

DECOMPOSITION DU PEROXYDE DE BENZOYLE DANS DES MELANGES CARBOMETHOXY-4 PYRIDINE/BENZENE

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

L.E.D.S.S.-1 (Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 332)

Université Joseph FOURIER Grenoble

Bâtiment 52, Chimie Recherche, BP n° 68 - 38402 Saint Martin d'Hères CEDEX

(Received in Belgium 10 August 1988)

Abstract

The decomposition kinetics of benzoyl peroxide in 4-carbomethoxy-pyridine and in 4-carbomethoxy-pyridine/benzene have been studied in the presence and absence of inhibitor. The rate constant for the radical induced decomposition of benzoyl peroxide was  $2.6 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in 4-carbomethoxy-pyridine, and in benzene it was  $9.2 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a thirty fold decrease. A mechanism including the attack at the nitrogen atom of the pyridine ring by the phenyl radical and the oxidation of the sigma-complex by the 1-phenyl-4-carbomethoxy pyridinium ion has been proposed. The system of the differential equations obtained from the proposed mechanism has been numerically solved.

Résumé

Nous avons étudié la cinétique de décomposition du peroxyde de benzoyle dans la carbométhoxy-4 pyridine pure et les mélanges carbométhoxy-4 pyridine/benzène avec et sans inhibiteur. La constante de vitesse de la décomposition induite radicalaire du peroxyde de benzoyle passe de  $9,2 \times 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans le benzène à  $2,6 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans la carbométhoxy-4 pyridine, soit une augmentation d'un facteur 30. Nous avons proposé un mécanisme où interviennent l'attaque de l'atome d'azote du cycle pyridinique par le radical phényle et l'oxydation des complexes sigma par les ions phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium. Le système d'équations différentielles qui découle du mécanisme proposé a été résolu par une méthode numérique.

L'étude cinétique de la décomposition du peroxyde de benzoyle (P) dans les composés pyridiniques (1,2) a montré que son équation de vitesse comporte trois termes :

$$-d[P]/dt = k_1[P] + k_2[P] [\text{Het}] + k_3[P]^X$$

Nous avons déjà précisé l'origine et l'importance des deux premiers termes (3), l'étude de la décomposition du peroxyde de benzoyle en présence de carbométhoxy-4 pyridine a été réalisée afin de préciser la nature du 3ème. Dans les composés aromatiques, ce terme provient de la décomposition induite par les radicaux intermédiaires (complexes sigma) résultant de l'attaque des atomes de carbone du cycle par  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ . En présence de cyano-4 pyridine, la décomposition induite radicalaire est particulièrement élevée, cet accroissement a été attribué à la formation de radicaux pyridinyle, stabilisés par effet captodatif (4), obtenus par attaque de l'atome d'azote.

L'étude de la décomposition du peroxyde en présence de carbométhoxy-4 pyridine devrait permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les pseudo constantes de vitesse d'ordre 1, de décomposition du peroxyde de benzoyle dans les mélanges carbométhoxy-4 pyridine/benzène, mesurées en présence d'inhibiteur,  $k_{tot}^{inh}$ , permettent la détermination de  $k_1$  et  $k_2$  en utilisant la relation 2.

$$k_{tot}^{inh} = k_1 + k_2 [\text{carbométhoxy-4 pyridine}] \quad 2$$

Les constantes de vitesse de la décomposition induite radicalaire dans les mélanges carbométhoxy-4 pyridine/benzène et dans la carbométhoxy-4 pyridine pure sont calculées à partir de la relation 3 expression dans laquelle  $k_{tot}$  représente la pseudo constante de vitesse d'ordre 1 mesurée sans inhibiteur.

$$k_{tot} = k_1 + k_2 [\text{carbométhoxy-4 pyridine}] + k_1 [P]^{x-1} \quad 3$$

Afin de déterminer le mécanisme le plus plausible pour la décomposition du peroxyde en présence de carbométhoxy-4 pyridine, nous avons mis au point un programme de simulation qui permet le traitement d'équations cinétiques où interviennent simultanément des constantes de vitesse très élevées et des concentrations extrêmement faibles. La courbe expérimentale, de la variation de la concentration en peroxyde en fonction du temps, est comparée à celle calculée avec le programme testé dans le cas du benzène. En effet, pour ce composé, le mécanisme est connu et le système d'équations différentielles intégrable.

En outre, l'analyse des produits de la réaction, nous a permis de mesurer la réactivité de la carbométhoxy-4 pyridine vis à vis du radical phényle.

## RESULTATS

### Produits formés, réactivité

Les rendements des principaux produits de réaction sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU I : Influence de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine sur les rendements des produits de réaction\*.

