


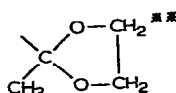
SUR L'EMPLOI D'ORGANOMAGNÉSIENS FONCTIONNELS
 $Y-(CH_2)_n-MgX$ À LA SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS DU BORE DU TYPE
 $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$

L. MIGINIAC ET J. BLAIS

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86, Poitiers (France)


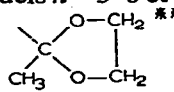
(Reçu le 30 décembre 1970)

SUMMARY

Various boronates $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$ [$n=3-6$, $-Y=-Cl, -Br, -I, -O-$  $-OH, -C\equiv N, -COOC_4H_9, -N(C_2H_5)_2,$  $, -CO-CH_3$] were ob-

tained, either by direct organometallic synthesis or by conversion of a functional derivative obtained by organometallic synthesis.

RÉSUMÉ

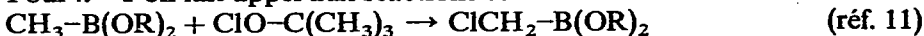
Il a été obtenu, soit par synthèse organométallique directe, soit par transformation d'un dérivé fonctionnel préparé selon la méthode précédente, plusieurs boronates $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$ pour lesquels $n=3-6$ et $-Y=-Cl, -Br, -I, -O-$  $-OH, -C\equiv N, -COOC_4H_9, -N(C_2H_5)_2,$  $-CO-CH_3.$

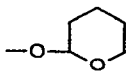
INTRODUCTION

Si l'obtention de boronates à partir d'organométalliques saturés¹, aryliques^{2,3}, vinyliques^{4,5}, acétyléniques⁶⁻⁸, allyliques, propargyliques et alléniques^{9,10} a été très étudiée, par contre la préparation de boronates à partir d'organomagnésiens fonctionnels $Y-(CH_2)_n-MgX$ ($n \geq 3$) n'a pas encore été envisagée.

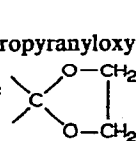
D'ailleurs la préparation des organoboronates ω -fonctionnels a été assez peu étudiée jusque là; seuls des exemples relatifs aux termes $n=1, 2, 3$ ont fait l'objet de quelques publications et les méthodes d'obtention sont variées:

Pour $n=1$ on fait appel aux réactions suivantes:



* Le symbole $-O-THP$ représentera dans le texte le groupement tétrahydropyranyloxy: 

** Le symbole $-DOL-$ représentera dans le texte le groupement dioxolane



Pour $n=2$ et $n=3$, on envisage généralement l'addition d'un composé $Y-H$ à un vinylboronate¹³⁻¹⁵ et à un allylboronate¹⁵. Il faut cependant noter que de telles réactions d'addition peuvent conduire à un mélange de deux produits¹⁶.

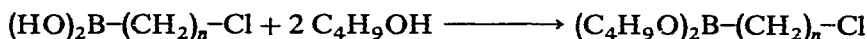
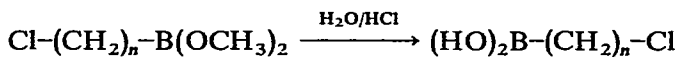
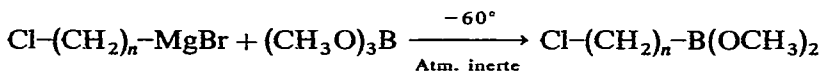
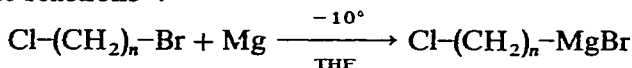
Pour atteindre la structure $(RO)_2B-(CH_2)_n-Y$, on pourrait envisager également l'addition d'un composé $(RO)_2BH$ aux dérivés insaturés $CH_2=CH-(CH_2)_{n-2}-Y$ ¹⁷, mais d'une part la préparation de la matière première est difficile [on ne signale que la préparation de $(CH_3O)_2BH$ et de $(C_2H_5O)_2BH$ ^{18,19}] et d'autre part une telle addition n'est probablement pas univoque.

