

COMPARAISON DES TRANSFORMATIONS POLYREACTIONNELLES INDUITES PAR LES CHLORURE ET BROMURE DE PYRIDINIUM

CAS DE L'HEXANEDIOL-1,6^a

DANIEL DAUZONNE, PIERRE DEMERSEMAN, JANOS EGYED,^b

CATHERINE LANG,^c NICOLE PLATZER^c et RENÉ ROYER*^c

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

(Received in France 16 February 1976; Received in the UK for publication 27 July 1976)

Abstract—Pyridinium chloride and bromide react with 1,6-hexanediol through a complex multireactional chain process mostly furnishing unsaturated hydrocarbons, cyclic ethers, unsaturated halides and unsaturated alcohols. The similar transformations undergone by 5-hexene-1-ol and 1-hexanol under the same conditions suggest several hypotheses about the mechanism. Several original assignments from ¹³C NMR data were involved in determining the structures of the products.

Résumé—Il est montré que les chlorure et bromure de pyridinium attaquent l'hexanediol-1,6 selon un enchaînement polyréactionnel complexe qui fournit pour l'essentiel des hydrocarbures insaturés, des éthers cyclohexiques, des dérivés halogénés insaturés et des alcools insaturés. L'étude comparative des transformations subies dans les mêmes conditions par l'hexène-5 ol-1 et par l'hexanol-1 permet d'avancer un certain nombre d'hypothèses quant au mécanisme de cet enchaînement. Les structures des composés qui en résultent sont déduites de leurs spectres de RMN du ¹³C, selon quelques attributions et corrélations originales.

Nous avons déjà montré, à plusieurs reprises, que les chlorure et bromure de pyridinium peuvent avantageusement remplacer les hydracides correspondants dans de nombreuses synthèses organiques qui doivent être effectuées par attaque acide en milieu anhydre.¹ Leur action est souvent plus efficace et elle est toujours plus étendue mais nous avons aussi constaté qu'elle peut notablement dépendre de la nature de l'hydracide qu'ils comportent, aussi bien que des conditions de leur emploi.¹ Il nous a donc semblé utile de les impliquer comparative-ment dans des systèmes réactionnels de plus en plus complexes, pour mieux discerner les limites et les modalités de leurs effets polyvalents.

C'est pour cela que nous avons entrepris de les opposer à des diols de structures diverses, dont il est bien connu qu'ils sont sujets à de multiples transformations sous l'action des acides. Nous l'avons fait d'autant plus volontiers qu'il n'existe pas d'exemple où l'ensemble de ces transformations possibles ait pu être appliqué simultanément au même diol, faute de réactifs appropriés pour les assurer, de conditions adaptées pour les permettre et de méthodes d'analyse convenables pour isoler et identifier tous les produits qui peuvent en résulter.

Nous avons d'abord étudié l'action des halogénures de pyridinium sur des diols à chaîne courte, linéaires ou ramifiés.^{2,3} Cependant, de tels diols sont tellement sensibles à un réarrangement en dérivés carbonylés, par transposition de type pinacolique, qu'ils ne conviennent guère pour la détermination exhaustive des autres modes d'attaque qu'ils peuvent aussi subir par substitution ou

élimination. Nous en sommes donc venus aux diols à chaîne plus longue qui ne se prêtent pas à cette transposition.² Nous avons retenu en premier lieu l'hexanediol-1,6 **1** comme modèle hexacarboné de certains systèmes hydroxylés d'intérêt biologique que nous envisageons de soumettre ultérieurement, pour pharmacomodulation, à l'action des halogénures de pyridinium.

Quelques travaux ont déjà été consacrés au mécanisme d'attaque de l'hexanediol-1,6 **1** par les acides. Il est ainsi connu que l'acide sulfurique pur ou dilué provoque son hétérocyclisation intramoléculeire en divers éthers⁴⁻⁶ et que l'acide bromhydrique gazeux, à 140°, entraîne principalement son halogénéation et sa déshydratation intermoléculeire.⁷ Nous avons nous-mêmes constaté, à l'occasion, que le chlorure de pyridinium anhydre induit de surcroît sa déshydratation intramoléculeire² mais il convenait d'y revenir de façon plus approfondie.

Pour cela, nous avons traité l'hexanediol-1,6 **1** lui-même et, pour comparaison, l'hexène-5 ol-1 **2** et l'hexanol-1 **3** par les chlorure et bromure de pyridinium pendant au moins 2h à l'ébullition.

Les constituants 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 du proton et du ¹³C et éventuellement confirmées par spectrophotométrie IR. Ils sont indiqués sur les Tableaux 1 et 2, dans l'ordre de leur élution et dans les proportions molaires où ils se trouvent dans les produits bruts de chaque réaction.

