

Sur la formation d'éthers cycliques par action du chlorure ou du bromure de pyridinium sur l'hexanediol-2,5 (1)

Daniel Dauzonne*, Pierre Demerseman*, Catherine Lang**,
Nicole Platzer** et René Royer* (2)

* Service de Chimie de la Fondation Curie, Institut du Radium, 26 rue d'Ulm, 75231 Paris Cedex 05, France

** Laboratoire de Chimie organique structurale (ERA 557), Université Pierre et Marie Curie, 8 rue Cuvier, 75230 Paris Cedex 05, France

Reçu le 20 Février 1978

Il est montré que la cyclodéshydratation des hexanediols-2,5 en diméthyl-2,5 tétrahydrofurannes peut être effectuée au moyen du chlorure ou du bromure de pyridinium, aussi bien qu'avec n'importe quel autre réactif précédemment utilisé pour cela. On détermine les diverses réactions secondaires qui accompagnent alors cette cyclodéshydratation et on précise par quels mécanismes elle s'effectue.

J. Heterocyclic Chem., 16, 39 (1979).

La plupart des travaux qui ont été consacrés jusqu'à présent à la déshydratation de l'hexanediol-2,5 sous l'action des réactifs les plus divers (3 à 12) ont été limités à l'étude de son hétérocyclisation en diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne mais n'ont guère tenu compte des réactions secondaires qui peuvent la compliquer selon les cas, ni de l'ensemble des différents mécanismes susceptibles de la déterminer. Il nous a donc semblé intéressant d'effectuer cette déshydratation comparativement avec le chlorure et avec le bromure de pyridinium qui sont particulièrement aptes à assurer une transformation polyréactionnelle complète des diols, comme nous l'avons déjà montré dans les cas de l'hexanediol-1,6 (13) et des hexanediols-1,4 et 1,5 (14).

Résultats et discussion.

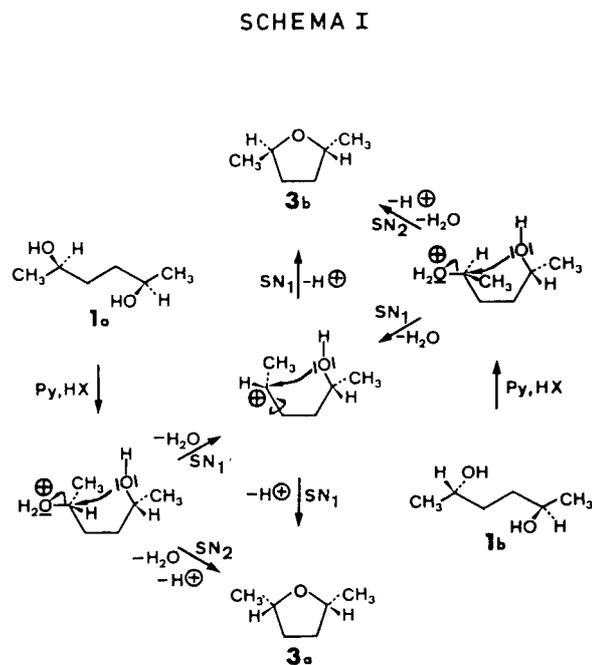
Nous avons traité séparément chacun des diastéréoisomères de l'hexanediol-2,5 (1a) (dl) et (1b) (més), avec des quantités demi-molaires d'halogénure de pyridinium, pendant 2 heures, à la température d'ébullition du milieu qui s'abaisse progressivement de 130 à 100° environ. Les divers constituants 2 à 6 des mélanges obtenus ont été détectés et dosés par chromatographie analytique en phase vapeur. Ils ont été effectivement séparés par chromatographie préparative en phase vapeur, au moyen d'un appareil à hautes performances. Leurs structures ont été déterminées par rmn ¹H et ¹³C. Ils sont indiqués sur le tableau I dans l'ordre de leur élution et selon les pourcentages molaires où ils se trouvent dans les produits bruts de chaque réaction.