Nous avons donc étudié la mise au point d'une méthode générale de synthèse de dérivés $Y-(CH_2)_n-B(OR)_2$, pour $n \geq 3$, faisant appel à l'action d'organomagnésiens ω -fonctionnels sur les borates.

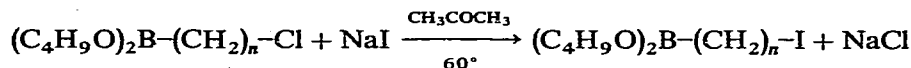
RÉSULTATS

(I). Action des organomagnésiens fonctionnels $Cl-(CH_2)_n-MgBr$: préparation de dérivés $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$ avec $-Y = -Cl, -I, -C \equiv N, -COOC_4H_9$

(1). Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-Cl$ ($n=4, 5, 6$). L'action de $Cl-(CH_2)_n-Br$ ($n \geq 4$) sur le magnésium au sein du tétrahydrofurane, peut conduire, par une réaction unilatérale au monomagnésien $Cl-(CH_2)_n-MgBr$ ^{20,21}. L'action de tels magnésiens sur un borate nous a permis d'obtenir plusieurs dérivés chlorés, selon la suite de réactions* :

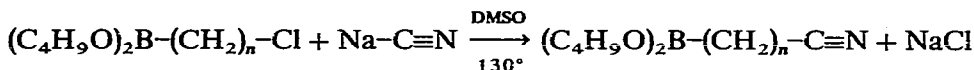


(2). Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-I$ ($n=4, 5, 6$). Sur les dérivés chlorés précédemment obtenus nous avons fait agir NaI , au sein de l'acétone anhydre, à reflux du solvant²² :



Dans le cas de $n=6$ le produit obtenu est impur par suite d'une décomposition partielle à la distillation.

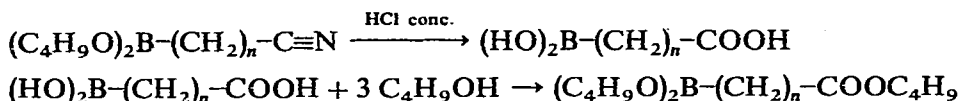
(3). Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-C \equiv N$ ($n=4, 5, 6$). L'action sur les borates chlorés du cyanure de sodium en présence de chlorure cuivreux, au sein du méthanol anhydre porté à reflux, n'a donné aucun résultat. Par contre l'emploi du diméthylsulfoxyde anhydre comme solvant^{23,24} a permis de réaliser la réaction :



* Le schéma réactionnel reste le même pour l'action sur les borates des autres magnésiens fonctionnels utilisés dans ce travail et ne sera donc pas répété par la suite.

Signalons que des essais effectués dans le cas $n=4$ n'ont conduit qu'à un produit souillé d'impuretés très difficiles à éliminer.

(4). *Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-COOC_4H_9$ ($n=5, 6$).* Nous avons fait subir aux nitriles précédemment obtenus une hydrolyse acide^{25,26} suivie d'une réestérification à l'aide de nC_4H_9OH :

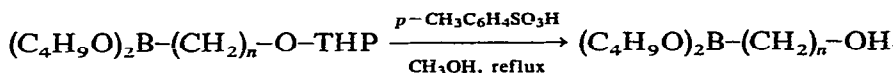


(II) *Action des organomagnésiens fonctionnels $THP-O-(CH_2)_n-MgCl$: préparation de dérivés $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$ avec $-Y=-O-THP, -OH, -Br$*

(1). *Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-O-THP$ ($n=4, 5, 6$).* Les acétals halogénés du type $Cl-(CH_2)_n-O-THP$ ($n \geq 3$) peuvent être transformés en organomagnésiens, au sein du tétrahydrofurane, à 25°²⁷.

