

Preliminary communication

SUR LA SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS C-SILICIÉS D'AZIRIDINES

Françoise DUBOUDIN (avec la collaboration technique d'Odile LAPORTE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés
 Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (N° 35)
 Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération
 33405 Talence (France)

(Reçu le 15 juin 1978)

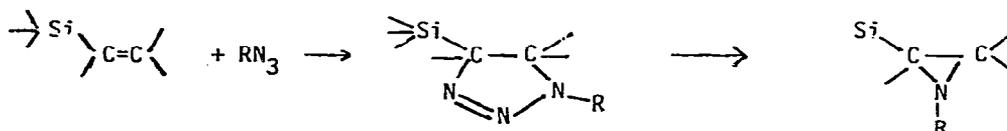
Summary

Silyl bromo azides obtained from alkenyl silanes are transformed by LiAlH_4 reduction to C-silyl-substituted aziridines.

Résumé

La réduction par LiAlH_4 de bromoazides siliciés préparés à partir d'alcenylsilanes conduit à l'obtention d'aziridines C-siliciés.

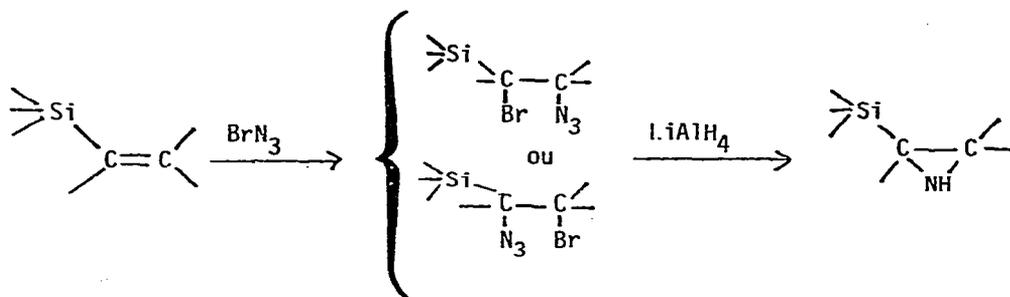
Une publication récente (1) de préparation de silylaziridines nous amène à présenter nos résultats. L'obtention de ces composés par action d'azides sur des alcenylsilanes a fait l'objet de quelques travaux (2, 3, 4).



$\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, p\text{-BrC}_6\text{H}_4$.

Par cette méthode ne peuvent être préparés que des dérivés N-substitués.

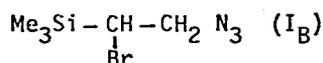
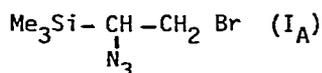
Nous avons, pour notre part, observé la formation de dérivés non substitués à l'azote au cours de la réduction par LiAlH_4 de bromoazides siliciés, composés instables, obtenus à partir d'alcenylsilanes.



Par action de BrN_3 sur le vinyl triméthylsilane $\text{CH}_2=\text{CH-SiMe}_3$, nous avons isolé le bromoazide silicié (I). Le réactif BrN_3 est préparé soit préalablement dans le pentane selon la méthode décrite par Hassner (5) (méthode A), soit "in situ" à partir de N bromosuccinimide et de NaN_3 dans un mélange DME/ H_2O (6) (méthode B).

Les rendements des deux méthodes sont comparables, respectivement 30 et 20 %.

Les données spectrométriques de I ne permettent pas de choisir entre les deux structures I_A et I_B.



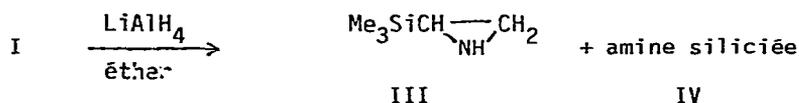
IR : 2090 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ N}_3$) 1250 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$) et 840 cm^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$) ;

RMN¹H : solvant CDCl_3 δ : 0,1 (9H, s, Me_3Si) 3- 3,7 (3H, m, ABC de CH-CH_2) ppm ;

RMN¹³C : solvant CDCl_3 "off resonance" δ : - 0,5 (q, Me_3Si) 40,6 (d, CH-SiMe_3)

55,2 (t, CH_2) ppm ; S.M. : m/e 139 - 137 (Me_2SiBr^+), 115 ($\text{Me}_3\text{SiN}_3^+$)[†], 100 ($\text{Me}_2\text{SiN}_3^+$)[†], 73 (Me_3Si^+)[†] pic de base.

La réduction de I est effectuée dans l'éther par LiAlH_4 selon un mode opératoire déjà décrit (7). Après hydrolyse, l'alumine est séparée par filtration et le solvant est chassé par distillation :



Par CPV (SE 30 10 %, 45°C) couplée à un appareil de spectrographie de masse, on montre qu'il se forme un mélange d'aziridine (III) (57 %) et d'une amine siliciée (IV) (43 %).

III : m/e 115 (M)[†], 114 (M-H)[†], 100 (M-Me)[†] pic de base, 73 (Me_3Si^+), 74 (Me_3SiH^+)[†]

IV : m/e 117 (M)[†], 116 (M-H)[†], 102 (M-Me)[†], 100 (M-NH₃)[†], 89 ($\text{Me}_3\text{SiNH}_2^+$)[†]

74 (Me_3SiH^+)[†] pic de base, 73 (Me_3Si^+), 30 ($\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$)[†]

Nous avons observé, au cours de la distillation, une décomposition importante de VI et noté, sa disparition totale par chauffage 2 h à 180° et sa transformation en un produit visqueux, fortement coloré en jaune que nous n'avons pas identifié.

Afin de déterminer la structure des produits éthyléniques formés au cours de la synthèse de V, nous avons effectué après réduction du bromoazide V, une étude CPV (SE 30 10 %, 140°C) couplée avec la spectrographie de masse. Nous avons constaté une forte instabilité thermique de ce milieu et avons repéré la présence notamment de bromostyrène *cis* et *trans* m/e 182-184 (M)⁺ et 103 (M-HBr)⁺, du triméthylsilylacétylène m/e 174 (M)⁺ et 159 (M-Me)⁺ et de l'aziridine VI (mélange *trans* + *cis* dans le rapport 90/10) m/e 191 (M)⁺ 190 (M-H)⁺ 176 (M-NH)⁺ 118 (M-Me₃Si)⁺ 117 (M-Me₃SiH)⁺ 73 (Me₃Si)⁺ pic de base.

Le bromostyrène ne peut se former que par décomposition de V et sa présence laisse penser que la structure de ce dernier est V_B.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.R. BASSINDALE, A.G. BROOK, P.F. Jones et J.A.G. STEWART.
J. Organometal. Chem. 152 (1978) C₂₅.
- 2 E. ETTENHUBER et K. RÜHLMANN, Chem. Ber. 101 (1968) 743.
- 3 K.A. ANDRIANOV, V.I. SIDOROV et L.M. KHANANASHVILI, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 158 (1964) 987.
- 4 K.A. ANDRIANOV, V.I. SIDOROV et L.M. KHANANASHVILI, J. Gen. Chem. USSR 36 (1966) 178.
- 5 A. HASSNER et F. BOERWINKLE, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 216
- 6 D. VAN ENDE et A. KRIEF, Ang. Chem. Internat. Edit. 13 (1974) 279
- 7 A. HASSNER, G. J. MATTHEWS et F.W. FOWLER, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 5046
- 8 J.J. EISCH et M. W. FOXTON, J. Org. Chem. 36 (1971) 3520
- 9 S. L. MANATT, G.L. JUVINALL et D.D. ELLEMAN, J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 2220.