Dans tous les cas, les diméthyl-2,5 tétrahydrofurannes (3a) et (3b) prédominent, avec des rendements globaux qui sont au moins aussi bons en l'occurrence qu'avec n'importe quel autre agent déshydratant (3 à 12). Les rendements sont meilleurs avec le chlorure qu'avec le bromure de pyridinium, ce dernier donnant davantage de produits secondaires. Parmi ceux-ci, les hexène-4 ol-2 (E)

(4a) et (Z) (4b) se trouvent toujours en quantités non négligeables, un peu plus importantes dans le cas du bromure de pyridinium. Celui-ci seulement fournit en outre de l'hexène-5 ol-2 (5), ainsi que les hexadiènes-2,4 (E,E) (2a), (Z,E) (2b) et (Z,Z) (2c). En revanche, seul le chlorure de pyridinium donne un alcool halogéné, le chloro-5 hexanol-2 (6).

Nous avons déjà exposé par ailleurs (13,14) les mécanismes qui sont susceptibles d'expliquer la formation des divers types de composés indiqués sur le tableau I. Nous chercherons donc surtout à approfondir ici ce qu'il en est des éthers cycliques.

Comme il est montré sur le schéma I, les hexanediols-2,5 (1a) et (1b) peuvent être déshydratés en diméthyl-2,5 tétrahydrofurannes (3a) et (3b) selon deux processus



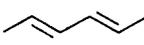
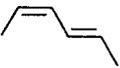
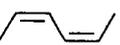
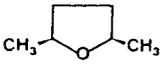
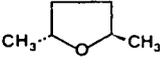
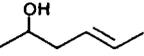
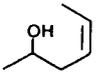
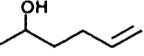
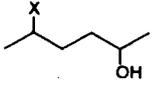
réactionnels, SN₁ ou SN₂, qui ont déjà été évoqués dans plusieurs autres cas de diols-γ (15 et 11, 16, 17, respectivement). Il en résulte que chacun des diastéréoisomères **1a** et **1b** peut indifféremment conduire aux deux éthers

cycliques (**Z**) **3a** et (**E**) **3b** selon le mécanisme SN₁, tandis qu'il doit sélectivement fournir l'un ou l'autre de ces éthers selon le mécanisme SN₂.

TABLEAU I

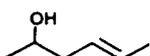
Transformation en 2h des hexanediols

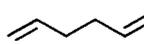
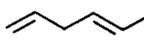
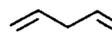
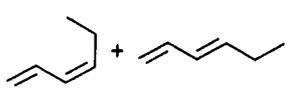
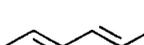
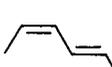
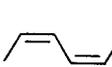
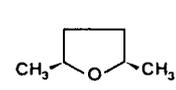
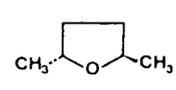
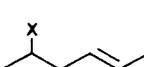
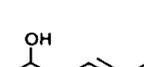
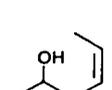


	Produits séparés	A partir de 1a (d,l)		A partir de 1b (més)	
		Py, HCl	Py, HBr	Py, HCl	Py, HBr
2a (E,E)		0	2.3	0	2.0
2b (Z,E)		0	1.7	0	1.5
2c (Z,Z)		0	0.2	0	0.1
		—	—	—	—
		0	4.2	0	3.6
3a (Z)		69.3	60.3	11.5	15.2
3b (E)		13.2	17.0	70.4	60.4
		—	—	—	—
		82.5	77.3	81.9	75.6
4a (E)		9.0	10.1	9.2	11.5
4b (Z)		7.2	8.3	7.9	9.2
5		0	0.1	0	0.1
		—	—	—	—
		16.2	18.5	17.1	20.8
6a ^(*) + 6b ^(*)		1.3	0	1.0	0

(*) : X = Cl ou Br

TABLEAU II

 Transformation en 2h de l'hexène-4ol-2(E) **4_a**: 

	Produits séparés	Avec Py, HCl	Avec Py, HBr
7		0.3	0.8
8_a(E)		0.5	2.0
8_b(Z)		0	1.9
9_a(Z) + 9_b(E)		1.8	5.1
10		0	traces
2_a(E,E)		6.5	9.7
2_b(Z,E)		5.4	8.5
2_c(Z,Z)		0.5	2.8
		<hr/>	<hr/>
		15.0	30.8
3_a(Z)		10.0	11.7
3_b(E)		10.1	11.8
		<hr/>	<hr/>
		20.1	23.5
11^(*)		10.3	0
4_a(E)		54.6	43.1
4_b(Z)		traces	2.6
		<hr/>	<hr/>
		54.6	45.7

