

## ETUDES PHOTOCHEMIQUES—VI<sup>1</sup>

### MECANISME DE LA PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRIDINE EN SOLUTION

S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.-P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques de Lille,  
B.P. 36, 59-Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 3 March 1971; Received in the UK for publication 16 March 1971).

**Résumé**—La pyridine irradiée dans le cyclohexane sous courant de N<sub>2</sub> fournit du bicyclohexyle, de la cyclohexyl-2 et 4 pyridine et de la dicyclohexyl-2,5 pyridine. Sous courant d'O<sub>2</sub>, la formation des produits de substitution n'est diminuée que de 20%, celle de bicyclohexyle décroît dans le rapport de 10 à 1. Il se forme du cyclohexanol et de la cyclohexanone par réaction du radical cyclohexyle sur O<sub>2</sub>. Le produit primaire de la réaction de la pyridine excitée est le radical pyridinyle I. La pyridine est 6 fois moins abstracteur d'hydrogène que la benzophénone. La réaction de recombinaison des radicaux a lieu principalement dans la cage de solvant.

Le radical I a été caractérisé par RPE dans le méthylcyclohexane et dans le méthanol. Sa formation est monophotonique.

**Abstract**—Irradiation of pyridine in cyclohexane under N<sub>2</sub> yields bicyclohexyl, 2- and 4-cyclohexylpyridine and 2,5-dicyclohexylpyridine. In the presence of oxygen, the yield of the pyridine photosubstituted compounds is reduced only by 20%, but the yield of bicyclohexyl is reduced to one tenth. Cyclohexanol and cyclohexanone are formed by reaction of the cyclohexyl radical with O<sub>2</sub>. The primary product of the excited pyridine photoreaction is the pyridinyl radical I. Pyridine has one sixth of the hydrogen abstractor strength of benzophenone. The reaction between radical I and the solvent occurs within the solvent cage.

Radical I has been characterised by ESR in methyl cyclohexane and in methanol. Its formation is a monophotonic process.

DE NOMBREUSES réactions de photosubstitution de dérivés aza-aromatiques ont été décrites au cours des dernières années<sup>2</sup> mais, à part celui de l'acridine,<sup>3</sup> le mécanisme de ces réactions est mal connu.<sup>4</sup>

Nous avons cherché à élucider celui de la photosubstitution de la pyridine par des solvants protiques en isolant les produits formés lors de l'irradiation de la pyridine dans le cyclohexane soit sous courant d'azote, soit sous courant d'oxygène et en étudiant les spectres de RPE obtenus par irradiation de solutions gélifiées de pyridine soit dans le méthanol, soit dans l'éthanol, soit dans le méthylcyclohexane.

La photosubstitution de la pyridine par un solvant protique est une réaction radicalaire,<sup>5</sup> monophotonique.

#### *I Irradiation de la Pyridine dans un Solvant Protique*

##### *(A) Sous courant d'azote*

Une solution à 1% de pyridine dans le cyclohexane est irradiée sous courant d'azote pendant 24h, à 2537 Å à l'aide de lampes Rayonnet R.S. Après évaporation du solvant, on isole par CPV\* préparative du bicyclohexyle, de la cyclohexyl-2

CPV\* = chromatographie en phase vapeur.

pyridine, de la cyclohexyl-4 pyridine et de la dicyclohexyl-2,5 pyridine dans un rapport 20-10-10-1.<sup>5</sup> 2% de la pyridine réagit dans ces conditions. Les produits isolés ont été caractérisés par leur analyse, leur spectre infrarouge et leur spectre de résonance magnétique nucléaire qui sont décrits dans le Tableau I. La formation de bicyclohexyle conduit à penser que la réaction est radicalaire.

### (B) *Sous courant d'oxygène*

Le mode opératoire est le même que celui utilisé lors des réactions sous courant d'azote. En plus des produits de substitution de la pyridine précédemment obtenus mais formés avec des rendements d'environ 20% moindres, il se forme du cyclohexanol et de la cyclohexanone. Le pourcentage de bicyclohexyle a diminué dans le rapport 10-1. La quantité de cyclohexanone et de cyclohexanol formés est voisine du double de celle de bicyclohexyle qui a disparu. Après isolement en CPV préparative, les produits d'oxydation du cyclohexane et de substitution de la pyridine ont été caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques.

Si l'on irradie en présence d'oxygène une solution à 1% de pyridine dans du tétrahydrofurane, il se forme de la butyrolactone (0.1% par rapport au THF).

### (C) *Interprétation des résultats*

L'oxydation du solvant provient de la réaction des radicaux du solvant, cyclohexyle ou tétrahydrofurannyle avec l'oxygène à l'état fondamental et non d'une oxydation d'un autre type.

Les radicaux cyclohexyle ou tétrahydrofurannyle sont formés par arrachement d'un atome d'hydrogène par la pyridine excitée. Ceci est en accord avec les données du Tableau II est découle du fait que les réactions de photosubstitution de la pyridine sont monophotoniques.

### *L'oxydation du solvant ne provient pas*

(a) d'une réaction sur le solvant d'oxygène excité obtenu par photosensibilisation par la pyridine.  $O_2 \{^1\Sigma_g^+\}$  a une durée de vie trop courte pour pouvoir intervenir.<sup>6</sup>  $O_2 \{^1\Delta_g\}$  ne peut, dans ces réactions, qu'on rôle mineur.