Benzene %(volume)	CO <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> -Pyr (mol l <sup>-1</sup> )	Biphényle (mol/mol)	Ph-CO <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> -Pyr (mol/mol) (%2;%3)	PhCOOPh (mol/mol)	PhCOOH (mol/mol)
100	0	0,37	0,00	0,021	0,27
80	1,7	0,34	0,24 (33;67)	0,0088	0,88
60	3,4	0,26	0,46 (30;70)	0,0096	1,21
40	5,1	0,15	0,52 (31;69)	0,0063	0,94
20	6,8	0,13	0,69 (29;71)	0,0057	1,11
0	8,5	0,00	0,72 (29;71)	0,0044	

\* Moyenne des valeurs obtenues après 2 à 3 expériences, rapportée à une mole de peroxyde.

Au fur et à mesure du remplacement du benzène par la carbométhoxy-4 pyridine on observe une diminution des rendements en biphényle et benzoate de phényle au profit de ceux en phényl-2 et phényl-3 carbométhoxy-4 pyridine. L'absence de biphényle, lorsque la décomposition a lieu dans la carbométhoxy-4 pyridine pure, est en accord avec la faible probabilité de dimérisation des radicaux phényle (5). Inversement, même en absence de benzène, la proportion mesurable de benzoate de phényle peut être attribuée à la recombinaison dans la cage du solvant des radicaux phényle et benzoyloxy (6). En présence de carbométhoxy-4 pyridine, le rendement en acide benzoïque reste sensiblement constant et voisin de 1 mole/mole de peroxyde. En outre nous n'avons pas observé la formation de l'ion phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium.

Les pourcentages des 2 isomères obtenus par attaque des sommets 2 et 3 de la carbométhoxy-4 pyridine demeurent constants. Les valeurs moyennes expérimentales (figure 1) sont en accord avec les pourcentages calculés en supposant que les augmentations de réactivité dues à l'azote (7) d'une part et au substituant carbométhoxy (8) d'autre part sont additives (9).

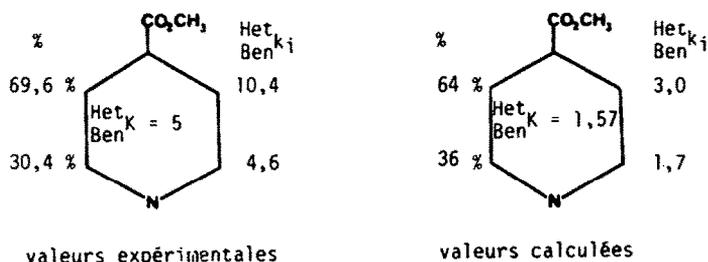


FIGURE 1 : Pourcentages d'isomères (%), constantes de vitesse globales relatives au benzène ( $\text{Het}_{\text{Ben}}^K$ ) et facteurs de vitesse partiels ( $\text{Het}_{\text{Ben}}^{k_i}$ ) de la phénylation de la carbométhoxy-4 pyridine.

Le dérivé pyridinique est, en moyenne, 5 fois plus réactif que le benzène ; cette valeur est nettement supérieure à 1,57, valeur calculée par additivité des facteurs de vitesse partielle (figure 1). Des résultats similaires ont été obtenus avec la cyano-4 pyridine (10) et une série de dérivés benzéniques para-disubstitués (11).

Résultats Cinétiques

Les pseudo-constantes de vitesses d'ordre 1, de décomposition du peroxyde de benzoyle dans des mélanges carbométhoxy-4 pyridine/benzène, mesurées avec et sans inhibiteur (12), sont reportées Tableau II.

TABLEAU II : Influence de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine sur les pseudo constantes de vitesse d'ordre 1 de décomposition du peroxyde de benzoyle mesurées avec et sans inhibiteur.

Benzene % (volume)	CO <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> -Pyridine (mol l <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> k <sub>tot</sub> <sup>inh</sup> (min <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> k <sub>tot</sub> <sup>*</sup> (min <sup>-1</sup> )	décomposition induite (%)
100	0	2,34	2,89	17,3
80	1,7	2,6	6,75	61,5
60	3,4	2,51	8,94	72,0
40	5,1		12,31	
20	6,8	2,64	13,61	80,5
0	8,5	2,74	18,26	85,0

\* Moyenne de 2 ou 3 constantes de vitesse mesurées pour 60 % d'avancement de la réaction.