RESULTATS

Cas de l'hexanediol-1,6 **1**

La transformation de l'hexanediol-1,6 **1** (Tableau 1) est quantitative dans les conditions adoptées. Elle conduit à 24 composés **4** à **19** qui se répartissent, pour l'essentiel, en




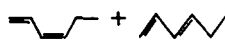


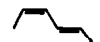

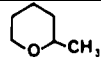
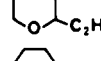
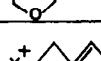
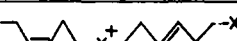
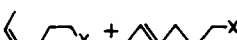

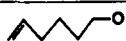
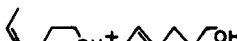




^a Article XXIII de la série "Réactions induites par les halogénures de pyridinium". Article XXII: G. Flad, P. Demerseman et R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* sous presse.

^b Adresse habituelle: Institut central de Recherches chimiques de l'Académie des Sciences de Hongrie, Budapest.

^c Laboratoire de Chimie organique structurale (ERA No. 557). Université Pierre et Marie Curie.

Tableau I.

Action de Py, HX sur 1  ou 2 

Produits séparés		à partir de 1		à partir de 2		
		Avec Py, HBr	Avec Py, HCl	Avec Py, HBr	Avec Py, HBr	Avec Py, HCl
		Rx 2 h	Rx 2 h	Rx 2 h	Rx 6 h	Rx 2 h
4		4,5	6,6	1,5	3,1	1,4
5 _a (É)		3,1	2,4	0,6	1,9	0,7
5 _b (Z)		1,8	1,4	0,2	0,8	0,4
6 _a (Z) + 6 _b (É)		4,4	2,1	3,4	5,4	0,6
7		1,4	0,2	0,5	1,0	traces
8 _a (E,E)		10,8	2,5	8,7	11,8	0,8
8 _b (Z,E)		9,4	2,0	8,4	11,0	0,7
8 _c (Z,Z)		2,4	0,3	1,9	2,5	traces
9		4,8	2,8	16,5	17,1	16,4
10		3,0	1,1	3,9	5,3	4,4
11		19,2	12,7	0	0	0
12 _a (Z) + 12 _b (É) ^(*)		1,2	1,8	0,8	0,9	0,5
13 _a (Z) + 13 _b (É)		5,9	7,8	4,7	5,0	3,4
14		9,9	18,9	11,6	12,5	27,7
2		10,2	13,3	31,6	15,9	37,0
15 _a (Z) + 15 _b (É)		1,1	1,7	3,1	2,4	4,4
16		2,9	2,3	2,6	3,5	1,5
17		2,2	10,2	0	0	0
18		0,8	5,7	0	0	0
19		1,0	4,2	0	0	0

(*) X = Br ou Cl selon l'halogénure de pyridinium utilisé

quatre groupes: (a) des hydrocarbures insaturés 4 à 8c; (b) des éthers cycliques 9 à 11; (c) des dérivés halogénés insaturés 12a à 14; (d) des alcools insaturés 2, 15a et 15b. L'importance relative de ces groupes les uns par rapport aux autres et, pour chacun d'eux, les proportions de leurs divers constituants dépendent de l'halogénure de pyridinium utilisé. C'est ainsi que le bromure de pyridinium engendre environ deux fois plus d'oléfines et d'éthers cycliques mais près de deux fois moins d'halogénohexènes et cinq fois moins des autres dérivés








halogénés que son congénère chloré. Ces faits confirment bien la différence de comportement des deux halogénures de pyridinium qu'on pouvait pressentir mais qu'il convenait encore de démontrer.

Cas de l'hexène-5 ol-1 2

Il est impossible d'expliquer de façon satisfaisante les transformations considérées sans préciser au préalable si elles ne procèdent pas, au moins en partie, d'une attaque subséquente de l'hexène-5 ol-1 2. En effet, celui-ci se

Tableau 2.

Action de Py, HX sur **3** HO-

Produits séparés		Avec Py, HBr	Avec Py, HCl
		Rx 2 h	Rx 2 h
20		9,2	1,6
21 (É)		traces	0
22a (É)			1,9
22b (Z)		12,7	0,2
		6,4	0,1
23 (a)	X- 	19,6	30,5
3	HO- 	44,7	65,0
24		7,4	2,6

(a) X = Br ou Cl selon l'halogénure de pyridinium utilisé

trouve en quantité non négligeable dans le mélange réactionnel issu de l'hexanediol-1,6 **1** et il est évidemment le premier sinon le principal produit pouvant résulter de l'action puissamment déshydratante des halogénures de pyridinium sur ce dialcool **1**. Au demeurant, plusieurs auteurs ont déjà supputé ou constaté le rôle des mono alcools insaturés comme intermédiaires de diverses réactions qui peuvent être effectuées à partir des diols.⁸⁻¹¹

En fait, si l'alcool éthylénique **2** résiste plus longtemps aux halogénures de pyridinium que l'hexanediol-1,6 **1**, il conduit en définitive à une vingtaine des mêmes produits (Tableau 1). Il est cependant important de noter qu'il ne fournit pas d'oxépane **11**, tandis qu'il donne davantage d'éthyl-2 tétrahydrofurane **10** et, surtout, de méthyl-2 tétrahydropyranne **9**. D'autre part, il n'engendre pas les dérivés halogénés **17** à **19** qui auraient pu provenir d'une éventuelle attaque de sa double liaison.

