

EVOLUTION THERMIQUE DE N-OXYDES D' ω -DIALKYLAMINO ALCANOLS-1*

Didier BARBRY et Bruno HASIAK

*Laboratoire de Synthèse Organique - C₄
Université des Sciences et Techniques de Lille
596 55 Villeneuve d'Ascq Cédex, France*

Manuscrit reçu le 23 novembre 1983

The thermolysis of ω -dimethylamino-1-alkanol N-oxides affords ω -hydroxy-1-alkenes with dimethylhydroxylamine in good yields. The other basic products (amino alcohol and isoxazolidine) involve oxidation-reduction process between the tertiary amine N-oxide and dimethylhydroxylamine, followed by 1,3-dipolar cycloaddition reaction. Pyrolysis of 5-piperidino-1-pentanol N-oxide proceeds on a path similar to the N-dimethyl compounds. The elimination of an hydrogen atom of the heterocycle does not occur: the preferred planar transition state cannot be attained because of the steric requirements of the ring.

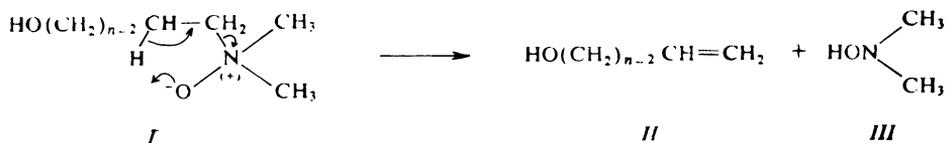
Dans un précédent mémoire¹, nous avons étudié la décomposition thermique des sels et hydroxydes d' ω -trialkylammonioalcanols-1; nous avons montré que la formation de certains produits (éthers aliphatiques et cycliques) était due aux interactions entre les fonctions ammonium et alcool. Nous avons conduit une étude semblable sur les N-oxydes d'aminoalcools. La dégradation de N-oxydes d'aminoalcools-1,2 (Litt.²⁻⁸) et 1,4 (Litt.⁹⁻¹¹) a été étudié antérieurement: la cycloélimination en alcénol est dans tous les cas observée; on remarque la participation de la fonction alcool dans deux cas: 1) la pyrolyse de N-oxydes de diméthylamino-2 cycloalcanols-1 conduit entre autres, à des oxazolidine^{3,8} ou à des éthers méthyliques d'aminoalcools^{5,6}; 2) la dégradation du N-oxyde de la dihydrothebainone dihydrométhine conduit à un éther cyclique, la thebenone¹².

Décomposition des N-oxydes d' ω -diméthylaminoalcanols-1

Les aminoalcools¹ sont oxydés à température ambiante par une solution d'eau oxygénée. La thermolyse du N-oxyde conduit à deux composés principaux (si l'on excepte la N,N-diméthylhydroxylamine): un alcool insaturé et un aminoalcool. L'alcénol provient d'une élimination cyclique² de diméthylhydroxylamine (Schème 1). La double liaison est terminale; aucun isomère ne vient souiller le composé II donc

* II^c part dans la série Etude des interactions entre fonctions alcool et amine; I^{ere} part: Ce journal 48, 1734 (1983).

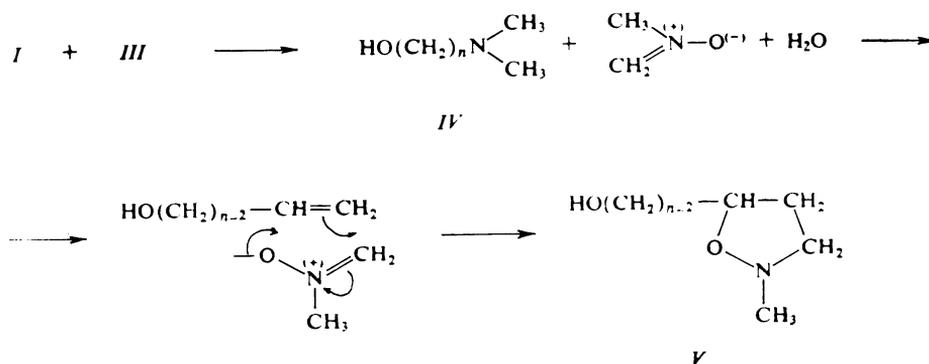
cette réaction peut constituer, le cas échéant, une excellente méthode de préparation d' ω -hydroxylcènes-1.