En présence d'inhibiteur  $k_{\text{tot}}^{\text{inh}}$  est indépendante de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine, aux erreurs expérimentales près. La décomposition nucléophile induite par la carbométhoxy-4 pyridine est donc négligeable et la relation 2 se simplifie pour ce composé :

$$k_{\text{tot}}^{\text{inh}} = k_1 = (2,6 + 0,1) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Cette valeur très voisine de celle obtenue dans le benzène pur,  $(2,4 + 0,1) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , confirme l'indépendance de la constante de vitesse de dissociation moléculaire  $k_1$  vis à vis du milieu (13).

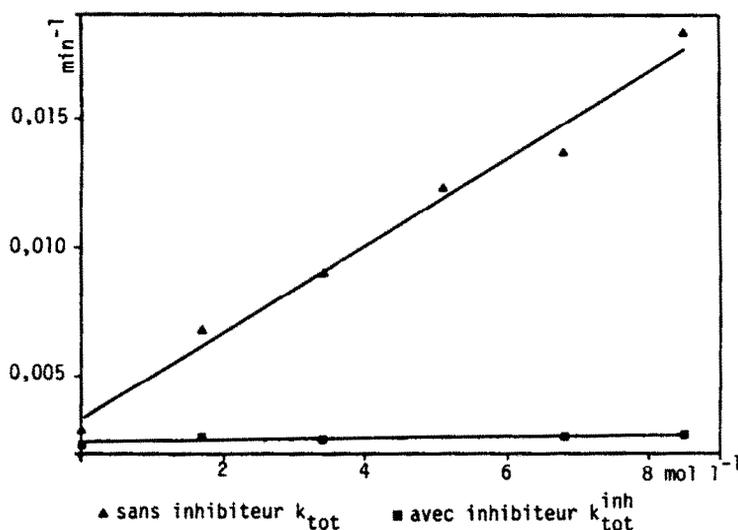


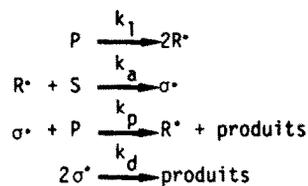
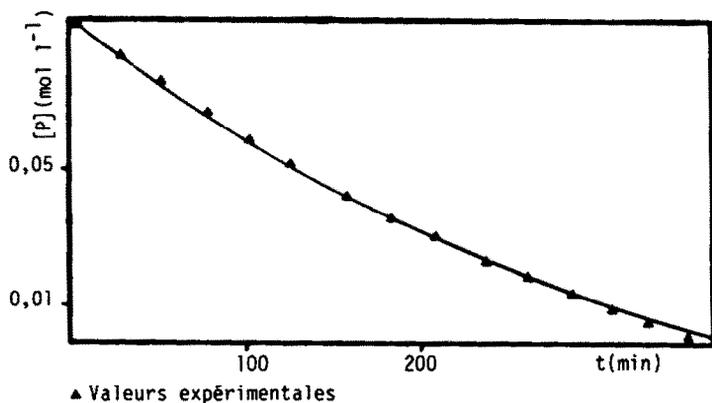
FIGURE 2 : Variation des pseudo-constantes de vitesse du premier ordre de décomposition du peroxyde de benzoyle en fonction de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine.

En absence d'inhibiteur,  $k_{tot}$  augmente linéairement en fonction de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine jusqu'à devenir 6 fois plus grande que dans le benzène (figure 2). Comme  $k_2 = 0$ , cet accroissement résulte uniquement de la décomposition induite radicalaire qui est 30 fois plus importante dans le dérivé pyridinique pur que dans le benzène pur.

## DISCUSSION

### a) Mécanisme de décomposition dans le benzène

Le mécanisme établi pour la décomposition du peroxyde de benzoyle dans le benzène et la plupart des dérivés benzéniques (14) est représenté (figure 3).



avec

$R^\bullet$  = radicaux benzoyloxy ou phényle.  
 $\sigma^\bullet$  = radical phénylcyclohexadienyle.

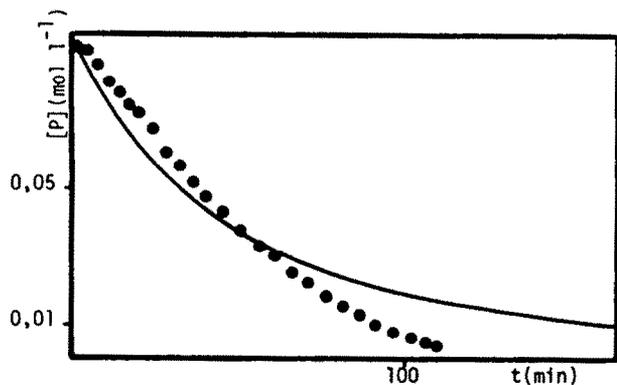
FIGURE 3 : Décomposition du peroxyde de benzoyle (P) dans le benzène (S) à 80°C  
 Schéma réactionnel et simulation correspondante avec  $k_1 = 2,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ;  $k_p = 9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \text{ min}^{-1}$   
 $k_d = 6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ l} \text{ min}^{-1}$ .