Dans le cas de l'hexène-5 ol-1 **2** comme dans celui de l'hexanediol-1,6 **1**, l'action du bromure de pyridinium se solde par davantage d'oléfines mais par beaucoup moins de dérivés halogénés insaturés que celle du chlorure de pyridinium. Cependant, l'un et l'autre produisent alors des quantités comparables d'éthers cycliques.

La différence de comportement des deux alcools **1** et **2** se révèle ainsi assez significative pour que l'hexène-5 ol-1 **2** ne puisse être retenu comme l'unique intermédiaire de la transformation de l'hexanediol-1,6 **1**.

Cas de l'hexanol-1 3

La transformation de l'hexène-5 ol-1 **2** n'étant guère moins complexe et difficile à interpréter que celle de l'hexanediol-1,6 **1**, nous avons jugé utile de déterminer en outre ce qu'il en est dans le cas du dérivé monofonctionnel correspondant **3** dont la transformation par les halogénures de pyridinium est forcément plus simple, bien qu'elle doive découler de processus comparables.

Le fait que l'hexanol-1 3 (Tableau 2) soit encore moins sensible au bromure de pyridinium et surtout au chlorure de pyridinium que l'hexanediol-1,6 **1** et même que l'hexène-5 ol-1 **2** tient sans doute à ce que la température

d'ébullition des mélanges réactionnels qu'il constitue avec ces halogénures est plus basse que celle des mélanges formés à partir des deux autres alcools.

Comme prévu, il donne bien moins de composés. Là encore, les plus abondants sont les oléfines **20** à **22b** après traitement au bromure de pyridinium et le dérivé halogéné **23** après traitement au chlorure de pyridinium. Bien que minoritaire dans les deux cas, l'éther dihexylique **24** est produit en quantité relativement plus importante par le bromure de pyridinium que par le chlorure de pyridinium.

Qualitativement, la transformation de l'hexanol-1 3 réplique autant que possible celle de l'hexanediol-1,6 **1** et de l'hexène-5 ol-1 **2**. Il était donc utile de s'en faire une idée plus quantitative. Nous l'avons tenté en comparant l'évolution, en fonction du temps, à 280°C, de mélanges de bromure de pyridinium et d'hexanol-1 3, en différents rapports molaires.

Les mesures ainsi effectuées ne peuvent être appréciées d'un point de vue strictement cinétique, ne serait-ce qu'en raison des modifications du milieu consécutives à la formation d'eau. Elles n'en restent pas moins significatives du déroulement de la réaction.

Lorsqu'on travaille avec 10 moles de bromure de pyridinium pour 1 mole d'hexanol-1 3, les perturbations dues à l'eau restent minimales et affectent aussi peu que possible le système considéré. On constate alors (Fig. 1) que les oléfines **20** à **22b**, ainsi que le dérivé bromé **23**, y apparaissent selon un processus de type premier ordre, cependant que l'hexanol-1 3 disparaît selon une loi identique et à une vitesse comparable. Dans ces conditions, l'éther **24** ne se retrouve qu'en très faible quantité.

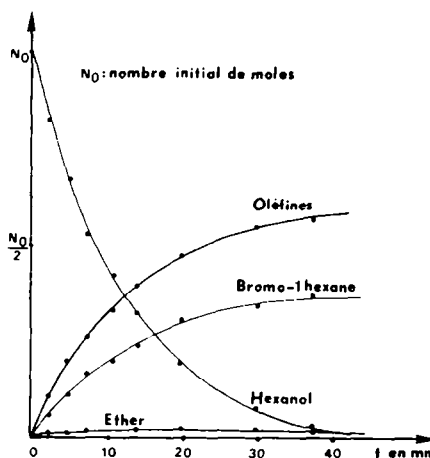


Fig. 1.

Lorsque les proportions molaires de bromure de pyridinium par rapport à l'hexanol-1 3 sont comprises entre 1 et 5.5, le rôle de l'eau néo-formée ne peut plus être tenu pour négligeable. Bien que cela ne paraisse pas affecter la production des oléfines **20** à **22b**, celle du dérivé bromé **23** relève alors apparemment d'un processus plus complexe. Il en est de même de l'éther **24** dont nous avons du reste vérifié qu'il peut être transformé par le bromure de pyridinium en dérivé bromé **23** et en oléfines **20** à **22b**, alors que ces divers autres composés constituent bien les termes ultimes de la réaction.

