

PYROLYSE DES N-OXYDES DES TRANS-PYRROLIDINO-2 CYCLOHEXANOLS

par J. GORE<sup>✉</sup>, J.P. DROUET et J.J. BARIEUX

Laboratoire d'Etude des Carbocycles  
Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S.  
Faculté des Sciences de CAEN.

(Received in France 17 November 1968; received in UK for publication 22 November 1968)

La pyrolyse des N-oxydes d'amines tertiaires est une intéressante voie d'accès aux oléfines (1) car la température peu élevée (150-160°) suffisante pour obtenir la "cis" élimination d'une hydroxylamine à partir d'un tel composé évite en général la dégradation ultérieure de l'hydrocarbure formé.

Pourtant, peu d'études ont été consacrées à la pyrolyse de tels composés contenant, au voisinage du groupement amine, une autre fonction susceptible d'intervenir dans la réaction d'élimination. COPE et collaborateurs (2), afin d'examiner l'influence éventuelle d'un hydroxyle en  $\alpha$  du groupement aminé, ont étudié les produits de pyrolyse de quelques oxydes de N,N-diméthylamino-2 cyclanols : ils ont notamment montré que le cyclohexène-2 ol était le produit majeur de la décomposition du N-oxyde du trans diméthylamino-2 cyclohexanol.

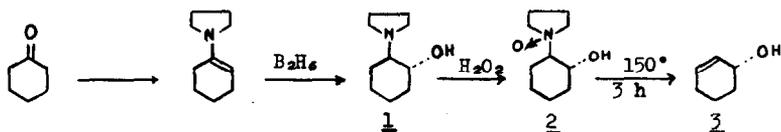
Très récemment, BOROWITZ et WILLIAMS (3) ont obtenu, avec d'excellents rendements le trans pyrrolidino-2 cyclohexanol 1 par hydroboration de l'énamine pyrrolidinique de la cyclohexanone : cette réaction permettait un accès aisé aux  $\alpha$ -amino cyclohexanols et constituait potentiellement une possibilité de passage d'une cyclohexanone à un cyclohexène-2 ol ayant sa fonction oxygénée sur le carbone voisin du carbone cétonique du produit initial.

Afin de vérifier les résultats de COPE (2) et d'en étendre la portée synthétique, notamment dans le problème de déplacement d'un groupement carbonyle, les réactions permettant de préparer 1 ont été reproduites : l'action de l'eau oxygénée sur ce composé en solution dans le méthanol permet d'obtenir l'oxyde d'amine 2 sous forme d'hydrate.

La lente décomposition de l'oxyde du pyrrolidino-2 cyclohexanol 2 à 150° avec distillation en continu du pyrolysât (4) donne, comme on pouvait s'y attendre au vu des résultats précédents (2), uniquement du cyclohexène-2 ol-1 3,  $E_{1.8} = 71^\circ$  (Rdt : 60%) caractérisé par ses spectres IR, de RMN et de masse.

---

<sup>✉</sup> Adresse actuelle : Département de Chimie Organique - Faculté des Sciences de Lyon -  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 - 69 VILLEURBANNE.



La même suite de réactions, au départ de quelques autres cyclohexanones diversement méthylées, a été conduite de la même façon. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1 (dans chaque cas, les produits intermédiaires, notamment les aminoalcools homologues de 1 ont été isolés).

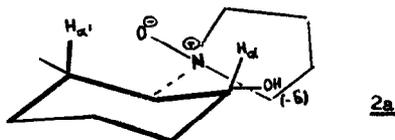
TABLEAU 1

Cyclohexanone de départ.	Produit de pyrolyse de l'oxyde du pyrrolidinocyclohexanol correspondant et rendement.
	56%
	+  65%
	+  65%
	45%  +  25%

\* Ces pourcentages sont déduits, non pas de l'examen direct des alcools formés (difficilement séparables) mais de l'analyse en chromatographie de vapeur du mélange des cyclohexène-2-ones obtenues par oxydation chromique de ces alcools.

La réaction suit chaque fois le même processus et seuls sont obtenus les cyclohexène-2-ols-1 sans que la moindre trace des cyclohexanones puisse être repérée dans les pyrolysats. Ce résultat est un peu surprenant car, la stéréosélectivité de l'hydroboration entraînant la géométrie trans des groupements pyrrolidino et hydroxy (3) dans les amino-alcools, l'hydrogène porté par le carbone 1 est en position adéquate pour un mécanisme d'élimination cis. On pouvait donc s'attendre à l'obtention des énols, donc des cyclohexanones, par départ de cet hydrogène. Il a d'ailleurs été montré (5) que le traitement du bromométhylate du N,N-diméthylamino-2 cyclohexanol par le phényllithium

(élimination s'apparentant à la dégradation d'Hoffmann (6)), conduit à un mélange de cyclohexénol et de cyclohexanone.