La dimérisation et la disproportion sont regroupées dans une même étape de terminaison dont la constante de vitesse  $k_d$  peut être estimée voisine de la diffusion. L'équation de vitesse obtenue, en supposant la stationnarité des radicaux, s'intègre analytiquement (15). Des calculs de simulation des résultats expérimentaux nous ont permis de représenter exactement la variation de la concentration en peroxyde en fonction du temps (figure 3) et de déterminer la valeur de la constante de vitesse :  $k_p = 9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . La méthode numérique d'intégration approchée, que nous avons mise au point, conduit à des résultats identiques à ceux obtenus à partir de la relation intégrée, ce qui montre sa fiabilité.

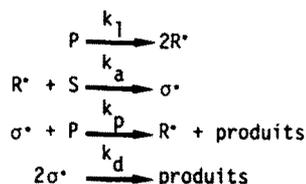
b) Application du mécanisme a) à la carbométhoxy-4 pyridine

L'importance de la décomposition induite radicalaire dans la carbométhoxy-4 pyridine (30 fois plus élevée que dans le benzène) peut résulter d'une différence de comportement entre les radicaux issus d'une attaque du cycle pyridinique par le phényle et les radicaux phényl-cyclohexadiényle. On peut leur attribuer soit une plus grande affinité pour le peroxyde, en augmentant  $k_p$ , soit une plus grande stabilité en diminuant la constante de vitesse de dimérisation ou de disproportion.

Les expériences de simulation réalisées, en supposant une plus grande stabilité des radicaux issus de la carbométhoxy-4 pyridine, c'est à dire avec des valeurs de  $k_d$  plus petites, ne permettent pas de retrouver les résultats expérimentaux (figure 4).



● Valeurs expérimentales



avec

$R^*$  = radicaux benzoyloxy ou phényle.

$\sigma^*$  = radicaux obtenus par attaque d'un carbone aromatique.

FIGURE 4 : Décomposition du peroxyde de benzoyle (P) dans la carbométhoxy-4 pyridine (S) à 80°C schéma réactionnel et simulation correspondante avec :  $k_1 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ;  $k_p = 9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ;  $k_d = 5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

D'autre part une augmentation de  $k_p$  ne se justifie pas. En effet, l'attaque de l'oxygène peroxydique par les radicaux est d'autant plus élevée que le radical est plus nucléophile (16). Or les radicaux obtenus par addition du phényle sur la carbométhoxy-4 pyridine sont moins nucléophiles que le radical phénylcyclohexadiényle : le cycle pyridinique, déjà déficitaire en électron, porte le substituant ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ) attracteur. Ce comportement peut toutefois être compensé par des différences de recouvrement des orbitales (17) lorsque les radicaux sont de types différents, ce qui n'est pas le cas ici.

Les résultats obtenus ne s'expliquent donc pas à l'aide d'un mécanisme classique comme dans le benzène.

c) Influence des radicaux phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle sur le mécanisme.

Nous avons montré précédemment (1) que la photolyse du diphenyl-mercure dans la carbométhoxy-4 pyridine conduit au radical phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle ( $\sigma N^*$ ) qui est stabilisé par effet captodatif et observable en RPE (figure 5).

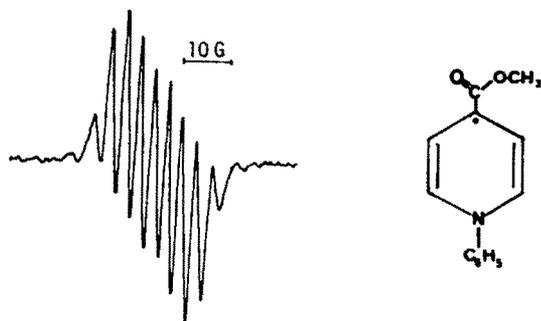
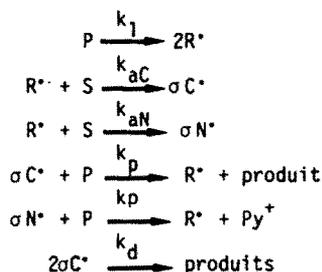
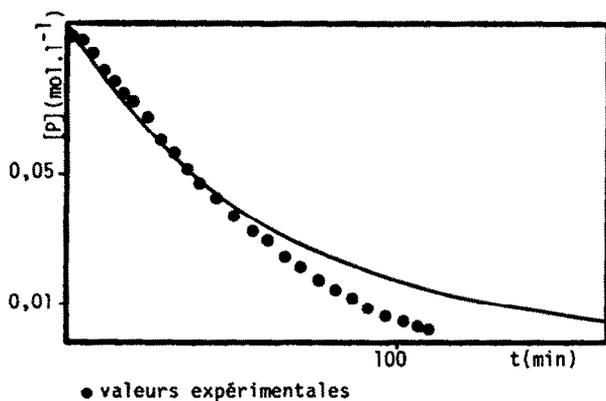


