

HYDROBORATION D'AZIRIDINES VINYLIQUES.

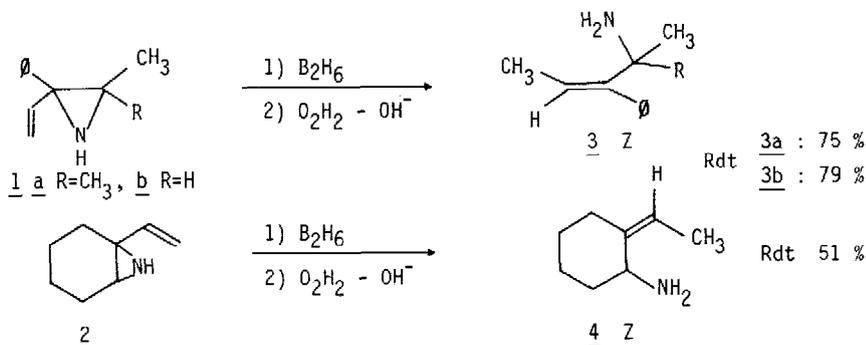
SYNTHÈSE STÉRÉOSPÉCIFIQUE D'AMINES PRIMAIRES ALLYLIQUES.

par Réfaat CHAABOUNI, André LAURENT* et Bernard MARQUET

Laboratoire de Chimie Organique III, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

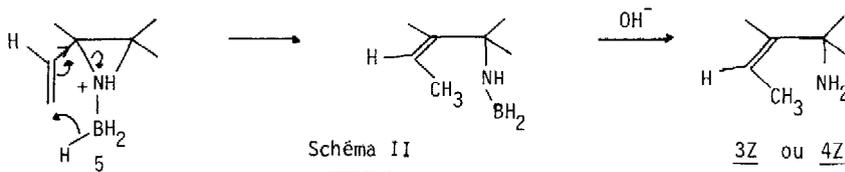
(Received in France 14 January 1976; received in UK for publication 2 February 1976)

L'action du diborane (T.H.F.) sur des aziridines vinyliques 1 et 2 (1) ne conduit pas, après oxydation, à des aziridines-alcools, mais à des amines primaires allyliques 3 et 4.



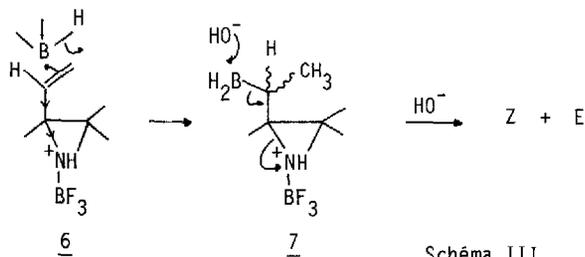
Rappelons qu'il n'existe pas de méthode générale de synthèse des amines primaires allyliques substituées.

La réaction est stéréospécifique ; il ne se forme que l'isomère Z. L'obtention de l'amine à partir de l'organoborane ne nécessite pas la réaction d'oxydation ; l'hydrolyse de l'organoborane peut être réalisée uniquement avec de la soude. La réaction peut être effectuée en utilisant une demi mole de B_2H_6 par mole d'aziridine. Cette dernière observation et l'obtention d'un seul diastéréoisomère conduisent à penser qu'il y a complexation de l'atome d'azote par BH_3 , puis transfert intramoléculaire d'un ion hydrure (5, schéma II).



Cette complexation polarise la double liaison éthylénique, ce qui facilite le transfert de l'ion hydrure du bore sur le carbone terminal. Nous avons confirmé ce mécanisme en effectuant au préalable la complexation de l'azote par BF_3 . Ainsi, il n'y a plus de possibilité de transfert intramoléculaire lors de l'addition de B_2H_6 , mais comme la polarisation du système

éthylénique subsiste. l'addition de l'ion hydrure s'effectue toujours sur le carbone terminal 6.



	Rdt %	Z/E
<u>3a</u>	42	53/47
<u>3b</u>	58	82/18
<u>4</u>	32	72/28

La stéréochimie de la réaction n'est plus contrôlée par un état de transition cyclique, les deux organoboranes diastéréoisomères 7 se forment. Les deux amines E et Z sont obtenues par une réaction de trans élimination des organoboranes, élimination provoquée par la base OH⁻ (cette dernière étape est conforme aux mécanismes proposés par PASTO (2) pour d'autres organoboranes).

Résultats expérimentaux : a) A 10⁻² mole d'aziridine vinylique dissoute dans 40 ml de THF, on ajoute à 0°, 14 ml de diborane 1M/1 (THF). Agitation à 25° de 2 à 6 h (disparition ν_{C=C}). Evaporation du THF. L'aminoborane est traité par 1,8 g de NaOH, 8 ml d'H₂O₂ à 110 vol. dans 60 ml d'alcool 95°. Reflux 15 h. Evaporation, lavage par une solution saturée de NaCl. Extraction par CHCl₃ en continu.

b) A 10⁻² mole d'aziridine vinylique dissoute dans 40 ml de THF anhydre, on ajoute à 0°, un équivalent d'éthérate de BF₃. On laisse à cette température en agitant 15 mn puis on additionne 1/2 équivalent de B₂H₆. On suit le même mode opératoire que précédemment

3aZ : IR : ν_{NH₂} = 3350-3280 et ν_{C=C} = 1630 - RMN : 1,93 (d, 3H) ; 5,3 (q, 1H) ; 1,25 (s, 6H) - Masse : 2 M⁺ (0%) ; 160 ; 58 (100 %).

3aE : IR : ν_{NH₂} = 3360-3270 - RMN : 1,25 (d, 3H) ; 5,7 (q, 1H) ; 1,1 (s, 6H) - Masse : M⁺ (0%) ; 160 ; 58 (100 %).

3bZ : IR : ν_{NH₂} = 3360-3290 - RMN : 1,82 (d, 3H) ; 5,40 (q, 1H) ; 1,12 (d, 3H) ; 4,2 (q, 1H) - Masse : 2 M⁺ 161 (0,4 %) ; 146 ; 144 ; 43 (100 %).

3bE : IR : ν_{NH₂} = 3350-3270 et ν_{C=C} = 1660 - RMN : 1,46 (d, 3H) ; 5,65 (q, 1H) ; 1,06 (d, 3H) ; 3,65 (q, 1H).

4Z : IR : ν_{NH₂} = 3360-3280 - RMN : 1,6 (d,d, 3H) ; 5,15 (q,d, 1H) ; 4 (1H) - Masse : M⁺ 125 (36 %) ; 110 (100 %).

4E : IR : ν_{NH₂} = 3360-3280 et ν_{C=C} = 1670 - RMN : 1,6 (d, 3H) ; 5,4 (q, 1H) ; 3,23 (1H) - Masse : 2 M⁺ 125 (39 %) ; 110 (100 %).

Les analyses sont conformes. La synthèse de 3aE a été réalisée par une autre méthode.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. n° 74-7-0537.

Références

- 1 - Synthèse des aziridines 1 et 3 : R. CHAABOUNI et A. LAURENT, Synthesis, 1975, 464.
- 2 - D.J. PASTO et R. SNYDER, J. org. chem., 1960, 31, 2777.