

COMPARAISON DES TRANSFORMATIONS POLYREACTIONNELLES INDUITES PAR LES CHLORURE ET BROMURE DE PYRIDINIUM. CAS DES HEXANEDIOLS-1.4 ET 1.5†

DANIEL DAUZONNE, PIERRE DEMERSEMAN et RENÉ ROYER*

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

(Received in France 9 May 1977; received in the UK for publication 6 September 1977)

Résumé—Sous l'action des chlorure et bromure de pyridinium, les hexanediols-1.4 et 1.5 et les hexène-3 ol-1 et hexène-4 ol-1 donnent plusieurs groupes de composés comprenant des hydrocarbures insaturés, des éthers cycliques, des dérivés halogénés insaturés et des alcools insaturés. La distribution de ces produits dépend, dans chaque cas, de l'halogénure de pyridinium utilisé. Divers mécanismes susceptibles d'intervenir simultanément ou successivement sont avancés pour rendre compte des transformations considérées et pour expliquer pourquoi elles diffèrent de celles de l'hexanediol-1.6 et de l'hexène-5 ol-1.

Abstract—Under the action of pyridinium chloride and bromide, 1.4- and 1.5-hexanediols and 3- and 4-hexen-1-ols yield mostly unsaturated hydrocarbons, cyclic ethers, unsaturated halogenated derivatives and unsaturated alcohols. The identity and quantities of compounds obtained depend, in each case, on the pyridinium halide used. Various mechanisms, liable to intervene simultaneously or successively, explain these transformations and why 1.6-hexanediol and 5-hexen-1-ol give different results in this process.

Nous avons déjà montré (a) que les halogénures de pyridinium provoquent des transformations polyréactionnelles des diols qui ne peuvent être assurées aussi complètement par les hydracides correspondants.¹⁻⁴ (b) que ces transformations sont notablement différentes, qualitativement et quantitativement, selon qu'elles sont induites par le chlorure ou par le bromure de pyridinium.^{3,4} C'est ce qui ressort en particulier de l'action de ces halogénures de pyridinium sur l'hexanediol-1,6.⁴

Il nous a semblé intéressant de déterminer ce qu'il en est dans le cas des diols isomères de celui-ci, afin de préciser dans quelle mesure les transformations considérées dépendent de la position relative et de la nature, primaire ou secondaire, des deux fonctions alcools. Nous nous sommes limité pour cela aux hexanediols-1.4 et 1.5, plus comparables à l'hexanediol-1,6 que les diols α ou β correspondants qui sont trop sujets à un rearrangement de type pinacolique sous l'effet des halo-

gènes de pyridinium^{2,3} pour ne pas fournir principalement, sinon exclusivement, des dérivés carbonylés. En revanche, il nous a paru indispensable de préciser ce qu'il advient, dans les mêmes conditions, des hexène-3 ol-1 et hexène-4 ol-1 susceptibles d'être retenus *a priori* comme termes ou intermédiaires éventuels de l'attaque des diols 1 et 2, au même titre que l'hexène-5 ol-1 dans le cas de l'hexanediol-1,6.⁴

Une telle étude s'imposait d'autant plus que les transformations par les acides des hexanediols 1 et 2 aussi bien que des hexénols 3 et 4 n'ont encore suscité, jusqu'à présent, qu'un nombre limité de travaux,⁵⁻¹⁵ au demeurant peu approfondis et trop disparates pour permettre d'en élucider correctement les mécanismes.

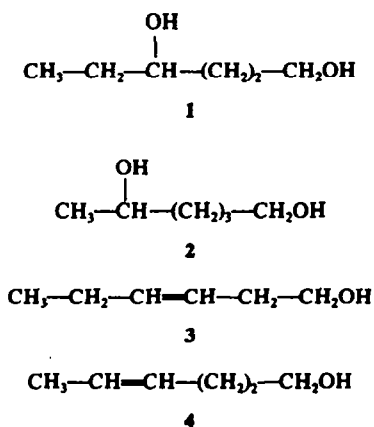
RESULTATS

Les quatre composés précités ont été traités par les chlorure et bromure de pyridinium pendant 2 h à l'ébullition.

