

n^o. 17

50376
1952
7

50376
1952
7

Recherches sur quelques dérivés des méthyl-2 et phényl-2
 Δ_2 dihydropyrannes; passage aux alcools γ -éthyléniques
et acétyléniques.

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

THESE PRESENTÉE par M. J. CL. MONTAIGNE

devant la Faculté des Sciences de Lille

le 23 Décembre 1952

en vue de l'obtention du titre

d'INGENIEUR-DOCTEUR



Jean-Claude MONTAIGNE
Ingénieur-Chimiste I.C.L.
Licencié ès-Sciences.

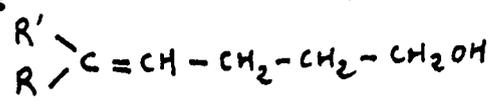
INTRODUCTION

-:-:-:-:-:-:-:-

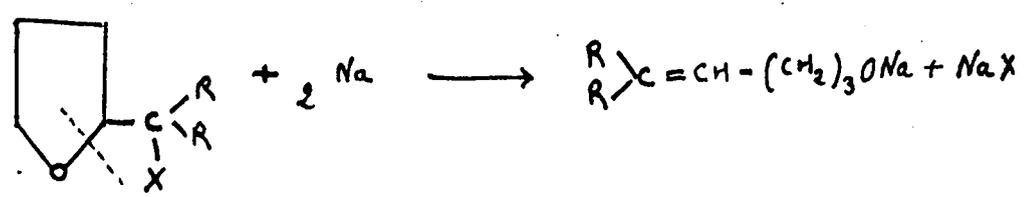
Dans un travail récent (1,2) sur les alcools primaires γ -éthyléniques, O.Riobé fait le point des résultats obtenus dans ce domaine, et publie une méthode générale de préparation de ces alcools, dont le premier terme, le pentène-4 oI-I, avait été étudié par R.Paul (3). Parmi les procédés d'obtention du pentène-4 oI-I, R. Paul et H.Normant proposèrent en 1943 (4) l'action de l'alliage sodium-potassium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle, ce qui permettait d'isoler l'alcool γ -éthylénique correspondant avec un rendement de 93%. L'extension de ce travail aux homologues supérieurs ne put être réalisée dans de bonnes conditions car les esters halohydriques des alcoyl tétrahydrofuryl carbinols sont difficiles à préparer.

L'idée de O. Riobé fut alors de soumettre à l'action du sodium les composés tétrahydropyranniques β -halogénés, ce qui lui permit, non seulement d'obtenir les alcools cherchés, mais aussi, de mettre au point une méthode générale de préparation des alcools primaires γ -éthyléniques, étendant ainsi les travaux de H. Normant sur les alcools primaires β -éthyléniques (5).

A la suite de ces travaux, nous nous sommes proposé d'entreprendre l'étude des alcools primaires γ -éthyléniques à chaîne ramifiée du type:



Les dialcoyl tétrahydrofuryl carbinols étant connus depuis les travaux de Dounce, Wardlow et Connor (6), nous avons également tenté d'obtenir les halogénures correspondants dans le but de les faire réagir sur le sodium suivant le schéma:



BIBLIOGRAPHIE

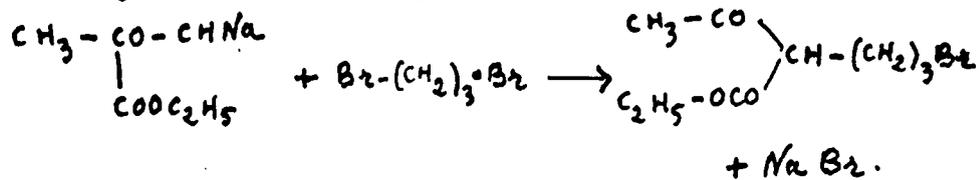
-:-:-:-:-:-:-:-

- (1).-RIOBE - Thèse Paris, 1948.
- (2).-RIOBE - Compt.Rend., 1950, 231, 1312.
- (3).-PAUL - Ann. de Chim. (10), 1932, 18, 330.
- (4).-PAUL et NORMANT - Bull. Soc. Chim., 1943, 10, 484.-Org. SYNT
1945, 25, 84.
- (5).-NORMANT - Compt. Rend., 1948, 226, 733.
- (6).-DOUNCE, WARDLOW et CONNOR - J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 2556.
- (7).-PERKIN - J. Chem. Soc., 1887, 51, 702.
- (8).-LIPP - Lieb. Ann., 289, 187, 1896. - Ber., 18, 3279.

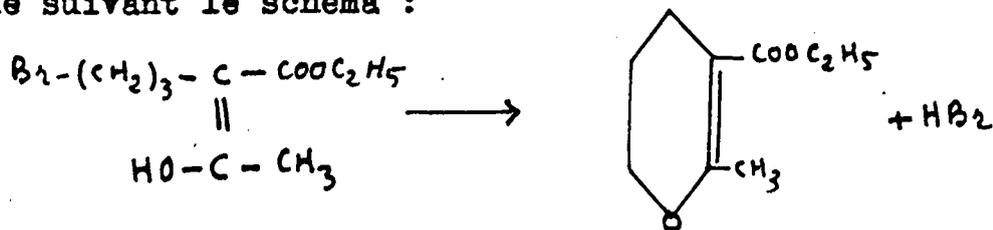
§-I- OBTENTION DU METHYL-2 Δ₂ DIHYDROPYRANNE

La condensation d'un dihalogénure de triméthylène avec le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle fut décrite dès 1797 (6). Jusqu'à la parution des travaux de W.H. PERKIN, en 1887, les produits obtenus dans cette réaction furent considérés comme des dérivés tétraméthyléniques. Cet auteur prouva que, bien au contraire, cette condensation menait à un composé époxydique par le jeu de deux phases très distinctes :

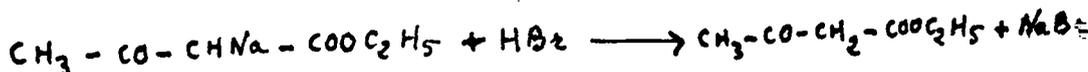
I.- Une molécule de Br-(CH₂)₃-Br réagit sur une molécule d'acétylacétate d'éthyle sodé en donnant l'ω-bromopropyl acétylacétate d'éthyle.



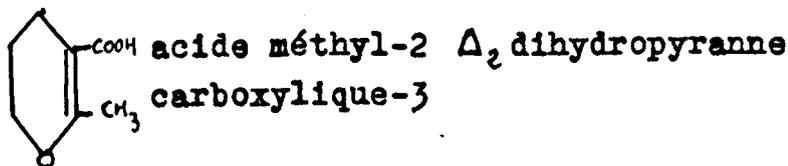
II.- Ce produit intermédiaire, considéré sous sa forme labile (ou énolique), perd une molécule d'acide bromhydrique suivant le schéma :



La présence d'un excès d'acétylacétate d'éthyle favorise la cyclisation en neutralisant l'acide bromhydrique formé :



L'ester obtenu est facilement saponifiable, et l'on peut ainsi passer aisément par les méthodes classiques à l'acide lui-même :



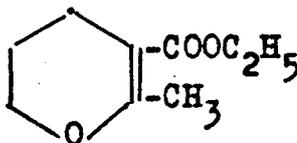
La solution, claire au début, se trouble peu à peu par suite de la précipitation de BrNa . On la porte et on la maintient à ébullition dans un bain de paraffine, pendant 8 heures. Quelques gouttes de liquide prélevées dans le ballon et mélangées avec un peu d'eau doivent alors donner une réaction neutre avec le papier tournesol.

Le réfrigérant à reflux est remplacé par une colonne à distiller et la presque totalité de l'alcool est chassée en maintenant une agitation vigoureuse pour éviter les soubresauts que provoquerait la présence de BrNa précipité. Il reste dans le ballon une bouillie que l'on reprend par une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le solide. On extrait la masse trois fois à l'éther. Les solutions étherées, réunies, sont lavées une fois à l'eau et séchées sur SO_4Na_2 anhydre. L'éther est distillé et le résidu est fractionné de la façon suivante :

100-150g / 760 mm.alcool éthylique et $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$
60- 85g / 12 mm. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ régénéré
86-110g / 12 mm.Ester dihydropyranique
130-145g / 14 mm. ω -Chloropropyl acétylacétate d'éthyle

Par rectification, les différents produits sont purifiés, ce qui permet d'établir les résultats suivants :

140g (760 mm).....	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$	30 g.
72g (12 mm).....	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	140 g.

(104-106g (10 mm)	226 g.
(225-226g (760mm)		

(PERKIN : $d_{15}^{15} = 1,0696$; $n_D^{24,5} = 1,4772$; F.=9g

138-141g (13 mm)....	ω - chloropropyl acétylacétate d'éthyle: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{Cl}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$	18g
($d_{15}^{15} = 1,107$; $n_D^{15} = 1,4756$)		

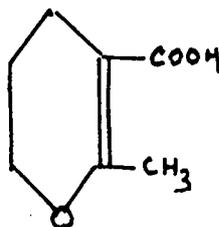
Le rendement en ester, compté à partir du chlorobromure de triméthylène est de 78%. En recyclant, dans les opérations ultérieures, les produits de la réaction et l'alcool éthylique précédemment récupérés, la proportion globale de dihalogénure transformé en ester peut atteindre 91%.

Si ces rendements sont sensiblement supérieurs à ceux obtenus par PERKIN (58%), et par V. Gol'mov (65%) (7), ce n'est pas tant en raison du remplacement du dibromure de triméthylène par le chlorobromure, que par une prolongation notable de la durée de chauffage du milieu réactionnel.

Il a été constaté, en effet, que les pourcentages de chlorobromure inaltéré ou récupéré sous forme d' ω -chloropropyl acétylacétate d'éthyle (I^{ème} phase de la transformation) étaient d'autant plus faibles que le maintien à reflux était plus long. En effet, dans le cas présent, la proportion d' ω -chloropropyl acétylacétate d'éthyle non cyclisé est de l'ordre de 3 à 4%; V. Gol'mov retrouvait en fin d'opération II, 5% d' ω -bromopropyl acétylacétate d'éthyle (V. Gol'mov $E_{10} = I44-I47$; $n_{20} = I,4706$; $D_{20} = I,2844$; (7)

Une étude très détaillée des constantes de l'ester a été faite par PERKIN (2)

Acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 ($C_7H_{10}O_3$)



Cet acide est obtenu facilement par saponification de l'ester éthylique précédent. Dans un ballon de 2 litres, on introduit dans une solution légèrement concentrée de potasse alcoolique (20%), et contenant deux fois la quantité théorique de HOK (3M. = 168 gr.) une molécule et demie d'ester (255 gr.). On chauffe le tout au bain-marie jusqu'à reflux de l'alcool que l'on maintient pendant 8 heures. La majeure partie de l'alcool est alors chassée, le résidu est dilué par un volume égal d'eau. On élimine les dernières traces d'alcool et la solution de sel de Potassium, soigneusement refroidie, est traitée par SO_4H_2 dilué (acide du demi). L'acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3

La décarboxylation commence lorsque l'acide est porté vers 130°, elle est extrêmement rapide à 145-150°. On règle le chauffage pour obtenir un débit régulier de CO₂. Le méthyl-2 dihydropyranne distille alors sous forme d'un liquide incolore, très mobile et à tension de vapeur non négligeable. Le rendement de cette décomposition est de 92%, (95% avec un acide rigoureusement pur et sec).

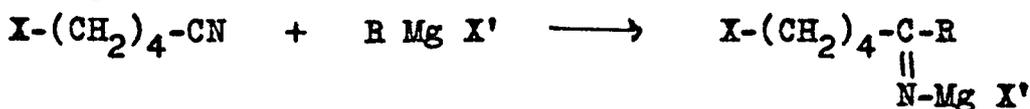
Des écarts sensibles existant entre les différentes valeurs des constantes de ce composé publiées jusqu'ici, nous avons effectué une nouvelle détermination sur un échantillon redistillé sur Sodium :

$E_{757\text{mm.}} = 109^\circ$; $n_D^{15} = 1,4485$; $d_{15}^{15} = 0,909$; R.M. : tr. : 28,91 ;
calc. ; 28,89.