FIGURE 5 : Spectre du radical phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle ( $\sigma N^*$ )

Le mécanisme de la figure 1 est modifié en tenant compte qu'une fraction des radicaux phényle s'additionne à l'azote pyridinique pour former  $\sigma N^{\cdot}$ . Le radical  $\sigma N^{\cdot}$  est oxydé en ion phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium ( $Py^+$ ) par le peroxyde dont il induit la décomposition, on obtient ainsi le mécanisme représenté (figure 6)



avec

$R^{\cdot}$  = radicaux benzoyloxy ou phényle  
 $\sigma C^{\cdot}$  = radicaux obtenus par attaque d'un carbone de l'hétérocycle.  
 $\sigma N^{\cdot}$  = radicaux résultant de l'attaque de l'azote hétérocyclique  
 $Py^+$  = ion N-phényl carbométhoxy-4 pyridinium

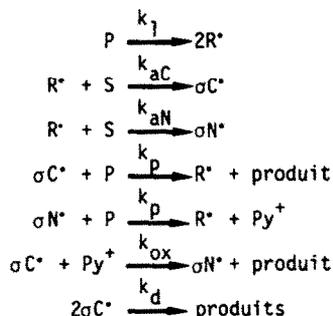
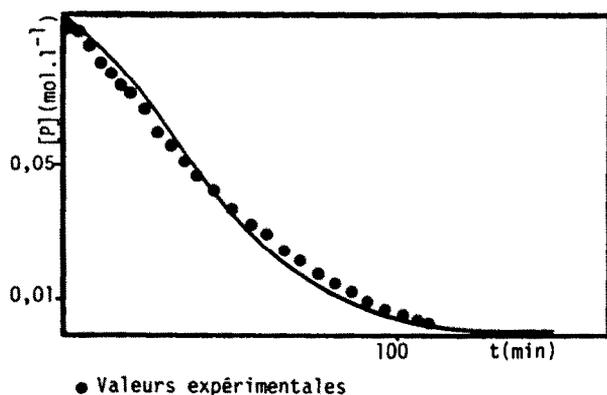
FIGURE 6 : Décomposition du peroxyde de benzoyle (P) dans la carbométhoxy-4 pyridine (S) à 80°C. Schéma réactionnel et simulation correspondante avec :  $k_1 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ;  $k_p = 9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  ;  $k_d = 6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  ;  $k_{aN}/(k_{aC} + k_{aN}) = 60 \%$ .

On remarquera que la dimérisation de  $\sigma N^{\cdot}$  ne figure pas dans ce mécanisme, en effet il est connu que les radicaux carbométhoxy-4 pyridinyle ne présentent pas ce type de réaction (18).

Le système d'équations différentielles résultant, intégré par la méthode mise au point dans le cas du benzène, conduit à des courbes qui ne reproduisent pas les résultats expérimentaux. La meilleure courbe (figure 6) est obtenue avec un pourcentage d'attaque des radicaux phényle sur l'azote pyridinique de 60 %. Or cette valeur n'est pas compatible avec l'analyse des produits de la réaction : d'une part le rendement mesuré en phényl carbométhoxy-4 pyridines est de 72 % alors qu'il ne devrait pas dépasser 40 %, d'autre part, nous n'avons pas observé de sel de pyridinium dont le rendement devrait être voisin de 60 %.

#### d) Intervention de l'ion phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium.

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par un mécanisme plus complexe où l'ion  $Py^+$  formé lors de la décomposition induite du peroxyde (figure 7) oxyde les complexes  $\sigma C^{\cdot}$ .



avec

$R^{\cdot}$  = radicaux benzoyloxy ou phényle  
 $\sigma C^{\cdot}$  = radicaux obtenus par attaque d'un carbone de l'hétérocycle.  
 $\sigma N^{\cdot}$  = radicaux résultant de l'attaque de l'azote hétérocyclique  
 $Py^+$  = ion N-phényl carbométhoxy-4 pyridinium

FIGURE 7 : Décomposition du peroxyde de benzoyle (P) dans le carbométhoxy-4 pyridine (S) à 80°C. Schéma réactionnel et simulation correspondante avec :  $k_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ;  $k_p = 9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  ;  $k_d = 1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  ;  $k_{ox} = 6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  ;  $k_{aN}/(k_{aN} + k_{aC}) = 0,0045 \%$ .