Les divers constituants 3, 4 et 5 à 19 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. Ils sont indiqués sur le tableau joint dans l'ordre de leur élution et selon les pourcentages molaires où ils se trouvent dans les produits bruts de chaque réaction. Ils se divisent, pour l'essentiel, en quatre groupes de composés:

- (a) des hydrocarbures insaturés 5 à 9;
- (b) des éthers cycliques 10 et 11;
- (c) des dérivés halogénés insaturés 12 à 14;
- (d) des alcools insaturés 3, 4 et 15.

La quantité globale et la distribution des hydrocarbures insaturés obtenus dans chaque cas dépendent notablement de l'halogénure de pyridinium utilisé. Les différences sont moins marquées pour les trois autres groupes de composés, bien que le chlorure de pyridinium



†Partie XXV de la série "Réactions induites par les halogénures de pyridinium". Partie XXIV: J.-P. Bachelet, P. Demerseman et R. Royer, *J. Heterocycl. Chem.* sous presse.

produise davantage de dérivés halogénés insaturés que le bromure de pyridinium.

Les hexanediols-1.4 1 et 1.5 2 fournissent beaucoup plus d'éthers cycliques mais nettement moins d'hydrocarbures éthyléniques et un peu moins de dérivés halogénés insaturés que l'hexanediol-1.6.⁴ Les alcools insaturés se forment en quantités comparables à partir de l'hexanediol-1.4 1 et de l'hexanediol-1.6,⁴ tandis que l'hexanediol-1.5 2 en donne environ deux fois plus.

La transformation des hexénols par les halogénures de pyridinium engendre proportionnellement moins d'éthers cycliques que celle des hexanediols correspondants. Les produits obtenus à partir de l'hexène-3 ol-1 3 et de l'hexène-4 ol-1 4 se répartissent à peu près de la même façon. Ils sont toutefois moins riches en hydrocarbures insaturés que les mélanges issus de l'hexène-5 ol-1.⁴

Quant à la vitesse des transformations considérées, nous avons vérifié par ailleurs que si celles des hexanediols 1 et 2 sont complètes au bout de 2 h, celles des hexénols 3 et 4 ne sont pas achevées avant 20 h de chauffage dans le bromure de pyridinium et 40 h de chauffage dans le chlorure de pyridinium.

DISCUSSION

Les divers produits formés par action des halogénures de pyridinium sur les hexanediols 1 et 2 et les hexénols 3 et 4 résultent de plusieurs réactions simultanées ou successives dont les mécanismes ne sont guère différents de ceux qui président à la transformation assez comparable des hexanediol-1.6 et hexène-5 ol-1.⁴

L'attaque débute vraisemblablement par une protonation monofonctionnelle des diols en dérivés oxonium dont les déshydratations s'effectuent ensuite de différentes manières, selon les cas.

Il n'est pas étonnant que cette protonation affecte l'hydroxyle secondaire, de préférence à l'hydroxyle primaire, des diols 1 et 2. Il est également normal que la déshydratation de l'oxonium issu de l'hexanediol-1.4 1 implique symétriquement les deux méthylènes en α , α' du groupe oxygéné, pour donner seulement les hexènes-3 ol-1 3a et 3b et les hexènes-4 ol-1 4a et 4b. En revanche, la déshydratation de l'oxonium correspondant à l'hexanediol-1.5 2 peut engager dissymétriquement non seulement le méthylène en α mais également le méthyle en α' . Elle se complique alors d'une migration d'hydrogène, en fournissant les hexènes-3 ol-1 3a et 3b, en plus des hexènes-4 ol-1 4a et 4b et de l'hexène-5 ol-1 15 attendus. Cela tient sans doute à ce que cette déshydratation s'effectue au moins en partie, par l'intermédiaire d'un carbocation dont la charge est délocalisée, soit par encagement non pas seulement entre deux mais entre trois carbones, soit par déplacement équilibré sur ces trois carbones, comme la possibilité en a déjà été évoquée.^{4,16}

