

UN NOUVEL EXEMPLE DE RÉARRANGEMENT DU TYPE RÉTROPINACOLIQUE  
AU COURS D'UNE RÉDUCTION PAR  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ .

par Jean Rigaudy et Joëlle Baranne-Lafont  
Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure  
de Physique et Chimie Industrielles  
10, rue Vauquelin, Paris, France

(Received 19 March 1965)

Nous avons montré dans une précédente publication (1) que le composé qui se forme dans la condensation diénique de la p-nitrosodiméthylaniline sur la tétraphénylcyclopentadiénone, 2, et que l'on obtient avec un rendement de 93%, possède la structure  $\gamma$ -lactame 2a et non la structure oxazinique antérieurement proposée par DILTHEY (2).

Il est apparu lors des essais de réduction du lactame 2a par  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  que ce réactif ne provoquait pas, comme prévu, une simple réduction en pyrroline 4a mais conduisait à un dérivé du pyrrole auquel devait correspondre la structure 6a.

En vue de confirmer et de généraliser cette observation, nous avons préparé divers autres lactames N-arylés qui n'étaient pas décrits, 2b, 2c, 2d, ainsi que le lactame N-méthylé, 2e, et le lactame non substitué à l'azote, 2f, (3).

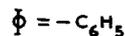
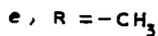
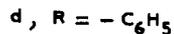
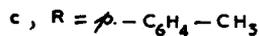
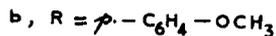
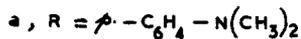
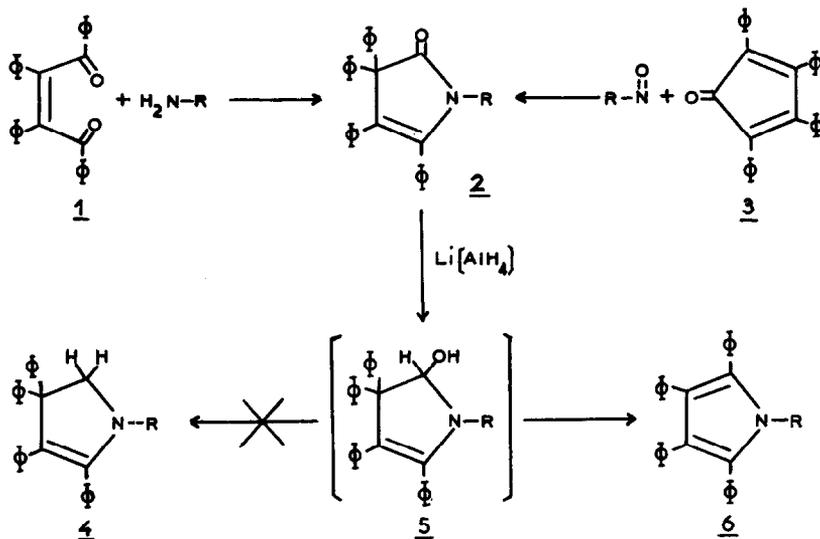
Trois méthodes paraissaient a priori utilisables pour accéder à ces lactames :

1°) la condensation du dérivé nitrosé correspondant sur la tétraphénylcyclopentadiénone, 2, mais quelques essais ont montré que la durée de la réaction ainsi que les résultats obtenus dépendent essentiellement du substituant porté en para par le

dérivé nitrosé. Cette réaction sera étudiée dans une prochaine publication.

2°) la condensation des amines sur le *cis*-dibenzoylstilbène, 1, méthode employée par KLINGEMANN pour préparer les lactames 2e et 2f (3). Nous avons vérifié que l'on pouvait obtenir ainsi 2a à condition d'utiliser le chlorhydrate de l'amine et constaté qu'il se formait, en outre, dans la condensation, un produit secondaire qui devait être encore le pyrrole 6a.

3°) la condensation des amines sur la tétraphényl  $\Delta$ - $\beta\gamma$  crotonolactone, décrite elle aussi par KLINGEMANN, mais qui paraît nécessiter des températures plus élevées que la précédente et qui, de ce fait, n'est pas avantageuse avec les amines aromatiques facilement oxydables.