*En effet.* (i) Il se forme des quantités pratiquement équivalentes de produits d'oxydation du cyclohexane quand ce composé est irradié sous courant d'oxygène avec une lampe de Tungstène de 200 W. en présence ou en absence d'éosine. L'éosine est un sensibilisateur très connu de l'oxygène, qu'il excite à l'état  $O_2 \{^1\Delta_g\}$ .<sup>6</sup>

(ii) Le diaza-1,4 bicyclo (2.2.2) octane (DABCO) n'a aucun effet sur l'oxydation du solvant. C'est un bon inhibiteur de  $O_2 \{^1\Delta_g\}$ .<sup>7</sup>

La durée de vie très courte des états excités de la pyridine<sup>8</sup> ne favorise pas un transfert d'énergie à partir de l'un d'entre eux. Lemaire a pourtant mis en évidence un transfert d'énergie de la pyridine au *cis*-2 butène.<sup>9</sup>

(b) de la formation d'un complexe de transfert de charge entre le solvant et l'oxygène.<sup>10</sup>

Dans des solutions irradiées à 2537 Å, la pyridine absorbe certainement la majorité de la lumière. C'est seulement quand la pression d'oxygène est supérieure à 1 atm. que le complexe de transfert de charge se forme en quantité appréciable.<sup>10</sup>

Lors de l'irradiation à 2537 Å du solvant pur sous courant d'oxygène, il ne se forme que le cinquième pour le cyclohexane et le quart pour le tétrahydrofurane des produits d'oxydation obtenus lors de l'irradiation de solutions à 1% de pyridine dans le solvant considéré.

Même si elle existe, la contribution du complexe de transfert de charge est très faible.

Par irradiation sous courant d' $O_2$  à  $3000 \text{ \AA}^*$  d'une solution de benzophénone dans le cyclohexane, on obtient 6.5 fois plus de cyclohexanone et de cyclohexanol que lors de l'irradiation sous courant d' $O_2$  à  $2537 \text{ \AA}$  d'une solution de concentration équivalente en pyridine et 50 fois plus que lorsque le cyclohexane pur est irradié sous courant d' $O_2$  à  $3000 \text{ \AA}$ . Il est bien connu que la benzophénone irradiée dans un solvant hydrocarboné RH conduit aux radicaux  $R^\cdot$  et  $\phi-COH-\phi$ .<sup>11</sup> Les radicaux cyclohexyle formés par abstraction d'hydrogène par la benzophénone réagissent avec l'oxygène à l'état fondamental et conduisent aux dérivés oxygénés du cyclohexane. C'est une réaction classique de piégeage de radicaux.<sup>12</sup> L'obtention de l'hydroperoxy-2 tétrahydrofurane par irradiation de solutions oxygénées de benzophénone dans le THF est décrite.<sup>13</sup>

De ces expériences, il semble que l'on puisse déduire que la pyridine a un comportement tout à fait analogue à celui de la benzophénone mais qu'elle est 6.5 fois moins abstracteur d'hydrogène que ce composé. Il n'est pas étonnant que nous n'ayons pas obtenu de peroxydes lors de l'irradiation de solutions oxygénées de pyridine, tant dans le cyclohexane que dans le THF. Une trace d'eau décompose les peroxydes en les transformant en cétone ou alcools.<sup>13a</sup>

Le fait que la réaction de la pyridine, comme celle de la quinoléine et de l'isoquinoléine,<sup>14</sup> soit monophotonique (*vide infra*) permet d'exclure le mécanisme proposé par

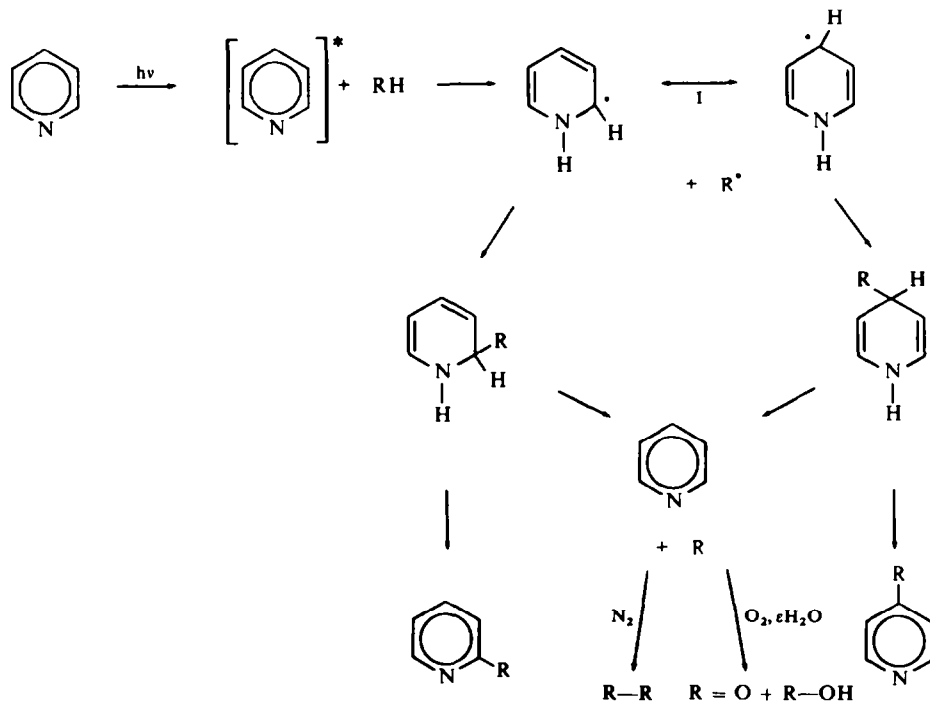


FIG 1.

\* Les manipulations à  $3000 \text{ \AA}$  ont été effectuées avec des lampes Philips HOQ 400 dans un réacteur en Pyrex.