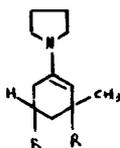


Le mécanisme cis des pyrolyses d'oxydes d'amines ne semble pas devoir être remis en cause (il a été en effet bien établi par identification des produits de la pyrolyse des oxydes de diverses *N,N*-diméthylméthylamines (7) et phénylcyclohexylamines *cis* et *trans* (8)), la cause de la stéréospécificité inattendue constatée doit probablement être recherchée dans les interactions dont la molécule est le siège, provoquant par exemple l'existence d'une conformation privilégiée 2a, dans laquelle les deux atomes d'oxygène sont "au plus loin" et l'azote et l'hydroxyle "au plus près", et qui favorise l'élimination avec l'hydrogène  $H_{\alpha}$ .

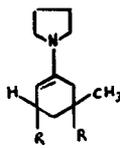
Quelle que soit l'origine précise de la stéréospécificité de la réaction, la pyrolyse des *N*-oxydes de pyrrolidino-2 cyclohexanols constitue une méthode de préparation des cyclohexène-2 ols (l'obtention d'isobutanol à côté du tétraméthyl-4,4,6,6 cyclohexène-2 ol dans la pyrolyse de l'oxyde du pyrrolidinocyclohexanol correspondant, reste encore inexplicée).

Sur le plan de la synthèse, la méthode est malgré tout limitée aux cyclohexanones dont le carbonyle n'est que peu encombré et qui donnent aisément des énamines. Ce n'est pas le cas, par exemple, du camphre et de la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclohexanone.

Cette suite de réactions permet aussi d'obtenir quelques informations sur la structure des énamines des cyclohexanones dissymétriquement substituées en  $\beta$ . Les pourcentages relatifs des cyclohexène-2 ols obtenus dans la pyrolyse des aminoalcools dérivant respectivement de la méthyl-3 cyclohexanone et de la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone, montrent en effet que les énamines de ces deux cétones sont constituées par un mélange des deux isomères 4 et 5 où prédomine nettement dans les deux cas la forme 5 dans laquelle la double liaison est la plus dégagée. Ceci confirme les conclusions tirées par DESCOTES et coll. de l'examen des spectres de RMN des énamines de ces mêmes cétones (9).



4

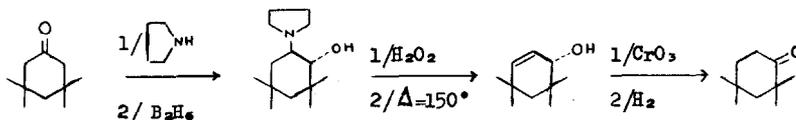


5

R = H (à partir de la méthyl-3 cyclohexanone)

R = CH<sub>3</sub> (à partir de la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone)

L'oxydation par le réactif de Jones à 0° dans l'acétone (10) des cyclohexénols obtenus, donne des cyclohexène-2 ones correspondantes avec des rendements quantitatifs et l'hydrogénation catalytique de celles-ci (PtO<sub>2</sub>) conduit aux cyclohexanones. Cette séquence est donc une méthode de déplacement du carbonyle pas trop encombré d'une cyclohexanone.



De nombreux autres cas sont en cours d'étude, tant sur des cétones et aldéhydes aliphatiques que sur d'autres cyclanones et notamment des céto-stéroïdes.

(Tous les composés décrits dans cette note ont été caractérisés par leurs propriétés spectrales : IR, RMN, spectres de masse. L'analyse quantitative des produits nouveaux a donné des résultats satisfaisants).

Les auteurs remercient très vivement Monsieur le Professeur J.M. CONIA pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

#### REFERENCES

- 1 - A.C. COPE, E.R. RUMBULL - Organic Reactions, vol. 11 p. 317, John Wiley and sons, New-York (1960).
- 2 - A.C. COPE, E. CIGANEK et J. LAZAR - J. amer. Chem. Soc. 84, 2591 (1962).
- 3 - I. J. BOROWITZ, G. J. WILLIAMS - J. Org. Chem. 32, 4157 (1967)
- 4 - A.C. COPE, E. CIGANEK - Org. Synth., vol. 39 p. 40, John Wiley and sons, New-York (1959)
- 5 - A.M. MANDROU, P. POTIN et R. WYLDE-LACHAZETTE - Bull. Soc. chim. Fr. p. 1546 (1962)
- 6 - G. WITTIG - Angew. Chem. 69, 245 (1957).
- 7 - A.C. COPE et E.M. ACTON - J. amer. chem. Soc. 80, 355 (1958)
- 8 - A.C. COPE et G.L. BINGARDNER - J. amer. chem. Soc. 79, 960 (1957)
- 9 - M. CHARLES, G. DESCOTTES, J. C. MARTIN et J. QUEROU - Bull. Soc. chim. 4159 (1968).
- 10 - A. BOWERS, T.G. HALSALL, E.R. H. JONES et A. J. LEMIN - J. chem. Soc. p. 2548 (1953).