

## MÉCANISME DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU N,N'-DIACÉTYLTÉTRAHYDRODIPYRIDYLE-4,4'

P. ATLANI et J. F. BIELLMANN

Institut de Chimie. Université Louis Pasteur. 1 rue B. Pascal. 67-Strasbourg\*

et

R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, † Centre d'Etudes Nucléaires,  
Cedex n° 85, 38—Grenoble-Gare, France

(Received in France 1 January 1972; Received in the UK for publication 11 January 1972)

**Résumé**—Un mécanisme radicalaire pour la décomposition thermique du N,N'-diacétyle tétrahydrodipyridyle (1) en pyridine, acétyl-4 pyridine (2) et acétate de (pyridine-4)-1 éthanol (3) est proposé. Des preuves chimiques: notamment l'incorporation de la pyridine et de l'acétyl-4 pyridine dans l'acétate 3, et physiques: l'observation du radical libre pyridinyle provenant de la dissociation homolytique du dimère 1, le piégeage du radical acétyle et la Polarisation Nucléaire Induite Chimiquement observée sur la pyridine, sont en accord avec le schéma proposé. L'attaque de la pyridine par un radical acétyle se fait en premier lieu sur l'azote.

**Abstract**—A free radical mechanism for the thermolysis of N,N'-diacetyl tetrahydrodipyridyl (1) to pyridine, 4-acetyl pyridine (2) and to (4-pyridine)-1 ethanol acetate (3) is proposed. Both chemical evidence (incorporation of pyridine and of 4-acetyl pyridine in the acetate (3) and physical evidence (observation of the free pyridinyl radical arising from homolytic cleavage of dimer 1, spin trapping of the acetyl radical and Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarisation of pyridine), agree with this scheme. Acetyl radicals attack pyridine on nitrogen.

LA FORMATION DIRECTE d'éthyl-4 pyridine par réaction à chaud de l'anhydride acétique et du zinc sur la pyridine est une réaction *a priori* surprenante.<sup>1</sup> Cette réaction complexe a été étudiée par divers auteurs qui en ont précisé les étapes. Il y a d'abord formation du dimère 1 à froid.<sup>2</sup> Sa décomposition thermique conduit à la pyridine, à l'acétyl-4 pyridine et à l'acétate 3. C'est ce dernier produit qui est réduit en éthyl-4 pyridine par le zinc et le mélange anhydride—acide acétique.<sup>3</sup> Un autre produit n'a pu être mis en évidence que sous la forme de son oxime 4.<sup>3b,c</sup>

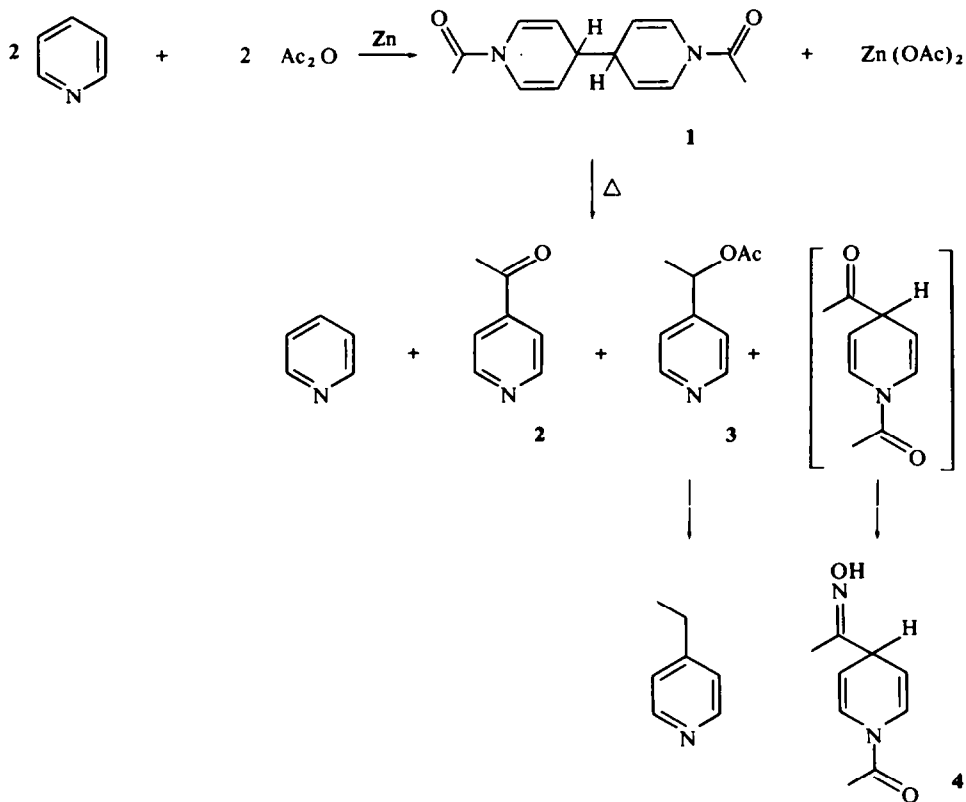
L'ensemble des produits caractérisés au cours de la décomposition du dimère 1, provient de deux réactions différentes:

- (1) rupture de la molécule du dimère;
- (2) attaque d'un ou de deux groupes acétyles avec transfert éventuel d'hydrogène.