Ochiai et ses collaborateurs<sup>15</sup> pour la réaction de l'amino-4 pyrazolo (3,4-*d*) pyrimidine avec le méthanol et confirme la similitude de comportement de la pyridine et de la benzophénone: selon Ochiai, il y aurait transfert d'énergie du dérivé aza-aromatique au solvant, dissociation du solvant et attaque du radical du solvant ainsi formé sur le dérivé aza-aromatique à l'état fondamental. Ceci nécessite un processus biphotonique: l'irradiation du naphthalène dans des solvants protiques<sup>16</sup> conduit à la formation de radicaux du solvant par un processus biphotonique. (Dans ce cas aucun produit de substitution du naphthalène ne se forme).

La substitution de la pyridine par le radical cyclohexyle conduit à 80% de cyclohexyl-2 pyridine, 15% de cyclohexyl-4 pyridine et 5% de cyclohexyl-3 pyridine. Ceci est aussi un argument contre le mécanisme d'Ochiai.<sup>17</sup> Le fait que la formation du radical pyridinyle se fasse par un processus monophotonique exclue que la formation de ce radical ait lieu par action sur la pyridine à l'état fondamental du radical H<sup>•</sup> obtenu par décomposition du cyclohexane excité en radicaux cyclohexyle et H<sup>•</sup>.

Les faits expérimentaux cités ci-dessus et les résultats obtenus par RPE qui sont analysés dans la suite de l'article—mise en évidence du radical I—, nous conduisent à proposer que la photosubstitution de la pyridine se fasse suivant le mécanisme résumé par le schéma de la Fig 1.

Il est tout à fait semblable à celui proposé pour expliquer les réactions de photosubstitution de la quinoléine et de l'isoquinoléine en milieu acide<sup>18</sup> et en milieu neutre<sup>14</sup> de la quinoxaline et de la cinnoline<sup>19</sup> de l'acridine<sup>2</sup> et de la phénazine.<sup>2</sup>

C'est une forme mésomère du radical I, II, qui permet de rendre compte des réactions de photosubstitution radicalaires du (pyridyl-4)-1,2 éthylène<sup>20</sup> (Fig 2).

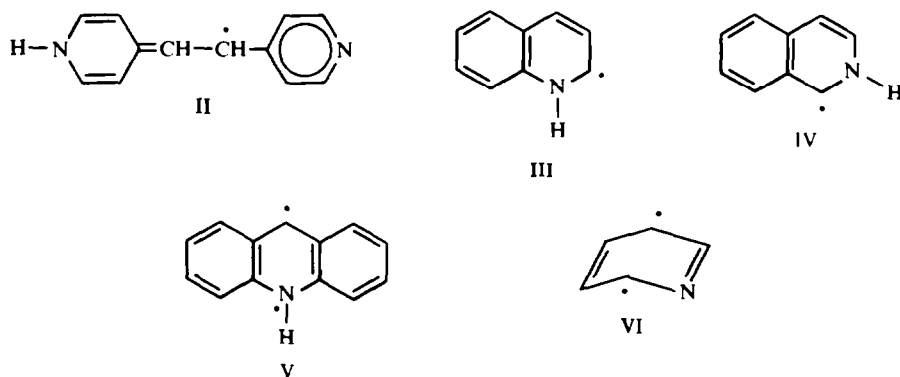


FIG 2.

Nous avons montré par RPE que les radicaux III et IV, (Fig 2) sont les intermédiaires des réactions de photosubstitution en milieu neutre de la quinoléine et de l'isoquinoléine.<sup>14</sup> Il a été prouvé par photolyse éclair<sup>21</sup> et par RPE<sup>22</sup> que le radical V est, du moins en partie, l'intermédiaire des réactions photochimiques de l'acridine dans les alcools.

Les composés dihydro postulés comme intermédiaires dans les réactions de photosubstitution des dérivés aza-aromatiques n'ont été isolés que dans le cas de pyridine possédant des groupements électro-attracteurs en 3 et en 5,<sup>23</sup> de la quinoxaline et de

la cinnoline<sup>19</sup> de l'acridine.<sup>24</sup> Dans la majorité des cas, ces composés dihydro ne sont pas stables. Ils se réaromatisent à la température ordinaire.<sup>24</sup>

Nous attribuons le fait que la diminution du rendement en produit de substitution de la pyridine ne soit que de 20%, quand la réaction a lieu en présence d'oxygène, à ce que au moins 80% des réactions de recombinaison des radicaux I avec le radical cyclohexyle qui conduisent aux dérivés dihydro ont lieu dans la cage du solvant.

Nous pensons que chaque molécule de pyridine qui réagit avec le cyclohexane donne un radical I et un radical cyclohexyle et que le départ de l'un d'entre eux de la cage de solvant est peu probable; la probabilité de recombinaison de deux radicaux I ou de deux radicaux cyclohexyles est identique. Aux concentrations où nous travaillons (solutions à 1% de pyridine), il n'y a pas formation de dimères de la pyridine.<sup>25</sup> Lorsque la réaction a lieu en présence d'oxygène, aucun produit d'oxydation de la pyridine, qui devrait résulter de la réaction entre le radical I et O<sub>2</sub>, n'a été mise en évidence. Si les radicaux sortaient de la cage de solvant, la formation de produits de substitution de la pyridine devrait être inhibée dans le même rapport que celle du bicyclohexyle (la quantité de bicyclohexyle formée décroît dans le rapport 10-1). Des considérations précédentes il découle qu'il est peu probable que l'oxygène pénètre dans la cage de solvant.

Etant donnés les pourcentages relatifs de formation du bicyclohexyle {2} et des deux cyclohexylpyridines {1} quand la réaction a lieu en absence d'oxygène, nous en déduisons que au moins 66% des composés dihydro se réaromatisent en redonnant de la pyridine et le radical cyclohexyle, qui s'échappe alors de la cage de solvant et conduit suivant les conditions expérimentales soit au bicyclohexyle, soit à la cyclohexanone et au cyclohexanol. Il faut tenir compte, dans ce calcul, de la possibilité de recombinaison des radicaux cyclohexyles avec des radicaux H<sup>•</sup> qui se forment lors de la réaromatization.