Les hexénols ainsi formés sont sujets à leur tour à une protonation suivie de déshydratation, selon un mécanisme comparable qui peut rendre compte de la formation des divers hexadiènes 5 à 9c. Il est très probable que ceux-ci résultent bien des hexénols intermédiaires, plutôt que d'une double protonation avec double déshydratation simultanées des hexanediols. En effet, le bilan de la transformation en hexadiènes est bien meilleur à partir des hexénols qu'à partir des hexanediols.

Le fait que les hexanediol-1.4 1 et hexanediol-1.5 2, aussi bien que l'hexanediol-1.6,⁴ de même que les hexène-3 ol-1 3, hexène-4 ol-1 4 et hexène-5 ol-1⁴ donnent toujours, de préférence, et dans des proportions

relatives comparables, les hexadiènes-2.4 9a, 9b et 9c qui résultent d'une migration d'hydrogène, accrédite l'hypothèse d'un intermédiaire carbocationique à charge délocalisée. Nous avons en effet vérifié que, dans les mêmes conditions, les hexadiènes non conjugués en 1.4 (6a et 6b) et en 1.5 (5) ne sont pas isomérisés en hexadiènes conjugués par les halogénures de pyridinium. Cependant, il ne peut être exclu que la déshydratation des hexène-3 ol-1 3 et hexène-4 ol-1 4 sous l'action du chlorure de pyridinium résulte d'une réaction d'élimination biomoléculaire E_2 puisqu'elle conduit en majeure partie, sinon exclusivement, aux hexadiènes correspondants 7a ou 7b et 6a ou 6b, respectivement. Les résultats expérimentaux montrent en revanche que ce seul processus d'élimination ne suffit pas à expliquer la transformation en hexadiènes des mêmes hexénols sous l'action du bromure de pyridinium. C'est, du reste, ce que nous avons déjà constaté dans le cas de l'hexène-5 ol-1.⁴

Les halogénohexènes 12 à 14 ne peuvent résulter ici de l'addition d'hydracide sur les hexadiènes 5 à 7b car il est connu qu'une telle addition fournit un mélange de dérivés halogénés en différentes positions.^{12,17,18} Nous avons du reste confirmé expérimentalement que ces hexadiènes résistent à l'halogénéation par les chlorure et bromure de pyridinium. Les halogénohexènes considérés proviennent donc forcément d'une substitution S_N2 par l'anion halogénure, de l'hydroxyle primaire qui s'effectue soit avant, soit plutôt après la monodéshydratation intramoléculaire des hexanediols. Il faut du reste noter, à ce sujet, que le taux de transformation des hexénols en halogénohexènes est plus important que celui des hexanediols.

La formation de ces halogénohexènes à partir des halogénohexanols tel que le composé 19 ou des dihalogénohexanes comme le composé 18, de même que leur isomérisation éventuelle, par l'intermédiaire d'ions halonium qui ont déjà été évoquées à plusieurs reprises dans des cas similaires¹⁹⁻²¹ ne peuvent intervenir ici de façon déterminante. En effet, les proportions relatives des différents halogénohexènes obtenus restent parfaitement comparables à celles des hexénols correspondants, tant en ce qui concerne la position que le caractère Z ou E de la double liaison. Par ailleurs, l'halogénéation de ceux-ci s'effectue pratiquement sans migration de la double liaison dans le cas du chlorure de pyridinium et avec une migration quantitativement limitée dans celui du bromure de pyridinium.