(*) : X = Cl ou Br

C'est ainsi qu'on a pu déduire que la cyclodéshydratation de l'hexanediol-2,5 par les acides sulfurique et phosphorique procède exclusivement du second mécanisme SN_2 (11). Le fait que les transformations décrites ici fournissent toujours les deux isomères (3a) et (3b) du diméthyl-2,5 tétrahydrofurane, aussi bien à partir de l'isomère (1a) qu'à partir de l'isomère (1b) de l'hexanediol-2,5, révèle que les halogénures de pyridinium agissent, en ce qui les concerne, selon les deux mécanismes SN_1 et SN_2 considérés.

L'importance relative de chacun de ces mécanismes peut être évaluée d'après les pourcentages des deux éthers 3a et 3b obtenus alternativement à partir de chacun des isomères (1a) et (1b) de l'hexanediol-2,5. Il ressort ainsi du tableau I que le mécanisme SN_1 détermine environ le tiers de la transformation de l'hexanediol-2,5 en éthers cycliques, dans le cas du chlorure de pyridinium et un peu moins de la moitié, dans le cas du bromure de pyridinium.

La différence ainsi constatée entre les deux réactifs

corrobore nos observations antérieures quant à la plus grande aptitude du bromure de pyridinium à engendrer des carbocations (13,14). Cela est encore confirmé par le fait qu'il soit seul à fournir des oléfines 2a, 2b et 2c à partir de l'hexanediol-2,5, au demeurant dans les mêmes proportions relatives qu'à partir des autres hexanediols (13,14).

Il est connu que les alcools éthyléniques peuvent donner des éthers cycliques sous l'action des acides (18 à 29). Il convenait donc de préciser dans quelle mesure les hexènes-4 ol-2 (E) (4a) et (Z) (4b) dont la réaction laisse des quantités non négligeables (tableau I), étaient susceptibles de contribuer, pour leur part, à la formation des éthers cycliques 3a et 3b.

Pour le déterminer, nous avons mis au point une synthèse originale de l'hexène-4 ol-2 (E) (4a) à partir de l'acide pentène-3 oïque (E), puis nous l'avons traité par les halogénures de pyridinium dans les mêmes conditions que l'hexanediol-2,5 (1). Les produits qui en résultent sont

TABLEAU III

Composés	Constantes RMN ^{13}C (δ p.p.m./TMS) ^(a)					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1a(d,l)	23.0	67.4	34.7	34.7	67.4	23.0
1b(méso)	23.4	68.0	35.8	35.8	68.0	23.4
4a	22.6	67.4	42.6	127.7 ^(b)	127.5 ^(c)	18.0
4b	22.7	67.6	36.7	126.4 ^(b)	126.1 ^(c)	13.0
5	23.3	67.1	38.3	30.0	138.5	114.4
6a(d,l)	25.4	58.5	Quatre pics à 35.8 , 36.2		66.9	23.4
6b(méso)	25.4	58.9	36.3 et 36.7		67.3	23.4
11	24.7	57.9	43.5	128.7 ^(b)	126.8 ^(c)	17.9
12a(d,l)	25.4	57.6	36.9	36.9	57.6	25.4
12b(méso)	25.4	58.2	37.6	37.6	58.2	25.4

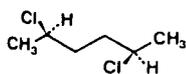
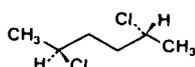
(a): Dans le deutériochloroforme à 25,2 MHz

(b),(c): L'attribution inverse est également possible

détaillés sur le tableau II. Ils comportent des hydrocarbures insaturés **2a** à **2c** et **7** à **10**, les éthers cycliques **3a** et **3b** et, dans le cas du chlorure de pyridinium, un dérivé chloré insaturé **11**.