La diminution de 20% de la quantité de cyclohexylpyridine formée lorsque la réaction a lieu en présence d'oxygène, peut éventuellement s'expliquer par une oxydation des composés dihydro conduisant principalement à la pyridine.<sup>26</sup>

La formation de la dicyclohexyl-2,5 pyridine ne peut s'expliquer par le Schéma 1. En effet, si le composé se formait par réaction de la cyclohexyl-2 pyridine, le rendement devrait être  $1/100 \times 1/100 = 1/10000$  compté par rapport à la pyridine de départ (1/100 étant le % de cyclohexyl-2 pyridine par rapport à la pyridine de départ) or il s'en forme 3/1000.

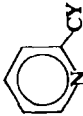
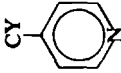
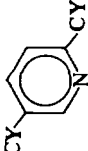
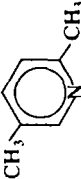
Un mécanisme tel que celui du Schéma I devrait conduire à la dicyclohexyl-2,4 ou 2,6 pyridine et non à la dicyclohexyl-2,5 pyridine.<sup>5</sup> On peut supposer que la formation de la dicyclohexyl-2,5 pyridine provient de l'action sur le cyclohexane d'un diradical tel que VI. Ce diradical pourrait être un précurseur de la pyridine de Dewar isolée par Wilzbach et Rausch.<sup>41</sup> C'est par un radical analogue que semblent se former les dimères des amino-2 pyridine et 2-pyridone.<sup>28</sup> Nous n'avons pour l'instant aucune preuve de l'existence du diradical VI.

## II Mise en Evidence du Radical Pyridinyle par RPE

### Introduction

Les spectres RPE des radicaux de la pyridine obtenus par irradiation  $\gamma$  ont été étudiés par de nombreux auteurs. Ces études ont été réalisées soit sur la pyridine

TABLEAU I.

Produits	H en $\alpha$	H en $\beta$	H en $\gamma$	CH <sub>3</sub>	H cyclohexyl	cyclohexyl
CY—CY						massif non résolu à 1.42 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 50$ Hz
	doublet à 8.51 ppm	massif non résolu à 7.06 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 16$ Hz	massif non résolu à 7.56 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 20$ Hz		massif non résolu à 2.40 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 18$ Hz	massif non résolu à 1.60 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 40$ Hz
	doublet à 8.61 ppm $J = 6$ Hz	doublet à 7.16 ppm $J = 6$ Hz			massif non résolu à 2.50 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 20$ Hz	massif non résolu à 1.60 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 46$ Hz
	singulet à 8.45 ppm	doublet à 7.08 ppm $J = 8$ Hz	doublet à 7.46 ppm $J = 8$ Hz		massif non résolu à 2.60 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 20$ Hz	massif non résolu à 1.70 ppm $\Delta\nu\ddot{J} = 46$ Hz
	H en $\alpha$	H en $\beta$	H en $\gamma$	CH <sub>3</sub> en $\alpha$	CH <sub>3</sub> en $\beta$	
	singulet à 8.26 ppm	doublet à 6.93 ppm $J = 8$ Hz	doublet à 7.30 ppm $J = 8$ Hz	singulet à 2.45 ppm	singulet à 2.21 ppm	

CY = cyclohexyl

pure<sup>29-31</sup> soit sur des mélanges binaires pyridine—alcool.<sup>32,33</sup> Les spectres RPE obtenus dans ces deux cas sont différents.

*Cas de la pyridine pure* (Fig 3). Le triplet obtenu à 77°K est attribué au radical cation VII par Oth<sup>29</sup> et Yoshida.<sup>30</sup> Symons<sup>31</sup> pense qu'il correspond au radical pyridyle VIII.

Le spectre à 8 raies observé à 200°K est attribué à un radical hydrogéné de structure différente selon les auteurs.

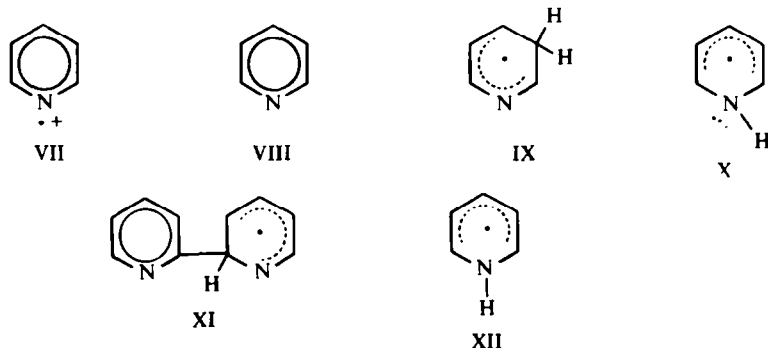


FIG. 3.

Yoshida préconise un radical hydrogéné en position 3 (IX) alors que Oth est en faveur du radical pyridinyle hydrogéné sur l'azote (X) celui-ci étant dans un état d'hybridation  $sp^3$ . Cette dernière interprétation est d'ailleurs confirmée par les calculs théoriques de Yonezawa.<sup>34</sup>

Symons penche pour le radical (XI). Cette hypothèse est compatible avec l'isolement du bipyridyle-2,2' comme produit d'irradiation  $\gamma$  de la pyridine.<sup>35</sup>

*Cas des mélanges binaires pyridine-alcool* (Fig 3). Oth<sup>32</sup> irradié des solutions de pyridine ou pyridine  $d_5$  dans le méthanol ou méthanol  $d_4$ . Il n'a pas observé de différences entre les spectres obtenus dans le solvant hydrogéné ou deutérié. Il attribue les signaux observés au radical pyridyle VIII.