Les éthers cycliques 10 et 11 peuvent se former à partir des diols 1 et 2, soit par l'intermédiaire d'un carbocation monohydroxylé, comme cela a déjà été suggéré dans le cas des diols-1.4,²² soit par substitution nucléophile intramoléculaire de l'oxonium néoformé, comme cela a également été admis.^{23,24} Ce second mécanisme semble prépondérant ici puisque chacun des diols 1 et 2 fournit presque exclusivement l'éther, respectivement 11 ou 10, qui résulte de sa cyclodéshydratation directe. Il est également caractéristique que l'éthyl-2 tétrahydrofuranne 11 se forme plus abondamment à partir de l'hexanediol-1.4 1 que le méthyl-2 tétrahydropyrane 10 à partir de l'hexanediol-1.5 2 ou que l'oxépane à partir de l'hexanediol-1.6.⁴

Il est bien connu, par ailleurs, que les alcools aliphatiques insaturés en β , γ ou δ donnent des éthers cycliques par traitement acide^{12-15, 25-32} et que les termes β ou γ insaturés fournissent préférentiellement des dérivés tétrahydrofuranniques,¹⁵ comme nous l'observons ici à partir de l'hexène-4 ol-1 4, aussi bien qu'à

Tableau 1.

Produits séparés		à partir de 1		à partir de 2		à partir de 3 ¹		à partir de 4 ²	
		Py ₄ HCl	Py ₄ HBr	Py ₄ HCl	Py ₄ HBr	Py ₄ HCl	Py ₄ HBr	Py ₄ HCl	Py ₄ HBr
5		0	0	0	0	0	traces	0	0.3
6 _a (E)		0	0	traces	0.8	0	0.2	0.8	0.4
6 _b (Z)		0	0	traces	0.3	0	0.1	0.1	0.1
7 _a (Z) + 7 _b (E)		0	0	0.2	2.0	2.0	3.2	0	2.2
8		0	0	0.2	1.2	0	traces	0	0.2
9 _a (E,E)		0	0.2	0.3	0.3	0.7	0.1	0	0.6
9 _b (Z,E)		0	0.2	0.3	0.3	0.5	0.0	0	0.5
9 _c (Z,Z)		0	traces	traces	1.1	traces	1.3	0	1.0
		0	0.4	1.0	16.0	3.2	16.5	0.6	17.0
10		1.2	1.0	37.0	37.0	traces	0.2	0.3	0.1
11		70.7	70.0	2.7	4.4	15.3	12.1	17.0	10.4
		77.9	79.6	40.5	42.3	15.3	17.3	23.9	24.5
12 _a (E) ^a		2.4	1.0	1.0	traces	12.7	0.0	0	0.2
13 _a (E) ^a		2.0	1.7	0.1	0.7	0.2	2.3	10.3	12.0
12 _b (Z) ^a		2.0	1.2	traces	0	0.0	7.0	0	traces
13 _b (Z) ^a		2.5	1.3	0.4	0.0	traces	1.0	1.0	1.4
14 ^a		0	0	1.0	traces	0	0	0	0
		9.9	5.7	17.1	15.5	22.7	19.4	19.9	14.2
3 _a (E)		4.3	4.7	2.0	1.0	30.2	22.7	1.0	1.0
3 _b (Z)		1.2	1.0	0.0	0.0	24.2	17.3	0.7	1.3
15		0	0	7.0	0.7	0	0	0	0
4 _a (E) + 4 _b (Z)		0.7	7.0	10.0	10.0	2.0	3.3	0.2	37.0
		12.2	14.3	31.3	24.9	57.3	43.3	53.0	40.3
16		0	0	traces	0.0	0	0	1.0	4.0
17		0	0	0	0	1.0	3.0	0	0
18 ^a		0	0	3.7	0	0	0	0	0
19 ^a		0	0	0.4	traces	0	0	0	0

^a: X = Br ou Cl selon l'halogénure de pyridinium utilisé

P: 4.4% (Z), 0.0% (E)

V: 0% (Z), 0.2% (E)

partir de l'hexène-3 ol-1 3. Cependant, bien que des alkénols aient pu être considérés comme uniques intermédiaires de la transformation des diols en éthers cycliques sous l'action des acides,^{33,34} il ne semble pas que les hexène-3 ol-1 3 et hexène-4 ol-1 4 puissent être retenus comme tels, en l'occurrence, car ils

engendrent globalement beaucoup moins d'éthers cycliques que les diols 1 et 2 dont ils dérivent.