Quel que soit l'excès de bromure de pyridinium opposé à l'hexanol-1 3, les oléfines se forment selon la même loi dont la constante apparente de vitesse varie linéairement en fonction du rapport molaire des deux réactifs (Fig. 2).

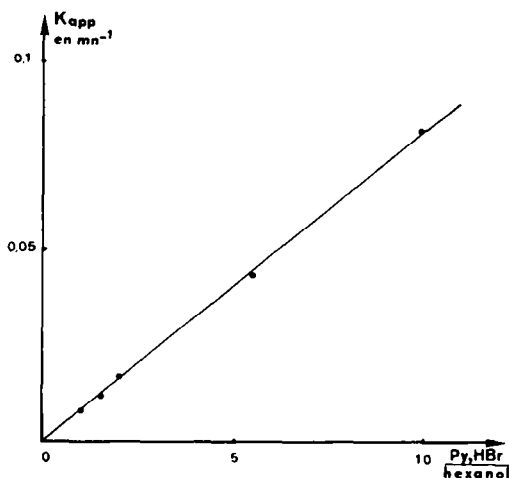


Fig. 2.

DISCUSSION DES RESULTATS

Comme plusieurs auteurs l'ont déjà admis dans des cas analogues,¹²⁻¹⁴ il est vraisemblable que la réaction envisagée ici comporte initialement une protonation de l'alcool **3** en un dérivé oxonium. Par déshydratation, celui-ci donne un carbocation qui ne saurait subsister sous sa seule forme primaire¹⁵ et dont il faut bien admettre que la charge est délocalisée, soit par "encagement" entre les carbones 1, 2 et 3, soit encore par déplacement équilibré sur ces carbones, comme la possibilité en a déjà été évoquée.¹⁶ En effet, un tel carbocation doit rendre compte non seulement de l'hexène-1 **20** mais aussi de l'hexène-3 **21** et des hexènes-2 (Z)-**22a** et (E)-**22b**.

Il est évident que les divers termes d'une réaction aussi complexe ne peuvent procéder uniquement d'un tel intermédiaire carbocationique. C'est ainsi que l'hexène-1 **20** peut également résulter de la déshydratation intramoléculaire directe, après protonation, de l'alcool **3**. L'éther **24** provient forcément de la condensation en bout de chaîne de l'alcool **3** et de l'oxonium correspondant car nous avons constaté, dans un essai séparé, que le bromure de pyridinium n'est pas susceptible d'induire une éventuelle réaction entre cet alcool **3** et le dérivé bromé **23** ou les oléfines **20** à **22b**. C'est enfin l'attaque nucléophile par l'ion Br⁻ du même oxonium issu de l'alcool **3**, voire d'un autre oxonium dérivé de l'éther **24**, qui fournit l'halogénohexane **23**.

Des processus comparables méritent d'être retenus dans le cas de l'hexène-5 ol-1 **2**.

Les mécanismes usuels d'élimination ou de substitution suffisent à expliquer pour une part, sinon pour l'essentiel, sa transformation en hexadiène-1,5 **4** par déshydratation intramoléculaire, en oxy-6,6' dihexène-1,1' **16** par déshydratation intermoléculaire et en halogéno-1 hexènes-5 **14** par remplacement de l'hydroxyle par un halogène.

C'est aussi par le truchement d'un carbocation à charge délocalisée qu'il peut conduire à l'hexadiène-1,5 **4**, ainsi qu'aux hexadiènes-1,4 et 1,3 **5a**, **5b**, **6a**, **6b** et au cyclohexène **7**. Les hexadiènes-2,4 **8a**, **8b** et **8c** qui sont thermodynamiquement plus stables, en découlent sans doute par réarrangement du même intermédiaire, comme d'autres auteurs l'ont déjà admis.^{10,11}

Son hétérocyclisation en méthyl-2 tétrahydropyranne **9** résulte de l'attaque de sa double liaison par un doublet de l'oxygène qui a déjà été mis en évidence lors de son traitement par l'acide phosphorique à 85%.¹⁷

A priori, il ne peut être exclu que l'hexène-4 ol-1 **15** provienne soit d'une ouverture acido-catalysée du méthyl-2 tétrahydropyranne **9**, soit d'une fixation en 1,2 d'acide bromhydrique ou d'eau néoformée sur l'hexène-5 ol-1 **2** qui serait suivie d'élimination en 2,3. Or, nous avons vérifié que ni les termes insaturés en 1,2 comme l'hexadiène-1,5 **4** ou les halogéno-1 hexènes-5 **14**, ni le méthyl-2 tétrahydropyranne **9** ne sont affectés par les halogénures de pyridinium dans les conditions considérées. Par ailleurs, le fait que la réaction ne donne pas de dérivés hydroxylé en 1 et halogéné en 5 ou dihalogénés en 1,5 empêche de retenir l'hypothèse d'une élimination-addition sur l'hexène-5 ol-1 **2** lui-même qui pourrait expliquer l'existence de l'hexène-4 ol-1 **15**. Celui-ci ne peut donc provenir que d'une isomérisation de l'hexène-5 ol-1 **2**.