Leur action sur les borates nous a permis d'obtenir avec de bons rendements les boronates correspondants, dans les cas de $n=4, 5, 6$, mais nous n'avons pas pu obtenir le produit correspondant à $n=3$; ceci est vraisemblablement dû au fait que les dérivés du bore γ -substitués par des groupements $-X$ ou $-OR$ se décomposent très facilement en conduisant à des cyclopropanes²⁸.

(2). *Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-OH$ ($n=4, 5, 6$).* La méthode couramment utilisée pour régénérer la fonction alcool est un chauffage à 150° en présence d'acide phosphorique. En raison de la fragilité de nos composés nous avons préféré opérer selon²⁹:



Signalons cependant que nous n'avons pas pu obtenir l'alcool pour $n=6$.

(3). *Préparation de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-Br$ ($n=4, 5$).* Les alcools précédemment obtenus ont été traités par PBr_3 , puis réestérifiés à l'aide de butanol. On obtient ainsi très facilement les dérivés bromés correspondants. Cette méthode semble être plus générale que celle publiée récemment signalant l'obtention de $(CH_3O)_2B-(CH_2)_4-Br$ ³⁹.

(III). *Action des organomagnésiens fonctionnels $(C_2H_5)_2N-(CH_2)_n-MgCl$: préparation de dérivés $(C_4H_9O)_2B-N(C_2H_5)_2$*

Les amines chlorées $Cl-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ $n \geq 3$ peuvent être transformées en organomagnésiens au sein de l'éther anhydre, à 35°³⁰, (sauf pour $n=4$ et 5); ces organométalliques nous ont permis d'obtenir, selon le schéma réactionnel classique, les boronates $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ pour $n=3$ et $n=6$.

(IV). *Action des organomagnésiens fonctionnels $CH_3-DOL-(CH_2)_n-MgX$: préparation de dérivés $Y-(CH_2)_n-B(OC_4H_9)_2$ avec $-Y=-DOL-CH_3$ et $-CO-CH_3$*

Après blocage de la fonction cétone selon³¹, les cétones halogénées $R-CO-(CH_2)_n-X$ ($n \geq 3$) peuvent être transformées en organomagnésiens au sein du tétrahydrofurane, à 50°³², et nous avons utilisé de tels organomagnésiens dans les cas de $n=3$ et $n=4$ pour la synthèse de boronates à fonction cétone.

Le produit bloqué a été isolé pour $n=3$ et la cétone a été ensuite obtenue en traitant ce composé par une solution diluée de SO_4H_2 , puis en réestérifiant avec du butanol.

Dans le cas de $n=4$, la cétone a été obtenue directement, le déblocage s'étant effectué lors du traitement par la solution d'acide chlorhydrique.

CONCLUSION

Cette étude permet de conclure que l'emploi des organomagnésiens fonctionnels $\text{Y}-(\text{CH}_2)_n-\text{MgX}$ ($n \geq 3$) constitue une méthode générale d'obtention de boronates ω -fonctionnels.

Nous poursuivons ce travail dans notre laboratoire en étudiant notamment l'extension de cette méthode de préparation grâce à l'emploi de magnésiens fonctionnels insaturés tels que $\text{XMg}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OR}$ et $\text{XMg}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$

A une solution de 0.2 mole (20.8 g) de $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ dans 80 cm^3 d'éther anhydre, refroidie à -60° on verse goutte à goutte le magnésien préparé selon²⁰ à partir de 0.25 atome-g (6.1 g) de Mg, 0.25 mole (43 g) de chloro-1 bromo-4 butane (préparé selon réf. 33) et 230 cm^3 de THF anhydre. Le mélange réactionnel est ensuite traité par 150 cm^3 d'une solution de HCl à 10%. La phase aqueuse est extraite avec $3 \times 30 \text{ cm}^3$ de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, et après lavage avec une solution de CO_3HNa à 10%, les phases organiques réunies sont distillées. On obtient 26.6 g (Rdt. 53%) de $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$, Éb. $120\text{--}123^\circ$ (1 mm), n_D^{20} 1.4374, d_4^{20} 0.923. (Trouvé: C, 58.0; H, 10.6; B, 4.6; Cl, 14.6. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BClO}_2$ calc.: C, 58.0; H, 10.5; B, 4.4; Cl, 14.3%.)