Nous nous sommes proposés d'étudier cette réaction de décomposition en vue d'en préciser les étapes et en particulier de distinguer entre un mécanisme radicalaire ou ionique.

\* Laboratoire associé au C.N.R.S.

† Equipe de recherche n° 20 associée au C.N.R.S.



### RESULTATS

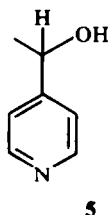
Nous avons décomposé le dimère 1 par chauffage à 130°. Les résultats de l'analyse sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs.<sup>3a, b</sup>

Nous avons effectué diverses modifications afin d'éclaircir le mécanisme:

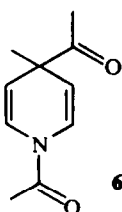
(1) En vue d'éprouver la possibilité d'un mécanisme de transacétylation tel que celui proposé par Nielsen,<sup>3c</sup> nous avons chauffé à reflux dans le MeOH le dimère 1: dans ces conditions de réaction, on attend que toute espèce voisine d'un ion acylium réagisse avec le solvant et que par conséquent on n'obtienne pas d'acétate 3. En accord avec les résultats antérieurs,<sup>3</sup> nous trouvons que la réaction dans le méthanol donne les mêmes produits que la réaction à sec; en particulier, on obtient l'acétyl-4 pyridine 2 et l'acétate 3 avec sensiblement les mêmes rendements.\* Nous interprétons donc la formation de cet acétate 3 en présence de MeOH comme incompatible avec un mécanisme ionique.

(2) Afin de prouver l'intervention de radicaux dans la décomposition du dimère 1, nous avons recouru à l'emploi de capteurs: en conduisant la décomposition du dimère 1 dans  $\text{CCl}_4$ , nous n'obtenons plus les produits habituels, mais un mélange

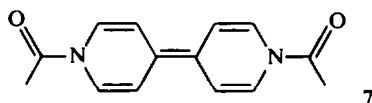
\* Les quantités exactes de pyridine et d'éthyl-4 pyridine n'ont pas été déterminées en raison de leur volatilité. Dans ces conditions de réaction, nous avons également remarqué la formation de (pyridine-4)-1 éthanol 5 de façon peu reproductible.



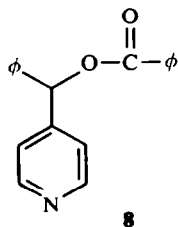
complexe dont il n'a pas été possible de déterminer la composition. Les produits de la réaction évoluent rapidement en goudron. Nous avons vérifié que la fonction N-acylénamine présente dans le dimère **1** ne réagit pas avec le tétrachlorure de carbone, comme c'est le cas pour les ène-amines,<sup>5</sup> en utilisant une substance témoin : la diacétyl-1,4-méthyl-4 dihydro-1,4 pyridine **6**<sup>6</sup> ne réagit pas avec CCl<sub>4</sub> à reflux.



Nous pensons que la formation de goudrons provient d'une réaction entre le solvant et les produits de la décomposition du dimère **1**. D'autres capteurs ont été essayés : l' $\alpha,\alpha'$ -diphénylpicrylhydrazyle, le maléate d'éthyle et l'oxyde de mésityle. L' $\alpha,\alpha'$ -diphénylpicrylhydrazyle oxyde à froid le dimère **1** en N,N'-diacétyldihydrodipyridyle-4,4' **7**. En ce qui concerne les deux autres produits, nous n'avons pas isolé les produits attendus.<sup>7\*</sup>

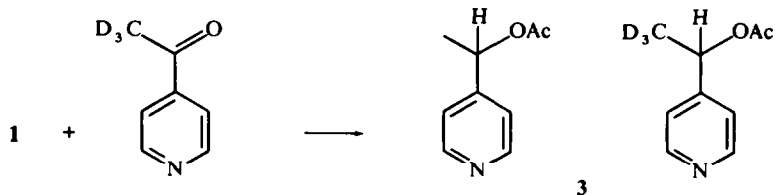


(3) Un produit analogue à l'acétate **3** peut être formé par une réaction radicalaire : par réaction du benzaldéhyde sur la pyridine en présence de peroxyde de ditertio-butyle, on obtient le benzoate **8**.<sup>8</sup> Nous avons repris cette réaction en utilisant l'acétaldéhyde à la place du benzaldéhyde. Nous obtenons dans ces conditions de l'acétate **3** avec un rendement de l'ordre de 5%. Ceci montre que l'on peut obtenir l'acétate **3** dans des conditions de réaction radicalaire.