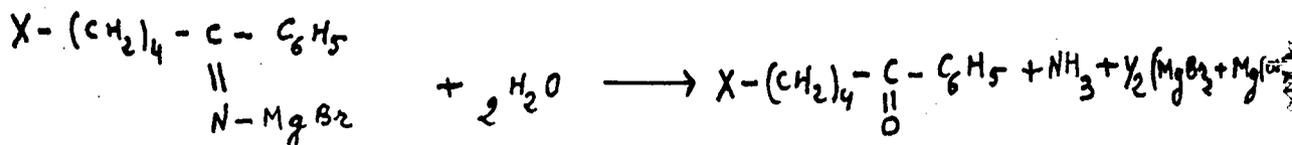
Remarque - Les résidus benzéniques de cristallisation de l'acide peuvent contenir des quantités variables d'alcool acéto-butylque. Après avoir éliminé le benzène, on les distille lentement sous pression ordinaire, en recueillant le distillat sur CO₃K₂ - Ce traitement fournit une nouvelle quantité de méthyl-dihydropyranne.

§-2- OBTENTION du PHENYL-2 Δ_2 DIHYDROPYRANNE

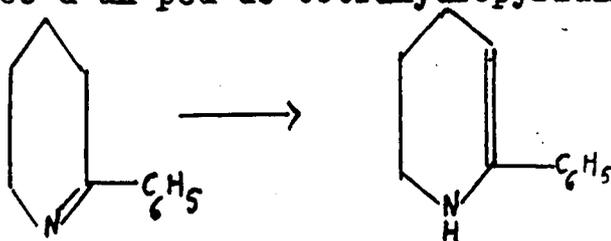
Le phényl-2 Δ_2 dihydropyranne préparé par Perkin, par cyclisation d'un ester β cétonique halogéné et décarboxylation de l'acide dihydropyrannique en résultant, se trouve facilement accessible depuis les travaux de H. Normant (5) sur l'obtention des cétones δ halogénées. Les valéronitriles ω -halogénés $X(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$ préparés à partir du tétrahydrofurane (8) réagissent sur les organo-magnésiens:



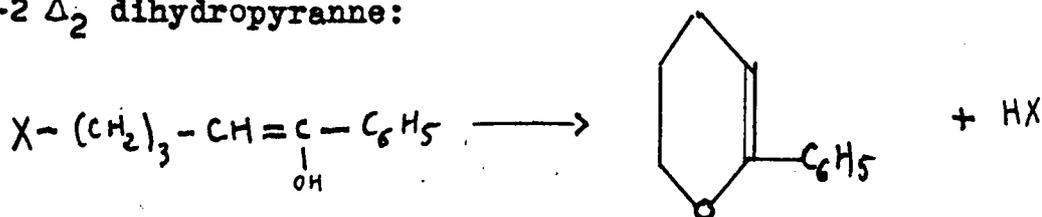
Le taux de la réaction, faible dans le cas des magnésiens aliphatiques, est, par contre, très bon avec les magnésiens aromatiques (75-80%). Pour parvenir au phényl dihydropyranne, on utilise le bromure de phényl-magnésium; la destruction du dérivé organo-magnésien obtenu donne directement une cétone aromatique δ -halogénée:



accompagnée d'un peu de tétrahydropyridine:



L'enlèvement d'une molécule d'hydracide par HOK alcoolique conduit comme l'indiquent les travaux antérieurs (2,5), au phényl-2 Δ_2 dihydropyranne:



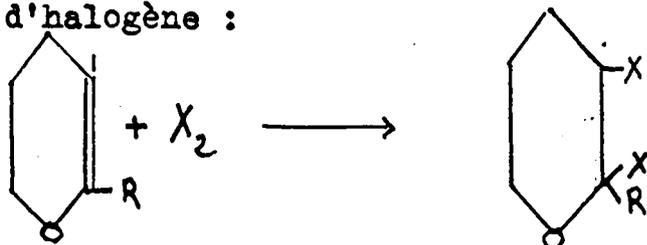
de HOK alcoolique froide à 20%. On utilise le double de la quantité théorique de HOK, soit : 1,26 mol. en tablant sur un rendement de 70% en cétone.

On chauffe au bain-marie, à reflux de l'alcool, pendant quatre heures. Une partie de l'alcool est alors chassée, et après un nouveau chauffage de deux heures, le reste de l'alcool éthylique est distillé. L'huile restante est reprise, à froid, par un égal volume d'eau. Après deux extractions à l'éther de la couche aqueuse, la solution étherée est séchée sur SO_4Na_2 anhydre et distillée.

On recueille 87,5 gr. de phényl-2 Δ_2 dihydropyranne, liquide incolore, visqueux, à odeur phénylée, (H. Normant: $E_{11} = 125?$ $D_{17} = 1,058$; $n_{17} = 1,5720$; rendement compté à partir du chloro-valéronitrile = 61%), et une vingtaine de grammes de cétone δ alcoylée: $C_6H_5-CO-(CH_2)_4-OC_2H_5$ ($E_{12mm.} = 162?$).

§-3- OBTENTION des ALCOYL-2 DICHLORO 2-3 TETRAHYDOPYRANNES.

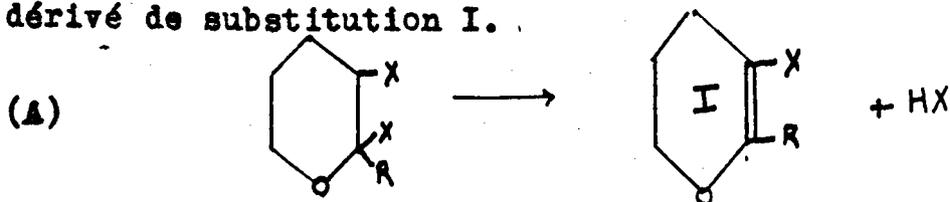
La réactivité de la double liaison du type oxyde vinylique (9) des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes, bien que diminuée par la présence d'un substituant sur l'un des atomes de carbone, reste toutefois bien suffisante pour permettre l'addition d'une molécule d'halogène :



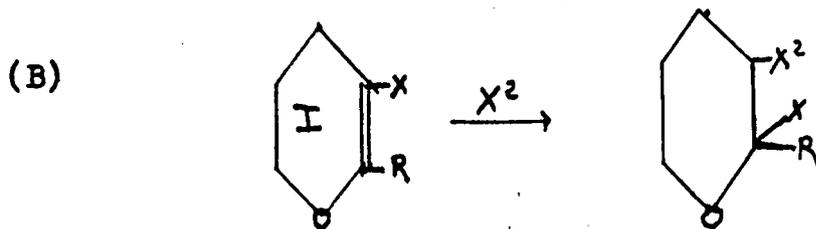
La stabilité des deux atomes d'halogènes fixés est notablement différente. R. Paul a montré, en étudiant les dérivés dihalogénés 2-3 du tétrahydropyranne et H. Normant ceux du tétrahydrofuranne (10) que la mobilité de l'atome de brome (II) (ou de l'atome de chlore (I2) voisin de l'oxygène pontal est très grande. Dans le cas présent, nous avons pu constater que le simple échauffement dû à l'halogénéation provoquait déjà un abondant dégagement d'hydracide.

L'étude de certains dérivés polyhalogénés, obtenus dans la suite de ce travail, nous a permis d'établir l'existence des réactions secondaires suivantes:

1^o- L'atome d'halogène placé en α s'élimine avec l'atome d'hydrogène situé en β , conduisant ainsi à la formation d'un dérivé de substitution I.



2^o- Une nouvelle molécule d'halogène peut se fixer alors sur la double liaison du composé I:



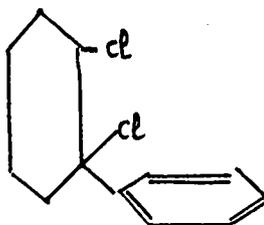
Un essai de distillation portant sur 16,8 gr. (I/10 M.) de méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne a permis de recueillir:

1^o- une fraction légère $E_{10\text{mm.}} = 40-45^{\circ}$ (5 gr.)
formée essentiellement de méthyl-2 chloro-3 Δ_2
dihydropyranne, dérivé étudié par ailleurs.

2^o- une fraction, très fortement altérée, passant entre
65 et 80^o sous 10 mm. (6 gr.)

Nous avons employé, comme solvant l'éther anhydre de préférence au tétrachlorure de carbone, généralement utilisé dans ce type de réactions, parce que d'une part l'élimination de celui-ci nécessite un chauffage contre-indiqué, et que d'autre part sa présence serait infiniment plus gênante que l'éther dans les traitements ultérieurs du dérivé dichloré.

Phényl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne ($C_{11}H_{12}O Cl_2$).



Ce dérivé est obtenu de la même façon que le dérivé méthylé, par fixation de chlore sur la double liaison du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne. Les conditions d'halogénéation sont les mêmes. Toutes les constatations faites dans le cas précédent restent entièrement valables.

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-

- (1)-SMITH NORTON et BALLARD - J.Am.Chem.Soc.,Nov.1951,p.5267.
R.PAUL et S. TCHELITCHEFF -Bull.Soc.Chim.,1952, 7-8,809.
(les auteurs donnent plusieurs références)
- (2)-W.PERKIN - J. Chem.Soc.,1887,51,702.
- (3)-R.PAUL - Bull.Soc.Chim., 1938,5, 919.
- (4)-O.RIOBE - Thèse Paris, 1948 et Ann.de Chim., 1949, 4, 594.
- (5)-H.NORMANT - Compt.Rend. de l'Acad.des Sc., 1950,231, 909.
- (6)-Ber.Deutsch.Chem.Ges., 16, 1797.
- (7)-V.P.GOL'MOV - Chem. Abstr. 1951, 44, 2410.
- (8)-H. NORMANT et G.VOREUX - Compt.Rend.Acad.des Sc.,1950,231,703.
- (9)-R.PAUL - Bull.Soc.Chim., 1933, 53-54, 1489.
- (10)-H.NORMANT - Compt.rendus Acad.des Sc. 1948, 226, 185.
- (11)-R. PAUL - Bull. Soc. Chim., 1934, I, 1400.
- (12)-R. PAUL - (Compt.Rend.Acad.des Sc.,1944,218,122.et
(Conférence sur "le furfural, source de matières
(premières pour la synthèse organique ", Bull.Soc.
(Chim., 1947,3-4, 158.

CHAPITRE II

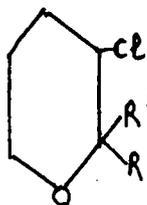
-:-:-:-:-

PREPARATION et ETUDE des DIALCOYL-2-2 CHLORO-3 TETRAHYDROPYRANNES

A/-PASSAGE aux DIALCOYL-2-2 Δ_3 DIHYDROPYRANNES.

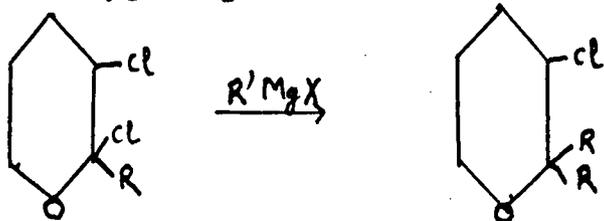
B/-PASSAGE aux ALCOOLS PRIMAIRES γ -ETHYLENIQUES.

Parmi les composés du type:



seuls ceux dans lesquels R'=H étaient connus lorsque nous avons entrepris ce travail. En effet R. Paul a décrit en 1944 (1) les butyl-2 et phényl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes, il a isolé autrefois (2) les éthyl-2 et phényl-2 bromo-3 tétrahydropyrannes. Une étude très complète de ces dérivés du dichloro 2-3 tétrahydropyranne vient d'être faite par O.Riobé (3). Cet auteur a notamment réussi à séparer, dans le cas de chacun d'eux, les isomères cis et trans dont les points d'ébullition diffèrent d'une quinzaine de degrés.

L'action des organo-magnésiens (4) de Grignard sur les dialcoyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyrannes conduit directement aux dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes par élimination du Cl situé en α de l'oxygène pontal:



Nous nous attendions à obtenir également deux fractions distinctes correspondant à l'existence des isomères cis et trans:



Nous n'avons constaté qu'un léger étalement du point d'ébullition, sans pouvoir mettre en évidence la présence de deux formes différentes. Deux interprétations de ce fait sont possibles: La dissymétrie entre les deux isomères, beaucoup moins accusée que dans le cas des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydropyranes



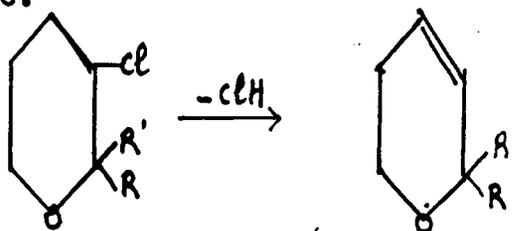
n'entraîne pas un grand écart entre les températures d'ébullition. Une autre explication peut être donnée si l'on étend au méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne l'opinion exprimée par Crombie et Harper que le dichloro 2-3 tétrahydropyranne n'existe que sous une seule forme conduisant à un seul dérivé alcoylé.