La transformation de l'hexène-4 ol-2 (E) (**4a**) est ainsi fort comparable à celles des hexénols isomères (13,14). Elle diffère cependant notablement de celles de l'hexanediol-2,5 (**1**) et des autres hexanediols (13,14) tant par les proportions relatives des différents produits obtenus et, en l'occurrence, par son faible rendement en éthers cycliques, que par sa vitesse beaucoup moins grande. C'est ainsi qu'après 2 heures de chauffage dans le chlorure ou le bromure de pyridinium, il reste encore 50% environ d'hexénol. Nous avons du reste vérifié qu'il fallait prolonger la réaction pendant 20 heures avec le bromure de pyridinium et pendant 40 heures avec le chlorure de pyridinium pour assurer la transformation totale. Bien que les alcools insaturés puissent constituer d'importants intermédiaires de la cyclodéshydratation acido-catalysée des diols- γ (30,31), il ne semble donc pas que les hexène-4 ol-2 participent de façon déterminante à celle de l'hexanediol-2,5 (**1**).

Il a été montré (27,32) que les sels minéraux assurent l'hétérocyclisation du chloro-2 hexanol-5 (**6**) dont on trouve une petite quantité après réaction du chlorure de pyridinium et de l'hexanediol-2,5 (**1**) (tableau I). Il n'était donc pas impossible que ce composé ait pu contribuer également à la formation des éthers cycliques **3a** et **3b**. C'est pourquoi nous l'avons soumis séparément à l'action du chlorure de pyridinium, dans les mêmes conditions que l'hexanediol-2,5 (**1**). Il en ressort une quantité importante (25%) de dichloro-2,5 hexane, sous ses deux formes dl (**12a**) et méso (**12b**), à côté d'une quantité d'éthers cycliques bien inférieure (55%) à celle que fournit, dans les mêmes conditions, l'hexanediol-2,5 (**1**). Etant donné qu'on n'obtient jamais de dichloro-2,5 hexane (**12**) par réaction du chlorure de pyridinium sur l'hexanediol-2,5 (**1**), il semble exclu que le chloro-2 hexanol-5 (**6**) puisse être impliqué de manière significative dans la formation des éthers cycliques qui résultent de cette réaction.

**12a****12b**

Nous avons également vérifié que, même en présence d'eau, les halogénures de pyridinium ne permettent pas de passer de l'hexadiène-1,5 (**7**) aux diméthyl-2,5 tétrahydrofurannes (**3**), comme cela est possible avec l'acide sulfurique dilué (33,34). Les éthers cycliques **3a** et **3b** ne sont pas transformés, dans les mêmes conditions, en halogéno hexanes, comme avec les hydracides halogénés (35 à 37). Enfin, il n'est pas possible d'isomériser les éthers **3a** et **3b** l'un en l'autre par ces halogénures de

pyridinium, comme en milieu superacide (38). Cela confirme bien que, contrairement à d'autres agents d'hétérocyclisation, ces halogénures de pyridinium ne sont pas des réactifs "équilibrants" et que les éthers **3a** et **3b** sont effectivement des termes ultimes de la transformation de l'hexanediol-2,5.

Interprétations spectroscopiques.

La configuration des stéréoisomères (Z) (**3a**) et (E) (**3b**) du diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne a été établie précédemment (9,11,39) par synthèse stéréospécifique et de faibles différences dans leurs spectres ir et de ^1H ont été signalées (39). Une confirmation de cette stéréochimie peut être obtenue en examinant l'évolution des spectres de ^1H enregistrés en ajoutant progressivement à la solution du substrat dans le deutériochloroforme un réactif de déplacement chimique $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

La complexation de ce réactif avec l'éther s'effectue au niveau de l'atome d'oxygène. Dans l'isomère (E), les deux faces de la molécule sont équivalentes et l'association avec $\text{Eu}(\text{fod})_3$ se fait indifféremment sur l'une ou l'autre. Dans l'isomère (Z), la face portant les protons H_2 et H_5 est la moins encombrée et l'association avec $\text{Eu}(\text{fod})_3$ doit se faire préférentiellement sur cette face. On observe effectivement que les déplacements induits $\Delta\delta$ des signaux des protons H_2, H_5 sont plus grands pour l'isomère (Z) que pour l'isomère (E), alors que les déplacements induits des protons des groupes méthyles sont plus faibles pour l'isomère (Z) que pour l'isomère (E).

$$\frac{\Delta\delta \text{H}_{2,5} (\text{Z})}{\Delta\delta \text{H}_{2,5} (\text{E})} = 1,1 \quad \frac{\Delta\delta \text{CH}_3 (\text{Z})}{\Delta\delta \text{CH}_3 (\text{E})} = 0,9$$