C'est, par suite, la seconde méthode que nous avons utilisée. Ainsi, la condensation des chlorhydrates des amines aromatiques ( $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$  et  $\text{-C}_6\text{H}_5$ ) sur le cis-dibenzoylstilbène, 1, nous a permis d'accéder avec de bons rendements à de nouveaux lactames : 2b,  $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$ ,  $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ ,  $F_{\text{inst}} = 199\text{-}200^\circ$ , Rdt = 95% ; 2c,  $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{NO}$ ,  $F_{\text{inst}} = 194\text{-}195^\circ$ , Rdt = 95% ; 2d,  $R = \text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{NO}$ ,  $F_{\text{inst}} = 158\text{-}159^\circ$ , Rdt = 85%.

Dans ces trois cas, contrairement à celui de 2a, on ne constatait pas la formation simultanée de produits secondaires en quantités notables. L'analogie des spectres U.V., I.R. et R.M.N. des composés obtenus avec ceux de 2a, dont la structure a été établie sans ambiguïté, confirmait la structure  $\gamma$ -lactame 2 envisagée pour ces composés.

#### Réduction des lactames 2 par $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ .

Il est connu que la réduction des lactames par  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  conduit généralement à des amines cyclaniques (5a) et l'on pouvait penser que nos composés donneraient ainsi naissance à des pyrrolines du type 4. En fait, il n'en fut rien, et c'est une réaction inattendue que nous avons observée en isolant les pyrrolines 6.

Ainsi dans le cas du lactame 2d, l'action d'un excès de  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  dans l'éther anhydre, à température ambiante, conduit à un composé (Rdt = 80%) qui a été identifié à un échantillon de pentaphénylpyrrole, 6d, par l'épreuve du point de fusion en mélange et par la comparaison des spectres U.V. et I.R.

Nous avons montré que cette transformation était générale pour les lactames *N*-arylés du type 2. En effet, dans les mêmes conditions opératoires, le lactame 2a donne naissance à un composé incolore,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2$ ,  $F_{\text{inst}} = 284\text{-}285^\circ$ , Rdt = 85%. Ainsi que l'avait déjà signalé DILTHEY et que nous l'avons vérifié, ce composé se forme également avec un faible rendement dans la condensation du cis-dibenzoylstilbène, 1, sur le chlorhydrate de *p*.amino-diméthylaniline. Toutefois, cet auteur le décrivait comme un

produit jaune pâle, fondant à 270-273°, et n'apportait aucune preuve de la structure pyrrolique 6a qu'il lui attribuait. Nous avons démontré qu'il s'agissait bien du pyrrole 6a. A côté de ce dernier, on peut isoler, en outre, dans la réduction de 2a, par chromatographie, deux composés ( $F_{inst} = 176-177^\circ$  et  $F_{inst} = 158-59^\circ$ ) de structure inconnue, mais qui n'ont pas été étudiés en raison des très faibles rendements.

D'une façon analogue, la réduction par Li  $[AlH_4]$ , à température ambiante, des deux lactames 2b et 2c, permet d'obtenir deux pyrroles nouveaux : 6b,  $R = \text{---}C_6H_4-OCH_3$ ,  $C_{35}H_{27}NO$ ,  $F_{inst} = 270-271^\circ$ , Rdt = 87% et 6c,  $R = \text{---}C_6H_4-CH_3$ ,  $C_{35}H_{27}N$ ,  $F_{inst} = 270-271^\circ$ , Rdt = 90%.

La même réaction effectuée sur le lactame 2e conduit au pyrrole 6e, (Rdt = 90%), déjà décrit (4). Ceci laisse penser que cette réaction peut constituer également un moyen d'obtention des pyrroles N-alcoylés du type 6.

Par contre, lorsque l'azote ne porte pas de substituant, la transformation n'a pu, jusqu'à présent, être observée ; le lactame 2f demeure inaltéré même quand on opère au reflux de l'éther, du tétrahydrofurane ou du dioxanne.

#### Structure des pyrroles.

Il importait d'établir avec soin la structure pyrrolique des produits obtenus. A l'appui de cette constitution nous pouvons présenter deux catégories de preuves :

##### a) Spectres d'absorption.

Tout d'abord, les spectres ultra-violet de ces produits sont pratiquement superposables à celui du pentaphénylpyrrole, avec toutefois, dans le cas du pyrrole 6a, un léger déplacement bathochrome dû à l'effet du reste  $-N(CH_3)_2$ .

