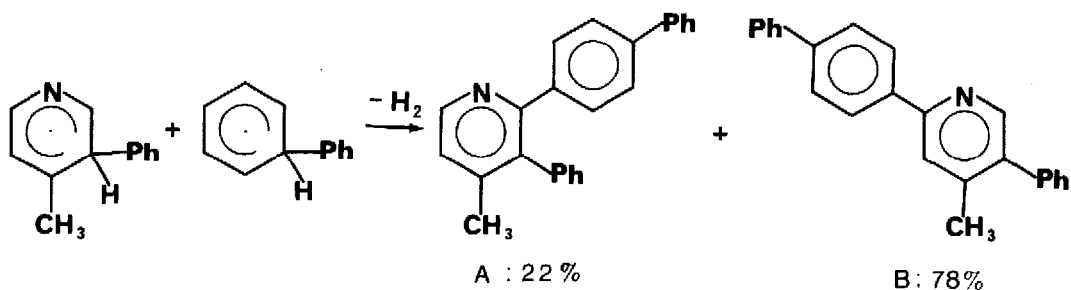
Laboratoire de Chimie Générale, Université Scientifique et Médicale de Grenoble

B.P. n° 53 Centre de Tri Grenoble Cedex 38041

(Received in France 23 February 1976; received in UK for publication 3 May 1976)

La non réversibilité de l'addition du radical phényle sur un substrat aromatique¹ a été remise en cause récemment² sur la base des variations en présence d'oxydant des pourcentages d'isomères et des constantes de vitesse obtenus lors de la phénylation de dichlorobenzènes. Nous avons observé des variations similaires dans le cas de la méthyl-4 pyridine en additionnant³ au peroxyde de benzoyle un oxydant. Nous interprétons ces résultats par la formation de produits lourds provenant de la dimérisation des complexes σ . Il n'est donc pas à notre avis nécessaire de remettre en cause la non réversibilité du radical phényle sur un substrat aromatique.

Lors de la phénylation radicalaire de la méthyl-4 pyridine dans le benzène selon des conditions expérimentales déjà décrites³, nous avons isolé, outre le paraquaterphényle, deux produits secondaires A et B ; leur mode de formation et leur structure sont donnés dans le schéma 1.



SCHEMA I

Il faut noter que les composés A et B dérivent du complexe σ en position 3, par contre aucun dimère résultant de l'attaque en position 2 n'est observé. Ce fait est en accord avec les valeurs des effets isotopiques en position 2 : $k_H/k_D=1$ et 3 : $k_H/k_D=3,7$ rapportées par ailleurs⁴.

Les pourcentages d'isomères phénylés apparents et corrigés compte tenu de la formation des dérivés A et B sont reportés dans le tableau 1. En présence de nitrobenzène (1g/g de peroxyde), les réactions secondaires ne sont pas totalement supprimées, par contre l'acétate de cuivre⁵ conduit à des résultats plus probants malgré les faibles rendements en produits phénylés.

Tableau I

| Additifs | Phényl-2 méthyl-4 pyridine | | | Phényl-3 méthyl-4 pyridine | | | Dimères |
|--|----------------------------|--------|---------|----------------------------|--------|---------|-----------------------|
| | Rdt | (%)app | (%)corr | Rdt | (%)app | (%)corr | Rdt |
| Néant | $3,7 \times 10^{-2}$ | 58,5 | 47,5 | $2,6 \times 10^{-2}$ | 41,5 | 52,5 | $1,39 \times 10^{-2}$ |
| PhNO ₂ (1g) | $3,3 \times 10^{-2}$ | 46 | 44 | $3,85 \times 10^{-2}$ | 54 | 56 | $0,35 \times 10^{-2}$ |
| (CH ₃ COO) ₂ Cu (0,5g) | 2×10^{-2} | 43 | 43 | $2,6 \times 10^{-2}$ | 57 | 57 | 0 |

Les rendements (Rdt) sont exprimés en mole par mole de peroxyde et ne concernent que les produits résultant de l'attaque de la méthyl-4 pyridine³.

Il apparaît (tableau I) que si la présence d'additif modifie notablement les pourcentages d'isomères apparents, la variation des pourcentages corrigés est beaucoup plus faible. Cette variation est un peu supérieure aux erreurs expérimentales dans le cas où le peroxyde est utilisé seul, mais il faut noter qu'un 3ème dimère possible, l'orthobiphénylyl-6 phényl-3 méthyl-4 pyridine, n'a pu être isolé.

La dimérisation des complexes intermédiaires explique donc la variation des pourcentages d'isomères dans le cas de la méthyl-4 pyridine. Nous pensons qu'avant de conclure à la réversibilité de l'attaque par les radicaux phényles des hydrocarbures aromatiques⁶, il est nécessaire de s'assurer de l'absence de produits de dismutation et de dimérisation des complexes intermédiaires, de tels produits ayant été mis en évidence en série hétéroaromatique (méthyl-4 pyridine) et en série aromatique (benzène).

REFERENCES

- 1 R.A. Jackson, J.C.S. Chem. Comm., (1974), p. 573 ; D.J. Atkinson, M.J. Perkins et P. Ward, J. Chem. Soc. (C), (1971), p. 3240 ; E.L. Eliel, S.M. Meyerson, Z. Welvart et S.H. Wilen, J. Amer. Chem. Soc., (1960), 82, 2936.
- 2 R. Henriquez et D.C. Nonhebel, J.C.S. Chem. Comm., (1974), p. 987 ; R. Henriquez et D.C. Nonhebel, Tetrahedron Letters, (1975), p. 3855 et 3857.
- 3 S. Vidal, J. Court et J.M. Bonnier, J.C.S. Perkin II, (1973), p. 2071.
- 4 S. Vidal, J. Court et J.M. Bonnier, J.C.S. Perkin II, sous presse.
- 5 D.H. Hey, K.S.Y. Liang et M.J. Perkins, Tetrahedron Letters, (1967), p. 1477.
- 6 Une étude de la composition isotopique de la méthyl-4 pyridine avant et après réaction serait déterminante ; cependant, vu les faibles rendements en produits phénylés, elle ne nous a pas permis de conclure.