Chachaty<sup>33</sup> a irradié des solutions de pyridine ou pyridine  $d_5$  dans l'éthanol ou l'éthanol  $d_6$ . Il a observé un changement de structure lorsqu'il passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Il attribue les signaux observés au radical pyridinyle (XII) dans lequel l'azote est dans l'état d'hybridation  $sp^2$ .

Afin de tenter d'éclaircir le mécanisme des réactions de substitution photochimique de la pyridine la photolyse de solutions de pyridines dans des solvants hydrogénés ou deutériés a été réalisée à basse température et étudiée par RPE.

### Résultats et discussions

Des solutions 1·5M de pyridine et de pyridine  $d_5$  dans l'éthanol, le méthanol, le méthanol  $d_4$  et le méthyl cyclohexane (MCH) ont été utilisées.

Les irradiations ont d'abord été réalisées à 77°K. A cette température la concentration des radicaux formés à partir de la pyridine est faible, ceux-ci sont de plus superposés aux radicaux du solvant. Le méthanol donne essentiellement dans ce cas, des radicaux méthyle, quadruplet d'écart hyperfin 23·5 gauss.<sup>36</sup> L'éthanol donne principalement des radicaux éthyle.<sup>37</sup>

Il nous est apparu plus commode d'effectuer les irradiations à 113°K. En effet,

TABLEAU 2. ROLE DE O<sub>2</sub> DANS LES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRIDINE

Produits de départ	Butyrolactone	Rendement par rapport au T.H.F.		
T.H.F. O <sub>2</sub> 2537 Å 1% de pyridine		0.1%		
T.H.F. O <sub>2</sub> 2537 Å		0.025%		
Rendement par rapport au cyclohexane				
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	Produits de substitution	
Cyclohexane O <sub>2</sub> 2537 Å 1% de pyridine	0.05%	0.05%	Bicyclohexyle Cyclohexyl-2 pyridine Cyclohexyl-4 pyridine	0.005% 0.02% 0.02%
Cyclohexane N <sub>2</sub> 2537 Å 1% de pyridine			Bicyclohexyle Cyclohexyl-2 pyridine Cyclohexyl-4 pyridine Dicyclohexyl-2,5 pyridine	0.05% 0.025% 0.025% 0.003%
Cyclohexane O <sub>2</sub>	2537 Å	0.01%	0.01%	
Cyclohexane O <sub>2</sub> 1% de pyridine DABCO	2537 Å	0.08%	0.02%	
Cyclohexane O <sub>2</sub> 0.5% de benzophénone	3000 Å	0.5%	0.5%	
Cyclohexane O <sub>2</sub>	3000 Å	ε	0.01%	
Cyclohexane O <sub>2</sub> 6 mg d'éosine W lampe 200 W			0.04%	
Cyclohexane O <sub>2</sub> W lampe 200 W		0.02%	0.02%	

à cette température les radicaux du solvant n'apparaissent plus sur le spectre, et nous obtenons uniquement les radicaux dérivant de la pyridine.

Sur la Fig 4 les spectres a et b sont relatifs aux échantillons pyridine-méthanol et pyridine-méthanol d<sub>4</sub>, les spectres c et d aux échantillons pyridine d<sub>5</sub>-méthanol et pyridine d<sub>5</sub>-méthanol d<sub>4</sub>. Ces spectres ont tous été enregistrés à 113°K.

Ainsi que l'avait observé Chachaty<sup>33</sup> pour l'irradiation γ des solutions pyridine-alcool on peut constater que la photolyse de ces solutions donne des signaux RPE dont la structure varie selon que le solvant est ou non deutérié.

Les spectres obtenus par irradiation UV présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par irradiation γ. Le Tableau 3 compare les largeurs et second moment des spectres obtenus par ces deux méthodes. Il précise en outre la nature des radicaux formés.



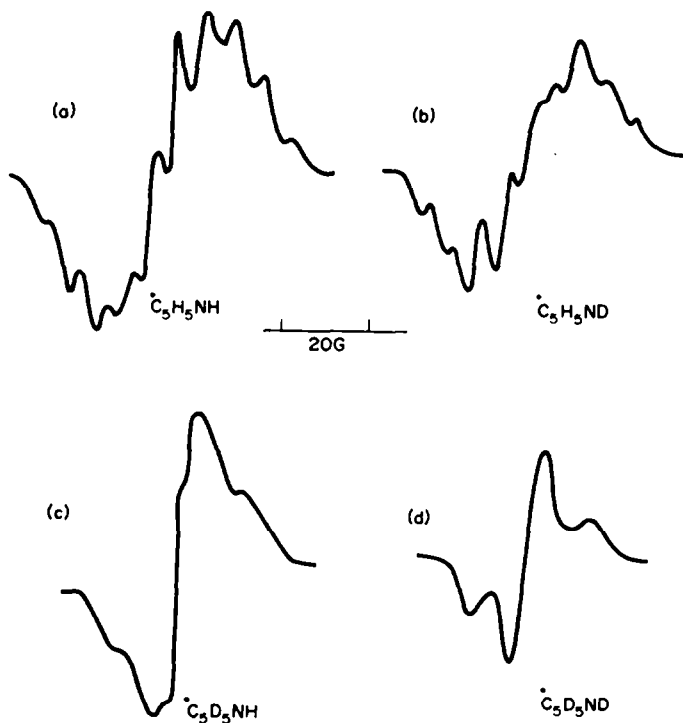


FIG 4.

L'interprétation complète des spectres a été faite par Chachaty.<sup>33</sup> Il attribue les signaux observés au radical pyridinyle (XII). Cette interprétation est en accord avec la nature des produits de substitution isolés lors de la photolyse réalisée en phase liquide dans le cyclohexane à température ambiante. Au contraire, l'interprétation de Oth<sup>32</sup> ne semble pas du tout compatible avec nos résultats expérimentaux.