Une attribution des spectres de ^{13}C des stéréoisomères **3a** et **3b** a déjà été proposée par Desmaison dans une thèse (40) qui ne semble pas avoir été suivie de publication. Nos propres résultats, indiqués ci-dessous, en ppm/TMS dans le deutériochloroforme sont en bon accord avec cette attribution:

Composés	$\text{C}_{2,5}$	$\text{C}_{3,4}$	CH_3
3a	75.3	33.3	21.5
3b	74.4	34.4	21.5

Les spectres de ^1H des autres composés obtenus ici ne suffisant pas, en général, à identifier leur structure de façon certaine, il a été nécessaire d'en déterminer les spectres de ^{13}C . Ceux des dérivés **2a**, **2b**, **2c** (41), **7**, **10** (42), **8a**, **8b**, **9a** et **9b** (13) étaient connus. Ceux des composés **1a**, **1b**, **4a**, **4b**, **5**, **6**, **11**, **12a** et **12b** ne l'étaient pas encore (tableau III).

Les déplacements chimiques observés pour les composés **4a**, **4b**, **5** et **11** sont en bon accord avec les déplacements chimiques calculés en corrigeant à l'aide des incréments

correspondant à l'introduction de l'hydroxyle (43) ou du chlore (44) sur une chaîne carbonée, les déplacements chimiques antérieurement publiés pour les hexènes-2 (Z) et (E) (42) et l'hexène-1 (13).

L'interprétation des spectres de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ des composés **1a** et **1b**, **12a** et **12b** ne pose aucun problème. Pour ces deux couples, un effet notable de blindage des carbones 2 et 3 est observé dans les diastéréoisomères de type dl. Cet effet résulte vraisemblablement d'interactions gauches dans les conformations privilégiées.

Les diastéréoisomères du composé **6** qui n'ont pu être séparés ont été examinés simultanément en $\text{rmn } ^{13}\text{C}$. L'attribution pour les carbones 1, 2, 5 et 6 est proposée par analogie avec les couples **1a**, **1b** et **12a**, **12b**. Les écarts de déplacement chimique entre les signaux des carbones 3 et 4 sont trop faibles pour qu'une attribution puisse être effectuée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Hexanediols-2,5 (**1a**) et (**1b**).

Le fractionnement de 590 g du mélange commercial de diastéréoisomères effectué par cristallisation des esters phtaliques, selon la technique préconisée par Dodson et Nelson (45), fournit 110 g de l'isomère d,l (**1a**) et 51 g de l'isomère méso (**1b**), à l'état pur.

Hexène-4 ol-2 (E) (**4a**).

La condensation d'acide malonique et de propanal dans la triéthanolamine, selon Linstead et coll. (46), conduit exclusivement à la forme (E) de l'acide pentène-3 oïque, $\text{Eb}_{10} = 87^\circ$ [lit. $\text{Eb}_{20} = 98^\circ$ (46), $\text{Eb}_{10} = 86-87^\circ$ (47), $\text{Eb}_{14} = 93^\circ$ (48)]; pK_a (μ chlorure de sodium = 0,1 M) = 4,28; $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ (deutériochloroforme) δ ppm (TMS): 178,8 (C₁); 37,9 (C₂); 129,7 (C₃); 122,3 (C₄); 17,9 (C₅).

On neutralise 200 g de l'acide précédent par 84 g d'hydroxyde de lithium dans 400 cm³ d'eau. On évapore l'eau par chauffage modéré sous pression réduite et sèche à l'étuve jusqu'à poids constant, ce qui laisse 208 g (98%) de pentène-3 oate de lithium (E). Deux cents g de celui-ci, à l'état parfaitement sec, sont ensuite opposés, en atmosphère d'azote, selon une technique inspirée de Meinwald (49) à 2,8 moles de méthyl-lithium préparé séparément (50) à partir de 40 g de lithium et 398 g d'iodeure de méthyle dans 2 l d'éther anhydre. On traite selon l'usage, en extrayant à l'éther et distille à $\text{Eb}_{30} = 50^\circ$, 139 g (75%) d'hexène-4 one-2 (E) [lit. $\text{Eb}_{760} = 127^\circ$ (51) configuration non précisée]; $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ (deutériochloroforme) δ ppm (TMS): 29,1 (C₁); 206,1 (C₂); 47,5 (C₃); 129,1 (C₄); 123,4 (C₅); 18,0 (C₆); dinitro-2,4 phénylhydrazone (d'un mélange de chloroforme et d'éthanol): F = 166°.

