

CHROM. 5672

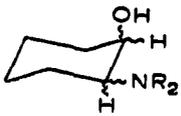
Sur un cas d'inversion dans l'ordre d'élution d'aminoalcools cyclaniques diastéréoisomères

L'étude de l'induction asymétrique dans la réduction de N,N-dialkylamino-2 cyclohexanones nécessite le dosage d'aminoalcools par un procédé qui ne risque pas de modifier leurs proportions.

Nous avons tout d'abord effectué quelques tentatives négatives par chromatographie sur couche mince (CCM). Par ailleurs CASSELMAN ET BANNARD¹ avaient réussi à séparer, entre autres, les amino-2 cyclohexanols *cis* et *trans* par chromatographie en phase vapeur (CPV) (sur colonne imprégnée de 25 % de PEG et 5 % de KOH). Nous avons donc utilisé des colonnes de nature voisine c'est-à-dire des phases stationnaires Carbowax 400, 1500 et 20 M. Seule cette dernière nous a permis la séparation des N,N-dipropylamino-2 cyclohexanols diastéréoisomères (temps de rétention: 17 min (*trans*) et 20 min (*cis*)). Toutes ces colonnes s'avèrent inefficaces pour la séparation des autres isomères de cette série, de même que l'utilisation d'autres phases stationnaires de diverses polarités: SE-30, Apiezon et DEGS. Nous avons par contre réussi cette séparation de manière satisfaisante pour les N,N-diméthyl et N,N-dipropylamino-2 cyclohexanols *cis* et *trans* dans les conditions suivantes: phase stationnaire, UCON POLAR (6 %) + KOH (6 %); support, Chromosorb P (80-100 mesh); longueur, 1,5 m; débit, 20 ml/min; température de l'injecteur, 200° et du détecteur, 250°.

Les temps de rétention sont donnés dans le Tableau I. Le pic correspondant à l'isomère *trans* a été identifié dans les deux cas par comparaison avec cet aminoalcool pur synthétisé par une méthode stéréospécifique.

TABLEAU I
TEMPS DE RÉTENTION D'AMINOALCOOLS *cis* ET *trans*

| Aminoalcools | Composés | Température (°C) | Temps de rétention (min) |
|--|---|------------------|--------------------------|
|  | R = CH ₃ { <i>cis</i> 1c | 85 | 25 |
| | { <i>trans</i> 1t | | 28 |
| | R = C ₃ H ₇ { <i>cis</i> 2c | 140 | 17.50 |
| | { <i>trans</i> 2t | | 16 |

Discussion

Ces résultats font apparaître que, si l'aminoalcool 1c a un temps de rétention inférieur à son isomère 1t, on observe l'inverse pour les N,N-dipropylamino-2 cyclohexanols.

Certains auteurs² ont signalé, pour des alcools diastéréoisomères, une corrélation simple entre l'ordre d'élution et la structure: la séparation des deux diastéréoisomères, sur colonne polaire, serait due à leur différence d'aptitude à donner des liaisons hydrogène avec la phase stationnaire. Nous pensons dès lors que, dans les aminoalcools,

comme cela a déjà pu être fait³, cette aptitude pourrait être déduite de l'examen des bandes OH dans leurs spectres infrarouge. Or ceux-ci présentent tous une seule bande OH...N, d'associations intramoléculaires, de même fréquence, et ne permettent pas d'expliquer la séparation satisfaisante que nous avons obtenue.

Ceci nous conduit à formuler les hypothèses suivantes:

(1) les aminoalcools ne contiennent pas de groupements OH libres à température ordinaire, mais ceux-ci pourraient apparaître, à la température d'utilisation de la colonne, par rupture des liaisons OH...N intramoléculaires et déplacement de l'équilibre $\text{intra} \rightleftharpoons \text{inter}$ par fixation des OH libres sur le support polaire.

(2) dans les aminoalcools *1c* et *1t* la conformation axiale-axiale de l'isomère *trans* est plus probable que dans l' aminoalcool *2t* pour des raisons stériques évidentes. Or ces conformations (a,a) sont celles qui impliquent la plus grande proportion de groupements OH libres. Ceci explique donc le temps de rétention relativement long observé pour l' aminoalcool *1t*.

Aucune explication valable ne peut encore être avancée avec certitude pour l'inversion observée dans les aminoalcools-2. Une hypothèse de travail consistant à faire intervenir les conformations croisées dans les associations aminoalcools-phase stationnaire est actuellement à l'étude.

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. No. 264,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31-Toulouse (France)

M. T. MAURETTE
C. BENARD
A. LATTES

1 A. A. CASSELMAN ET R. A. B. BANNARD, *J. Chromatogr.*, 28 (1967) 465.

2 Y. GAULT ET H. FELKIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.

3 DAO HUY GIAO, *Thèse d'état*, Toulouse 1970.

Reçu le 19 juillet 1971

J. Chromatogr., 63 (1971) 389-390