Une isomérisation comparable peut donner de l'hexène-3 ol-1. Bien que ce composé ne soit pas décelé, il convient d'envisager sa formation transitoire pour rendre compte des halogéno-1 hexènes-3 **12a** et **12b** susceptibles d'en résulter par substitution nucléophile. De la même façon, les halogéno-1 hexènes-4 **13a** et **13b** proviennent sans doute de l'hexène-4 ol-1 **15**.

L'hétérocyclisation de ce même hexène-4 ol-1 **15** et celle de l'hypothétique hexène-3 ol-1 peuvent conduire par ailleurs à l'éthyl-2 tétrahydrofuranne **10**. Il est connu, à ce sujet, que l'hexène-4 ol-1 **15** donne effectivement de l'éthyl-2 tétrahydrofuranne **10** plutôt que du méthyl-2 tétrahydropyranne **9**, par traitement à l'acide sulfurique concentré.¹⁸

Les informations recueillies et les interprétations suggérées au sujet de l'hexanol-1 **3** et de l'hexène-5 ol-1 **2** permettent de mieux comprendre comment l'hexanediol-1,6 **1** est affecté par les halogénures de pyridinium.

Un bon nombre des composés qui en résultent correspondent aux divers modes classiques de déshydratation et d'halogénéation par remplacement d'hydroxyle que ce dialcool **1** peut subir sous l'action des puissants réactifs en question. Il est ainsi normal qu'il fournisse l'hexène-5 ol-1 **2**, l'hexadiène-1,5 **4** et l'oxépane **11** par déshydratation intramoléculaire; les halogéno-6 hexanols-1 **18** et dihalogéno-1,6 hexanes **17** par halogénéation mono- ou di-fonctionnelles; l'halogéno-1 hexène-5 **14**, soit par déshydratation et halogénéation simultanées, soit par halogénéation de l'hexène-5 ol-1 **2** ou par déshydratation des halogéno-6 hexanols-1 **18** préformés; les oxy-6,6' dihexène-1,1' **16** et (halogéno-1 hexyl-6 oxy)-6 hexène-1 **19** par déshydratation intermoléculaire symétrique ou dissymétrique des alcools insaturés ou halogénés **2** ou **18**.

Cependant, tous ces composés peuvent aussi procéder du même mécanisme par oxonium et carbocation qui a été précédemment évoqué.

Les intermédiaires issus d'une protonation mono fonctionnelle du dialcool **1** peuvent ainsi conduire, en particulier, à l'hexène-5 ol-1 **2** mais aussi aux hexènes-4 ol-1 **15** et à un éventuel hexène-3 ol-1 précité.

Mais il convient d'envisager également la formation simultanée ou consécutive d'un dérivé diprotoné susceptible d'une double déshydratation concertée qui pourrait expliquer en partie la formation de l'hexadiène-1,5 **4**. Cet intermédiaire diprotoné est d'autant plus plausible en l'occurrence qu'il a déjà été mis en évidence, en milieu super-acide, par Olah.¹⁹ Sa transformation en bis-carbocation qui a été évoquée par le même auteur²⁰ est d'autant plus plausible qu'elle permet de rendre compte des diènes 1,3, 1,4 et 2,4 **5a** à **8c**, dont nous avons déjà

indiqué une autre origine concevable à partir des hexénols.

Les dérivés halogénés insaturés **12**, **13** et **14** peuvent être formés par substitution directe de ces mêmes hexénols. Ils peuvent aussi résulter d'une déshydratation après protonation de l'halogéno-6 hexanol-1 **18**, avec production éventuelle de carbocations halogénés.

Il est normal que l'hexane diol-1,6 **1** fournisse de l'oxépane **11** par hétérocyclisation intramoléculaire. Une telle transformation a, du reste, été réalisée précédemment dans différentes autres conditions.^{2,5,7,10,11,21-24} L'énergie qu'elle nécessite est toutefois assez élevée pour qu'elle n'empêche pas et ne concurrence guère les autres processus d'attaque de l'hexanediol-1,6 **1** par les halogénures de pyridinium.

Quant aux deux autres éthers cycliques **9** et **10**, ils

proviennent plus probablement des hexénols néoformés que de carbocations hydroxylés dérivés de l'hexanediol-1,6 **1** lui-même.