On réduit 120 g d'hexène-4 one-2 (E), selon la technique habituelle (52), en la traitant, sous agitation, par 31 g de borohydrure de potassium, pendant 24 heures, dans un mélange d'eau et de méthanol, il en résulte, après distillation, 92 g (75%) d'hexène-4 ol-2 (E) (**4a**), $\text{Eb}_9 = 47^\circ$ [lit. $\text{Eb}_{15} = 50^\circ$ (53), $\text{Eb}_{13} = 47-49^\circ$ (54) configuration non précisée].

Anal. Calculé pour C₆H₁₂O: C, 71,95; H, 12,08. Trouvé: C, 71,90; H, 12,15.

Chloro-2 hexanol-5 (**6a**) + (**6b**).

En condensation de l'acétyle acétate d'éthyle (260 g) et de

l'époxy-1,2 propane (116 g) fraîchement distillés et parfaitement anhydres, en présence d'éthylate de sodium obtenu avec 46 g de sodium dans 800 cm³ d'éthanol absolu, on obtient 196 g, soit 69% et non pas 49% comme indiqué précédemment (55), d' α -acétyle γ -valérolactone, $\text{Eb}_{18} = 134-136^\circ$ [lit. $\text{Eb}_8 = 118-119^\circ$ (56)].

La chloration de 159 g de cette lactone est effectuée, selon Mihailovic et coll. (27), en la traitant par de l'acide chlorhydrique dilué pour avoir 90 g (60%) de chloro-2 hexanol-5, $\text{Eb}_{13} = 67^\circ$ [lit. $\text{Eb}_{17} = 79-81^\circ$ (27), $\text{Eb}_{13} = 65-68^\circ$ (57)].

Selon les mêmes auteurs (27), 50 g de la cétone chlorée ainsi formée sont réduits par le diborane dans le tétrahydrofurane (58) en 48,5 g (96%) de chloro-2 hexanol-5, $\text{Eb}_{1,5} = 58,5^\circ$, $\text{Eb}_{0,6} = 45,5^\circ$ sous forme du mélange des diastéréoisomères (**6a**) et (**6b**), en proportion équimolaire comme l'indique le spectre de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ enregistré en présence d'acétyl acétonate de chrome.

Les transformations quantitatives rapportées sur les tableaux I et II, ainsi que celle du chloro-2 hexanol-5 (**6**) sont réalisées dans un ballon de 50 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre destiné à contrôler l'évolution de la température du milieu réactionnel. Dans tous les cas, les mélanges traités sont constitués de 0,1 mole d'alcool et de 0,05 mole d'halogénure de pyridinium. Les produits de la réaction sont séparés par distillation directe. Les distillats ainsi obtenus sont débarrassés, par lavage à l'acide chlorhydrique dilué, de la pyridine éventuellement libérée lors de la formation des composés halogénés, puis séchés sur sulfate de magnésium anhydre.

Leurs constituants ont été séparés à l'aide d'un chromatographe préparatif en phase vapeur ELF-SRTI THN 102 (59) au moyen de colonnes de 2 cm de diamètre et de 3 à 8 m de longueur constituées avec 10%, soit de β , β' -oxydipropionitrile (ODP), soit de PLV 10 (59) sur chromosorb P. L'éluion était assurée par de l'hélium "U".

Les étapes de fractionnement sont schématisées ci-dessous:

Cas des hexanediols-2,5 (**1a**) et (**1b**) (tableau I).

(1) Distillat sur PLV 10, long. 4 m, à 170° → mélanges **2a** à **2c**, puis **3a** et **3b**, **4a** à **5** et enfin **6a** et **6b**.

(2) Mélange **2a** à **2c** sur ODP, long. 6 m, à 40° → **2a** puis **2b** puis **2c**.

(3) Mélange **3a** et **3b** sur ODP, long. 6 m, à 60° → **3a** puis **3b**.