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.25 atome-g (6.1 g) de Mg, 0.25 mole (46.5 g) de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$ (préparé selon réf. 33) et 0.2 mole (20.8 g) de $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. On obtient 20.4 g de $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ (Rdt. 39%), Éb. 135° (1 mm), n_D^{20} 1.4374, d_4^{20} 0.923. (Trouvé: C, 59.3; H, 10.8; Cl, 13.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BClO}_2$ calc.: C, 59.5; H, 10.7; Cl, 13.5%.)

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.25 atome-g (6.1 g) de Mg, 0.25 mole (50 g) de $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$ (préparé selon réf. 33) et 0.2 mole (20.8 g) de $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. On obtient 21 g de $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ (Rdt. = 38%), Éb. 120° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4416, d_4^{20} 0.921. (Trouvé: C, 60.7; H, 10.9; Cl, 12.6. $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{BClO}_2$ calc.: C, 60.8; H, 11.0; Cl, 12.8%.)

Les composés $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cl}$ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 650, 730 (C-Cl), 1325-1355 (B-O); RMN [CCl_4 , δ (ppm)]: 3.76 (t, 4, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.45 (t, 2, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 1.15-2.00 (m, autres CH_2), 0.50-1.10 (m, 6, CH_3).

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-(\text{CH}_2)_4-\text{I}$

A une solution de 0.1 mole (15 g) de NaI dans 100 cm^3 de CH_3COCH_3 anhydre,

on ajoute 0.085 mole (21 g) de dérivé chloré. On chauffe à reflux pendant 4 h, NaCl précipite. On ajoute 100 cm³ d'eau, et on extrait à l'éther puis avec n-C₄H₉OH. On obtient 4.3 g (Rdt. 15 %) de (C₄H₉O)₂B-(CH₂)₄-I, Éb. 128–129° (1 mm), n_D^{20} 1.4720. (Trouvé: C, 43.3; H, 7.5; I, 37.1. C₁₂H₂₆BIO₂ calc.: C, 42.4; H, 7.6; I, 37.4 %.)

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-I$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.08 mole (12 g) de NaI, 80 cm³ d'acétone et 0.055 mole (14 g) de dérivé chloré. On obtient 4.2 g de dérivé iodé (Rdt. = 22 %), Éb. 154–157° (1 mm), n_D^{20} 1.4702. (Trouvé: C, 44.3; H, 8.1; I, 35.6. C₁₃H₂₈BIO₂ calc.: C, 44.0; H, 7.9; I, 36.0 %.)

Les composés (C₄H₉O)₂B-(CH₂)_n-I présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): 1325–1355 (B-O); RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 3.75 (t, 4, CH₂-O), 3.15 (t, 2, CH₂-I), 1.15–2.05 (m, autres CH₂), 0.50–1.10 (m, 6, CH₃).

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-C\equiv N$

A une solution de 0.15 mole (7.5 g) de Na-C≡N dans 50 cm³ de DMSO anhydre, chauffée à 90°, on ajoute goutte à goutte 0.076 mole (20 g) de dérivé chloré. La réaction est assez vive et NaCl précipite. Après refroidissement, on ajoute 40 cm³ d'éther anhydre et on filtre. On obtient 4.1 g (Rdt. 22 %) de (C₄H₉O)₂B-(CH₂)₅-C≡N, Éb. 139° (1 mm), n_D^{20} 1.4340, d_4^{20} 0.890. (Trouvé: C, 65.7; H, 11.1. C₁₄H₂₈BNO₂ calc.: C, 66.4; H, 11.1 %.)