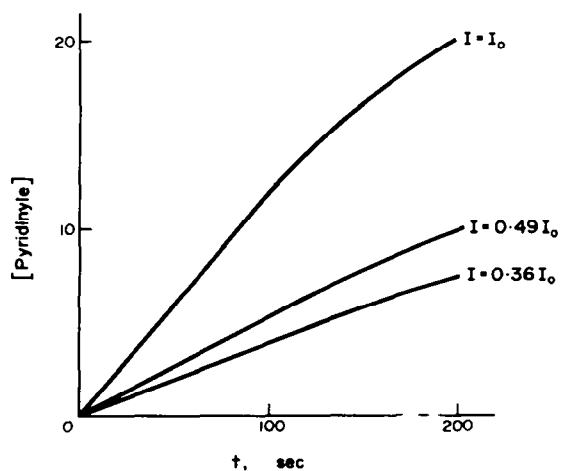


FIG 5.

TABLEAU 3. RPE DE LA PYRIDINE

Produits de départ	Radical obtenu	Solvant	$\Delta H$	gauss	$M_2$	gauss <sup>2</sup>
			Ref. 33	ce travail	Ref. 33	ce travail
$C_5H_5N$	$C_5H_5NH$	éthanol	59	58	140	138 <sup>a</sup>
		méthanol		59		137
		MCH		(b)		124 <sup>c</sup>
	$C_5H_5ND$	éthanol d <sub>6</sub>	52		116	
$C_5D_5N$	$C_5D_5NH$	méthanol d <sub>4</sub>		51		123
		éthanol	36	35	80	83
	$C_5D_5ND$	méthanol		35		79
		MCH		34		78
		éthanol d <sub>6</sub>	29		61	
	méthanol d <sub>4</sub>		29		63	

<sup>a</sup> Les valeurs de  $M_2$  ont été calculées par rapport à  $g = 2.0036$  et à  $113^\circ K$ .

<sup>b</sup> Le spectre de  $C_5H_5NH$  dans MCH a été obtenu dans de très mauvaises conditions expérimentales (rapport signal/bruit trop faible). Il n'a donc pas été possible d'effectuer une mesure précise de  $\Delta H$ .

<sup>c</sup> La valeur de  $M_2$  est entachée d'une erreur importante due aux conditions expérimentales particulières déjà signalées en (b).

Afin de préciser le mécanisme de formation du radical pyridinyle obtenu par photolyse, nous avons cherché à déterminer si la réaction se faisait par un processus mono ou biphotonique.

La solution 1.5M de pyridine dans le méthanol a été irradiée à  $113^\circ K$ , la cinétique d'apparition du signal étant enregistrée en cours de photolyse. Cette expérience a été réalisée pour différentes intensités lumineuses.

La Fig 5 représente la concentration en radicaux pyridinyle (unité arbitraire) enregistrée en fonction du temps pour différentes intensités lumineuses. Sur la Fig 6 on a porté la vitesse initiale de formation des radicaux pyridinyle ( $V_0$ ) en fonction de l'intensité lumineuse. La relation linéaire entre ces deux grandeurs indique un processus monophotonique. En effet, dans le cas d'un processus biphotonique la

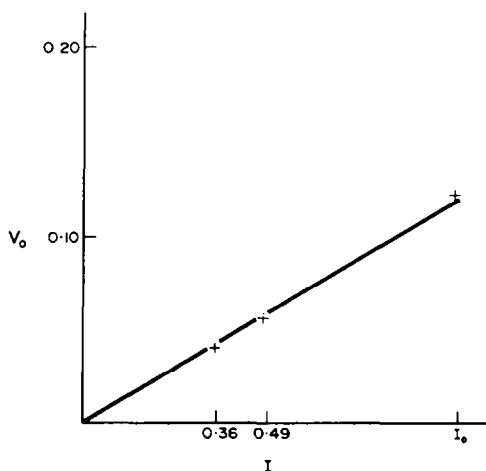


FIG 6.

vitesse de formation des radicaux pyridinyle serait proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse.<sup>38</sup>

### III Conclusion

Travededo et Stenberg<sup>39</sup> n'ont pu isoler aucun produit de réaction par irradiation à la température ordinaire de la pyridine dans le méthanol non acidifié. Néanmoins, le spectre d'absorption de la pyridine évolue lors de cette irradiation,<sup>40</sup> ce qui laisse supposer qu'il se forme des produits de substitution, mais qu'ils sont très instables. Le fait d'avoir mis en évidence le même radical pyridinyle I tant lors de l'irradiation de la pyridine dans le MCH que dans le méthanol, semble être une confirmation de l'instabilité des produits suscités, et nous amène à conclure que le processus primaire principal de photolyse de la pyridine est le même dans le méthanol et dans le MCH, formation du radical pyridinyle I.

Nous pensons pouvoir appliquer aux réactions de la pyridine avec le cyclohexane effectuées à température ambiante, les résultats de RPE obtenus par irradiation de la pyridine à 113°K, principalement dans le méthanol et en particulier considérer que non seulement la formation du radical pyridinyle se fait à 113°K par un processus monophotonique, mais que toutes les réactions de la pyridine avec des solvants donneurs d'hydrogène—le cyclohexane en particulier—ont—pour l'essentiel—lieu à température ambiante par un tel processus. Nous n'avons pas à l'heure actuelle, caractérisé de diradical tel que VI par RPE.

Travededo et Stenberg<sup>39</sup> isolant des produits de substitution uniquement lorsque le méthanol est acidifié, en concluent que l'état excité de la pyridine responsable de l'abstraction d'hydrogène est  $\pi\pi^*$ .

