

Preliminary communication

SYNTHESE ET REACTIVE D'iodo-AZIDES SILICIÉS

FRANÇOISE DUBOUDIN (avec la collaboration technique d'ODILE LAPORTE)

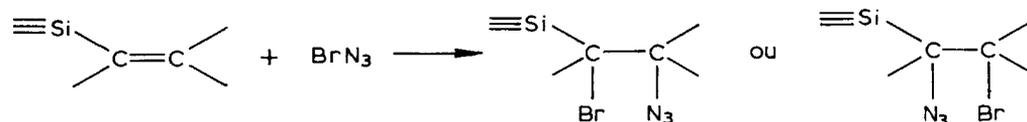
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (No. 35) Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 12 avril 1979)

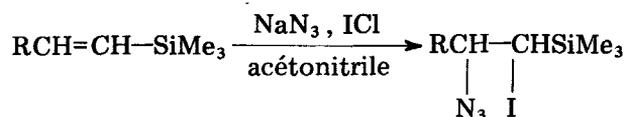
Summary

Addition of IN_3 to alkenyltrimethylsilanes occurs with regio- and stereospecificity to give adducts in which iodine is attached to the carbon atom bonded to silicon. Their transformation by *t*-BuOK elimination and LiAlH_4 reduction are investigated.

Nous avons récemment montré [1] que l'action de BrN_3 sur un alcénylsilane conduit à un bromoazide silicié dont la structure n'a pu être élucidée:



Les iodoazides correspondants ont été synthétisés par action de IN_3 [2] dans l'acétonitrile sur les alcénylsilanes et leurs structures ont été déterminées par RMN ^{13}C , l'iode produisant un blindage de l'atome auquel il est lié [3] (contrairement au brome qui induit un déblindage).

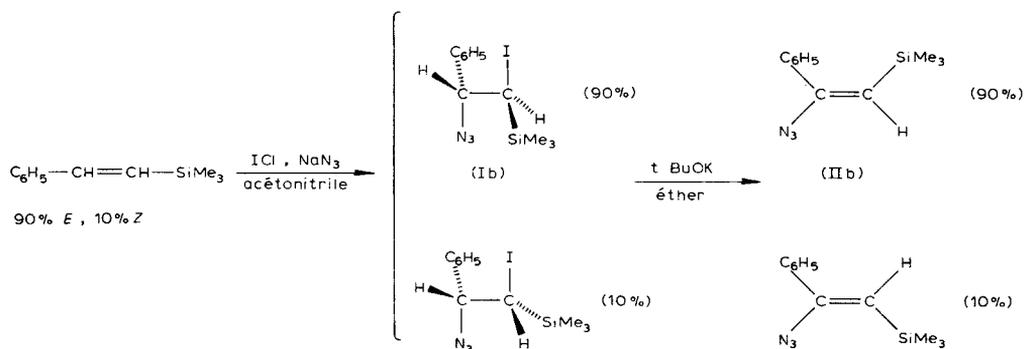


(a, R = H (rdt. 78%); b, R = Ph (rdt. 76%); c, R = Me (rdt. 78%))

La régiospécificité de cette addition est liée vraisemblablement à la formation d'un ion iodonium dont l'attaque nucléophile par l'anion azidure est contrôlée à la fois par l'aptitude de l'atome de silicium à stabiliser l'ion carbénium en β [4] et par l'encombrement stérique [5] au niveau du carbone en β de l'atome de silicium. Ce dernier facteur permet d'expliquer la non réactivité vis à vis de

IN₃ de l'alcénylsilane Me₃Si—CH=CH—SiMe₃ (**E**). Par ailleurs nous avons constaté l'absence de réaction avec Et₃SiCH=CH₂. Ceci peut être interprété par une interaction stérique forte entre l'atome d'iode et le groupe Et₃Si dans l'iodoazide attendu.

L'addition de IN₃ aux alcènes est connue comme étant de type *anti* [2], cependant dans quelques exemples une *syn* addition intervient [6]. Nous avons montré que l'addition de IN₃ aux alcénylsilanes est de type *anti*. Pour cela, nous avons traité par *t*-BuOK dans l'éther le mélange d'iodo-azides (**Ib**) préparé à partir du β triméthylsilylstyrène (90% *E*, 10% *Z*) et isolé les azides insaturés **IIb** (90% *E*, 10% *Z*):