Trois arguments sont en faveur d'un tel mécanisme.

- L'oxydation du radical méthyl-1 carbométhoxy-2 pyridinyle, par l'iodure de t-butyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium pour conduire au radical stable, le t-butyl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle a été observée (19). Dans le mécanisme que nous proposons, l'oxydation des complexes  $\sigma C^{\cdot}$  très réactifs par  $Py^+$  conduit au même type de radical stabilisé par effet captodatif, le phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle.

- Les calculs de simulation permettent, après ajustement des paramètres, de retrouver l'allure de la courbe expérimentale (figure 7). On constate qu'il suffit qu'une très faible fraction (0,0045 %) de radicaux phényle attaque l'azote pour justifier l'accélération de la vitesse de décomposition du peroxyde observée. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le radical  $\sigma N^{\cdot}$  est régénéré lors de l'oxydation des complexes  $\sigma C^{\cdot}$ . Le sel de pyridinium, consommé au cours de la réaction, ne peut pas être mis en évidence dans le mélange réactionnel final. Le radical  $\sigma N^{\cdot}$  atteint une concentration maximum de  $6 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  qui ne nous a pas permis sa détection par RPE.

Toutefois l'accord quantitatif observé entre l'évolution de la concentration du peroxyde de benzoyle en fonction du temps, mesurée expérimentalement, et celle calculée à partir du mécanisme (figure 7) ne constitue pas une preuve irréfutable. Aussi nous avons tenté de mettre en évidence l'effet catalytique du benzoate de phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium dans la décomposition du peroxyde de benzoyle. Or, la synthèse de ce composé n'a pas pu être réalisée, en effet, il est connu que les sels d'aryl-1 pyridinium ne peuvent pas être obtenus directement par quaternisation et les méthodes indirectes décrites (20) présentent des limitations importantes selon la nature et la position des substituants du cycle pyridinique (21).

- Le rôle d'oxydant de l'ion pyridinium fournit une explication plausible à une différence de comportement que nous avons observée (24) entre la méthyl-4 et la carbométhoxy-4 pyridine. Les pourcentages d'isomères phénylés en position 2 et 3 sont indépendants de la concentration en carbométhoxy-4 pyridine dans le benzène, alors que, dans les mêmes conditions, ils varient pour la méthyl-4 pyridine. Nous avons montré que ces variations sont dues aux réactions de dismutation et de dimérisation des complexes  $\sigma C^{\cdot}$  et qu'il est nécessaire d'ajouter, au milieu réactionnel, un agent oxydant (benzoate de Cu ou nitrosobenzène en quantité catalytique) pour supprimer ces réactions secondaires. Avec la carbométhoxy-4 pyridine, les rendements élevés et la répartition constante en isomères phénylés, montrent que le mélange réactionnel est suffisamment oxydant pour rendre négligeable les réactions secondaires. Cette différence de comportement est un argument en faveur de la présence d'un ion pyridinium dont la réduction conduit à un radical stable.

## CONCLUSION

Le programme de simulation mis au point, nous a permis de montrer que le mécanisme de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle, établi pour le benzène, n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux de la carbométhoxy-4 pyridine. Il nous a permis également, d'éliminer d'autres mécanismes envisageables et de proposer un nouveau schéma dont l'intégration numérique du système d'équations différentielles représente bien la variation expérimentale de la concentration en peroxyde au cours du temps. Dans le mécanisme proposé, le radical phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle, résultant de l'attaque de l'atome d'azote par le radical phényle, serait responsable de l'accélération de la décomposition du peroxyde de benzoyle ; l'ion phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium, formé au cours de cette décomposition, serait un oxydant efficace des complexes  $\sigma C^{\cdot}$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Produits de départ.

Les produits commerciaux (alpha-phényl N-tertiobutylnitron, diphenyl-mercure) sont utilisés sans purification.

Le peroxyde de benzoyle contenant 20 à 25 % d'eau est recristallisé selon la méthode décrite (20) La carbométhoxy-4 pyridine (Eb.104°C/20 mm) est distillée sur colonne à bande tournante juste avant utilisation.