a: $n = 5$; *b*: $n = 6$; *c*: $n = 7$; *d*: $n = 8$

SCHEMÉ 1

L'ainoalcool obtenu *IV* est accompagné d'une faible proportion (1 à 2%) d'une isoxazolidine *V* substituée en 2 et 5; d'autre part la pyrolyse de l'oxyde d'amine laisse toujours un résidu représentant environ 10% de l'oxyde engagé dans la réaction. Au cours de la thermolyse, le N-oxyde d'ainoalcool peut jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis de ses produits primaires de décomposition: la quantité d'ainoalcool récupéré représente le taux d'oxydation, les produits ultimes de transformation étant l'isoxazolidine et le résidu. Les propriétés oxydantes douces des oxydes d'amines ont été mises à profit en synthèse^{13,14} et la facilité d'oxydation des hydroxylamines en nitrones est bien connue¹⁵. Laughlin¹⁶ a montré que, lors de la décomposition

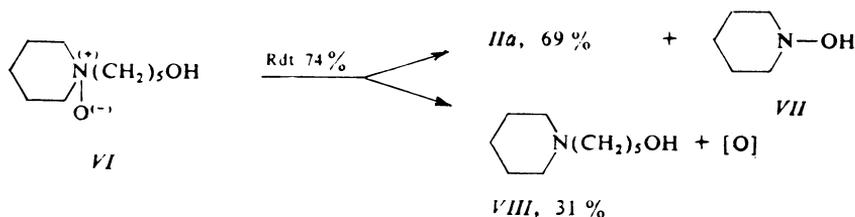


SCHEMÉ 2

thermique d'oxyde d'amine, des cycloadditions dipolaires 1,3 pouvaient intervenir entre l'oléfine formée et la nitronne (Schème 2). Toutefois nous n'avons pu mettre en évidence le caractère réversible de la cycloélimination, comme le précise l'auteur: l'ainoalcool, comme l'alcénol, est exempt de ses isomères de position.

Décomposition du N-oxyde de piperidino-5-pentanol-1

Les résultats sont sensiblement identiques avec un groupement piperidino (Schème 3) et N-diméthylamino (Schème 1). En effet l'élimination d'un hydrogène en 3 sur l'hétérocycle est fortement contrainte: la cycloélimination impose un état de transition



SCHÈME 3

plan où l'oxygène et l'hydrogène à éliminer sont en position relative *cis*; cet état ne peut être atteint avec une conformation chaise du cycle, le passage de ce dernier dans une conformation plus favorable à l'élimination demande une énergie d'activation plus élevée; l'élimination sur la chaîne aliphatique n'impose pas de telles exigences et la réaction a lieu exclusivement sur cette chaîne.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions expérimentales ont été décrites dans le précédent mémoire¹.

Synthèse des aminoalcools

Elle a été précédemment indiquée pour les composés *IVa–IVd*. Le pipéridino-5-pentanol-1 (*VIII*) est obtenu par hydrogénolyse du pipéridino-2-tetrahydropyranne⁷: $E_{b_{12,5}} = 139^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4788$; (litt.⁸: $E_{b_{13}} = 140^\circ\text{C}$; $n_D^{15,5} = 1,4820$); IR spectra: $3\,300\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O—H})$; RMN spectra (CCl_4): 1,1–1,9: mc, 12 H (CH_2 en 2, 3 et 4 et CH_2 en β et de N dans le cycle); 2,0–2,7: m, 6 H (CH_2 en 5 et CH_2 en α de N dans le cycle); 3,47: t, 2 H (CH_2 en 1); 4,39, s, 1 H (OH).