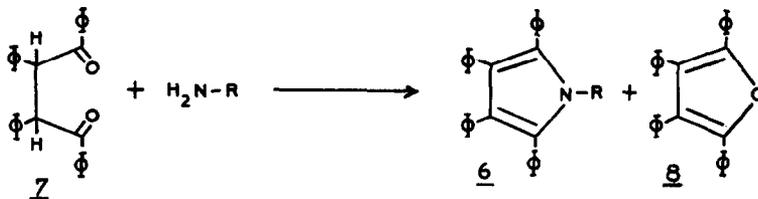
De plus, les spectres de résonance magnétique nucléaire permettent d'exclure avec certitude la structure 4. En effet, on n'y trouve pas de signaux susceptibles de correspondre aux deux protons géminés portés dans cette structure par le carbone

situé en  $\alpha$  de l'atome d'azote. Par contre, ils sont tout à fait en accord avec la structure pyrrolique 6 : ils révèlent un groupe de 28 protons aromatiques et présentent un pic dû aux protons du substituant porté en para par le phényle fixé à l'azote. (réf. interne  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $\delta_{\text{T.M.S.}} = 0$ ).

	R	protons aromatiques		protons du groupement porté en para par R	
		Nombre	$\delta$ en p.p.m.	Nombre	$\delta$ en p.p.m.
<u>6a</u>	<del>/</del> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28	6,17 à 7,04	6	2,92
<u>6b</u>	<del>/</del> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	28	6,46 à 7,18	3	3,68
<u>6c</u>	<del>/</del> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	28	6,67 à 7,18	3	2,22

b) Synthèse des pyrroles 6a, 6b et 6c.

Les composés 6a, 6b et 6c ont été synthétisés par une méthode classique d'obtention des pyrroles. C'est ainsi que la condensation des arylamines (R = ~~/~~-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ~~/~~-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub> et ~~/~~-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) sur le didésyle, 7, en présence de traces de chlorhydrate de l'amine, effectuée en tube scellé sous vide maintenu 1 heure à 250°, conduit aux trois pyrroles: 6a (Rdt = 33%), 6b (Rdt = 40%) et 6c (Rdt = 27%). Nous avons constaté que la présence du chlorhydrate de l'amine est indispensable à l'obtention de la condensation. Malheureusement, il facilite aussi la déshydratation du didésyle, 7, en tétraphénylfuranne, 8, que l'on sépare dans ces trois cas avec des rendements variant de 38 à 65%, à côté du pyrrole attendu.



### Interprétation de la réaction.

Il est probable que le produit primaire de la réduction, l'amino-carbinol, 5, que nous n'avons jamais pu isoler, subit une déshydratation s'accompagnant de la migration d'un phényle, ce qui correspond exactement à un réarrangement rétropinacologique. Etant données les conditions opératoires, on peut supposer que c'est  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  qui se comporte ici comme un acide de Lewis et, à l'appui de cette interprétation, il convient de signaler quelques rares exemples (5b) où une action analogue a été constatée. Ainsi WITKOP et coll. (6) ont également mis en évidence, dans la série de l'indoxyle, un réarrangement du même genre provoqué par cet hydrure. La stabilisation des pyrroles, due à la délocalisation électronique, est certainement, dans le cas présent, un facteur très favorable à un tel réarrangement.

### Bibliographie

- (1) J. RIGAUDY, G. CAUQUIS et J. BARANNE-LAFONT; Tetr. Letters, 24, p.1569, (1964).
- (2) W. DILTHEY, G. HURTIG et H. PASSING; J. prakt. Chem., 15b, p.27, (1940).
- (3) F. KLINGEMANN et W.F. JAYCOCK; J. Chem. Soc., 59, p.140, (1891).
- (4) H.C. FEHLIN; B., 22, p.555, (1889).
- (5) Reduction with complex metal hydrides, W.G. GAYLORD, Interscience Publishers, Inc. New-York, a) p.594  
b) p.94
- (6) B. WITKOP et J.B. PATRICK; J. Am. Chem. Soc., 73, p.713, (1951).