Nous avons vérifié que les halogénures de pyridinium en présence d'eau ne transforment pas l'hexadiène-1.5 5 en dérivé tétrahydrofurannique comme le fait l'acide sulfurique concentré.^{35,36} Nous avons également vérifié

que les éthers cycliques obtenus ici constituent bien les termes ultimes de l'action des halogénures de pyridinium sur les hexanediols 1 et 2 et les hexénols 3 et 4, alors que, dans certaines conditions, les hydracides halogénés sont susceptibles de les transformer en dihalogénohexanes ou en halogénohexanols.^{9,37-39}

Il faut noter que les proportions d'éthers cycliques obtenus à partir de ces divers alcools ne dépendent pratiquement pas, contrairement à celles des hydrocarbures insaturés, de la nature de l'halogénure de pyridinium utilisé.

Enfin, les oxy-6,6' dihexène-2,2' 16 et oxy-6,6' dihexène-3,3' 17, ainsi que les dihalogéno-1,5 hexane 18 et halogéno-6 hexanol-2 19 qui constituent d'éventuels produits accessoires des réactions étudiées résultent, comme les dérivés correspondants de l'hexanediol-1,6,⁴ de processus usuels de déshydratation intermoléculaire ou de substitution d'hydroxyle par un halogène.

CONCLUSION

Les données suivantes ressortent du présent travail:

Le comportement des hexanediols-1.4 et 1.5 1 et 2 sous l'action des halogénures de pyridinium est sensiblement différent de celui de l'hexanediol-1,6,⁴ notamment en ce qui concerne la distribution des divers groupes de produits formés. Il n'en est pas de même de celui des hexène-3 ol-1 3 et hexène-4 ol-1 4 qui reste à peu près comparable à celui de l'hexène-5 ol-1.⁴

L'hexanediol-1.4 1 réagit de façon quelque peu différente de l'hexanediol-1.5 2.

Les hexénols ne peuvent pas plus être retenus comme uniques intermédiaires de la transformation des hexanediols 1 et 2 que de celle de l'hexanediol-1,6.⁴

Les différences constatées dépendent pour beaucoup de la nature de l'halogénure de pyridinium utilisé, surtout en ce qui concerne la formation des hydrocarbures insaturés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les hexanediol-1.4 1³ et hexanediol-1.5 2³ ont été formés, selon une méthode précédemment décrite⁴⁰ par réduction des oxo esters éthyliques correspondants,^{41,42} en présence d'un oxyde mixte de chrome et de cuivre. L'hexène-3 ol-1 3 est un produit commercial. L'hexène-4 ol-1 4 a été préparé, selon un procédé connu,⁴³ avec un rendement de 75% et donc amélioré de 20% grâce à l'emploi de matières premières très purifiées.

Les proportions d'isomères Z et E dans les mélanges que constituent ces hexénols sont respectivement de 44 et 56% dans le cas du composé 3 et de 8 et 92% dans le cas du composé 4. Ces proportions ont été déduites de l'analyse de leurs spectres de RMN ¹³C, enregistrés en présence d'acétylacétonate de chrome.