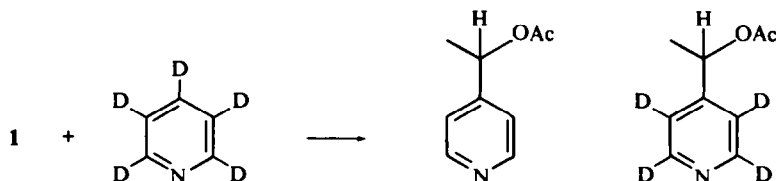
\* Bien qu'un des produits n'ait été examiné qu'en RMN, les signaux observés suggèrent une réaction entre le radical acétyle et le maléate d'éthyle, qui conduit à un mélange de télomères.

(4) Le rôle des produits isolés à côté de l'acétate **3** a été précisé en utilisant des produits marqués. Ainsi nous avons vérifié que l'acétyl-4 pyridine **2** intervient dans la formation de l'acétate **3** en effectuant la décomposition du dimère **1** dans du MeOH en présence de (2-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>) acétyl-4 pyridine. Nous obtenons, à côté de l'acétate **3** non deutérié, de l'acétate trideutérié (70%).\*



(5) Comme de la pyridine est formée au cours de la décomposition du dimère **1** et qu'on obtient de l'acétate **3** en partant de pyridine, d'acétaldéhyde et de peroxyde de tertiobutyle, ceci suggère que l'acétate **3** a pour origine la réaction du radical acétyl sur la pyridine. Cette réaction est l'inverse de la décomposition des radicaux N-acétyl pyridinyles. Nous avons donc décomposé le dimère **1** dans du MeOH en présence de pyridine pentadeutériée, et vérifié que la pyridine marquée était incorporée dans l'acétate **3**.†

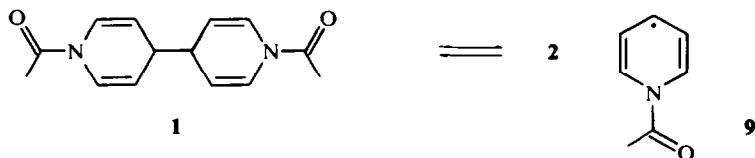
Enfin des traces d'acétaldéhyde ont été captées sous la forme de son dérivé avec la dimédone au cours de la décomposition du dimère **1**.



#### DISCUSSION

L'ensemble des résultats obtenus nous paraît compatible avec les étapes suivantes :

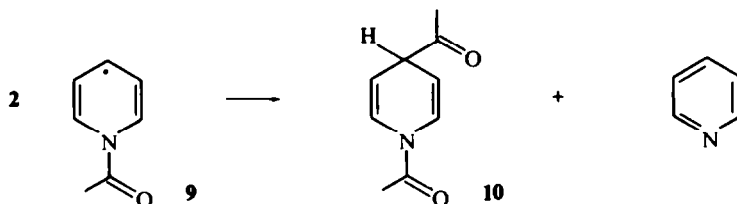
(1) Dissociation du dimère **1**<sup>3c</sup>:



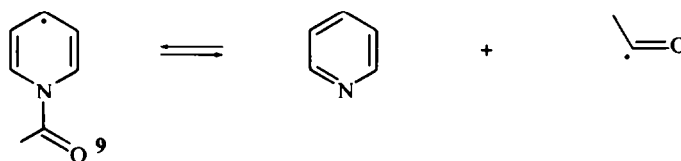
\* Dans ces essais, nous nous sommes tenus à l'isolement de l'acétate **3** et à la détermination de son taux de deutériation.

† La spectrométrie de masse montre que dans nos conditions, nous observons environ 10% d'acétate tétradeutérié. Si  $M$  est la masse de l'acétate non marqué, la présence de l'ion  $(M + 4)^+$  et l'absence des ions  $(M + 1)^+$ ,  $(M + 2)^+$  et  $(M + 3)^+$  en dehors des satellites dus au <sup>13</sup>C sont en accord avec l'incorporation de la pyridine dans l'acétate **3**.

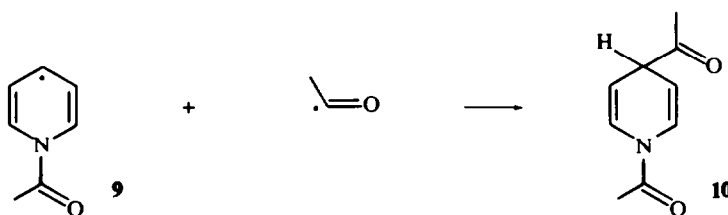
(2) Ces radicaux acétylpyridinyle **9** peuvent donner la cétone **10**:



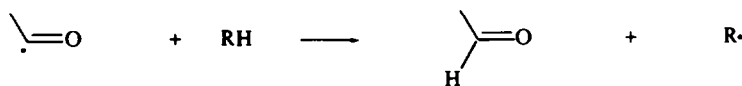
(3) Le radical **9** peut se dissocier en pyridine et radical acétyle:



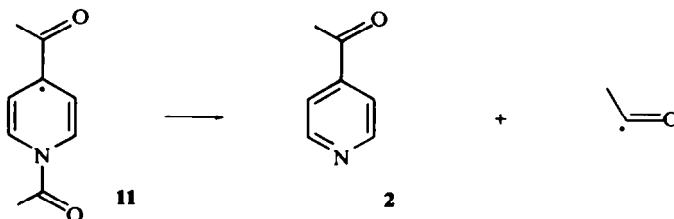
(4) A côté de la voie décrite en (2), la diacétyldihydropyridine **10** peut être formée par réaction du radical **9** avec un radical acétyle:



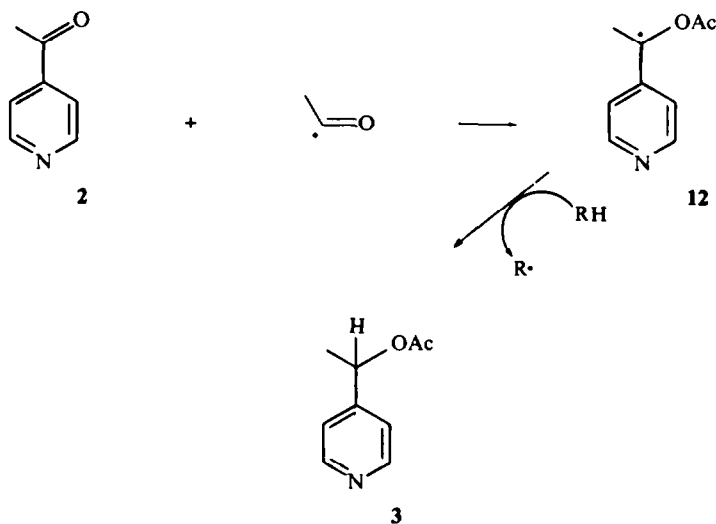
(5) Le radical acétyle peut arracher un hydrogène à un donneur, p.ex. le dimère **1** ou la cétone **10**, pour donner de l'acétaldéhyde:



(6) L'acétyl-4 pyridine **2** provient vraisemblablement de la décomposition du radical pyridinyle **11**:



(7) Le radical acétyle ainsi obtenu peut réagir avec l'acétyl-4 pyridine pour donner le radical 12 qui réagit avec un donneur d'hydrogène, par ex. 10, pour donner l'acétate 3:

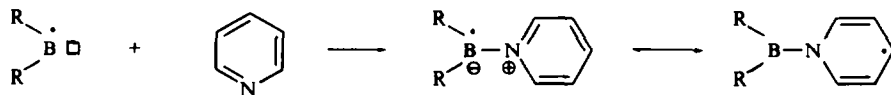


En ce qui concerne les réactions (7), des cas analogues d'attaque de radicaux acyles sur des cétones ont été décrits.<sup>9</sup>

D'après le schéma proposé, l'hydrogène en  $\alpha$  du cycle dans l'acétate **3** provient de l'atome C-4 de la cétone **10** ou du dimère **1**. En effectuant la décomposition dans du MeOH monodéutérié MeOD, nous observons cependant une incorporation de 60% de deutérium à la position mentionnée. Nous attribuons ceci à l'énolisation facile de la cétone **10** vers le carbone 4. Cette énolisation peut être responsable de la formation de l'alcool **5** observé dans certains cas.

La réversibilité de la réaction (3) permet d'expliquer l'incorporation de la pyridine deutériée dans l'acétate **3**. Le radical acétyle attaque la pyridine sur l'azote,\* alors que d'autres radicaux attaquent la pyridine en C-2, C-3 et C-4.<sup>11</sup> Cette particularité du radical acétyle peut être attribuée à sa polarité. Les calculs *ab initio* montrent que la répartition de la charge dans le radical acétyle est la suivante: C<sub>1</sub> = - 0.242, C<sub>2</sub> = + 0.283, O = - 0.423, H<sub>1</sub> = + 0.115 et H<sub>2</sub> = H<sub>3</sub> = + 0.134.<sup>12</sup> La présence d'une charge positive sur le carbone C-2 est en accord avec le caractère électrophile de ce radical démontré par l'attaque sur l'azote de la pyridine.

\* Il est connu que l'azote de la pyridine peut fixer un radical libre: dérivés du bore ou de l'aluminium.<sup>10</sup>



La régiospécificité de l'introduction du radical acétyle s'explique par le fait que c'est le radical pyridinyle **9** que est attaqué. Or cette attaque se fait essentiellement en C-4. L'attaque en C-3 donnerait un diradical probablement moins favorable énergétiquement. L'attaque en C-2 est également peu favorable pour des raisons stériques et de répulsion de dipôles.

#### *Etudes spectroscopiques*

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet l'observation de radicaux libres lorsque leur durée de vie et leur concentration sont suffisantes. Le facteur de Landé  $g$  et les interactions hyperfines entre l'électron et les différents noyaux de la molécule donnent des informations d'ordre structural. Pour les radicaux de durée de vie plus courte, on fait appel à la capture de spin. Ainsi la réaction des radicaux avec les dérivés nitroso donnent des radicaux plus stables du type nitroxyde.<sup>13</sup>

La Polarisation Nucléaire Induite Chimiquement (PNIC) permet également la mise en évidence d'intermédiaires radicalaires à courte durée de vie. Au cours d'une réaction chimique, des produits finaux diamagnétiques peuvent être observés en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans des états de spin différents de ceux de l'équilibre de Boltzmann, s'ils comportent, parmi leurs précurseurs, une étape qui met en jeu la formation d'une paire de radicaux.<sup>14</sup> Il est possible d'obtenir alors des informations sur la multiplicité des précurseurs, sur le mécanisme réactionnel (diffusion ou recombinaison dans la cage) ou sur la structure des radicaux mis en jeu.