(4) Mélange **4a** à **5** sur PLV 10, long. 8 m, à 135° → **4a** puis **4b** puis **5**.

Il n'est pas possible de séparer, de façon similaire, les isomères **6a** et **6b**.

Cas de l'hexène-4 ol-2 (E) (**4a**) (tableau II).

(1) Distillat sur PLV 10, long. 4 m, à 170° → mélanges **7a** à **10** et **2a** à **2c** puis **3a** et **3b**, **11**, **4a** et **4b**.

(2) Mélange **7** à **10** et **2a** à **2c** sur ODP, long. 3 m, à 40° → mélanges **7** à **8b** puis **9** et **10** puis **2a** et, enfin, le mélange **2b** et **2c**.

(3) Mélange **3a** et **3b** sur ODP, long. 6 m, à 60° → **3a** puis **3b**.

(4) Mélange **4a** et **4b** sur PLV 10, long. 8 m, à 135° → **4a** puis **4b**.

(5) Mélange **7** à **8b** sur ODP, long. 6 m, à 40° → **7** puis **8a** puis **8b**.

(6) Mélange **9** et **10** sur ODP, long. 6 m, à 40° → **9a** et **9b** puis **10**.

(7) Mélange **2b** et **2c** sur ODP, long. 6 m, à 40° → **2b** puis **2c**.

Ces séparations laborieuses sont facilitées autant que possible en enrichissant certains mélanges par des rectifications fractionnées préalables.

Les dosages sont effectués par un chromatographe analytique GIRDEL modèle 75, avec des colonnes de même nature, l'étalonnage

étant réalisé au moyen de mélanges artificiellement constitués des produits précédemment séparés.

Tous les produits indiqués sur les tableaux I et II ont déjà été isolés, à l'exception des composés **4a**, **4b** et **11**. Les résultats rapportés représentent une moyenne de 2 à 4 mesures, selon les cas. Ils sont reproductibles à 3% près d'une expérience à l'autre.