Les réactions de photosubstitution par des alcools des dérivés de la pyridine décrites par Wynberg<sup>23</sup> ayant été faites en milieu neutre, le radical I se formant en milieu méthanol neutre, la conclusion de Stenberg ne repose sur aucun fait expérimental.

Whitten pense que ces réactions de la pyridine et de ses dérivés seraient au contraire dues à des états  $n\pi^*$ , vraisemblablement singulets qui ont un caractère radicalaire marqué.<sup>20</sup> Un tel état serait, du moins en partie, responsable des réactions photochimiques en solution de l'acridine.<sup>41</sup> Il n'empêche qu'en milieu méthanol acide, Stenberg et Travededo obtiennent des réactions tout à fait analogues à celles que nous avons décrites en milieu neutre.<sup>39</sup>

Le fait que l'oxygène ne diminue que de 20% la quantité de produits de substitution formée amène à penser que c'est un état singulet qui est responsable des réactions de photosubstitution de la pyridine. Stenberg et Travededo arrivent à la même conclusion à propos des réactions de photoréduction en milieu acide des hydroxyméthylpyridines.<sup>42</sup> Le rôle de l'oxygène sur les triplets ne doit cependant pas être surestimé. Lorsque les triplets ont des durées de vie très courtes—ce qui est le cas pour la pyridine (8)—il a été montré qu'ils ne sont pas inhibés par l'oxygène.<sup>43</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

### I Irradiations en Phase Liquide

La pyridine utilisée est de la pyridine Prolabo séchée sur potasse et distillée.

Des solutions à 1% de pyridine dans le cyclohexane ou dans le tétrahydrofurane ont été irradiées pendant 24 heures dans un réacteur Rayonnet R.S. équipé de lampes fortement monochromatiques à

2537 Å. Le réacteur en quartz contient 1.5 l. de solution. Un barbotage d'azote ou d'oxygène est assuré dans le réacteur à l'aide d'un verre fritté. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est distillé. Le résidu est filtré sur alumine neutre de manière à éliminer la plus grosse partie des polymères formés au cours de la réaction. Les produits de réaction sont ensuite isolés par chromatographie en phase vapeur sur un Autotrep A 700 équipé d'une colonne de 3 m de long à 20% de SE 52 sur chromosorb W.

### 1° Irradiation de la pyridine dans le cyclohexane sous courant d'azote

(a) Obtention du bicyclohexyle avec un rendement de 5%\*. Ce produit est décrit par la littérature.<sup>44</sup> Il a été caractérisé par ses spectres IR et de RMN.

(b) Obtention de la cyclohexyl-2 pyridine avec un rendement de 2.5%. IR: bandes caractéristiques du groupement pyridine à 3000 et 1590  $\text{cm}^{-1}$ , cyclohexyle à 2390 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ . (Analyset: C, 81.57; H, 9.28; N, 8.69. Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ : C, 81.93; H, 9.38; N, 8.69%).

(c) Obtention de la cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 2.5%; IR: les bandes observées sont les mêmes que pour la cyclohexyl-2 pyridine. (Analyse: C, 81.41; H, 9.38; N, 8.80. Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ : C, 81.93; H, 9.38; N, 8.69%).

(d) Obtention de la dicyclohexyl-2,5 pyridine avec un rendement de 0.3%. La structure de ce produit a été déterminée uniquement par son spectre RMN et comparaison avec les spectres RMN des diméthyl pyridines, les quantités de produit obtenues étant trop faibles pour faire d'autres études.

### 2° Irradiation de la pyridine dans le cyclohexane sous courant d'oxygène

(a) Obtention du bicyclohexyle avec un rendement de 0.5%.

(b) Obtention du cyclohexanol avec un rendement de 5%.

(c) Obtention de la cyclohexanone avec un rendement de 5%.

(d) Obtention de la cyclohexyl-2 pyridine avec un rendement de 2%.

(e) Obtention de la cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 2%.

Ces produits ont été isolés et identifiés par comparaison des spectres de RMN avec ceux d'échantillons authentiques et par CPV.

### 3° Irradiation de la pyridine dans le tétrahydrofurane sous courant d'oxygène

Obtention de la  $\gamma$ -butyrolactone avec un rendement de 10%; IR: bandes importantes à 1770, 1380, 1170, 1030 et 990  $\text{cm}^{-1}$ , RMN: massif non résolu à 2.01 ppm  $\Delta\nu/2 = 35$  Hz.

## II Manipulation RPE

Des solutions 1.5 M de pyridine et de pyridine d5 dans l'éthanol, le méthanol, le méthanol d4 et le méthylcyclohexane (MCH) ont été utilisées.

La pyridine est de la pyridine Merck Uvasol; La pyridine d5 fournie par le CEA est de pureté > 99%; Le méthanol est du méthanol Merck pour analyse; Le méthanol d4 est de Radio Electro pureté > 99%.

L'éthanol et le MCH sont de pureté courante. Ils ont été distillés.

Tous les échantillons ont été dégazés sous un vide de  $10^{-5}$  Torr et scellés dans des tubes de quartz de 4 mm de diamètre extérieur.

Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à mercure haute pression Philips SP 500. Tout le rayonnement a été utilisé. Les échantillons ont été irradiés directement dans la cavité du spectromètre RPE soit à 77°K, soit à 113°K à l'aide du système à température variable Varian V 4557.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RPE Varian V 4502 équipé d'une cavité double V 4532 et fonctionnant à 9250 MHz avec une modulation à 100 KHz.

Les variations d'intensité lumineuse ont été réalisées à l'aide de deux grilles ayant des transmissions respectives de 36% et 49%.

*Remerciements*—Les auteurs remercient les Drs. C. Chachaty, J. C. Gramain ainsi que le Pr. J. Jousset-Dubien pour des discussions fructueuses.