Interprétations spectroscopiques

Les spectres de RMN du proton ne suffisant pas à identifier de façon décisive la plupart des composés isolés ici, il était nécessaire d'en déterminer les spectres de RMN du ¹³C (Tableau 3) qui étaient seulement connus pour les dérivés **4**, **7**,²⁵ **8a**, **8b**, **8c**,²⁶ **9**,²⁷ **10**,²⁸ **20**,²⁵ **21**, et **22**.²⁶ Outre les confirmations usuelles qu'on pouvait en attendre quant aux structures proposées, ces spectres ont suscité quelques interprétations nouvelles, notamment dans la série des alcènes hexacarbonés dont une collection aussi complète n'avait jamais pu être réunie pour comparaison. Nous indiquerons donc brièvement ce qu'il en est.

Tableau 3. Spectres de RMN du ¹³C

COMPOSES	Déplacements chimiques a,b					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
5 a (E)	114,7 [115,0] ^c	137,2 [139,6] ^c	37,0	128,9 [131,7] ^c	125,9 [125,7] ^c	17,9
5 b (Z)	114,4 [115,0] ^c	136,8 [139,6] ^c	31,3	127,5 [130,6] ^c	124,9 [124,5] ^c	12,7
6 a (Z)	116,5	132,2	128,8 [128,8] ^c	134,1 [133,2] ^c	21,2	14,3
6 b (E)	114,4	137,4	130,2 [131,1] ^c	136,5 [136,2] ^c	25,7	15,3
12 a (Z) X = Br	32,3	30,8	125,1	134,5	20,8	14,2
X = Cl	44,1	30,8	124,3	134,6	20,8	14,2
12 c (Z) X = OH	62,0	30,8	124,7	133,9	20,7	14,3
12 b (E) X = Br	32,6	36,1	125,3	135,2	25,6	13,7
X = Cl	44,3	36,0	124,6	135,3	25,7	13,7
12 d (E) X = OH	62,1	36,0	125,0	134,6	25,7	13,8
13 a (Z) X = Br	33,0	32,6	25,3	128,2	125,2	12,8
X = Cl	44,3	32,5	24,1	128,5	125,3	12,8
13 a (Z) X = OH	62,4	32,4	25,2	129,7	124,5	12,7
13 b (E) X = Br	33,1	32,5	30,9	129,0	126,2	17,9
X = Cl	41,2	32,5	29,7	129,3	126,3	17,9
13 b (E) X = OH	61,8	32,5	29,0	130,7	124,9	17,9
14 X = Br	33,3 ^e	32,2	27,4	32,8 ^e	137,8	114,8
X = Cl	44,7	32,1	26,2	33,0	138,0	114,8
2 X = OH	62,1	32,1	25,2	33,7	138,5	114,4

a/ Exprimés en p.p.m. par rapport au T.M.S. Les spectres ont été enregistrés à 25,2 MHz.

b/ La numérotation des carbones est celle de la nomenclature I.U.P.A.C.

c/ Valeurs calculées.

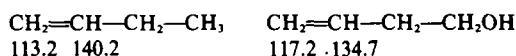
d/ Déplacement chimique du carbone analogue, dans l'hexène non substitué (25).

e/ L'attribution peut être inversée pour C₁ et C₄.

Diènes en C6. L'attribution des configurations Z aux composés **5b** et **6a** est basée sur l'effet bien connu de déplacement vers les champs forts des signaux des carbones situés en position *cis* sur une double liaison. L'utilisation d'incrémentes précédemment déterminés par Roberts et ses collaborateurs²³ pour le calcul des déplacements chimiques des carbones sp^2 dans les monoènes permet également une estimation satisfaisante des déplacements chimiques des carbones sp^2 des diènes, lorsque les doubles liaisons sont séparées par un carbone sp^3 . Pour les termes **5a** et **5b**, on note seulement un blindage expérimental systématique de 2 à 3 ppm pour les carbones 2 et 4.

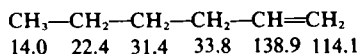
Lorsque les doubles liaisons sont conjuguées, l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées devient important. Il est préférable de considérer les carbures hexacarbonés **6a** et **6b** comme dérivés des diènes pentacarbonés de même configuration dont l'un des protons est remplacé, sur le carbone 5, par un méthyle. Les déplacements chimiques des carbones 3 et 4 sont alors correctement estimés en corrigeant par des incréments β et β' correspondant à ce méthyle supplémentaire, les déplacements chimiques connus²⁶ des carbones analogues dans les diènes pentacarbonés.