FIG 1. Spectre attribué au radical N-acétyl pyridinyle **9**.

Nous pensons que les résultats suivants apportent des arguments en faveur des étapes préliminaires du mécanisme réactionnel proposé :

(a) Les radicaux N-acétyl pyridinyles **9** et **11**, ayant une structure comparable à celle des radicaux stables de Kosower,<sup>15</sup> doivent avoir une durée de vie suffisante pour pouvoir être observés directement si l'on arrive à les produire en concentration importante. Effectivement, en chauffant un échantillon solide de **1** dans la cavité d'un spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique, on observe vers 120° et pendant cinq minutes environ, l'apparition d'un spectre à quatre raies (Fig. 1), ayant un facteur de Landé  $g = 2.0035$ , et pouvant correspondre à l'interaction forte de l'électron non apparié avec trois protons ( $a_H = 9-10$  gauss). Le même spectre

s'observe en solution concentrée (1 M/litre) dans le tétrachloréthane désoxygéné. La même décomposition conduite à partir du dérivé **1a** deutérié en 4 et 4' conduit à un spectre à trois raies.

Nous attribuons ce spectre au radical **9**, la mésomérie plaçant une forte densité de spin sur les carbones en ortho et para de l'azote. Les résultats d'un calcul INDO sont également en faveur de cette attribution.

(b) La réactivité du radical acétyl empêchant vraisemblablement son observation directe, nous l'avons recherché par la technique des capteurs de spin<sup>13</sup> en étudiant la décomposition de **1** dans le tétrachloroéthane en présence de nitrosobenzène, la solution étant désoxygénée. Dès la température ambiante, on détecte la présence de monophényl nitroxyde **A**<sup>16</sup> et de méthyl-phényl nitroxyde **B**,<sup>17</sup> en proportion variable selon la concentration en **1** et en capteur. Le radical **A** était attendu, **1** étant un bon donneur d'hydrogène, s'oxyde en N,N'-diacétyl dihydro dipyridyl-4,4' **7**. La présence de **B** est plus surprenante et provient peut être de la décomposition des radicaux acétyls présents dans le milieu. En effet, l'étude du radical acétyl piégé dans une matrice a montré que sa vitesse de décarbonylation est notable même à basse température.<sup>18</sup>

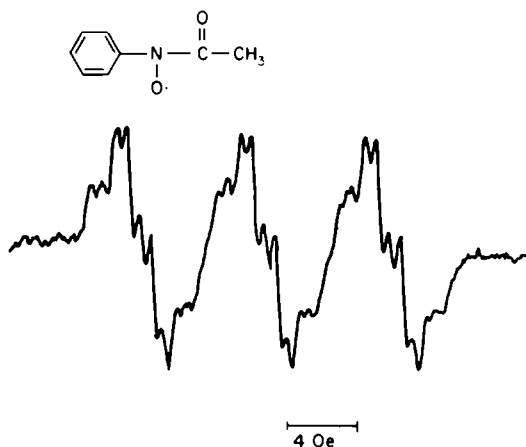


FIG 2. Spectre attribué au N-acétyl, N-phényl nitroxyde C.

Quoique les intensités des signaux de ces radicaux diminuent notablement lorsqu'on élève la température, leur présence gêne considérablement la recherche de l'acétyl-phényl nitroxyde **C**. Cependant, en opérant à faible concentration (0.01 M/litre en **1**, 0.02 M/litre en capteur) et après avoir noté la disparition de **A** et **B** vers 85°, nous avons enregistré vers 95° l'apparition du spectre présenté sur la Fig. 2. Il correspond à une interaction de l'électron non apparié avec un azote ( $a_N = 7.3$  gauss), trois protons forts ( $a_H = 1.4$  gauss) et au moins deux protons faibles ( $a_H = 0.6$  gauss). Son facteur de Landé, égal à 2.0065, est plus élevé que celui de nitroxydes non-acylés comme **A** et **B** ( $g = 2.0057$ ). Ces caractéristiques correspondent bien à celles attendues pour **C**, déjà observé par Aurich et Baer<sup>19</sup> par oxydation de l'hydroxylamine correspondante.