\* Les rendements sont évalués par rapport à la pyridine de départ.

† Les analyses ont été effectuées par le service central de Microanalyse du C.N.R.S.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> III A Coutre et A. Lablache-Combier, *Tetrahedron* **57**, 1059 (1971)
- IV S. Caplain et A. Lablache-Combier, *Chem. Comm.* 1247 (1970);  
V Réf n° 5.
- <sup>2</sup> P. Beak et W. R. Messer, *Organic Photochemistry* (Edité par O. L. Chapman), Vol. 2, p. 117. Marcel Dekker, New York (1969)
- <sup>3</sup> K. Nakamaru, S. Niizuma et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 255 (1969) et réf citées
- <sup>4</sup> F. R. Stermitz, C. C. Wei et C. M. O'Donnel, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2745 (1970) et réf citées
- <sup>5</sup> S. Caplain, J. P. Cateau et A. Lablache-Combier, *Chem. Comm.* 1475 (1970)
- <sup>6</sup> C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1**, 104 (1968)
- <sup>7</sup> <sup>a</sup> C. Ouannes et Th. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6527 (1968);  
<sup>b</sup> E. A. Ogruzlo et C. W. Tang, *Ibid.* **92**, 5034 (1970)
- <sup>8</sup> R. J. Hoover et M. Kasha, *Ibid.* **91**, 6508 (1969)
- <sup>9</sup> J. Lemaire, *J. Phys. Chem.* **71**, 2653 (1967)
- <sup>10</sup> avec les hydrocarbures: J. C. W. Chien, *Ibid.* **69**, 4317 (1965);  
avec les éthers: N. Kulevsky, C. T. Wang et V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.* **34**, 1345 (1969)
- <sup>11</sup> N. J. Turro, *Molecular Photochemistry* p. 142. Benjamin, New York (1965)
- <sup>12</sup> J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry* p. 90, Benjamin, New York (1965)
- <sup>13</sup> <sup>a</sup> A. Schonberg, G. O. Schenck et O. A. Neumuller, *Preparative Organic Photochemistry* p. 379. Springer-Verlag, Berlin (1968);  
<sup>b</sup> G. O. Schenck, H. D. Becker, K. H. Schulte-Elte et C. H. Kranck *Chem. Ber.* 509 (1963)
- <sup>14</sup> A. Castellano, J. P. Cateau et A. Lablache-Combier, Travaux non publiés
- <sup>15</sup> M. Ochiai, E. Mizata, Y. Asaki et K. Morita, *Tetrahedron* **24**, 5861 (1968)
- <sup>16</sup> S. Siegel et K. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **42**, 2494 (1965)
- <sup>17</sup> H. Dou et J. Metzger, Résultats non publiés
- <sup>18</sup> F. R. Stermitz, C. C. Wei et W. H. Huang, *Chem. Comm.* 482 (1968)
- <sup>19</sup> T. T. Chen, W. Dorscheln, H. Goth, M. Hesse et H. Schmid, *Helv. Chimica Acta* **52**, 632 (1968)
- <sup>20</sup> D. G. Whitten et Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 415 (1970)
- <sup>21</sup> A. Kira, S. Kato et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1221 (1966)
- <sup>22</sup> S. Niizuma et M. Koizumi, *Ibid.* **41**, 1090 (1968)
- <sup>23</sup> R. M. Kellog, T. J. Van Bergen et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters* 5211 (1961)
- <sup>24</sup> R. Noyori, M. Kato, M. Kawanisi et H. Nozaki, *Ibid.* 1125 (1969)
- <sup>25</sup> K. Pfordte et G. Leuschner, *Liebigs Ann.* **646**, 30 (1961)
- <sup>26</sup> Référence 13a p. 126
- <sup>27</sup> K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2178 (1970)
- <sup>28</sup> E. C. Taylor et R. O. Kan, *Ibid.* **85**, 776 (1962)
- <sup>29</sup> C. David, G. Geuskens, A. Verhasselt, P. Jung et J. F. Oth, *Mol. Phys.* **11**, 257 (1966)
- <sup>30</sup> K. Tsuyi, H. Yoshida et K. Hayshi, *J. Chem. Phys.* **45**, 2894 (1966)
- <sup>31</sup> H. J. Bower, J. A. McRae et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)* 2696 (1968)
- <sup>32</sup> C. David, G. Geuskens, A. Verhasselt, P. Jung et J. F. Oth, *Mol. Phys.* **11**, 599 (1966)
- <sup>33</sup> C. Chachaty, *J. Chim. Phys.* **64**, 618 (1967)
- <sup>34</sup> T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura et H. Kato, *Mol. Phys.* **13**, 589 (1967)
- <sup>35</sup> F. Antoine, *C.R. Acad. Sci Paris* **258**, 4742 (1964)
- <sup>36</sup> P. J. Sullivan et W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1 (1962)
- <sup>37</sup> H. S. Judeikis et S. Siegel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3625 (1965)
- <sup>38</sup> K. D. Cadogan et A. C. Albrecht, *Ibid.* **43**, 2550 (1965)
- <sup>39</sup> E. F. Travedo et V. I. Stenberg, *Chem. Comm.* 609 (1970)
- <sup>40</sup> H. Linschitz et J. S. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2989 (1968);  
J. Peyrere et Joussot-Dubien, Communication personnelle
- <sup>41</sup> D. G. Whitten et Y. J. Lee, Résultats non publiés
- <sup>42</sup> V. I. Stenberg et E. V. Travedo, Résultats non publiés
- <sup>43</sup> A. A. Lamola, *Energy Transfer and Organic Photochemistry Technique of Organic Chemistry* (Edited by P. A. Leermakers et A. Weissberger) Vol. XIV, p. 17. Interscience, New York (1969)