La représentation plane du noyau tétrahydropyrannique est d'ailleurs purement schématique, et ne correspond pas à la réalité (5,6,7).

La gémination des radicaux R et R' en α du pont oxydique provoque un abaissement marqué du point d'ébullition: à condensation égale en carbone ces composés bouillent plus bas que les dérivés α monoalcoylés. Une remarque analogue peut être faite pour les composés furanniques (8,9).

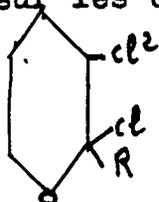
A/. Passage aux dialcoyl 2-2 Δ_3 dihydropyrannes

Une molécule d'acide chlorhydrique peut être enlevée aux dialcoyl 2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes. Cette réaction conduit uniquement, par suite de l'absence d'hydrogène mobile en α , aux dérivés du Δ_3 dihydropyranne à structure, cette fois, d'oxyde allylique.

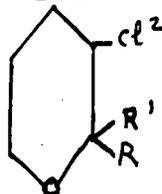


Pour obtenir l'élimination de Cl H nous avons utilisé l'hydroxyde de potassium dissous dans le diéthylène glycol, ce dernier étant plus facilement séparable des produits formés que l'alcool éthylique ou le glycol, et permettant en outre un chauffage plus poussé au cours de la réaction. Le rendement varie entre 65 et 80%, suivant le dialcoyl chloro tétrahydropyranne mis en jeu.

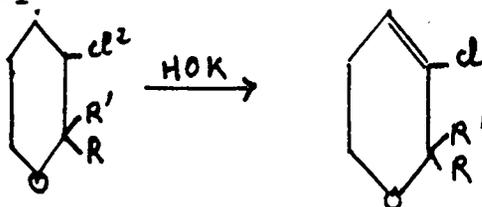
L'action de R Mg X sur les dérivés polychlorés:



qui, nous l'avons vu précédemment, peuvent se former au cours de la fixation de chlore sur l'alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranne, donne naissance aux dialcoyl 2-2 dichloro 3-3 tétrahydropyrannes:



L'action de l'hydroxyde de potassium sur l'un de ces dialcoyl dichloro tétrahydropyrannes a permis d'isoler le dérivé éthylénique correspondant:

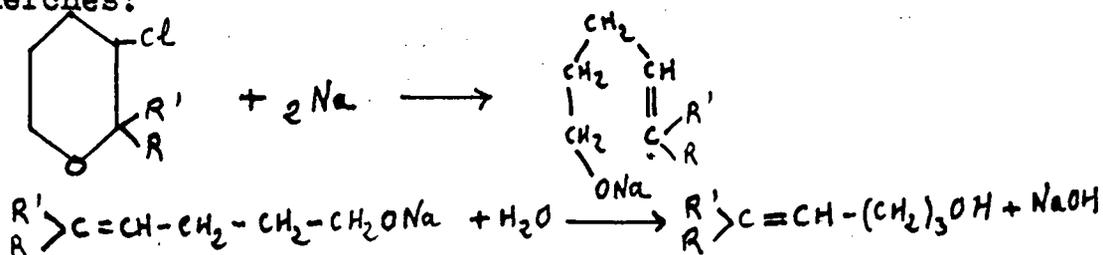


22

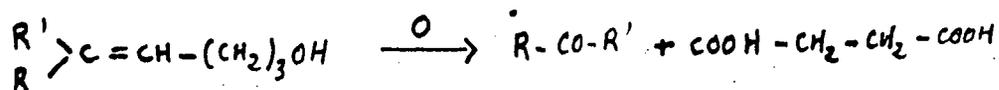
Cette expérience, réalisée sur l'un des termes seulement, doit pouvoir être généralisée, et les rendements en dialcoyl dichloro tétrahydropyrannes (dont nous cherchions à éviter la formation) sont susceptibles d'être très sensiblement augmentés en modifiant les conditions d'halogénéation.

B/. Passage aux alcools primaires γ -éthyléniques.

La synthèse du pentène-4 oI-I par action de sodium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle (IO) constitue un mode de préparation des alcools primaires γ -éthyléniques qui fut repris et étendu par de nombreux auteurs (II). Ce type de réaction peut encore s'appliquer à la synthèse des alcools primaires γ -éthyléniques à chaîne ramifiée: l'action du sodium sur les dialcoyl 2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes provoque la rupture du cycle et l'élimination de l'atome de chlore placé en β . L'hydrolyse des alcoolates formés conduit directement aux alcools cherchés:



La position de la double liaison a été confirmée par oxydation au moyen de permanganate de potassium en milieu neutre. Les produits isolés correspondent bien à ceux que doit fournir la coupure de la double liaison en position γ .



Nous n'avons pas étudié systématiquement ces alcools primaires γ -éthyléniques; plusieurs termes de cette famille de composés ont déjà fait l'objet de recherches très détaillées (I2)

Nous avons constaté cependant que dans la plupart des cas, les dérivés courants (dinitro 3-5 benzoate, phényluréthane...)

(x) -CROMBIE et HARPER -Chem.Abstr.1951, 8, 3326-

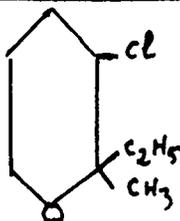
Ces auteurs ont préparé et décrit le méthyl-6 octène-4 oI-I obtenu par action du magnésien du chlorure de butyle sec. sur le dichloro 2-3 tétrahydropyranne et ouverture du cycle.

ne pouvaient être isolés sous forme cristallisée. Ce fait doit, vraisemblablement, être attribué aussi à la perturbation apportée dans la symétrie de la molécule par la gémination des radicaux alcoyles R et R'.

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION et ETUDE des DIALCOYL 2-2 CHLORO-3 TETRAHYDROPYRANNES

Méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_8H_{15}OCl$)



Dans un ballon à deux tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique, on prépare une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium en large excès (1 mol.) pour assurer une réaction complète et éviter la formation de goudrons.

On place le ballon dans un mélange réfrigérant glace-sel, et on verse goutte à goutte par une ampoule à brome 84 gr. (1/2 M. de méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne dilué d'un égal volume d'éther anhydre, et maintenu vers -10° . La réaction est très vive, il faut refroidir énergiquement. La formation d'agglomérats est atténuée par addition d'éther anhydre.

Après introduction du dérivé halogéné, on chauffe au bain-marie, à reflux de l'éther, pendant une demi-heure, en agitant constamment. Le ballon est ensuite remplacé dans un mélange réfrigérant, et le magnésien est détruit, avec de grandes précautions en raison de l'excès de bromure d'éthyl-magnésium, par de l'eau acidulée d'abord, puis par ClH au 1/2. La couche supérieure, éthérée, est alors séparée. La couche aqueuse est extraite deux fois à l'éther. On réunit les solutions éthérées et on les traite plusieurs fois par une solution de CO_2HNa jusqu'à neutralisation complète. Après un dernier lavage à l'eau, la couche

aqueuse est soigneusement décantée, les parties étherées sont séchées sur SO_4Na_2 anhydre. L'éther est chassé et le résidu, distillé sous vide, se fractionne en trois paliers:

12 g. de 47 à 48° sous 18 mm.

51 g. de 78 à 81° sous 18 mm.

9 g. de 107 à 108° sous 18 mm.

1^{ère} fraction: Rectifiée, elle bout à 39° sous 12 mm. (146° sous 757 mm.) $n_D^{19} = 1,4401$; $D_{19}^{19} = 0,905$; et ne contient que des traces d'halogène. Après distillation sur sodium, ses constantes varient légèrement $n_D^{16} = 1,4390$; $D_{16}^{16} = 0,877$, les résultats de l'analyse ne permettent pas de conclure à l'élimination de l'atome de chlore placé en β avec création d'une double liaison éthylénique, sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium, comme cela se produit parfois au cours des condensations magnésiennes.

2^{ème} fraction: Cette fraction est constituée par le méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne $E_{18\text{mm.}} = 81^\circ$; $n_D^{19} = 1,4662$; $D_{19}^{19} = 1,054$; R.M.:tr.:42,80; calc.: 43,45.

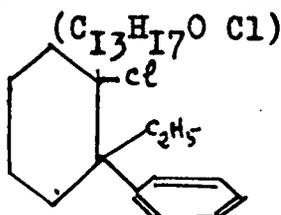
Anal.:Tr. %:Cl, 22,32; calc.:21,84.

Le rendement compté à partir du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne mis en jeu est de 65%.

C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, à odeur menthée très prononcée.

3^{ème} fraction; méthyl-2 éthyl-2 dichloro 3-3 tétrahydropyranne
 $E_{18\text{mm.}} = 107-108^\circ$; $n_D^{19} = 1,4920$; $D_{19}^{19} = 1,193$.
 R.M.:tr.:47,91 ; calc.:48,31/.

Phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne



Une technique identique, appliquée à 92 gr. (4/10 M.) de phényl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne, conduit par condensa-

tion avec 8/10 de molécule de bromure d'éthyl-magnésium au phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne.

La distillation des produits de la réaction fournit:

a)-20 g. de produit de tête $E_{0,9 \text{ mm.}} = 70\%$ à 100%

La rectification à l'aide d'une bonne colonne ne fait apparaître aucun palier bien défini.

b)-21 g. d'un liquide peu mobile, légèrement teinté de jaune et de rose, au sein duquel se déposent de petits cristaux. $E_{0,8 \text{ mm.}} = 109-110\%$.

c)-36 g. d'un liquide ($E_{0,9 \text{ mm.}} = 113-114\%$) se solidifiant instantanément par refroidissement. Par recristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient de petites aiguilles de phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne: P.F. = $85\text{,}5$. Anal.: Cl.%Tr.: $15,77$; calc.: $15,81$.

d)-10 g. de résidu, non distillable.

En traitant par la suite la fraction b par le sodium nous avons obtenu le même alcool éthylénique que dans le cas de la fraction c. On peut donc admettre que la fraction b est formée en majeure partie de phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne dont la cristallisation serait gênée par une trace d'impureté ayant un point d'ébullition très voisin, ou bien constituée par une forme isomère, liquide, de ce même composé.

Le rendement de la réaction est ainsi de 63% .

Les autres dialcoyl 2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes ont été préparés, par le même procédé, à partir du méthyl-2 ou du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne par action, sur leurs dérivés dichlorés, des magnésiens du bromure d'éthyle ou du chlorure de n-butyle.

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant:

Dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes

R	R'	Formule brute	E	n _D	D _t	R. M.		Cl %		Rendement
						tr.	calc.	tr.	calc.	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₅ OCl	81° 18 mm.	1,4662 19°	1,054 19°	42,80	43,45	22,32	21,84	65 %
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₁₉ OCl	102-105° 13 mm.	1,4668 21,5°	1,012 21,5°	52,14	52,70	18,68	18,63	64 %
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₅ OCl	100-101° 9,3 mm.	1,5522 22°	1,143 22°	58,85	58,33	15,82	16,86	46 %
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₇ OCl	110-114° 9,7 mm. P.F. = 85,5	—	—	—	—	15,77	15,81	63 %

Les composés dans lesquels R et R' sont aliphatiques présentent une dépression très nette de leur réfraction moléculaire (-0,65 ; -0,66). R. Paul signale le même fait dans le cas des méthyl-2 alcoyl-2 tétrahydrofurannes (8).

R.M. : tr. : 37, 94 ; calc. : 38, 13.

ANal. : Tr.% : C, 75, 85; H, II, 41.- Calc.: C, 76, 19; H, II, II

Le même procédé a été appliqué à d'autres dialcoyls-2-2 chloro -3 tétrahydropyrannes, les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant:

Dialcoyl-2-2 Δ_3 dihydropyrannes

R	R'	Formule brute	E	n _D	D _t	R. M.		C %		H %		Rendement
						tr.	calc	tr.	calc	tr.	calc	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₄ O	33° 12mm	1,4460 18°	0,887 18°	37,94	38,13	75,85	76,19	11,41	11,11	80%
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₁₈ O	69° 13mm	1,4510 19°	0,878 19°	47,27	47,37	77,86	77,92	11,90	11,68	73%
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₆ O	84° 0,8mm	1,5420 21°	1,017 21°	58,16	57,62					56%

Détermination de la position de la double liaison par oxydation permanganique

Nous avons appliqué la méthode que O.Riobé utilise dans le cas de l'hexène-4 ol-I.