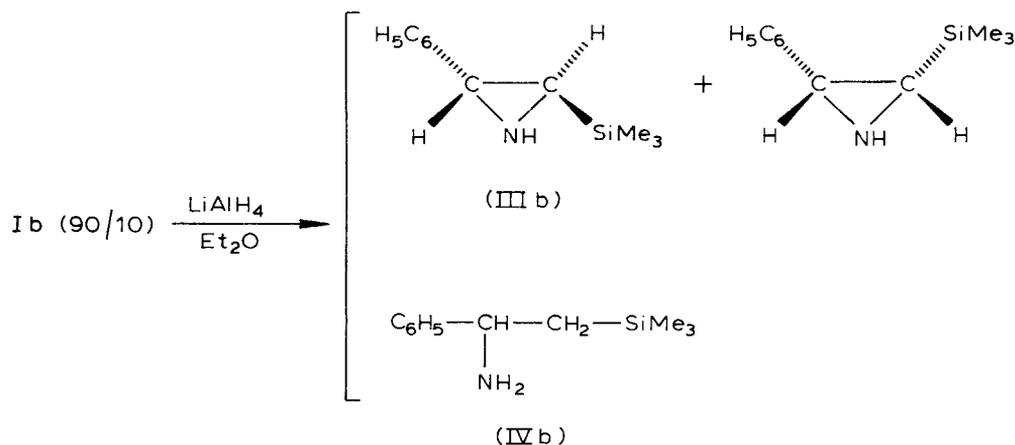


Les structures des produits **IIb** ont été déterminées à partir des données IR et RMN ¹H, en tenant compte de l'effet d'anisotropie du groupe azide [2].

Un résultat identique a été obtenu à partir des iodoazides **Ic** MeCH—CHSiMe₃

$\begin{array}{c} \text{N}_3 \quad \text{I} \\ | \quad | \\ \text{MeCH} - \text{CHSiMe}_3 \end{array}$

La réduction par AlLiH₄ du mélange d'iodoazides **Ib** (90/10) confirme les déterminations stéréochimiques précédentes et conduit à l'obtention d'un mélange d'amine (**IVb**) (30%) et d'aziridines (**IIIb**) (70%) de structures *trans* (90%) et *cis* (10%) déterminées par RMN ¹H à partir de la valeur de la constante de couplage *J*(H₂ H₃) (*J*_{*cis*} = 7 Hz, *J*_{*trans*} = 4.2 Hz):



Le composé Ic est de même réduit en un mélange amine IVc (56%) et aziridines IIIc (44%)

Nos résultats stéréochimiques sont en accord avec ceux obtenus par Witham [7] lors de l'action du mélange $I_2/LiN_3/CHCl_3/sulpholane$ sur le triméthylsilyl-1 cyclohexène. Cependant, cet auteur ne signale pas la formation d'amine lors de la réduction par $LiAlH_4$ de l'iodoazide. Nous l'avons toujours observée, y compris à partir de Ia (IVa 56%, IIIa 44%), et avons montré qu'elle ne provient pas d'une réduction de l'aziridine par $LiAlH_4$. La formation d'amine est vraisemblablement due à une hydrogénéolyse de la liaison carbone-halogène, ce qui explique que son pourcentage est plus faible avec les bromoazides [1] qu'avec les iodoazides, et est également liée à la présence du groupe triméthylsilyle (la réduction par $LiAlH_4$ de $t-C_4H_9CH(I)CH_2N_3$ donne uniquement l'aziridine [8]).

L'étude de la réaction des azides siliciés est activement poursuivie car ils se révèlent d'intéressants intermédiaires, conduisant à de nouveaux dérivés organosiliciques, en particulier la réduction des azides II par $LiAlH_4$ donne des imines ou ène amines siliciés.

Bibliographie

- 1 F. Duboudin, *J. Organométal. Chem.*, 156 (1978) C25.
- 2 F.W. Fowler, A. Hassner et L.A. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2077.
- 3 F.W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, 1976, p. 34.
- 4 C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1255.
- 5 A. Hassner, *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 9.
A. Hassner, *J. Org. Chem.*, (1968) 2685.
A. Hassner, F.P. Boerwinkle et A.B. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4879.
- 6 R.C. Cambie, P.S. Rutledge, T. Smith-Palmer, et P.D. Woodgate, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1977) 2250;
R.C. Cambie, R.C. Hayward, P.S. Rutledge, T. Smith-Palmer, B.E. Swedlund et P.D. Woodgate, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1979) 180; P.D. Woodgate, H.H. Lee, P.S. Rutledge et R.C. Cambie, *Synthesis* (1977) 462.
- 7 E.J. Thomas et G.H. Whitham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 212.
- 8 A. Hassner, G.J. Matthews et F.W. Fowler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5046.