(c) Nous avons également procédé en Résonance Magnétique Nucléaire à une étude de la polarisation nucléaire induite chimiquement. Si un tube contenant une solution désoxygénée de **1** à 0.4 M/litre dans le tétrachloroéthane est plongé dans la sonde préchauffée à 130° d'un spectromètre A-60, il est possible de mettre en évidence une polarisation du signal de la pyridine pendant les 80 premières secondes

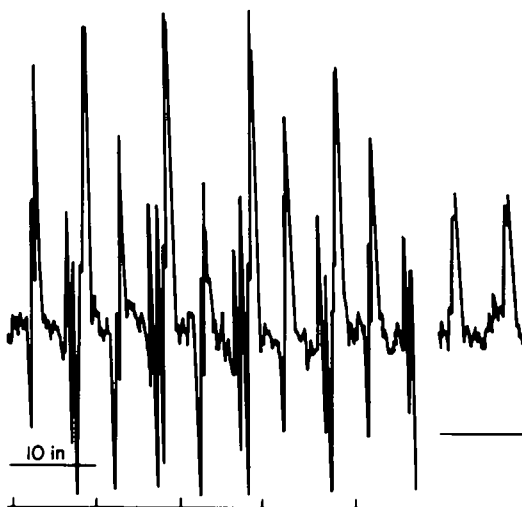


FIG 3. Polarisation de la pyridine. Les balayages de la zone située entre 7.50 et 9.50 ppm sont effectués en 10 sec et enregistrés en continu. Le temps  $T_0$  de ce spectre correspond à l'apparition du phénomène de polarisation, c'est-à-dire 50 sec après l'introduction du tube de RMN dans la sonde préchauffée à 130°. Le dernier balayage de 10 sec représente le spectre de la pyridine à l'équilibre thermique.

de son apparition (Fig. 3).<sup>\*</sup> L'effet observé est du type multiplet E/A,<sup>20</sup> tant pour les protons en *ortho* à 8.75 ppm que pour le proton en *para* à 7.8 ppm. Les protons en *méta* ne sont pas polarisés, ou très légèrement en absorption exaltée; par ailleurs, nous n'avons noté aucune polarisation pour les signaux de la zone des méthyles.

Compte tenu de la mauvaise qualité des signaux et aussi de la complexité du spectre théorique de la pyridine, nous n'avons pu nous livrer qu'à une analyse restreinte de ces résultats, essentiellement basée sur l'alternance émission—absorption observée (effet E/A), tant sur les protons *ortho* que sur le proton *para*. En traitant au premier ordre un spectre de pyridine où n'interviendraient que les trois plus grands couplages *para*—*méta* (7.5 cps), *ortho*—*méta* (5.5 cps) et *ortho*—*para* (1.9 cps), cette alternance peut s'expliquer si la polarisation de la pyridine a pour origine une paire de radicaux identiques où l'électron non apparié interagirait principalement avec les protons *ortho* et *para*. Le candidat le plus favorable est bien entendu le radical **9** que nous pensons avoir observé en RPE (voir plus haut). La polarisation de la pyridine est compatible avec deux possibilités:

\* Nous avons opéré en balayant successivement, par tranches de 60 à 120 cps en 10 secondes, toute la zone comprise entre 0 et 10 ppm/TMS.

Le dimère **1** se coupe en deux radicaux **9** qui restent en interaction faible dans une cage de solvant où la polarisation s'établit. Ces radicaux se séparent et perdent ultérieurement le groupe acétyle: lors de cette rupture, la polarisation initialement établie dans la cage se transmet à la pyridine;

Le dimère **1** se coupe en deux radicaux **9** qui diffusent immédiatement: lors d'une rencontre ultérieure, une nouvelle paire de radicaux se forme avec une géométrie favorable pour le transfert d'un groupe acétyle d'un radical sur l'autre, pour conduire à la pyridine et à la diacétyl-1,4 dihydropyridine **6**.

Il n'est pas possible de choisir sur la base de ces résultats entre les deux possibilités. La première libère des radicaux acétyles, que l'on observe à l'aide d'un capteur comme le nitrosobenzène. Mais elle suppose que la durée de vie des radicaux est assez courte pour que la polarisation initiale ne soit pas perdue par relaxation des protons dans le radical. La deuxième, n'impose pas de limite à la durée de vie des radicaux **9** qui est compatible avec leur observation en RPE. Mais elle ne libère pas de radicaux acétyles qui sont simplement transférés d'un radical sur l'autre. Compte tenu des résultats précédents, il est vraisemblable que les deux voies coexistent.

#### CONCLUSION

Parmi les méthodes chimiques de mise en évidence de radicaux libres, seule l'attaque du  $\text{CCl}_4$  a donné des résultats positifs. Une série d'expériences avec des molécules marquées donnent des résultats qui conduisent à proposer la suite de réactions discutées plus haut. Les méthodes physiques de détection de radicaux libres permettent de mettre en évidence leur existence. Ainsi par RPE, le radical N-acétylpyridinyle provenant de la coupure homolytique de la liaison C-4 - C-4' du dimère **1** est détecté. La formation de pyridine polarisée observée en RMN (polarisation nucléaire induite chimiquement) implique des précurseurs radicalaires. Ce travail montre donc que les résultats obtenus, à la fois par des méthodes physiques et chimiques, sont compatibles avec le schéma réactionnel présenté pour la décomposition thermique du dimère **1**.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation du N,N-diacétyltétrahydrodipyridyl-4,4' 1.* Le produit **1** a été préparé sous azote, suivant Wibaut et Arens<sup>3a</sup> avec un rendement d'environ 40-60% par rapport à la pyridine.  $F_R = 130-131^\circ$ .