On laisse tomber par petites portions 53 g. (I/3 M.) de MnO_4K sur 12,8 g. (I/10 M.) de méthyl-5 heptène-4 ol-I dilués par 250 cm³ d'eau et placés dans un ballon à deux tubulures de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique. Il se produit un échauffement, et on n'ajoute la portion suivante qu'après décoloration et brunissement du liquide. Lorsque l'addition est terminée, la teinte violette persiste. On chauffe pendant quatre heures à ébullition après avoir placé sur le ballon un réfrigérant à reflux. La coloration vire au noir. Le bioxyde de manganèse formé est filtré sur entonnoir de Büchner sous très léger vide, et le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau chaude.

La solution aqueuse est alors distillée à la pression ordinaire. On recueille une fraction de tête (A) jusqu'à 100%. Le reste de l'eau est ensuite évaporé sous vide jusqu'à obtention d'un résidu épais et visqueux. Ce résidu est fluidifié par un peu d'eau et extrait à l'éther, de façon continue, pendant quatre heures. On obtient une solution étherée (B).

La fraction de tête (A) est versée dans une solution alcoolique de dinitrophénylhydrazine en quantité approximativement calculée. On chauffe pendant quinze minutes à reflux de l'alcool. Une petite partie de l'alcool est évaporée et l'on recueille par refroidissement des cristaux orangé-brun (P.F. = 112?) que nous identifions à la dinitrophénylhydrazone de la méthyl éthyl cétone (P.F. = 113?, littérature: P.F. = 114?). Le point de fusion du mélange ne présente aucune dépression (P.F. = 112?).

Après avoir chassé l'éther de la solution (B), on recueille une huile très visqueuse qui laisse déposer au bout de quelques semaines de petits cristaux d'acide succinique (P.F. = 185?).

Dinitro 3-5 benzoate du méthyl-5 heptène-4 oI-I. (C₁₅H₁₈O₆N₂).

Dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit successivement 2,4 g. de chlorure de dinitro 3-5 benzoyle, 1,5 g. de méthyl-5 heptène-4 oI-I (léger excès) et 1,5g. de pyridine sèche. Il se produit un échauffement, et l'on maintient le contenu du ballon à douce ébullition jusqu'à dissolution complète du chlorure. On refroidit et on reprend le mélange par une solution de soude à 5%. On lave à l'eau et on introduit un égal volume d'éther. La couche étherée est décantée et séchée sur CO₃K₂. Après avoir chassé l'éther, et les traces d'hepténol, on a obtenu un résidu huileux n'ayant aucune tendance à la cristallisation.

Phényl uréthane du méthyl-5 heptène-4 oI-I. (C₁₅H₂₁O₂N).

On mélange dans un tube à essai, 1 g. de méthyl-5 heptène-4 oI-I et 0,9 g. (quantité théorique) d'isocyanate de phényle. Il se produit un échauffement. Le tube scellé est chauffé au bain de paraffine, vers 100°, pendant une heure. Après refroidissement, on ouvre le tube. L'odeur d'isocyanate de phényle a disparu, mais le liquide ne cristallise pas même au bout de plusieurs semaines.

Acétate du méthyl-5 heptène-4 oI-I. (C₁₀H₁₈O₂).

On le prépare selon la méthode mise au point par R. Paul et S. Tchelitcheff (13).

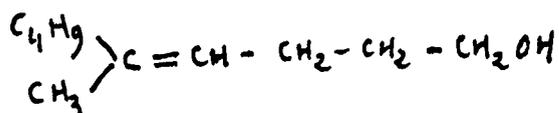
On traite, dans un ballon de 100 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux, 15,8 g. de méthyl-5 heptène-4 oI-I par 19 g. (soit un excès de 50%) d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé à 100°, pendant quatre heures. Le contenu du ballon est ensuite versé sur 250 g. de glace. On neutralise le liquide par CO₃HNa en poudre. La couche surnageante est séchée sur SO₄Na₂ anhydre et donne, par distillation, 24 g. (Rendement: 90%) d'acétate du méthyl hepténol, liquide à odeur très agréable.

E_{10 mm.} = 88° ; n_D^{14,5} = 1,4420 ; D_{14,5}^{14,5} = 0,907 ; R.M.:tr.:49,56 ; calc.: 49,58.

Anal.:tr.% C, 70,61 ; H, 10,73 ; calc.: C, 70,58 ; H, 10,58.

33

Méthyl-5 nonène-4 ol-I (C₁₀H₂₀O)



Cet alcool a été obtenu comme le méthyl hepténol avec un rendement de 90% à partir du méthyl-2 butyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne. Son odeur fruitée, encore très prononcée, rappelle celle de ses homologues.

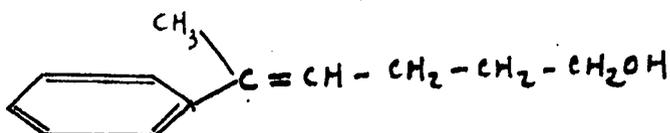
$E_{\text{II}} = 108\%$; $n_{\text{D}}^{18} = 1,4575$; $D_{18}^{18} = 0,862$; R.M.:tr.:49,21;calc.: 49,45.

Anal.:Tr.% C,76,22 ; H, 12,80.- calc.: C, 76,92 ; H 12,82.

Acétate (C₁₂H₂₂O₂).

C'est un liquide à odeur fine bouillant à 113° sous 10 mm.
 $n_{\text{D}}^{18} = 1,4442$; $D_{18}^{18} = 0,897$; R.M.:tr.:58,70 ; calc.:58,82.

Phényl-5 hexène-4 ol-I (C₁₂H₁₆O).



On fait tomber goutte à goutte 20 g. de méthyl-2 phényl-2 chloro-3 tétrahydropyranne sur 4,5 g. de sodium pulvérisé dans du toluène anhydre. La réaction s'amorce au bout de plusieurs minutes et devient rapidement assez vive. Lorsqu'elle s'est calmée, et après introduction de la totalité du dérivé halogéné, on chauffe au bain de paraffine pendant douze heures, à reflux du toluène.

On obtient une bouillie brune à laquelle on fait subir le traitement habituel.

On recueille 13 g. d'un liquide incolore, peu mobile, à odeur phénylée. Le rendement de la réaction est de 77%.

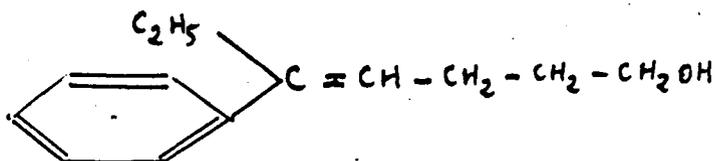
$E_{0,6 \text{ mm.}} = 101-102\%$; $n_{\text{D}}^{21} = 1,5412$; $D_{21}^{21} = 0,987$; R.M.:tr.:55,99
calc.:55,08.

L'exaltation $\xi = 0,91$ est due à la conjugaison du noyau benzénique avec la liaison éthylénique, comme dans le cas du styrolène.

Dinitro 3-5 benzoate ($C_{19}H_{18}O_6N_2$)

Par refroidissement de la solution étherée, l'ester précipite. Il est recristallisé dans l'alcool éthylique; P.F. = 90°, 5.
Anal.Tr. % : N, 7,60 ; calc. : N, 7,56.

Phényl - 5 heptène - 4 ol - I ($C_{13}H_{18}O$)



On homogénéise la bouillie cristalline (fractions b et c) obtenue dans la préparation du phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne, avec quelques dizaines de centimètres cubes d'éther anhydre qui dissolvent les parties solides. On peut alors employer le même mode opératoire que dans les cas précédents.

Cet alcool est également un liquide peu mobile, à odeur phénylée assez douce. Le rendement de la réaction est de 66%.
 $E_{0,6 \text{ mm.}} = III-II2^\circ$; $n_D^{21} = 1,5469$; $D_{21}^{21} = 0,988$; R.M.:tr.:60,95 ;
calc.:59,70.

L'exaltation trouvée est dans ce cas de $\xi = 1,25$.
Anal.: Tr. % : C, 81,45 ; H, 9,44 ; calc. : C, 82,10 ; H, 9,47.

Phényl uréthane ($C_{20}H_{23}O_2N$)

P.F. (cyclohexane) = 59° - 60°.

Alcools primaires γ -éthyléniques

R	R'	Formule brute	E	n _D	D _t	R. M.		Rendement
						tr.	calc	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆ O	87° 13 mm	1,4548 16°	0,864. 16°	40,19	40,20	90%
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₀ O	108° 11 mm	1,4575 18°	0,862 18°	49,21	49,45	90%
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₆ O	101 - 102° 0,6 mm	1,5412 21°	0,987 21°	55,99	55,08	77%
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₈ O	111 - 112° 0,6 mm	1,5469 21°	0,988 21°	60,95	59,70	66%

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-

- (1)-R.PAUL.-Comptes rendus Acad. des Sc., 1944,228,122
 (2)-R.PAUL.-Bull.Soc.Chim.,1935,2,321
 (3)-O.RIOBE.-Ann.de Chim.,1949,4,594
 (4)-R.PAUL-Comptes rendus Acad.des Sc.,1934,198,1246
 (5)-ALLEN et HIBBERT-J.Am.Chem.Soc.,1932,54,4115
 (6)-ALLEN et HIBBERT-J.Am.Chem.Soc.,1934,56,1398
 (7)-R.PAUL-Bull.Soc.Chim.,1939,6,331
 (8)-R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Bull.Soc.Chim.,1950,5-6,525
 (9)-H.NORMANT -Comptes rendus Acad.des Sc. 1948,226,185
 (10)-R.PAUL -Bull.Soc.Chim.,1935,2,751
 (11)-GAUBERT,LINSTEAD et RYDON-J.Chem.Soc.,1937,948.
 (R.PAUL et H.NORMANT-Bull. Soc.Chim.,1943,10,484.
 (H. NORMANT-Compt.rend.Acad.des Sc.,1948,226,733.
 (M.JACOBSON-J.Am.Chem.Soc.,1950,72,1489.
 (R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Bull.Soc.Chim.,1950,5-6,525.
 (12)-DOEUVRE-Bull.Soc.Chim.,1929,45,360.
 (R.LESPIEAU-Compt.Rend.Acad. des Sc., 1932,194,287
 (R.PAUL -ANN.de Chim., 1932,303.
 (R.PAUL et H.NORMANT-Bull.Soc.Chim.,1944,11,365.
 (COLLONGE et LAGIER-Bull.Soc.Chim.,1949,1-2,15.
 (R.PAUL et O.RIOBE-Compt.rend.Acad.des Sc.,1950,230,1185.
 (R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Compt.Rend.Acad.des Sc.,1950,230,
 (1473.
 (R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Compt.Rend.Acad.des Sc.,1950,230,
 (1872.
 (L.CROMBIE et S.H.HARPER-J.Am.Chem.Soc.1950,72,3079.
 (L.CROMBIE et S.H.HARPER-J.Chem.Soc.1950,1707.
 (13)-R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Bull.Soc.Chim.1948,110.

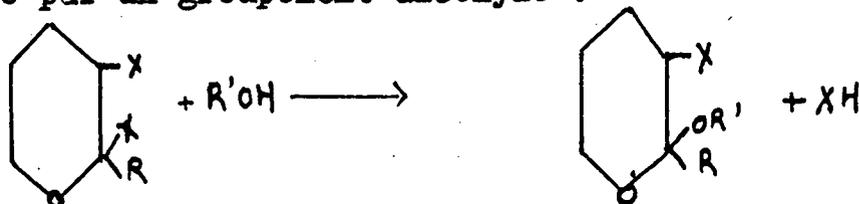
CHAPITRE III

--:--:--:--:--:--:--:--:--

ALCOOLYSE et HYDROLYSE des ALCOYL - 2 DICHLORO 2-3
TETRAHYDROPYRANNES; PASSAGE aux ALCOOLS γ -ACETYLENIQUES.

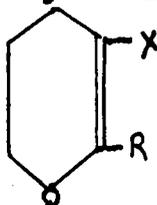
§-I - Etude des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne
et des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne.