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_6-C\equiv N$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.15 mole (7.5 g) de Na-C≡N, 50 cm³ de DMSO et 0.1 mole (27.6 g) de dérivé chloré. On obtient 10 g de dérivé cyané (Rdt. 37 %), Éb. 135° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4365, d_4^{20} 0.887. (Trouvé: C, 66.8; H, 11.5. C₁₅H₃₀BNO₂ calc.: C, 67.4; H, 11.2 %.)

Les composés (C₄H₉O)₂B-(CH₂)_n-C≡N présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): 2230 (C≡N), 1325–1355 (B-O); RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 3.73 (t, 4, CH₂-O), 2.25 (t, 2, CH₂-C≡N), 1.15–1.80 (m, autres CH₂), 0.50–1.10 (m, 6, CH₃).

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-COOC_4H_9$

On chauffe à reflux pendant 4 h 0.035 mole (9 g) de nitrile et 12 cm³ d'une solution de HCl 12 N. Après refroidissement on ajoute 13 cm³ d'eau et on neutralise par une solution de NaOH 3 N. On extrait à l'éther puis au butanol. On obtient 4.1 g (Rdt. 36 %) de (C₄H₉O)₂B-(CH₂)₅-COOC₄H₉, Éb. 149° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4331, d_4^{20} 0.913. (Trouvé: C, 65.7; H, 11.5. C₁₈H₃₇BO₄ calc.: C, 65.8; H, 11.3 %.)

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_6-COOC_4H_9$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.03 mole (8 g) de nitrile et 5 cm³ de HCl 12 N. On obtient 3.9 g d'ester (Rdt. 38 %), Éb. 155° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4340, d_4^{20} 0.899. (Trouvé: C, 67.2; H, 11.5. C₁₉H₃₉BO₄ calc.: C, 66.7; H, 11.4 %.)

Les composés (C₄H₉O)₂B-(CH₂)_n-COOC₄H₉ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): 1735 (C=O), 1325–1355 (B-O); RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 3.98 (t, 2, CH₂-O-CO), 3.74 (t, 4, CH₂-O), 2.15 (t, 2, CH₂-CO-O), 1.15–1.80 (m, autres CH₂), 0.50–1.10 (m, 9, CH₃).

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-O-THP$

A une solution de 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$ dans 80 cm³ d'éther anhydre, refroidie à -60°, on verse goutte à goutte le magnésien préparé selon réf. 27 à partir de 0.24 atome-g (6 g) de Mg, 0.2 mole (38.5 g) de dérivé pyrannylé $Cl-(CH_2)_4-O-THP$ (préparé selon réf. 34) et 140 cm³ de THF anhydre. Le mélange réactionnel est ensuite traité par 150 cm³ d'une solution de HCl à 10%. La phase aqueuse est extraite par 3 × 30 cm³ de *n*-C₄H₉OH et les phases organiques réunies sont lavées par une solution de CO₃HNa à 10% puis distillées. On obtient 33.6 g (Rdt. 54%) de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-O-THB$, Éb. 167° (1 mm), n_D^{20} 1.4429, d_4^{20} 0.937. (Trouvé: C, 65.1; H, 11.3. C₁₇H₃₅BO₄ calc.: C, 65.0; H, 11.2%.)

 $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-O-THP$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.24 atome-g (6 g) de Mg, 0.2 mole (41.3 g) de dérivé pyrannylé (préparé selon réf. 34) et 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$. On obtient 22.3 g (Rdt. 34%). Éb. 178° (1 mm), n_D^{20} 1.4460, d_4^{20} 0.931. (Trouvé: C, 65.9; H, 11.1. C₁₈H₃₇BO₄ calc.: C, 65.9; H, 11.3%.)