Après distillation, les dichloro-2,5 hexanes (**12a**) et (**12b**) sont séparés successivement sur une colonne PLV 10, long. 8 m, à 125° et comparés pour authentification à des échantillons de stéréochimie connue, préparés d'une autre façon (37,60).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Réactions induites par les halogénures de pyridinium. XXVI. J.-P. Bachelet, P. Demerseman et R. Royer, *Tetrahedron Letters*, 4407 (1977).
- (2) Adresser toute correspondance à cet auteur.
- (3) P. Duden et R. Lemme, *Ber.*, 35, 1335 (1902).
- (4) D. D. Reynolds et W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1593 (1950).
- (5) G. A. Razuvaev et L. S. Boguslavskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 2320 (1962).
- (6) N. I. Schuilkin, M. Bartok, R. A. Karakhanov et W. M. Schostakowski, *Acta Univ. Szeged Acta Phys. Chem.*, 9, 124 (1963).
- (7) B. T. Gillis et P. E. Beck, *J. Org. Chem.*, 28, 1388 (1963).
- (8) L. Kh. Freidlin, V. Z. Sharf et M. A. Abidov, *Neftekhimiya*, 4, 308 (1964).
- (9) D. Gagnaire et P. Monzeglio, *Bull. Soc. Chim. France*, 474 (1965).
- (10) G. A. Olah et J. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 927 (1968).
- (11) M. Lj. Mihailovic, S. Gojkovic et Z. Cekovic, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2460 (1972).
- (12) T. E. Nalesnik et N. L. Holy, *J. Org. Chem.*, 42, 372 (1977).
- (13) D. Dauzonne, P. Demerseman, J. Egyed, C. Lang, N. Platzer et R. Royer, *Tetrahedron*, 33, 19 (1977).
- (14) D. Dauzonne, P. Demerseman et R. Royer, *ibid.*, 34, 529 (1978).
- (15) J. Jacobus, *J. Org. Chem.*, 38, 402 (1973).
- (16) B. G. Hudson et R. Barker, *ibid.*, 32, 3650 (1967).
- (17) G. G. Abbot et F. D. Gunstone, *Chem. Phys. Lipids*, 7, 279 (1971).
- (18) C. Courtot et J. Pierron, *C. R. Acad. Sci.*, 190, 1057 (1930).
- (19) R. Paul et H. Normant, *ibid.*, 216, 689 (1943).
- (20) R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 365 (1944).
- (21) O. Riobé, *C. R. Acad. Sci.*, 225, 334 (1947).
- (22) R. Paul et O. Riobé, *ibid.*, 224, 474 (1947).
- (23) H. Normant, *ibid.*, 226, 1734 (1948).
- (24) O. Riobé, *Ann. Chim.*, 4, 632 (1949).
- (25) J. Colonge et A. Lagier, *Bull. Soc. Chim. France*, 17 (1949).
- (26) H. B. Henbest et B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 227 (1959).
- (27) M. Lj. Mihailovic, S. Gojkovic et S. Konstantinovic, *Tetrahedron*, 29, 3675 (1973).
- (28) M. Lj. Mihailovic, S. Stankovic, Z. Cekovic, S. Konstantinovic et J. Dokic-Mazinjanin, *Bull. Soc. Chim. Belgrad*, 40, 291 (1975).
- (29) M. Lj. Mihailovic, *Lect. Heterocyclic Chem.*, 3, S111 (1976).
- (30) T. A. Favorskaya et O. V. Sergievskaya, *Zhur. Obshch. Khim.*, 25, 1509 (1955).
- (31) T. A. Favorskaya et N. P. Ryzkova, *ibid.*, 26, 423 (1956).
- (32) Z. Cekovic et M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3000 (1974).
- (33) W. Jekyll, *Z. Chem.*, 36 (1871).
- (34) F. Cortese, *Ber.*, 62, 504 (1929).
- (35) A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 4, 161 (1864).
- (36) S. Fried et R. D. Kleene, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2691 (1941).
- (37) E. V. Whitehead, R. A. Dean et F. A. Fidler, *ibid.*, 73, 3632 (1951).
- (38) G. A. Olah et P. J. Szilagyi, *J. Org. Chem.*, 36, 1121 (1971).
- (39) M. Lj. Mihailovic, R. I. Mamuzic, Lj. Zigic-Mamuzic, J. Bosnjak et Z. Cekovic, *Tetrahedron*, 23, 215 (1967).
- (40) M. Desmaison, Thèse, Mc. Master University, Hamilton, Ontario, Canada, 40 (1973).
- (41) J. W. de Haan et L. J. M. Van de Ven, *Org. Magn. Reson.*, 5, 147 (1973).
- (42) D. E. Dorman, M. Jautelat et J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 36, 2757 (1971).
- (43) J. D. Roberts, F. W. Weigert, J. I. Kroschwitz et H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1338 (1970).
- (44) J. B. Stothers, "Carbon 13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York, N.Y., 1972, p. 134.
- (45) R. M. Dodson et V. C. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33, 3966 (1968).
- (46) R. P. Linstead, E. G. Noble et E. J. Boorman, *J. Chem. Soc.*, 557 (1933).
- (47) I. E. Muskat et B. H. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 943 (1934).
- (48) J. F. Lane, J. Fentress et L. T. Sherwood, *ibid.*, 66, 545 (1944).
- (49) J. Meinwald, *ibid.*, 77, 1617 (1955).
- (50) "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1973, p. 860.
- (51) C. Prévost, *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 218 (1944).
- (52) S. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122 (1949).
- (53) H. Normant, *C. R. Acad. Sci.*, 240, 440 (1955).
- (54) M. Julia, S. Julia et J. Amaudric du Chaffaut, *Bull. Soc. Chim. France*, 1735 (1960).
- (55) "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1963, p. 11.
- (56) R. M. Adams et C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4368 (1950).
- (57) F. Korte et K. H. Büchel, *Chem. Ber.*, 92, 877 (1959).
- (58) "Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 13, 32 (1963).
- (59) Fournisseur: Societe de Recherches techniques et industrielles, Route de Guyancourt, 78530 Buc. France.
- (60) F. Cortese, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1519 (1930).

English Summary.

It has been shown that cyclodehydration of 2,5-hexanediols into 2,5-dimethyltetrahydrofurans can be effected with pyridinium chloride or bromide as well as with any other reagent formerly used for the purpose. The various secondary reactions accompanying this cyclodehydration have been determined, and plausible mechanisms for the ring closure are outlined.