La mobilité de l'halogène voisin de l'oxygène pontal dans les alcoyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne permet son remplacement facile par un groupement alcoylé :



Cette propriété a d'ailleurs été mise à profit par R.Paul (1,2), H.Normant (3) et O.Riobé (4) dans le cas des dihalogéno 2-3 tétrahydrofurannes et tétrahydropyranne. Pour neutraliser l'hydracide formé, on peut employer un alcool saturé d'ammoniac, selon la méthode utilisée par G.F.Woods et H.Sanders (5) pour la préparation des dérivés bromés du dihydropyranne, ou bien l'alcoolate de sodium correspondant comme le firent R.Paul (2), puis F.Quehennen et H.Normant (6).

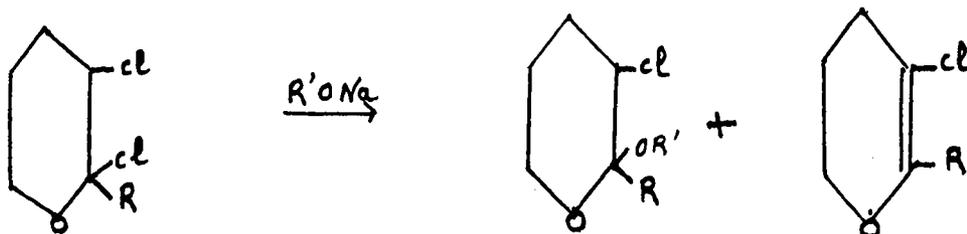
Les acétals halogénés obtenus sont toujours accompagnés d'une quantité notable d'alcoyl - 2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne :



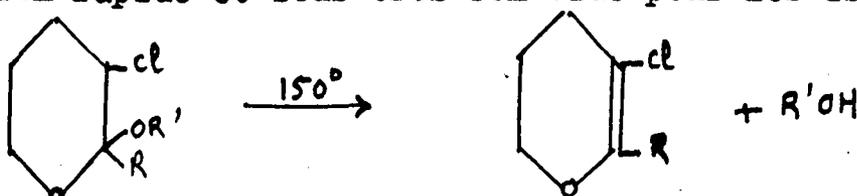
d'autant plus importante que les radicaux R et R' sont plus lourds.

La formation du dérivé éthylénique résulte de deux réactions ayant pour cause la mobilité des substituants (atomes ou groupements) fixés en α par rapport à l'oxygène pontal. Nous avons vu que le produit brut provenant de la chloruration des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranne était susceptible de perdre du ClH, pour don-

ner naissance à de petites quantités d'alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. L'action d'un alcoolate de sodium, qui ne peut que favoriser l'élimination d'hydracide, conduit finalement à un mélange d'acétal halogéné et de dérivé éthylénique, suivant le schéma :



D'autre part, les acétals obtenus sont très instables vis-à-vis de la chaleur, et se décomposent intégralement vers 150° en alcool et alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. Il faut une distillation rapide et sous très bon vide pour les isoler :

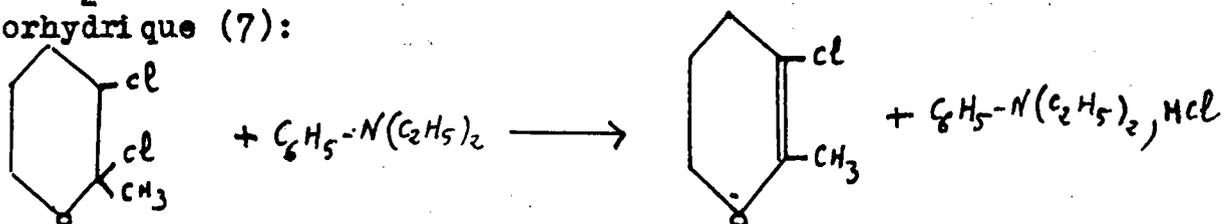


La stabilité de ces acétals dépend beaucoup de la nature des substituants.

1°-) Le remplacement de l'atome de chlore par un atome de brome augmente considérablement la mobilité du groupement alcoylé. En effet, deux essais menés parallèlement, l'un sur le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne, l'autre sur le dérivé bromé correspondant, n'ont permis d'obtenir que le dérivé chloré. Dans les mêmes conditions de distillation le dérivé bromé s'est décomposé en alcool éthylique et méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne.

2°-) Le groupement alcoylé R'O- est d'autant plus mobile qu'il est plus lourd. Dans le cas où $R=C_6H_5$ et $R'=C_4H_9$, l'application de la méthode utilisée pour les homologues inférieurs nous a conduit uniquement au composé éthylénique.

L'action de la diéthylaniline sur le méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne permet d'obtenir directement le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne par élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique (7):



Le choix de cette base organique favorise la séparation ultérieure du composé éthylénique.

Nous avons tenté d'étendre à nos dérivés alcoylés les travaux de Woods et Sanders (5) et de O.Riobé (8) sur les alcoxy-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes, et de H.Normant sur les alcoxy-2 chloro-3 tétrahydrofurannes (9). L'action des alcalis, notamment de la potasse en solution dans le diéthylène glycol, et de l'éthylate de sodium ne nous a pas permis d'obtenir les alcoyl-2 alcoxy-2 Δ_3 dihydropyrannes (*). Ce fait est analogue à la différence de comportement sous l'action des alcalis que présentent d'une part le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydrofuranne, et d'autre part l'éthoxy-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. Un phénomène semblable a été rencontré également dans le cas des dérivés méthylés et non méthylés du cyclohexane (II).

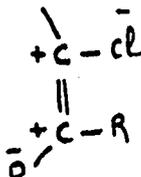
(*)- On connaît actuellement quelques alcoyl-2 alcoxy-2 dihydro 3-4 α -pyrannes:(10).

§-2.-Quelques propriétés des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

Ces dérivés préparés par action d'une base organique sur les alcoyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyrannes et obtenus aussi en proportions variables dans la préparation des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes suivant l'alcoyl-dihydropyranne mis en jeu, et la nature du groupement alcoylé que l'on veut fixer, possèdent également une structure du type oxyde vinylique. La réactivité de la double liaison y est très diminuée par la présence de l'atome d'halogène comme c'est le cas pour le bromo dihydropyranne (I).

I) Addition d'alcools aliphatiques.

L'ionisation normale des atomes du cycle du méthyl dihydropyranne entraîne pour l'atome de carbone situé en α de l'oxygène pontal l'acquisition d'une charge positive. La polarité négative que devrait avoir l'atome de carbone placé en β est contrariée dans le cas du méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne par la présence de l'atome d'halogène.

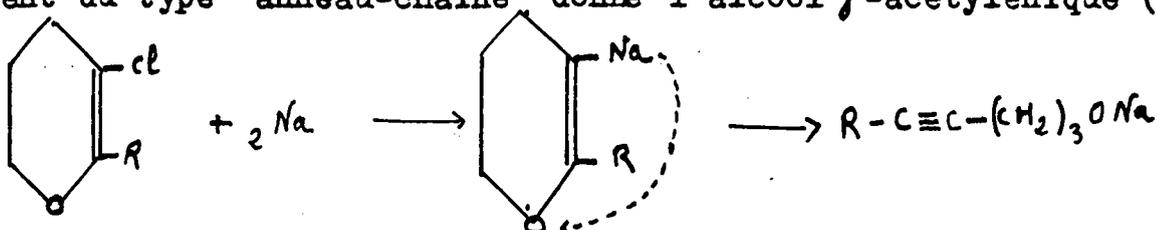


Ce dernier entraîne pour l'atome de carbone β l'acquisition d'une charge également positive. L'aptitude réactionnelle de la double liaison des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes se trouve ainsi amoindrie par le fait que les deux atomes de carbone qui la supportent ont des polarités de même signe. Elle est cependant suffisante pour permettre l'addition facile d'alcools aliphatiques.

Nous avons pu de cette façon repasser au dérivé alcoylé, comme O.Riobé l'avait fait dans le cas du chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. Cet auteur effectue la condensation en présence de ClH, en admettant la formation intermédiaire de dichloro 2-3 tétrahydropyranne sur lequel réagirait ensuite ROH. Une condensation analogue a été réalisée avec nos dérivés alcoylés, en utilisant une trace de PO_4H_3 .

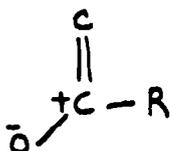
2) Passage aux alcools γ -acétyléniques et aux énynes.

La rupture du cycle du méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrane par le sodium devait nous conduire à l'hexyne-4 oI-I suivant un mécanisme qui vient d'être décrit par R. Paul. L'atome de sodium se substitue à l'atome d'halogène en position β , le méthyl-2 dihydropyrannyl-3 sodium obtenu est instable, et par un réarrangement du type "anneau-chaîne" donne l'alcool γ -acétylénique (7,12)



Cet alcool a déjà été préparé par Crombie et Harper (13), et par R. Paul (7). Ce dernier auteur l'a obtenu par action du sodium sur le méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyrane au cours d'un travail qui lui a permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des alcools γ -acétyléniques.

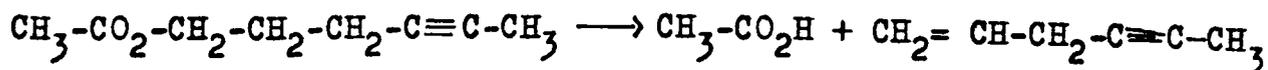
Le fait que la seule action du sodium sur le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrane permet d'obtenir l'hexyne-4 oI-I, alors que la préparation du pentyne-4 oI-I à partir du bromo-3 Δ_2 dihydropyrane nécessite l'emploi d'un réactif beaucoup plus énergétique comme le butyl-lithium ou le butyl-sodium (C_4H_9Na) (14), confirme les résultats acquis par R. Paul (15) sur la stabilité des cycles hydropyranniques. Cet auteur a montré, en effet, que la difficulté d'ouverture du cycle paraissait augmenter avec la tendance négative de l'atome de carbone lié à l'oxygène pontal.



Or, il est évident, si l'on compare les dérivés dans lesquels $R=CH_3$ à ceux où $R=H$, que la tendance négative du carbone de ces derniers est plus grande; leur ouverture sera donc plus difficile.

L'influence de l'atome d'hydrogène, donneur d'électron, est telle que la polarité de l'atome de carbone peut s'inverser et devenir négative comme c'est le cas pour le tétrahydropyrane, empêchant ainsi l'ionisation du lien oxydique.

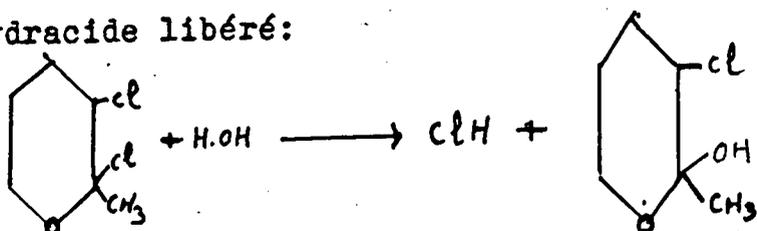
L'hexyne-4 oI-I, traité par l'anhydride acétique, donne l'acétate d'hexyne-4 yle-I- La pyrolyse de cet ester, dans des conditions comparables à celles qui ont été adoptées en particulier par R.Paul et H.Normant pour la préparation du divinyl méthane (I6), puis par R.Paul et S.Tchelitcheff pour la préparation de l'allylacétylène (I7) nous a fourni l'hexène-5 yne-2 avec un rendement de 56%.



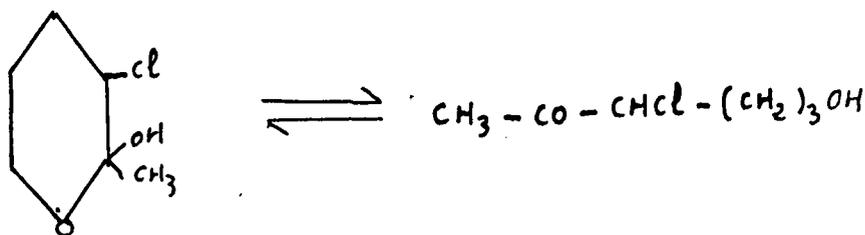
Une étude systématique de la réaction permettrait sans doute d'améliorer sensiblement le rendement en carbure.

§-3.-Hydrolyse du méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne
et du méthyl-2 trichloro 2-3-3 tétrahydropyranne.