 $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_6-O-THP$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.24 atome-g (6 g) de Mg, 0.2 mole (44 g) de dérivé pyrannylé (préparé selon réf. 34) et 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$. On obtient 25.3 g (Rdt. 37%), Éb. 145° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4462, d_4^{20} 0.930. (Trouvé: C, 65.9; H, 11.2. C₁₉H₃₉BO₄ calc.: C, 66.7; H, 11.4%.)

Les composés $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-O-THP$ présentent les caractéristiques suivantes: IR (cm⁻¹): 1130, 1110, 1070, 1030, 800, 760 et 710 (O-THP); 1325-1355 (B-O).

 $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-OH$

On porte à reflux pendant 2 h un mélange de 0.1 mole (31.4 g) de dérivé pyrannylé, 65 cm³ de CH₃OH anhydre, 0.2 g d'acide *p*-toluène sulfonique et 0.1 g de phénothiazine. Après refroidissement, on neutralise avec K₂CO₃ et l'on distille les produits légers. On reprend par 80 cm³ d'éther anhydre, on filtre et on distille. On obtient 4.8 g (Rdt. 21%) de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-OH$, Éb. 56° (1 mm), n_D^{20} 1.4310, d_4^{20} 0.911. (Trouvé: C, 62.7; H, 11.5. C₁₂H₂₇BO₃ calc.: C 62.6; H, 11.7%.)

 $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-OH$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.05 mole (16.4 g) de dérivé pyrannylé, 50 cm³ de CH₃OH anhydre, 0.2 g d'acide *p*-toluène sulfonique et 0.1 g de phénothiazine. On obtient 2.8 g d'alcool (Rdt. 23%). Éb. 93° (16 mm), n_D^{20} 1.4400, d_4^{20} 0.921. (Trouvé: C, 63.9; H, 11.7. C₁₃H₂₉BO₃ calc.: C, 63.9; H, 11.9%.)

Les composés $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-OH$ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): Pas de bande -OH, 1325-1355 (B-O); RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 3.40-4.0 (m, 6, CH₂-O), 1.15-1.80 (m, OH et autres CH₂), 0.50-1.10 (m, 6, CH₃).

Des études d'effet de solvant n'ont pas permis de mettre en évidence le groupement -OH. Ceci peut se justifier par la formation d'un complexe intramoléculaire.

 $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-Br$

A 0.035 mole (9.5 g) de PBr₃ refroidi à 5°, on ajoute goutte à goutte 0.032 mole

(7.3 g) de dérivé hydroxylé contenant 0.1 g de phénothiazine. On chauffe ensuite durant 5 h au bain-marie. Le mélange réactionnel est traité par 5 cm³ d'eau glacée, puis 20 cm³ d'éther et on neutralise par une solution de NaOH 3 N. La phase aqueuse est extraite par 60 cm³ de n-butanol et les phases organiques réunies sont distillées. On obtient 7.1 g (Rdt. 76%) de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_4-Br$, Éb. 95–97° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4450, d_4^{20} 1.061. (Trouvé: C, 49.5; H, 9.1; Br, 27.1. $C_{12}H_{26}BBrO_2$ calc.: C, 49.2; H, 8.9; Br, 27.3%)

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_5-Br$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.018 mole (4.2 g) de PBr_3 et 0.015 mole (3.8 g) de dérivé hydroxylé. On obtient 3.8 g de dérivé bromé (Rdt. 82%), Éb. 125° (0.5 mm), n_D^{20} 1.4462, d_4^{20} 1.049 (Trouvé: C, 50.7; H, 9.0; Br, 26.1. $C_{13}H_{28}BBrO_2$ calc.: C, 50.8; H, 9.1; Br, 26.0%)

Les composés $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-Br$ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 1325–1355 (B–O); RMN [CCl_4 , δ (ppm)]: 3.75 (t, 4, CH_2-O), 3.32 (t, 2, CH_2-Br), 1.15–2.00 (m, autres CH_2), 0.50–1.10 (m, 6, CH_3).