Synthèse et décomposition des N-oxydes d' ω -diméthylaminoalcools-1 *Ia–Id*

a) *Mode opératoire général*: L' aminoalcool (0,1 mol) est N-oxydé par un excès d'eau oxygénée (0,4 mol) additionnée lentement à l'amine vers 10°C . Le mélange devenu homogène est alors abandonnée 72 h à une température de 30°C . L'excès d'eau oxygénée est détruit à froid par addition progressive de charbon palladié jusqu'à ce qu'un test à l'iode de potassium s'avère négatif. Après filtration, l' aminoalcool n'ayant pas réagi est extrait à l'éther. La solution aqueuse est concentrée sous vide partiel. L'oxyde d'amine se décompose vers $130–140^\circ\text{C}$: la pression est ajustée de façon à distiller dès leur formation les produits de pyrolyse. Les produits basiques sont salifiés et la solution est extraite en continu à l'éther. La phase organique est séchée sur carbonate de potassium, concentrée et le résidu est rectifié par distillation fractionnée. L'alcénol

TABLEAU I
 Décomposition des N-oxydes d' ω -diméthylaminoalcanols-1

Composé	Rdt, %	Composition du pyrolysat	
		I	IV ^a
<i>Ia</i>	80	76	24
<i>Ib</i>	83	80	20
<i>Ic</i>	83	86	14
<i>Id</i>	78	83	17

Avec 1 à 2% de V.

est isolé de cette façon à l'état pur. La solution saline est saturée de potasse puis les produits basiques sont extraits en continu à l'éther. La phase organique est séchée puis rectifiée. L'analyse quantitative des produits basiques est réalisée par intégration des pics chromatographiques: Les constituants sont isolés à l'état pur par distillation fractionnée puis caractérisés par leurs propriétés physiques et spectroscopiques.

b) Décomposition de Ia—Id et VI: Les composés *Iia—Iid* et *IVa—IVd* sont identiques à ceux obtenus par décomposition des hydroxydes d' ω -triméthylammonio alcanols-1¹. Méthyl-2 (hydroxy-3 propyl)-5 isoxazolidine (*Va*): isolée par distillation fractionnée des produits basiques de plusieurs pyrolyses de *Ia*. Le même composé est obtenu par chauffage à 100°C d'un mélange de dihydrate du N-oxyde de triméthylamine, de *III* et de *Iia*. Eb_{0,11}: 88°C. IR spectre: 3 400, 1 450, 1 380, 1 175, 1 060, 925 et 800 cm⁻¹. RMN spectre (CCl₄, 37°C): 1,2—1,7: mc, 4 H (CH₂ en β et γ de OH); 1,8—3,0: mc (avec s à 2,58), 7 H (CH₂ en 3 et 4 et N—CH₃); 3,48: t, 2 H (CH₂OH); 4,0, m, 1 H (CH en 5); 4,40, s, 1 H (OH). Masse, *m/e*: 60 (100%), 145 (pic moléculaire).

BIBLIOGRAPHIE

1. Barbry D., Hasiak B.: Ce journal 48, 1734 (1983).
2. Cope A., Trumbull E.: Org. React. 11, 317 (1959).
3. Cope A., Ciganek E., Lazar J.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 2591 (1962).
4. Labadum S., Potin P., Winternitz F., Wylde R.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 111.
5. Potin P., Wylde R.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 4445.
6. Wylde R., Forissier F.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 4508.
7. Barieux J. J., Gore J.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 3978.
8. Rossi J. C., Granger R., Girard J. P., Chapat J. P., Vidal J. P.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3941.
9. Arai A., Ichikizaki I.: Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 1571 (1961).
10. Arai A., Ichikizaki I.: Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 504 (1962).
11. Sucrow W., Slopianka M., Winkler D.: Chem. Ber. 105, 1621 (1972).
12. Bentley K., Ball J., Ringe J.: J. Chem. Soc. 1956, 1963.
13. Kabalka G., Hedgcock H.: J. Org. Chem. 40, 1776 (1975).

14. Sharpless K., Akashi K., Oshima K.: *Tetrahedron Lett.* 1976, 2503.
15. Murahashi S. I., Mitsui H., Watanabe T., Zenki S. I.: *Tetrahedron Lett.* 24, 1049 (1983).
16. Laughlin R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3295 (1973).
17. Glacet C., Brocard J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 4133.
18. Glacet C., Deram T. M.: *C. R. Acad. Sci.* 239, 764 (1954).