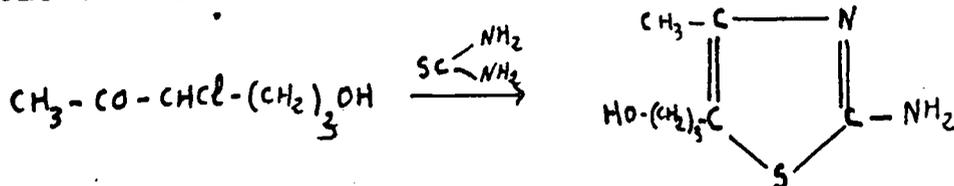
La réaction d'hydrolyse repose également sur la mobilité de l'atome d'halogène placé en α par rapport à l'oxygène pontal. Son remplacement par un oxhydrille est réalisable, à condition de prendre soin de neutraliser au fur et à mesure de sa production l'hydracide libéré:



Dans un travail sur l'époxy I-5 pentanol (I8), R.Paul a montré que ce composé était susceptible de réagir sous sa forme linéaire. Le méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne étant assez difficilement isolable, nous avons tenté, malgré l'influence stabilisatrice de l'atome d'halogène, de l'identifier par une réaction faisant intervenir son produit d'ouverture.

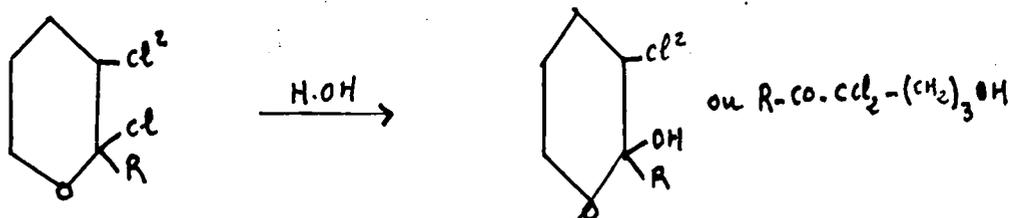


En effet, par action de la thiourée, nous avons obtenu un thiazole suivant le schéma:



Ce dernier composé a été mis en évidence par l'intermédiaire de son picrate. Le méthyl-4 hydroxypropyl-5 thiazole a été obtenu par Buchman et Richardson (I9) par action de la thioformamide sur le dérivé bromé de l'alcool acétobutylique. L'alcool acétobutylique est obtenu par hydrolyse du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne.

Nous avons vu que l'addition de chlore aux alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes provoquait, dans certaines conditions, la formation de dérivés trichlorés. Ceux-ci sont très instables, et les cristaux que nous avons pu isoler, abandonnés à l'air, s'altèrent en quelques heures. Sous l'effet de l'humidité de l'air, l'atome de chlore placé en α de l'oxygène pontal est remplacé par un hydroxyle:

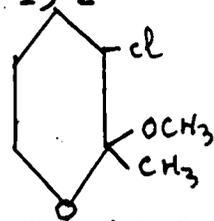
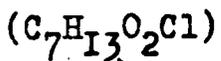


Le point de fusion du composé trichloré est plus élevé que celui de son produit d'hydrolyse. Il s'abaisse au cours de la transformation, pour atteindre une valeur fixe, lorsque tout le composé α halogéné a disparu.

PARTIE EXPERIMENTALE

§-I.-Etude des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne et des alcoyl-2 chloro-3 Δ₂ dihydropyranne.

Méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne



La solution étherée de méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydro-pyranne (33 g.= I/5 M.), maintenue vers -10° est versée goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, dans un ballon de 250 cm³ à deux tubulures muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 100 cm³ d'une solution alcoolique de méthylate de sodium (I/5 At.=4,6 g.).Le tout est placé dans un mélange glace-sel.Lors- que la précipitation de ClNa devient importante, on agite le con- tenu du ballon à la main pour parfaire l'homogénéisation du milieu

On chauffe ensuite une demi-heure, à reflux de l'éther. Après refroidissement, on ajoute un égal volume d'eau pour dis- soudre le ClNa. La couche aqueuse décantée, est extraite une fois à l'éther. Les solutions étherées sont séchées sur SO₄Na₂ anhydre, et distillées.

La distillation conduite rapidement et sous bon vide permet de recueillir:

- 1)-Une fraction pesant 8g. et bouillant à 44° sous 10 mm. Elle est formée de méthyl-2 chloro-3 Δ₂ dihydropyranne.
- 2)-Le méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne. On ob- tient 11,6 g. d'un liquide à odeur menthée très prononcée. E_{9mm.}=678,5; n_D¹⁹ =1,4625 ; D₁₉¹⁹= 1,130 ;R.M. tr.:40,12 ; calc.:40,48.

Anal. Cl% : tr.:22,48 ; calc.:21,45.

Par distillation sous pression ordinaire, ce dérivé se décompose en alcool méthylique et méthyl-2 chloro-3 Δ₂ dihydropyranne ce qui explique l'excès de chlore trouvé

à l'analyse.

3)-3 g. de produits de queue résultant de la présence de composés polyhalogénés.

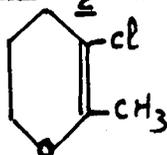
Le rendement de la réaction compté à partir du méthyl dihydropyranne est de 31% en dérivé éthylénique et de 36% en dérivé méthoxylé.

La fixation d'alcool sur le dérivé éthylénique constituant la fraction I est aisée. Pour cela, on introduit le méthyl-2 chloro-3 dihydropyranne dans un Erlenmeyer contenant trois fois la quantité théorique de méthanol. Il suffit alors de toucher le mélange avec le bout d'un agitateur recouvert d'une trace de PO_4H_3 à 85% pour déclencher la réaction, on observe au bout de quelques dizaines de secondes, un échauffement de plusieurs degrés. On place un réfrigérant à reflux sur l'Erlenmeyer et on chauffe au bain-marie à une température suffisante pour favoriser la réaction, mais insuffisante pour provoquer la décomposition thermique de l'acétal. Dans le cas du méthanol, nous avons opéré à 40°. On introduit ensuite une pincée de CO_3K_2 sec pour neutraliser les traces de PO_4H_3 , on bouche soigneusement le récipient et on le fixe horizontalement sur le chariot roulant d'un agitateur va et vient.

Après une agitation de deux heures, on filtre et on distille rapidement. L'excès de méthanol est d'abord chassé, le méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne est ensuite recueilli avec un rendement presque quantitatif.

Ces deux opérations nous donnent finalement un rendement global de l'ordre de 65%.

Méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O Cl}$).



Ce dérivé, que nous avons considéré comme formant essentiellement la fraction de tête recueillie dans la préparation du méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne, a été identifié avec certitude grâce aux résultats obtenus par addition d'alcools aliphatiques. Une autre preuve de structure nous a été donnée lorsque

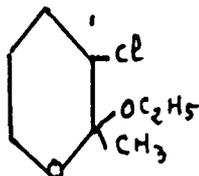
nous avons constaté que, traité par le sodium, il donnait naissance au même hexynol que le méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne (7).

Pour le préparer directement à partir du méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, on verse ce dernier goutte à goutte dans un léger excès de diéthylaniline diluée d'un égal volume d'éther anhydre et maintenue vers -10° . Lorsque l'addition est terminée, on laisse le mélange revenir à la température ordinaire, puis on le chauffe une demi-heure à reflux de l'éther. On laisse refroidir et on filtre le chlorhydrate de diéthylaniline formé. Les cristaux sont lavés à l'éther. On joint l'éther au filtrat et on distille le solvant. Du chlorhydrate se dépose à nouveau, on laisse refroidir et on filtre comme précédemment.

On distille et on rectifie finalement le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne que l'on obtient ainsi avec un rendement de 67%. C'est un liquide très mobile, à odeur menthée très prononcée.

$E_{10 \text{ mm.}} = 44^\circ$ ($E_{754 \text{ mm.}} = 149-151^\circ$) ; $n_D^{17} = 1,4760$; $D_{17}^{17} = 1,115$;
R.M.:tr.:33,50 ; calc.:33,75.

Méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_8H_{15}O_2 Cl$).



Un procédé analogue au précédent, dans lequel on substitue l'alcool éthylique au méthanol permet d'obtenir 11,5 g. (Rendement = 21,5%) de méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne et 31,6 g. (Rendement = 47%) d'un liquide incolore, mobile et bouillant à 77° sous 10 mm.: le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne.

$n_D^{16} = 1,4560$; $D_{16}^{16} = 1,080$; R.M. tr.:44,92 ; calc.:45,08.

Anal. Cl%:tr.:20,75 ; calc.:19,88.

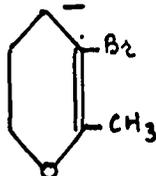
On recueille en outre 10 g. de produit de queue distillant avec une légère décomposition à 108° sous 12 mm.

La fixation d'alcool sur le dérivé éthylénique obtenu, permet ici encore de porter le rendement à 68%.

Par distillation à la pression ordinaire, l'acétal se décompose vers 120° en donnant de l'alcool éthylique et le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne avec un taux de 83%.

Le remplacement de l'atome de chlore par un atome de brome augmente sensiblement la mobilité du groupement alcoylé, comme le montre l'expérience suivante.

Méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne (C_6H_9O Br)



Nous avons tenté de préparer le méthyl-2 éthoxy-2 bromo-3 tétrahydropyranne, suivant le mode opératoire décrit par Woods et Sanders (5). Le méthyl-2 dibromo 2-3 tétrahydropyranne nécessaire à la réaction est préparé selon une méthode analogue à celle qu'utilise R. Paul dans le cas du dihydropyranne.

A une solution de 10 g. de méthyl dihydropyranne dans 20 g. d'éther anhydre, on ajoute très lentement vers -10°, 8 g. de brome. A la fin de l'addition, une légère coloration subsiste.

La solution de dibromure, maintenue glacée, est introduite goutte à goutte dans 50 cm³ d'alcool éthylique absolu saturé d'ammoniac. On observe une précipitation de $BrNH_4$. Après avoir laissé la réaction se poursuivre pendant une heure à la température ambiante, on filtre le précipité et on le rince une fois à l'éther. La solution étherée est lavée une fois à l'eau, décantée et séchée sur SO_4Na_2 anhydre.

Malgré une distillation rapide sous vide, nous n'avons recueilli que quelques grammes d'un liquide bouillant vers 80-84° sous 12 mm. La température d'ébullition s'abaisse progressivement au cours de la distillation, montrant ainsi une décomposition très nette du produit. Après rectification, nous avons

obtenu de l'alcool éthylique et 11,5 g. d'un liquide bouillant à 65° sous 12mm.

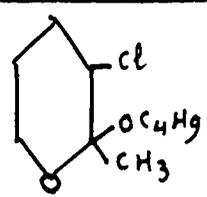
$n_D^{16} = 1,5038$; $D_{16}^{16} = 1,430$; R.M. tr.:36,63; calc.:36,65.

Les récents résultats de R. Paul nous ont permis de l'identifier comme étant le méthyl-2 bromo-3 Δ₂ dihydropyranne (7).

(R.Paul: E_{20 mm.} = 73-74° ; $n_4^{19} = 1,5079$; $D_4^{19} = 1,459$)

L'addition d'un égal volume d'alcool éthylique à ce dérivé en présence d'une trace de PO₄H₃ provoque un échauffement de l'ordre de 70°.

Méthyl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne (C₁₀H₁₉O₂ Cl)



L'action du butylate de sodium sur le méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne, dans les conditions habituelles, nous a donné presque uniquement le dérivé éthylénique. Le chauffage de ce dernier vers 80° pendant deux heures en présence d'une quantité d'alcool butylique normal, triple de la quantité théorique, nous a permis d'isoler après un traitement identique à celui qui fut employé dans le cas du dérivé méthoxylé, un liquide incolore, assez peu mobile et dont l'odeur, bien que moins prononcée, rappelle celle de ses homologues.

Le rendement en méthyl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne, compté à partir du méthyl dihydropyranne mis en jeu, est de 68%.

E_{1,1 mm.} = 76° ; $n_D^{17} = 1,4605$; $D_{17}^{17} = 1,045$; R.M. tr.:54,17 ; calc.: 54,34.

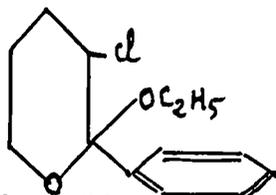
Anal.:Cl%:tr.:17,32 ; calc.: 17,19.

L'action de l'éthylate ou du butylate de sodium sur le phényl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne nous a conduit dans chaque cas à une fraction commune bouillant à 100° sous 0,5 mm. (E_{9mm.} = 140-141°).