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$

A une solution de 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$ dans 80 cm³ d'éther anhydre, refroidie à -60° , on ajoute goutte à goutte le magnésien préparé selon réf. 30 à partir de 0.66 atome-g (16.2 g) de Mg, 0.33 mole (50 g) de chloroamine (préparée selon réf. 35, 36) et 150 cm³ d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est traité par 150 cm³ d'une solution de HCl à 10%. On traite ensuite par une solution de NaOH 2 N et le précipité est lavé par 3×40 cm³ de n-butanol. Les phases organiques réunies sont distillées. On obtient 10.8 g (Rdt. 20%) de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$, Éb. 90° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4350, d_4^{20} 0.839. (Trouvé: C, 65.9; H, 11.9; N, 5.6. $C_{15}H_{34}BNO_2$ calc.: C, 66.4; H, 12.5; N, 5.2%)

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_6-N(C_2H_5)_2$

Même mode opératoire que précédemment à partir de 0.66 atome-g (16.2 g) de Mg, 0.33 mole (63.8 g) de chloroamine (préparée selon réf. 35, 36) et 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$. On obtient 12.5 g de dérivé aminé (Rdt. 20%), Éb. 165° (1 mm), n_D^{20} 1.4405, d_4^{20} 0.856. (Trouvé: C, 68.6; H, 13.0; N, 4.5. $C_{18}H_{40}BNO_2$ calc.: C, 69.0; H, 12.8; N, 4.5%)

Les composés $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm^{-1}): 1325–1355 (B–O); RMN [CCl_4 , δ (ppm)]: 3.75 (t, 4, CH_2-O), 2.20–2.70 (m, 6, CH_2-N), 1.15–1.70 (m, autres CH_2), 0.50–1.10 (m, 12, CH_3).

$(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_3-DOL-CH_3$

A une solution de 0.2 mole (20.8 g) de $B(OCH_3)_3$ dans 80 cm³ d'éther anhydre, refroidie à -60° , on ajoute goutte à goutte le magnésien préparé, selon réf. 32 à partir de 0.45 atome-g (10.8 g) de magnésium, 0.4 mole (65.8 g) de l'acétal halogéné $Cl-(CH_2)_3-DOL-CH_3$ (préparé selon réf. 31, 37) et 200 cm³ d'éther anhydre. Après traitements habituels, on obtient 30.3 g (Rdt. 53%) de $(C_4H_9O)_2B-(CH_2)_3-DOL-CH_3$, Éb. 115° (0.1 mm), n_D^{20} 1.4371, d_4^{20} 0.943. (Trouvé: C, 62.8; H, 10.9. $C_{15}H_{31}BO_4$ calc.: C, 63.0; H, 10.8%) Spectre IR (cm^{-1}): absence de bande à 1720, 1325–1355 (B–O), 1060 (DOL).



Selon le mode opératoire décrit par Feugeas³², on met en contact à température ambiante 0.15 mole (43 g) du dérivé précédent et 60 cm³ d'une solution de SO₄H₂ à 8%. On neutralise par une solution de NaOH 2 N. La phase aqueuse est extraite par 3 × 30 cm³ de n-butanol. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaHCO₃ à 10%, puis distillées. On obtient 17.9 g (Rdt. 49%) de (C₄H₉O)₂B-(CH₂)₃-CO-CH₃, Éb. 95° (0.1 mm), n_D²⁰ 1.4308, d₄²⁰ 0.906. (Trouvé: C, 64.7; H, 11.0. C₁₃H₂₇BO₃ calc.: C, 64.5; H, 11.1%.)



Ce dérivé cétonique a été obtenu directement, selon le mode opératoire décrit précédemment à partir de 0.2 mole (20.8 g) de B(OCH₃)₃, 0.45 atome-g (10.8 g) de Mg et 0.4 mole (89.2 g) de Br-(CH₂)₄-DOL-CH₃ (préparé selon réf. 31, 38). On obtient 27 g de dérivé cétonique (Rdt. 53%), Éb. 115° (0.1 mm), n_D²⁰ 1.4329, d₄²⁰ 0.911. (Trouvé: C, 65.4; H, 11.5. C₁₄H₂₉BO₃ calc.: C, 65.5; H, 11.3%.)