*Décomposition à sec de 1.* Dans un appareil à distillation se composant d'un ballon de 100 ml surmonté d'une colonne vigreux et d'un réfrigérant latéral, on introduit **1** (10 g) fraîchement préparé. On purge l'appareil avec l'azote. Toute la distillation est faite sous azote:

(a) *Distillation des produits les plus volatiles sous pression normale:* L'appareil à distillation est chauffé par un bain métallique maintenu à  $150^\circ$ . Les cristaux fondent à  $130-131^\circ$  et se décomposent. La pyridine (3-30 g) distille.

(b) *Distillation des autres produits sous pression réduite.* On distille ensuite sous pression de  $10^{-1}$  mm de Hg. La température est augmentée de  $150^\circ$  à  $250^\circ$ . Les constituants des différentes fractions obtenues ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (carbowax/chromosorb basique) et par la comparaison des spectres de RMN.

La décomposition thermique donne en poids: 33% de pyridine, 15% d'acétate **3**, 5% d'acétyl-4 pyridine **2**, 1% d'anhydride acétique et d'éthyl-4 pyridine, 44% de produits non distillés parmi lesquels nous avons caractérisé le N,N'-diacétyldihydrodipyridyle **7**.

L'acétate **3** est identifié à un échantillon préparé à partir de l'acétyl-4 pyridine par comparaison des spectres, CPG et les points de fusion des picrates.

*Décomposition du dimère 1 en solution dans le méthanol.* On chauffe à reflux, sous azote, une solution de **1** (5 g) dans du MeOH (60 ml). Après 6 h de reflux, on évapore le MeOH et les produits les plus volatiles: pyridine, éthyl-4 pyridine. On obtient une huile légèrement colorée en jaune (2.16 g). La CPG permet de déterminer les constituants ainsi que leur pourcentage dans ce mélange: acétate **3** (69%), acétyl-4 pyridine **2** (14%), alcool **5** (11%) et des traces de dipyridyl et  $\text{Ac}_2\text{O}$ .

On dilue cette huile dans du  $\text{CHCl}_3$ , on lave avec une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$ . Après séchage sur du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , on évapore le solvant et on sépare les produits par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éluant (acétone- $\text{CHCl}_3$  70-30). L'alcool **5** est élué après le mélange de 4-acétylpyridine **2** et d'acétate **3**: il est identifié par comparaison avec un échantillon authentique ( $F_R$ ,  $F_R$  mélange, F picrate, RMN et CPG).

*Dérivé dimédone de l'acétaldéhyde.* On décompose le dimère **1** (15 g) à sec dans un ballon en envoyant un courant d'azote qui passe ensuite dans une solution de dimédone (30 mg) dans l'eau (10 ml). Le courant d'azote est réglé de façon à obtenir un bulle à bulle. On chauffe le ballon à  $140^\circ$  avec un bain métallique. Après 15 mn on arrête le chauffage, la solution de dimédone se trouble. On ajuste à 4 le pH de cette solution. Après 24 h au réfrigérateur, on filtre les cristaux (5 mg).  $F_R = 139-139.5^\circ$  et  $F_R$  mélange avec un échantillon de référence authentique.

La même expérience a été faite dans le cas de la décomposition du produit **1** dans le MeOH.

*Décomposition du dimère 1 dans le méthanol en présence de maléate d'éthyle.* Le produit **1** (0.02 mole), du maléate d'éthyle (0.04 mole) et 50 ml de MeOH sont introduits dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant. On chauffe à reflux pendant 36 h sous azote. Les produits de la décomposition sont séparés par chromatographie sur colonne de silice avec le mélange éluant (AcOEt-cyclohexane 20-80). On obtient en plus des produits habituels: pyridine, 4-acétylpyridine **2**, acétate **3** et alcool **5**, du maléate d'éthyle et du fumarate d'éthyle, un produit qui semble être dû à la télomérisation du maléate d'éthyle, mais on n'a pu déceler la formation de l'adduit attendu préparé par ailleurs.<sup>7a</sup>

*Décomposition du dimère 1 dans le méthanol en présence d'oxyde de mésityle.* On chauffe à reflux sous azote, une solution de MeOH (20 ml) contenant **1** (1 mmole) et de l'oxyde de mésityle (2 mmole). Au bout de 18 h on évapore le solvant, on sépare les constituants de la décomposition par chromatographie sur colonne de silice. On obtient de l'oxyde de mésityle inchangé, environ 2 mmole et aucune trace de diméthyl-3,3 hexane dione-2,5 préparé par ailleurs.<sup>7b</sup>

*Décomposition du dimère 1 dans le méthanol en présence de 2-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>-acétyl-4 pyridine.* (1) Préparation de 2-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>-acétyl-4 pyridine. Un mélange d'acétyl-4 pyridine **2** (2.42 g),  $\text{Ac}_2\text{O}^*$  (2.04 g) et d'eau lourde (10 ml) est chauffé à reflux pendant 4 h. La solution obtenue est lavée à l'eau et neutralisée par du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . On extrait au  $\text{CHCl}_3$  et sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): montre une deutériation à 94%.