L'addition d'alcool éthylique ou d'alcool butylique normal à cette fraction en présence d'une trace d'acide minéral, nous ayant fourni les phényl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranes correspondants, nous l'avons considérée comme étant formée essentiellement de phényl-2 chloro-3 dihydropyranne. Toutefois étant donné son mode de formation, ce composé ne peut être parfaitement isolé des petites quantités de dérivés éthoxylés à points d'ébullition très voisins qui sont produites au cours de la réaction.

Le rendement approximatif en dérivé éthylénique est de 65 à 70%.

Phényl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne (C₁₃H₁₇O₂Cl)



La fraction bouillant à 100° sous 0,5 mm. obtenue après action du phényl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne sur l'éthylate de sodium est introduite dans un Erlenmeyer contenant une quantité d'alcool éthylique, triple de la quantité théorique. L'introduction d'une trace de PO₄H₃, ne produit aucun échauffement. On maintient le mélange vers 55-60° pendant huit heures, puis on traite comme précédemment.

Le phényl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne se présente sous la forme d'un liquide incolore, assez peu mobile.

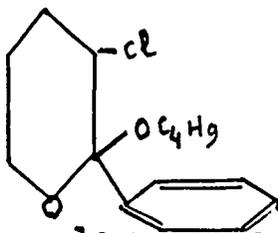
$E_{0,9 \text{ mm.}} = 114^\circ$; Rendement compté à partir du dérivé éthylénique = 90%.

$n_D^{19} = 1,5337$; $D_{19}^{19} = 1,159$; R.M. tr.:64,49 ; calc.: 64,56.

Anal.:Cl%:tr.:15,43 ; calc.:14,76.

Au cours de la distillation, le dérivé éthoxylé est suivi de quelques cristaux fondants à 62°, en quantité insuffisante pour pouvoir les identifier.

Phényl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne (C₁₅H₂₁O₂Cl)



Le mode opératoire est analogue au cas précédent. Le chauffage est maintenu pendant 48 heures vers 85-90°. On recueille finalement un liquide incolore bouillant à 126-127° sous 0,6 mm. et cristallisant par refroidissement. Il peut être assez facilement maintenu en surfusion à la température ordinaire, ce qui nous a permis de déterminer ses constantes physiques:

$n_D^{20} = 1,5200$; $D_{20}^{20} = 1,103$; R.M.:tr.: 73,98 ; calc.:73,83

Recristallisés dans l'alcool méthylique les cristaux fondent à 57°,5.

Le rendement compté à partir du phényl-2 chloro-3 dihydropyranne est de 88%.

Anal.:Cl%:tr.:13,17 ; calc.:13,22.

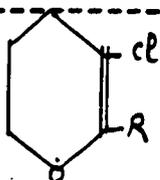
La facilité de décomposition par voie thermique de tous ces acétals les rend parfois assez difficilement isolables à l'état pur. Les traces de composé éthylénique qui peuvent se former sont alors suffisantes pour avoir une influence sur les dosages d'halogènes.

Les différents résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

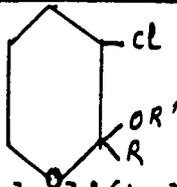
Alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranes

R	R'	formule brute	E	n_D	D_4	R. M.		Cl %		Rendement
						tr.	calc.	tr.	calc.	
CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₁₃ O ₂ Cl	67,5 9mm.	1,4625 19°	1,130 19°	40,12	40,48	22,48	21,45	65%
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₅ O ₂ Cl	77° 10mm.	1,4560 16°	1,080 16°	44,92	45,08	20,75	19,88	68%
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Cl	76° 11mm.	1,4605 17°	1,045 17°	54,17	54,34	17,32	17,19	68%
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Cl	114° 0,9mm.	1,5337 19°	1,159 19°	64,49	64,56	15,43	14,76	63%
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ Cl	126° 0,6mm P.F. 57°,5	1,5200 20°	1,103 20°	73,98	73,83	13,17	13,22	62%

§-2-Quelques propriétés des Alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes



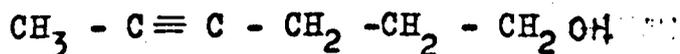
I) Addition d'alcools aliphatiques.



Nous avons vu au cours de l'étude des différents acétals, comment on peut réaliser l'addition d'alcool sur la double liaison des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

2) Action du sodium sur le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne

Hexyne-4 OI-I ($C_6H_{10}O$).



Dans un ballon de 250 cm³ à deux tubulures, on pulvérise 9,2 g. (4/10 At.) de sodium recouvert de toluène anhydre. On décante celui-ci et on le remplace par 100 cm³ d'éther anhydre. On laisse ensuite tomber goutte à goutte 26,5 g. (2/10 M.) de méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne, la réaction se déclenche au bout de quelques secondes. L'addition est réglée de telle façon que l'éther reflue sous l'effet de la chaleur de réaction; lorsqu'elle est terminée, on poursuit le chauffage au bain-marie pendant une heure en agitant de temps en temps.

Après refroidissement, l'alcoolate est décomposé par 50 cm³ d'eau, puis par 50 cm³ d'eau acidulée (ClH), en prenant de grandes précautions en raison des grains de sodium qui peuvent subsister. La couche aqueuse est extraite plusieurs fois par de l'éther qu'on joint ensuite à la couche étherée. Celle-ci est neutralisée par une solution de CO_3H_2Na . On la lave une dernière fois à l'eau, et on la sèche sur SO_4Na_2 anhydre.

Par distillation, on recueille 15,5 g. d'hexyne-4 OI-I bouillant à 74° sous 9,5 mm..Rendement = 79%.

$n_D^{16} = 1,4608$; $D_{16}^{16} = 0,916$; R.M.:tr.:29,35 ; calc.:29,44.

Phényluréthane (cyclohexane):P.F. = 55°

Dinitro 3-5 benzoate (éter):P.F. = 68°

(Anal.N% tr.:9,80 ; calc.:9,58.)

Crombie et Harper indiquent comme constantes de cet alcool:

Eb.=165-168° ; $n_D^{20} = 1,4586$; α -Naphtyluréthane:P.F. =82°.

R.Paul donne: $E_{20mm.} = 85-86°$; $n_D^{19} = 1,4604$; $D_{19}^{19} = 0,912$.

α -Naphtyluréthane:P.F.=84° (aiguilles incolores).

Acétate ($C_8H_{12}O_2$)

Dans un ballon de 250 cm³, on chauffe, pendant 4 heures à 100°, 35 g. d'hexène-4 ol-I mélangé à 53 g. (grand excès :150%) d'anhydride acétique. On laisse refroidir et on verse le contenu du ballon sur 250 g. de glace pilée. L'acide acétique formé est neutralisé par addition de petites pincées de CO_3HNa .Après neutralisation complète, l'ester qui s'est séparé est lavé à l'eau. La couche aqueuse est extraite une fois par de l'éther qu'on joint à la couche organique. On sèche sur SO_4Na_2 anhydre et on distille.

On recueille 35 g. d'acétate d'hexyne-4 yle-I (Rdt.=70%)

C'est un liquide incolore, à odeur très fine.

$E_{12} = 82-83°$; $n_D^{16} = 1,4475$; $D_{16}^{16} = 0,952$; R.M.:tr.:39,28 ;

calc.:38,81.-

Hexène-5 yle-2 (C_6H_8) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$

On utilise un tube pyrex garni intérieurement de coton de verre. L'une des extrémités est munie d'une ampoule à robinet pour l'introduction de l'ester ^(acétate d'hexyne-4 yle-I) et d'une tubulure par laquelle on envoie un très lent courant d'azote sec. A l'autre extrémité du tube est adapté un réfrigérant qui débouche dans un ballon contenant du CO_3K_2 . Ce ballon est suivi d'un piège maintenu dans un mélange réfrigérant. Le tube laboratoire est chauffé à 480° au moyen d'un four électrique et on y fait passer 35 g. d'ester en 4 heures.

Le liquide recueilli dans le ballon est filtré. Le carbonate de potassium qui reste sur filtre est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre. Le filtrat est alors distillé et on recueille l'hexène-5 yne-2 suivi d'un peu d'ester inaltéré.

Le taux de la réaction est de 56% en carbure. C'est un liquide incolore, à odeur légèrement aliacée.

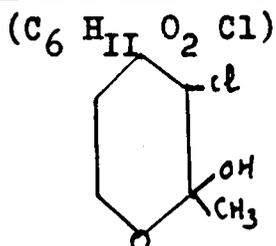
$$E_{753} = 87\% ; n_D^{I4} = 1,4460 ; D_{I4}^{I4} = 0,767$$

R.M.:tr.:27,82 ; calc.:27,45 -

Le spectre Raman présente une raie forte à 1643 cm-I correspondant à la fréquence de la liaison éthylénique en bout de chaîne, et une raie dédoublée à 2241 cm-I (très forte) et à 2303 cm-I (moyenne) caractérisent la liaison acétylénique. Il faut signaler que ce dédoublement qui n'apparaît pas dans le cas des carbures acétyléniques vrais a été observé par B. Grédy dans le cas des pentyne-2, hexyne-2....(20).

§-3-Hydrolyse du méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne

Méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne.



Pour neutraliser l'hydracide formé dans l'hydrolyse du méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne, nous avons utilisé une suspension de $Pb(OH)_2$, comme R. Paul l'avait fait avec succès dans la préparation de l'époxy 1-5 bromo-2 pentanol-1 (2I).

On prépare une solution de 33 g. de $(NO_3)_2Pb$ (1/10 M.) à laquelle on ajoute une lessive de soude contenant 9 g. de $HONa$. L'hydrate obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis mis en suspension dans 150 cm³ d'eau au moyen d'un agitateur mécanique.

On introduit alors dans le ballon 34 g. (2/10 M.) de méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne, versé goutte à goutte en une demi-heure environ. Un léger échauffement se produit. Un liquide jaune et visqueux se sépare et surnage la bouillie de $PbCl_2$.

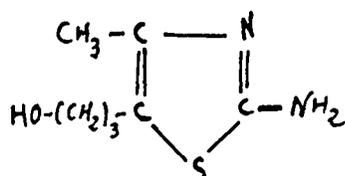
Le chlorure de plomb est filtré sur entonnoir de Büchner, et lavé plusieurs fois à l'éther. Les solutions étherées sont séchées sur SO_4Na_2 anhydre et distillées.

On recueille 20 g. d'une huile incolore, très épaisse, bouillant à 75° sous 0,8 mm. et laissant déposer après plusieurs heures quelques aiguilles incolores de méthyl-2 hydroxy-2 dichloro 3-3 tétrahydropyranne provenant de l'hydrolyse du dérivé trichloré toujours présent.

Pour identifier le produit obtenu que nous supposons être un mélange de méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne en équilibre avec son produit d'ouverture (*), nous l'avons traité par la thiourée.

(*)-. Le point d'ébullition, relativement élevé correspond mieux à une formule linéaire.

Amino-2 méthyl-4 hydroxypropyl-5 thiazole (C₇ H₁₂ O S N₂).



Le mode opératoire est celui qu'ont utilisé Fieser et Riegel dans la préparation de l' amino-2 méthyl-4 thiazole (22).

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on met en suspension 6 g. (I/I5 M; + 5%) de thiourée dans 50 cm³ d'eau. Une fraction de 10 g. (I/I5 M;) du produit d'hydrolyse est additionnée en une demi-heure. La teinte du milieu fonce légèrement, la température monte et la thiourée disparaît peu à peu. On chauffe ensuite au bain-marie vers 100° pendant deux heures. Après refroidissement, on introduit dans le ballon entouré de glace 14 g. de HOK solide en agitant doucement pour éviter la formation d'une émulsion.

Une couche huileuse jaune-rouge surnage. La couche aqueuse, décantée est extraite trois fois à l'éther. Les solutions éthérées, jointes à la partie organique précédemment recueillie, ne la dissolvent pas.

Le mélange hétérogène est placé dans un appareil à extraction continue par l'éther.

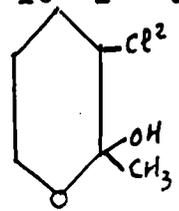
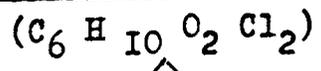
Après huit heures d'extraction, une grande partie de l'huile est entraînée par l'éther dans le ballon inférieur, elle s'y trouve toujours en suspension et présente une coloration jaune-paille.

On chasse l'éther au bain-marie, le méthyl amino hydroxypropyl thiazole est débarrassé des dernières traces de ce solvant sous pression réduite, et reste finalement dans le ballon sous forme d'une huile blonde extrêmement visqueuse.