Les transformations quantitatives par les chlorure et bromure de pyridinium et les séparations des produits formés, ainsi que les déterminations de leurs structures ont été effectuées comme nous l'avons déjà indiqué dans le cas de l'hexanediol-1,6.⁴ Les

résultats rapportés sur le tableau ci-joint représentent une moyenne significative et reproductible, à 3% près, de plusieurs essais dans chaque cas.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Egyed, P. Demerseman et R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2287 (1972).
- ²J. Egyed, P. Demerseman et R. Royer, *Ibid.* 3014 (1973).
- ³P. Demerseman, J. Egyed et R. Royer, *Ibid.* 1364 (1974).
- ⁴D. Dauzonne, P. Demerseman, J. Egyed, C. Lang, N. Platzer et R. Royer, *Tetrahedron* 33, 19 (1977).
- ⁵H. Wolgemuth, *C.R. Acad. Sci.* 189, 82 (1914).
- ⁶C. Glacet, *Ibid.* 218, 285 (1944).
- ⁷A. Muller et H. Wachs, *Monatsh. Chem.* 53-54, 422 (1929).
- ⁸R. D. Obolentsev et V. G. Bukharov, *Chem. Abstr.* 55, 25907h (1961).
- ⁹A. Lipp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18, 3283 (1885).
- ¹⁰W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 51, 722 (1887).
- ¹¹P. C. Freer et W. H. Perkin, *Ibid.* 53, 205 (1888).
- ¹²H. Normant, *C.R. Acad. Sci.* 226, 1734 (1948).
- ¹³H. B. Henbest et B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* 236 (1959).
- ¹⁴O. Riobé, *Ann. Chim.* 12, 632 (1949).
- ¹⁵O. Riobé, *C.R. Acad. Sci.* 225, 335 (1974).
- ¹⁶J. L. Frey et G. J. Karabatos, In *Carbonium ions*, Vol. II, p. 521. Wiley-Interscience, New York (1970).
- ¹⁷E. Griackewitsch-Trochimowski, *J. Russ. Phy. Chem. Gesell.* 48, 921 (1916).
- ¹⁸V. P. Gol'mov, *Zh. Obshch. Khim.* 22, 2132 (1952).
- ¹⁹P. E. Peterson et J. F. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5208 (1971).
- ²⁰P. M. Henrichs et P. E. Peterson, *Ibid.* 95, 7449 (1973).
- ²¹G. A. Olah et P. E. Peterson, *Ibid.* 90, 4675 (1968).
- ²²J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 38, 402 (1973).
- ²³B. G. Hudson et R. Barker, *Ibid.* 32, 3650 (1967).
- ²⁴M. Lj. Mihailovic, S. Gojkovic et Z. Cekovic, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2460 (1972).
- ²⁵M. Lj. Mihailovic, *Lectures Heterocyclic Chem.* 3, S 111 (1976).
- ²⁶R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11, 365 (1944).
- ²⁷R. Paul et O. Riobé, *C.R. Acad. Sci.* 224, 474 (1947).
- ²⁸J. Colonge et A. Lagier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 16, 19 (1949).
- ²⁹C. Courtot et J. Pierron, *C.R. Acad. Sci.* 190, 1058 (1930).
- ³⁰M. Lj. Mihailovic, S. Gojkovic et S. Konstantinovic, *Tetrahedron* 29, 3675 (1973).
- ³¹O. Riobé et V. Hérault, *C.R. Acad. Sci.* 253, 2542 (1961).
- ³²J. Colonge et P. Lasfargues, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 177 (1962).
- ³³T. A. Favoriskaya et O. V. Sergievskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 25, 1509 (1955).
- ³⁴T. A. Favoriskaya et N. P. Ryzkova, *Ibid.* 26, 423 (1956).
- ³⁵W. R. Jekyll, *Z. Chem.* 36 (1871).
- ³⁶F. Cortèse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62, 508 (1929).
- ³⁷A. Windauss et A. Tomich, *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen* 462 (1917); *Chem. Zentr.* II, 109 (1918).
- ³⁸P. van Romburgh et J. H. N. Van der Burg, *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* 31, 426 (1923); *Chem. Zentr.* I, 1086 (1923).
- ³⁹E. Hanschke, *Chem. Ber.* 88, 1057 (1955).
- ⁴⁰R. M. Hill et H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1033 (1938).
- ⁴¹M. Maire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3, 285 (1908).
- ⁴²J. D'Ianni et H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1680 (1939).
- ⁴³L. Crombie et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.* 1707 (1950).