### Mesures cinétiques.

La préparation du mélange est réalisée dans une boîte à gants maintenue sous azote. 40 ml de solvant (carbométhoxy-4 pyridine + benzène) sont introduits dans un ballon à double enveloppe en présence ou en absence de phényl N-t-butylnitron (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 mmol) dissous dans 10 ml de benzène est additionné au mélange réactionnel maintenu à 80°C. 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 de benzoyle, nous avons adapté au problème de cinétique la méthode recommandée par Skellon et Wills (26). 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'erlen. 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 élastomère du bouchon. A ce réactif on additionne le prélèvement (2 ml), par pesée de l'erlen 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, proche de la linéarité, 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, dissous dans un excès de solution de soude, puis dosé par conductivité. La phase organique est concentrée et les rendements en biaryles et benzoate de phényle sont mesurés par CPG en prenant comme référence interne le dibromo 4,4' biphényle dans les conditions suivantes : chromatographe Varian-Aérogaph 2400, colonne SE 52 à 10 % sur chromosorb WAW 80/100 mesh, longueur 3 m, diamètre 3 mm, en isotherme à 200°C. Les temps de rétention sont : biphényle (3,5 min), benzoate de phényle (8,2 min), phényl-2 carbométhoxy-4 pyridine (9,4 min), phényl-3 carbométhoxy-4 pyridine (15,5 min), dibromo-4,4' biphényle (26,5 min).

Le sel de pyridinium est recherché dans la phase aqueuse résultant du lavage de la solution obtenue après décomposition du peroxyde dans la carbométhoxy-4 pyridine pure.

#### Analyse qualitative des produits.

Les phényl-2 et phényl-3 carbométhoxy-4 pyridines, le biphényle et le benzoate de phényle sont identifiés par couplage spectrographie de masse CPG avec un spectrographe AEI M5 30 à double focalisation. Phényl-2 carbométhoxy-4 pyridine : m/e (intensité relative) 213 ( $M^+43$ ) 155(100) 154(25) 127(46) 77(18) 51(25). Phényl-3 carbométhoxy-4 pyridine : 213 ( $M^+77$ ) 182(100) 154(45) 127(48) 77(27) 51(18).

Le spectre RPE du radical phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinyle est observé, sur un appareil Bruker ER 100 D, après 30 s d'irradiation, avec une lampe à vapeur de mercure de 500 W, d'une solution de diphenylmercure (1,8 mg,  $5 \times 10^{-3}$  mmole) dans la carbométhoxy-4 pyridine ( $1 \text{ cm}^3$ ).

#### Expériences de simulation.

Le programme d'intégration des systèmes d'équations différentielles a été réalisé en TURBO-PASCAL sur IBM Personal Computer AT. La méthode numérique retenue, méthode de Euler (27), est adaptée au traitement des réactions radicalaires. Le pas d'intégration est ajusté, en temps réel, en fonction de l'importance des variations relatives des concentrations.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme J. SERPAGGI

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) S. Vidal, J. Court et J.M. Bonnier, *Tetrahedron*, **40**, 4911, (1984).
- (2) S. Vidal, J. Court et J.M. Bonnier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 663, (1982).
- (3) Le premier terme représente la rupture homolytique de la liaison peroxydique, la constante  $k_1$  dépend très peu de la nature du solvant. Le second représente la décomposition induite nucléophile de la liaison peroxydique par l'atome d'azote pyridinique. Elle augmente avec la réactivité du dérivé pyridinique et est favorisée par les substituants donneurs (méthyle) ; elle n'est pas observée avec la cyano-4 pyridine.
- (4) H.G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella et Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 917, (1979).
- (5) G.B. Gill et G.H. Williams, *J. Chem. Soc. A.*, 995, (1965).
- (6) W.A. Pryor, E.H. Morkved et H.T. Bickley, *J. Org. Chem.*, **37**, 1999, (1972).
- (7) R.A. Abramovitch et J.G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 2175, (1964).
- (8) D.H. Hey, F.C. Saunders et G.H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3409, (1964).
- (9) L'attaque simultanée de la carbométhoxy-4 pyridine et du benzène par le radical phényle constitue deux réactions concurrentes et chacune d'elles comporte des réactions parallèles sur les différents sommets. En absence de réactions secondaires, les rendements en phényl-2 carbométhoxy-4 pyridine et en biphényle permettent d'estimer le facteur de vitesse du sommet 2, c'est à dire le rapport de la constante de vitesse d'addition du radical phényle sur le sommet de l'hétérocycle à celle d'un carbone benzénique ; il en est de même pour le sommet 3. La connaissance des facteurs partiels de vitesse des différents sommets de la pyridine relatifs au benzène permet de considérer la pyridine comme un pseudo dérivé du benzène pour lequel les facteurs partiels de vitesse du "substituant" que constitue l'atome d'azote sont

égaux respectivement à (7) :  $N_{f(o)} = 1,83$  ;  $N_{f(m)} = 1,0$  ;  $N_{f(p)} = 1,18$ . La carbométhoxy-4

pyridine apparaît alors comme un dérivé benzénique "disubstitué" et on peut calculer les effets cumulés du groupe carbométhoxy et de l'atome d'azote sachant que pour le benzoate de

méthyle (8)  $\text{CO}_2\text{Me } f_{(o)} = 3,0$  ;  $\text{CO}_2\text{Me } f_{(m)} = 0,93$  ;  $\text{CO}_2\text{Me } f_{(p)} = 2,72$ .