L'addition de 0,47 g. de ce thiazole à une solution alcoolique contenant 0,58 g. d'acide picrique permet d'obtenir un picrate, cristallisant en belles aiguilles jaunes: P.F. = 221°, dont le dosage d'azote confirme les hypothèses que nous avons émises sur la structure des produits d'hydrolyse.

Anal.: N%: tr.: 17,11 ; calc.: 17,45.

Méthyl-2 hydroxy-2 dichloro 3-3 tétrahydropyranne



Si on effectue la chloruration du méthyl-2 A₂ dihydropyranne, sans combattre vigoureusement l'échauffement produit et en dépassant notablement la quantité théorique de chlore à fixer, on remarque en évaporant le solvant sous pression réduite, qu'il se forme un dépôt cristallin.

Ces cristaux de méthyl-2 trichloro 2-3-3 tétrahydropyranne, solubles dans C₂H₅OH et l'éther de pétrole fondent à III-II2°. Abandonnés à l'air humide, on constate en approchant un agitateur humecté de NH₄OH qu'ils perdent du ClH.

Au bout de trois heures le dégagement d'hydracide devient insignifiant, et l'on se trouve en présence d'aiguilles incolores de méthyl-2 hydroxy-2 dichloro 3-3 tétrahydropyranne, insolubles dans l'éther de pétrole même bouillant, solubles dans C₂H₅OH et CCl₄. Leur point de fusion a baissé et l'on trouve après recristallisation dans CCl₄: P.F. = 92°

Anal.:	tr%	C	39.16	H	5.40	Cl	38.36	
	calc	%	C	39.13	H	5.43	Cl	38.04

CHAPITRE IV

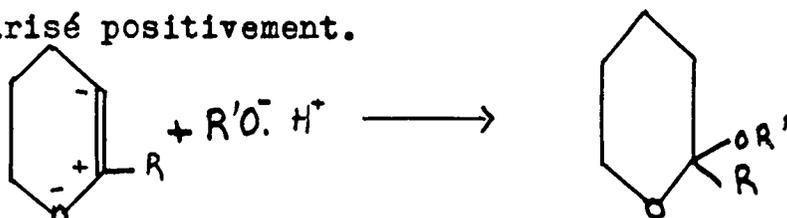
-:-:-:-:-

ADDITION DES ALCOOLS ALIPHATIQUES AUX ALCOYL-2 Δ_2 DIHYDROPYRANNES.

La remarquable réactivité de la double liaison de ces véritables oxydes vinyliques que sont les dihydropyrannes devait permettre une fixation facile des alcools. R. Paul a montré (1), que dans les réactions auxquelles sont soumis les éthers vinyliques, ce n'est pas l'aptitude réactionnelle du lieu oxydique qui est exaltée, mais celle de la double liaison qui, de ce fait, s'ouvre facilement.

L'addition des alcools aliphatiques se fait très facilement en présence d'une trace d'acide minéral, et conduit à la formation d'acétals hémicycliques.

La polarisation de la double liaison se fait sous l'influence de l'oxygène pontal comme l'ont montré Prévost et Kirrmann (2). Le groupement alcoylé, électronégatif, se fixe donc sur le carbone α polarisé positivement.



Les acétals obtenus présentent la particularité caractéristique des composés de ce type d'être instables sous l'influence de la chaleur et des acides (3). Leur structure est à rapprocher de celle des glucosides (4).

La stabilité du cycle est plus grande que dans le cas des acétals furanniques, puisque le chauffage du méthyl-2 dihydro 4-5 furanne avec un alcool contenant 1% de ClH provoque l'ouverture du cycle et donne uniquement l'acétal de la pentanone-4 al-I (5).

Le schéma inverse du précédent traduit leur scission par simple chauffage en alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranne et alcool, ce qui rend leur purification difficile.

Plusieurs acétals hémicycliques tétrahydropyranniques et tétrahydrofuranniques, alcoylés ou non, sont connus (6); la plupart d'entre eux ont d'ailleurs été préparés par addition d'alcools sur les dérivés éthyléniques correspondants.

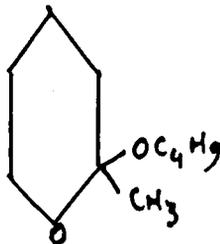
provoque au bout d'I'I5'', une élévation de l'ordre de 65°. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu également à 45° pendant une heure. Après neutralisation de PO_4H_3 par CO_3K_2 sec et filtration, on distille rapidement sous bon vide.

L'excès d'alcool éthylique est chassé, et l'on obtient 12,5g. (rendement = 87,5 %) de méthyl - 2 éthoxy - 2 tétrahydropyranne.

$E_{9mm.} = 40^{\circ},5$; $n_D^{13} = 1,4290$; $D_{13}^{13} = 0,928$; R.M. :tr.:40,01
calc.: 40,22.

Anal. C % : tr.: 66,91 ; calc.: 66,66 ; H % tr.: 11,23; calc.: 11,11

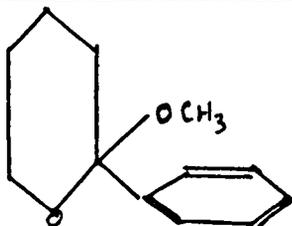
Méthyl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{10}H_{20}O_2$)



La réaction est effectuée avec un excès d'alcool butylique normal. L'élévation de température est d'environ 55°. Le chauffage est maintenu à 65° pendant 1 h.30. Le méthyl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne est un liquide incolore dont l'odeur, bien que moins prononcée, rappelle celle de ses homologues.

$E_{10mm.} = 74^{\circ}$; $n_D^{15} = 1,4362$; $D_{15}^{15} = 0,914$; R.M. tr.:49,20 ;
calc.: 49,46 ; rendement = 87,7%

Phényl-2 méthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{12}H_{16}O_2$)



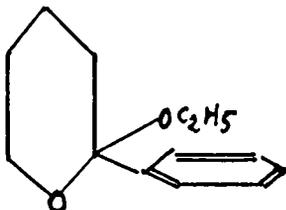
La matière première est dans ce cas le phényl-2 Δ_2 dihydro-pyranne. L'élévation de température observée par introduction du méthanol et d'une trace de PO_4H_3 est de quelques degrés seulement (3 à 4°). On maintient le milieu réactionnel pendant 4 heures à 45°, puis on traite comme précédemment. On recueille un liquide

incolore, assez peu mobile, à odeur nettement phénylée.

Nous donnons ces constantes physiques à titre indicatif. En effet la scission de ce dérivé en phényl-2 Δ₂ dihydropyranne et alcool méthylique est extrêmement facile et la séparation parfaite de l'acétal et du composé éthylénique est impossible, car chaque rectification provoque une nouvelle décomposition du produit.

$E_{0,4 \text{ mm.}} = 71\%$; $n_D^{17} = 1,5250$; $D_{17}^{17} = 1,056$; R.M.:tr.:55,70; calc.: 55,11.

Phényl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne (C₁₃H₁₈O₂)



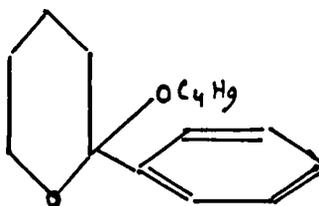
Le chauffage du mélange de phényl Δ₂ dihydropyranne et d'alcool éthylique absolu en présence d'une trace de PO₄H₃ est poursuivi pendant huit heures à 50°.

La séparation entre l'acétal et le dérivé éthylénique pose le même problème que dans le cas précédent. Elle est d'ailleurs encore compliquée en raison du voisinage des points d'ébullition du phényl-2 Δ₂ dihydropyranne ($E_{0,4 \text{ mm.}} = 78\%$) et du phényl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne qui est recueilli à 74° sous 0,4 mm.

Les constantes physiques de ce dernier dérivé sont donc également données à titre indicatif, sans qu'il soit possible de conclure à sa pureté rigoureuse.

$E_{0,4 \text{ mm.}} = 74\%$; $n_D^{17} = 1,5310$; $D_{17}^{17} = 1,038$; R.M.:tr.:61,27; calc.:59,73

Phényl-2 Butoxy-2 tétrahydropyranne (C₁₅H₂₂O₂)



Le chauffage du phényl dihydropyranne, en présence d'un excès d'alcool butylique normal et d'une trace de PO_4H_3 à 85%, est maintenu pendant 24 heures à 70°.

Le traitement des produits de la réaction est toujours identique à celui des cas précédents.

Une distillation très rapide nous a permis d'isoler avec un rendement de 85% de phényl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne. Bien que sa décomposition soit tout aussi facile que dans les cas précédents, sa séparation par une rectification rapide est plus aisée, car sa température d'ébullition est nettement plus élevée que celle du phényl dihydropyranne.

C'est un liquide incolore, très peu mobile, à odeur assez fade

$E_{0,4 \text{ mm.}}$ = 98-99° ; $n_D^{17} = 1,5070$; $D_{17}^{17} = 1,909$; R.M. tr.:69,02 ; calc.:68,97.

Anal.C%:tr.:76,03 ; calc.:76,92 -H%:tr.:9,45 ; calc.9,40.

Les différents résultats que nous venons d'énoncer sont réunis dans le tableau suivant;

alcoyl-2 alcoxy-2 tétrahydropyrannes

R	R'	Formule brute	E	n _D	D _t	R. M.		C %		H %		Rendement
						tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	
CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₁₄ O ₂	64° 50mm.	1,4300 14°	0,950 14°	35,38	35,61					85%
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆ O ₂	40,5° 9mm.	1,4290 13°	0,928 13°	40,01	40,22	66,91	66,66	11,23	11,11	87,5%
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	74° 10mm.	1,4362 15°	0,914 15°	49,21	49,46					87,7%
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	71° 0,4mm.	1,5250 13°	1,056 13°	55,70	55,11					82%
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	74° 0,4mm	1,5310 12°	1,038 12°	61,27	59,73					83%
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	98-99° 0,4mm	1,5070 13°	1,009 13°	69,02	68,97	76,03	76,92	9,45	9,40	85%

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-

- (1)-R.PAUL-Bull.Soc.Chim.-1934,I,974.
- (2)-PREVOST et KIRRMANN-Bull.Soc.Chim.,1931,49,242.
- (3)-G.F.WOODS et D.N.KRAMER-J.Am.Chem.Soc.1947,69,2246.
- (4)-HAWORTH-"Constitution of sugars"-E,Arnold,ed.Londres-1929,
chap.4 et 5
- (5)-HARRIES-Ber.Deutsch.Chem.Ges.,1898,31,(41).
- (6)-R.PAUL-Bull.Soc.Chim.,1934,I,971.
- G.F.WOODS et H.SANDERS-J.Am.Chem.Soc.,1946,68,2483.
- H.NORMANT-Compt.Rend.Acad.des Sc.1948,227,283.
- H.NORMANT-Compt.Rend.Acad.des Sc.1949,228,102.
- R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Bull.Soc.Chim.,1950,5-6,520.
- R.PAUL et S.TCHELITCHEFF-Bull.Soc.Chim.,1951,11-12,844.
- WOODS et TEMIN-Chem.Abstr.1951,1223.

3^e) Les alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranes possèdent également une double liaison, très réactive, permettant de repasser facilement aux acétals β -halogénés par fixation d'alcools.

La facilité de rupture du pont oxydique est plus grande dans le cas du méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne que dans celui du dérivé non méthylé, et l'action du sodium conduit ainsi à un alcool γ -acétylénique : l'hexyne-4 ol-I

Par pyrolyse de l'acétate d'hexynol, on passe au carbure à la fois éthylénique et acétylénique correspondant : l'hexène-5 yne-2-

4^e) L'action de l'eau sur le méthyl-2 dichloro 2-3 tétrahydropyranne entraîne le remplacement de l'atome de chlore α par un groupement OH". Ce dérivé hydroxylé se présente sous la forme d'un mélange en équilibre de la forme cyclique et de la forme linéaire, cette dernière fournissant un aminothiazole hydroxylé par condensation avec la thiourée.

5^e) L'addition directe d'alcools aliphatiques sur la double liaison des méthyl-2 et phényl-2 Δ_2 dihydropyranes permet d'obtenir en général, avec de bons rendements, les alcoyl-2 alcoxy-2 tétrahydropyranes dont la structure peut être comparée à celle des glucosides.

L'extension des résultats précédents aux alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranes permettrait notamment les préparations générales des alcools primaires γ -éthyléniques à chaîne ramifiée et celles des alcools primaires γ -acétyléniques encore mal connus.