(2) Décomposition de **1** en présence de 2-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>-acétyl-4 pyridine. On chauffe à reflux dans le MeOH un mélange du dimère **1** et de 2-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>-acétyl-4 pyridine pendant 14 h. On opère de la même façon que lors de la décomposition dans le MeOH pour séparer les produits obtenus. On recueille ainsi un mélange d'acétate non deutérié et deutérié dont la composition est déterminée par spectrométrie de masse:  $D_0$ : 20%;  $D_1$ : 3.7%;  $D_2$ : 6.3%;  $D_3$ : 70%.

*Décomposition du dimère 1 en présence de pyridine marquée.* On décompose **1** (4 g) en solution dans du MeOH (30 ml) en présence de pyridine- $D_3$  (1 g) de la même manière que pour les autres décompositions en solution. Après avoir distillé le MeOH, on sépare les produits de la décomposition par chromatographie sur colonne de silice avec le mélange éluant habituel (AcOEt-cyclohexane). Le mélange d'acétyl-4 pyridine **2** et d'acétate **3** peut être séparé du reste des produits obtenus. Un spectromètre de masse LKB couplé à un appareil de chromatographie gazeuse permet d'obtenir un spectre de masse de l'acétate **3** à partir du mélange: acétate **3**  $D_4$ : 10%;  $D_1$ : 1%;  $D_0$ : 89%.

*Synthèse de l'acétate 3 par réaction de Kharasch<sup>8</sup>.* Un mélange de pyridine (5 g), d'acétaldéhyde (4 g) et de di-tert-butylperoxyde (3 g) est chauffé à  $160^\circ$  pendant 14 h dans une ampoule scellée placée dans un autoclave. On sépare ensuite les produits de la réaction par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant le mélange (AcOEt-cyclohexane). On obtient par ce procédé l'acétate **3** (51 mg) dont le spectre RMN et le spectre IR sont identiques à ceux d'un échantillon de référence.

Nous remercions vivement Messieurs R. Nardin et A. Jeunet, Laboratoire de Chimie Organique Physique, dont la collaboration technique nous a été précieuse.

\* L'échange réalisé dans l'acide acétique monodeutérié ( $\text{CH}_3\text{COOD}$ ) préparé au préalable, s'effectue fort lentement.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. Dohrn et H. Horsters, *Chem. Zentr.* II, 891 (1924)
- <sup>2</sup> O. Dimroth et R. Heene, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 2934 (1921)
- <sup>3</sup> <sup>a</sup> J. P. Wibaut et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.* **60**, 119 (1941); <sup>b</sup> B. Emmert et A. Wolpert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1015 (1941); <sup>c</sup> A. T. Nielsen, D. W. Moore, J. H. Mazur et K. H. Berry, *J. Org. Chem.* **29**, 2898 (1964)
- <sup>4</sup> D. E. Applequist et L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2194 (1965)
- <sup>5</sup> J. Wolinsky et D. Chan, *Chem. Comm.* 567 (1966)
- <sup>6</sup> P. Atlani et J. F. Biellmann, *Tetrahedron Letters* **54**, 4829 (1969)
- <sup>7</sup> <sup>a</sup> T. M. Patrick Jr., *J. Org. Chem.* **17**, 1009 (1952); <sup>b</sup> T. M. Patrick Jr., *Ibid.* **17**, 1269 (1952)
- <sup>8</sup> M. S. Kharasch, D. Schwartz, M. Zimmermann et W. Nudenberg, *Ibid.* **18**, 1051 (1953)
- <sup>9</sup> F. F. Rust, F. H. Seubold et W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 4253 (1948); G. Fuller et F. F. Rust, *Ibid.* **80**, 6148 (1958); E. J. Walsh Jr. et H. G. Kuivila, *Ibid.* **88**, 576 (1966)
- <sup>10</sup> R. Köster, G. Benedikt, H. W. Schrotter, *Angew. Chem.* **76**, 649 (1964); J. E. Leffler, E. Dolan et T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 927 (1965)
- <sup>11</sup> R. A. Abramovitch et M. Saha, *Can. J. Chem.* **44**, 1765 (1966); G. Vernin, H. J. M. Dou, L. Bouscasse et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3387 (1967)
- <sup>12</sup> H. Veillard et B. Rees, *Chem. Physics Letters* **8**, 267 (1971)
- <sup>13</sup> E. G. Janzen, *Accounts Chem. Res.* **4**, 31 (1971)
- <sup>14</sup> G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4552 (1969)
- <sup>15</sup> E. M. Kosower et E. J. Poziomek, *Ibid.* **85**, 2035 (1963)
- <sup>16</sup> G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat et J. P. Ravet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975 (1965)
- <sup>17</sup> G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et A. Rassat, *Ibid.* 3283 (1965)
- <sup>18</sup> J. E. Bennett et B. Mile, *Trans. of the Farad. Soc.* **67**, 1587 (1971)
- <sup>19</sup> H. G. Aurich et F. Baer, *Tetrahedron Letters* 3879 (1965)
- <sup>20</sup> R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971)