Le pourcentage de phényl-2 carbométhoxy-4 pyridine calculé est alors :

$$(\%)_2 \text{ cal} = \frac{2 N_{f(o)} \times \text{CO}_2\text{Me } f_{(m)}}{2 N_{f(o)} \times \text{CO}_2\text{Me } f_{(m)} + 2 N_{f(m)} \times \text{CO}_2\text{Me } f_{(o)}} . \text{ Le facteur partiel du sommet 2 cal-}$$

culé par additivité est  $\frac{\text{Het}_{k_2}}{\text{Ben}} = N_{f(o)} \times \text{CO}_2\text{Me } f_{(m)}$ , la valeur expérimentale est :

$$\frac{[\text{Ph-2 CO}_2\text{Me-4 pyr.}]}{[\text{Biphényle}]} \times \frac{[\text{Benzène}]_o}{[\text{CO}_2\text{Me-4 pyr.}]_o} \times 3 . \text{ La constante de vitesse globale relative au ben-}$$

zène est  $\frac{\text{Het}_{k_2}}{\text{Ben}} = \sum_i \frac{\text{Het}_{k_i}}{\text{Ben}_{k_i}} / 6$ .

- (10) J. Court, S. Vidal et J.M. Bonnier, Bull. Soc. Chim., 3107, (1972).  
 (11) D.I. Davies, D.H. Hey et B. Summers, J. Chem. Soc. (C), 2681, (1971).  
 (12) Nous avons montré précédemment (1) qu'une concentration en alpha-phényl N-t-butylnitronne de  $10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup> permet d'inhiber totalement la décomposition induite radicalaire.  
 (13) W.E. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1976, (1946) ; C.E.H. Bawn et S.F. Mellish, Trans. Farad. Soc., 47, 1216, (1951).  
 (14) W.A. Pryor, Free Radicals. McGraw-Hill, New York (1966) ; D.H. Hey, Adv. in Free Radical Chemistry 2. Logos Press, London (1967).  
 (15)  $[P] = (a/[P]_o) / ((a+[P]_o) \exp(k_1 t/2) - [P]_o)^2$  ;  $a = k_1/k_p \sqrt{k_1/k_p}$ .  
 (16) K. Tokumaru et O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Jap., 36, 333, (1963).  
 (17) J. Fossey, D. Lefort, M. Massoudi, J.Y. Nedelec et J. Sorba, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 781, (1986).  
 (18) E.M. Kosower, H.P. Waits, A. Teuerstein et L.C. Butler, J. Org. Chem., 43, 800, (1978).  
 (19) J. Hermolin, M. Levin, Y. Ikegami, M. Sawayanagi et E.M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4795, (1981).  
 (20) H.E. Mertel, R.H. Mizzoni, E.N. Shaw, L.E. Tenenbaum et H.L. Yale, Pyridine and Its Derivatives Part Two. Interscience Publishers, INC., New York (1961).  
 (21) Le chlorure de phényl-1 carbométhoxy-4 pyridinium aurait pu être obtenu (22) par réaction avec l'aniline du chlorure de pyridinium résultant de l'attaque de la carbométhoxy-4 pyridine par le dinitro-2,4 chlorobenzène. Bien que nous ayons fait varier les conditions réactionnelles, nous ne sommes pas parvenus à réaliser cette addition et nous attribuons cet échec à la présence du substituant, en position 4, très désactivant (23). Une autre voie d'accès serait la préparation d'un sel de pyrylium, cependant la préparation d'un tel sel, avec le substituant carbométhoxy convenablement placé, constitue, à la vue des données de la littérature, un problème de synthèse en soi.  
 (22) R.M. Acheson et G. Paglietti, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 45 (1976).  
 (23) R. Lukes, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 12, 263 (1947).  
 (24) S. Vidal, J. Court, J.M. Bonnier, J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 2071 (1973).  
 (25) A.I. Vogel, A text book of Practical Organic Chemistry. Longmans, London (1962).  
 (26) J.H. Skellon et E.D. Wills, Analyst. 73, 78, (1948).  
 (27) J.P. NOUGIER, Méthodes de calcul numérique. Masson Paris, (1985).