Les composés (C₄H₉O)₂B-(CH₂)_n-CO-CH₃ présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): 1720 (C=O), 1325-1355 (B-O); RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 3.75 (t, 4, CH₂-O), 2.35 (t, 2, CH₂-CO), 2.00 (s, 3, CH₃-CO), 1.15-1.80 (m, autres CH₂), 0.50-1.10 (m, 6, CH₃).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. B. BRINDLEY, W. GERRARD ET M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2956 et références incluses.
- 2 M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4291.
- 3 K. TORSELL, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 1779.
- 4 H. NORMANT ET J. BRAUN, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 248 (1959) 826.
- 5 H. NORMANT ET J. BRAUN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2557.
- 6 D. S. MATTESON ET K. PEACOCK, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 369.
- 7 J. SOULIE ET P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3846.
- 8 E. FAVRE, D.E.S. Paris, 1965.
- 9 E. FAVRE ET M. GAUDEMAR, *C.R. Acad. Sci.*, 262 (1966) 1332.
- 10 E. FAVRE ET M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3724.
- 11 D. S. MATTESON, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3399.
- 12 D. S. MATTESON, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 100.
- 13 D. S. MATTESON ET J. D. LIEDTKE, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1924.
- 14 D. S. MATTESON, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 1.
- 15 D. SEYFERTH AND R. B. KING (Eds.), *Ann. Surv. Organometal. Chem.*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 2 (1965) 64; 3 (1966) 78.
- 16 D. S. MATTESON ET G. D. SCHAUMBERG, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 726.
- 17 W. H. SCHECHTER (Callery Chemical Corp.), *U.S. Pat. 3,093,674*; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 13997d.
- 18 A. B. BURG ET H. I. SCHLESSINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4020.
- 19 F. G. A. STONE ET H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2755.
- 20 M. NOEL, Thèse, Paris, 1963.
- 21 M. NOEL, J. C. COMBRET, Y. LEROUX ET H. NORMANT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 268 (1969) 1152.
- 22 H. FINKELSTEIN, *Ber.*, 43 (1910) 1528.
- 23 R. A. SMILEY ET C. ARNOLD, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 257.
- 24 L. FRIEDMAN ET H. SCHECHTER, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 877.
- 25 M. A. GOLDBERG, E. P. ORDAS ET G. CRASCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 261.
- 26 C. S. MARVEL ET W. F. TULEY, *Org. Syn.*, 1 (1941) 289.
- 27 C. CRISAN, *Ann. Chim. (Paris)*, 1 (1956) 436.
- 28 A. NESMEYANOV ET K. A. KOCHESHKOV, *Methods of elemento-organic chemistry*, North Holland Publishing Company, Vol. 1, 1967, pp. 1-357.

- 29 P. P. MONTIUN, L. BRANDSMA ET J. F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 137.
- 30 T. D. PERRINE, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1356.
- 31 E. S. SALMI, *Ber.*, (1938) 1803.
- 32 C. FEUGEAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1441 et 2568.
- 33 J. B. CLOKE, R. J. ANDERSON, J. LACHMANN ET G. E. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2791.
- 34 P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 465.
- 35 A. MARXER, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 209E.
- 36 D. S. BRESLOW, H. G. WALKER, R. S. YOST ET C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1472.
- 37 G. W. CANNON, R. C. ELLIS ET J. R. LEAL, *Org. Syn. Coll. Vol. IV*, p. 597.
- 38 E. P. ANDERSON, J. V. CRAWFORD ET M. L. SHERRIL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1294.
- 39 B. M. MIKHAILOV ET L. S. VASIL'EV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 2586.

J. Organometal. Chem., 29 (1971) 349-357