Monoènes en C6 substitués en C1 par Br, Cl ou OH. En série aliphatique, la substitution d'un proton par un brome, un chlore ou un hydroxyle déplace vers les champs faibles les carbones en α et β et vers les champs forts le carbone en γ .²⁹ L'effet de cette substitution devient minime à partir du carbone δ . La comparaison des déplacements chimiques dans le butène-1 et le butène-3 ol-1:³⁰



montre que cet effet sur le carbone γ reste de même sens si celui-ci est hybridé sp^2 . En outre, le carbone sp^2 en δ est alors notablement déblindé. Les attributions effectuées découlent de ces remarques.

Afin de mieux interpréter les données concernant les couples de dérivés halogénés (*Z*)-**12a** et (*E*)-**12b**, nous avons également étudié les termes hydroxylés (*Z*)-**12c** et (*E*)-**12d** correspondants, dont nous indiquerons ultérieurement le mode de synthèse. Pour les trois séries de composés en question, l'habituelle analogie des effets des substituants Br, Cl et OH est observée à partir du carbone β . L'effet du substituant reste toujours de même sens sur les carbones éthyléniques mais il s'atténue au fur et à mesure que la double liaison s'en éloigne. Enfin, compte-tenu des effets des trois substituants sur les carbones sp^3 en γ , l'attribution du spectre de l'hexène-1 **20** qui était jusqu'ici limitée aux carbones sp^2 , peut être complétée à partir de celle des composés **14** et **2**:



Oxépane 11. Son spectre de RMN du ^{13}C inconnu jusqu'ici, présente les caractéristiques suivantes: C_2 : $\delta = 69.94$; C_3 : $\delta = 31.20$; C_4 : $\delta = 27.13$.

CONCLUSION

Aucune des transformations qui avaient été précédemment décrites de l'hexanediol-1,6 n'est aussi complexe que celle qu'il subit sous l'action des halogénures de pyridinium. Au demeurant, aucune d'elles n'avait été étudiée de façon assez approfondie pour permettre l'isolement et l'identification certaine de tous les produits qui en résultent, ni pour suggérer des hypothèses aussi détaillées quant aux mécanismes qui y président.

Les informations recueillies et les interprétations avancées ici permettront sans doute de mieux comprendre les enchaînements réactionnels encore plus complexes qui doivent être induits par les halogénures de pyridinium à partir de diols secondaires ou ramifiés, sur lesquels nous reviendrons prochainement.

Elles suffisent, d'ores et déjà, à confirmer comme cela était nécessaire, les différences d'efficacité et de mode d'action des chlorure et bromure de pyridinium, que nous avons déjà entrevues.³

PARTIE EXPERIMENTALE

Les trois alcools **1**, **2** et **3** utilisés ici, aussi bien que tous leurs produits de transformation **4** à **24** avaient déjà été décrits. Les spectres IR déjà connus d'un certain nombre d'entre eux ont été enregistrés† pour vérification complémentaire.

Les essais rapportés sur les Tableaux 1 et 2 ont été réalisés dans un tricol de 250 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et de deux thermomètres permettant de contrôler respectivement l'évolution de la température des vapeurs et celle du milieu réactionnel lui-même. Dans tous les cas, les mélanges alcool/Py, HX (dans le rapport molaire 2/1 pour une masse totale des réactifs de l'ordre de 130 g) ont été maintenus au reflux pendant le temps indiqué. Les produits de la réaction ont ensuite été séparés de l'halogénure de pyridinium par distillation directe. Les distillats ainsi obtenus ont été débarrassés, par HCl dilué, de la pyridine éventuellement libérée lors de la formation des composés halogénés puis séchés sur SO₄ Mg anhydre.

Leurs constituants ont été séparés dans un chromatographe préparatif en phase vapeur ELF-SRTI-THN 102,‡ 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,‡ sur Chromosorb. L'éluion était assurée par de l'hélium U.

Les étapes de fractionnement sont schématisées ci-dessous.

Cas de l'hexanol-1 3

- (1) Distillat sur PLV 10, long. 8 m à 180°C → mélange **20** à **22b** puis successivement **23**, **3**, **24**.
- (2) Mélange **20** à **22b** sur ODP, long. 6 m à 30°C → **20**, puis **21**, **22a**, **22b**.

Cas des hexane diol-1,6 1 et hexène-5 ol-1 2

- (1) Distillat sur PLV 10, long. 4 m à 180°C → mélanges **4** à **8c** puis **9** à **11**, **12a** à **14**, **2** et **15** et ensuite **16**, **17**, **18**, **19**.
- (2) Mélange **4** à **8c** sur ODP, long 3 m à 40°C → mélanges **4** à **5b** puis **6** et **7** puis **8a** et, enfin, mélange **8b** et **8c**.
- (3) Mélange **9** à **11** sur ODP, long. 3 m à 60°C → **9**, **10**, **11**.
- (4) Mélange **12a** à **14** sur ODP, long. 3 m à 60°C → **12a** et **12b**, **13a** et **13b**, **14**.
- (5) Mélange **2** et **15** sur PLV 10, long. 8 m à 120°C → **2**, **15a** et **15b**.
- (6) Mélange **4** à **5b** sur ODP, long. 6 m à 35°C → **4**, **5a**, **5b**.
- (7) Mélange **6** et **7** sur ODP, long 6 m à 35°C → **6a** et **6b**, **7**.
- (8) Mélange **8b** et **8c** sur ODP, long 6 m à 35°C → **8b**, **8c**.

Ces séparations laborieuses ont été facilitées autant que possible en enrichissant certains mélanges par des rectifications fractionnées préalables. Les dosages ont été effectués sur 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.

Les résultats rapportés sur les Tableaux 1 et 2 représentent la moyenne de 3 mesures pour l'hexène-5 ol-1 **2**, de 4 mesures pour

†Par Mme A. Mathieu et Mlle. M-L. Desvoye que nous remercions vivement pour cela.

‡Fournisseur: Société de Recherches techniques et industrielles, Route de Guyancourt, 78530 BUC.

l'hexanol-1 3 et de 8 mesures pour l'hexanediol-1,6 1. Ces résultats se sont avérés reproductibles à 3% près d'une expérience à l'autre.

L'étude du déroulement de la transformation de l'hexanol-1 3 par Py, HBr a été réalisée à 280°C au bain d'huile, pendant des temps échelonnés de 2 min à 7.5 h. Les dosages y correspondant ont été effectués comme précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Voir à ce sujet la mise au point sur 'Les réactions induites par le chlorhydrate de pyridine', par R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2633 (1968) et les mémoires de la série: Réactions induites par les halogénures de pyridinium, par R. Royer *et al.*, *Ibid* (1968-1976).
- ²J. Egyed, P. Demerseman et R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3014 (1973).
- ³P. Demerseman, J. Egyed et R. Royer, *Ibid.* 1364 (1974).
- ⁴A. Franke et E. Lieben, *Monatsh. Chem.* **35**, 1431 (1914).
- ⁵A. Franke et A. Kroupa, *Ibid.* **69**, 169 et 176 (1936).
- ⁶Y. K. Yur'ev, V. I. Gusev, V. A. Tronova et P. P. Yurilin, *Zh. Obshch. Khim.* **11**, 344 (1941).
- ⁷A. Muller et B. Wenzel, *Ber.* **77**, 669 (1944).
- ⁸T. A. Favorskaya et O. V. Sergievskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 1509 (1955).
- ⁹T. A. Favorskaya et N. P. Ryzkova, *Ibid.* **26**, 423 (1956).
- ¹⁰L. K. Freidlin, V. Z. Sharf et N. S. Andreev, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **2**, 373 (1961).
- ¹¹L. K. Freidlin et V. Z. Sharf, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **136**, 1108 (1961).
- ¹²I. Dostrovsky et F. S. Klein, *J. Chem. Soc.* 4401 (1955).
- ¹³G. A. Olah, J. Sommer et E. Namanworth, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3576 (1967).
- ¹⁴D. S. Noyce, D. R. Hartter et R. M. Pollack, *Ibid.* **90**, 3791 (1968).
- ¹⁵J. L. Franklin, in *Carbonium ions*, Vol. I, p. 77. Wiley-Interscience, New York (1970).
- ¹⁶J. L. Frey et G. J. Karabatsos, *Ref. 15*, Vol. II, p. 521.
- ¹⁷J. Colonge et P. Lasfargues, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 177 (1962).
- ¹⁸O. Riobe, *C.R. Acad. Sci.* **225**, 335 (1947).
- ¹⁹G. A. Olah et J. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 927 (1968).
- ²⁰G. A. Olah, A. M. White et D. H. O'Brien *Ref. 15*, Vol. IV, p. 1715.
- ²¹V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, H. T. Hanson et J. A. Valicenti, *J. Org. Chem.* **29**, 123 (1964).
- ²²BASF, Brevet britannique No. 1.095.779 du 20 Décembre 1967.
- ²³K. Adam et E. Haarer, Brevet Britannique No. 1.129.279 du 2 Octobre 1968.
- ²⁴O. Riobe et H. Cottin, *C.R. Acad. Sci.* **241**, 1783 (1955).
- ²⁵D. E. Dorman, M. Jautelat et J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- ²⁶J. W. de Haan et L. J. M. van de Ven, *Org. Magn. Res.* **5**, 147 (1973).
- ²⁷A. J. de Hoog, *Ibid.* **6**, 233 (1974).
- ²⁸M. Desmaison, Thèse, McMaster University, Ontario (Août 1973).
- ²⁹J. B. Stothers, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972, pp. 134 et 142.
- ³⁰E. Wenkert, M. J. Gasic, E. W. Hagaman et L. D. Kwart, *Org. Magn. Res.* **7**, 51 (1975).