

## REACTIVITE DES PROPARGYL- ET ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE VIS-A-VIS DES DERIVES CARBONYLES

### I. CONDENSATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES PEU ENCOMBRES

EDITH FAVRE et MARCEL GAUDEMAR

*Université de Paris VI, Laboratoire de Synthèse Organométallique,  
 Bâtiment F, 11, Quai Saint Bernard, 75230 — Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 6 mars 1974)

#### Summary

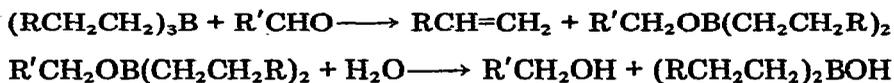
Allenylboronates react with aldehydes and ketones to give unsymmetrical borates. Alcohols are obtained after hydrolysis in 50—80% yields. With sterically unhindered carbonyl compounds boronates react by the propargyl—allenyl rearrangement.

#### Résumé

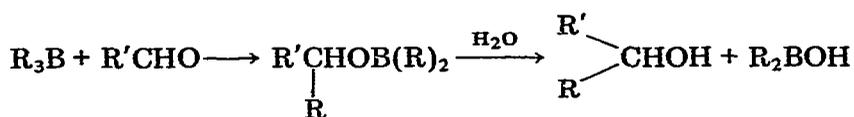
Les allényl-boronates de dibutyle, opposés aux dérivés carbonylés, conduisent à des borates dissymétriques qui, par hydrolyse, libèrent les alcools attendus. Dans le cas d'aldéhydes et de cétones peu encombrés, que la structure du boronate de départ soit allénique ou propargylique, nous observons une transposition totale.

#### Introduction

Les alkylboranes sont susceptibles de réagir avec les aldéhydes ou les cétones selon deux schémas: soit réduction du dérivé carbonylé en alcool [1—3] avec formation d'une oléfine, réaction qui s'apparente aux réductions par les magnésiens:



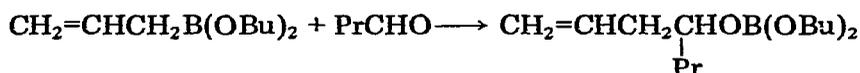
soit addition de l'organoborane sur le carbonyle, le boronite obtenu pouvant libérer l'alcool par hydrolyse [4], cette réaction rappelant la classique synthèse de Grignard:



Les exemples illustrant ce dernier schéma portent soit sur des dérivés carbonylés  $\alpha, \beta$ -insaturés opposés à des trialkyl ou triallyl boranes [5-8], soit sur des aldéhydes ou des cétones saturés opposés à des boranes allyliques [9,10].

Nous voyons donc le rapprochement qu'il est possible de faire entre un borane et un magnésien. La comparaison peut-elle être étendue aux boronates  $RB(OR')_2$ , B jouant le rôle du magnésium et  $OR'$  celui de X?

A cet effet, nous avons déjà montré que l'allyl- et l'allényl-boronate de dibutyle se condensent avec l'aldéhyde butyrique comme le ferait un magnésien [11]

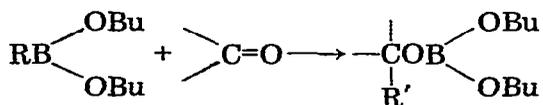


Le borate dissymétrique obtenu peut être: soit distillé ce qui conduit à du borate de butyle et à un borate éthylénique symétrique; soit hydrolysé avec formation d'un alcool  $\beta$ -éthylénique et d'acide borique.

L'objet de ce travail est de généraliser cette étude en série propargylique.

### Préparation des borates dissymétriques et symétriques

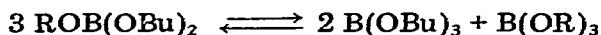
Opposés aux aldéhydes ou aux cétones les allényl- et propargyl-boronates de dibutyle conduisent à des borates dissymétriques:



où  $R'$  se déduit de  $R$ , suivant que celui-ci est acétylénique ou allénique, par transposition propargylique ou rétropropargylique.

Les aldéhydes se montrent beaucoup plus réactifs que les cétones, leur condensation étant exothermique et immédiate, alors que dans le cas des cétones la réaction est très lente; cette dernière peut être alors conduite dans un autoclave et accélérée par une augmentation convenable de la température.

Notons que ces borates dissymétriques ne sont généralement pas distillables; sous l'effet de la chaleur ils se dismutent suivant l'équilibre:



Finalement nous obtenons le borate le plus léger et le borate le plus lourd. Malgré ce phénomène, déjà observé par Thomas lors de la synthèse de borates [12], nous pensons avoir isolé les borates dissymétriques avec un degré de pureté satisfaisant, après élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès sous vide et sans chauffage. En effet, d'une part la spectrographie infrarouge montre une condensation totale: la bande allénique du boronate disparaît complètement; or, cette bande est caractéristique de par son abaissement et n'interfère pas avec celle du borate qui se forme au cours de la réaction. Dans le cas du

TABLEAU 1

## BORATES OBTENUS PAR REACTION DES ALDEHYDES AVEC LES ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE

Produits de départ	Borates dissymétriques	Eb (°C/mm Hg)	Rdt (%)	Borates symétriques	Eb (°C/mm Hg)	Rdt (%)
$C_2H_7CHO$ + $CH_2=C=CHB(OBu)_2$	$HC\equiv CCH_2CH(C_2H_7)OB\text{<}$ (I)	a	b	$[CH\equiv CCH_2CH(C_2H_7)O]_3B$ (IX)	121/0.5	77
$C_2H_5CHO$ +	$C_2H_5C\equiv CCH_2CH(C_2H_5)OB\text{<}$ (II)	a	b			
$\left\{ \begin{array}{l} CH_2=C=CB(OBu)_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$	$CH_2=C=CH(C_2H_5)OB\text{<}$ $C_2H_5$ (III)	a	b			
$C_2H_5C\equiv CCH_2B(OBu)_2$						
$C_2H_5CHO$ +	$C_3H_7C\equiv CCH_2CH(C_2H_5)OB\text{<}$ (IV)	a	b	$[C_3H_7C\equiv CCH_2CH(C_2H_5)O]_3B$ (X)		
$\left\{ \begin{array}{l} CH_2=C=CB(OBu)_2 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$	$CH_2=C=CH(C_2H_5)OB\text{<}$ $C_3H_7$ (V)	a	b	$[CH_2=C=C(C_3H_7)CH(C_2H_5)O]_3B$ (XI)	114/0.1	55
$C_3H_7C\equiv CCH_2B(OBu)_2$						
$C_2H_5CHO$ +	$CH\equiv CCHCH(C_2H_5)OB\text{<}$ $C_3H_7$ (VI)	a	b	$[CH\equiv CCH(C_3H_7)CH(C_2H_5)O]_3B$ (XII)	140/0.1	60
$C_3H_7CH=C=CHB(OBu)_2$						
$C_2H_5CHO$ +	$CH_3CH=C=CCH(C_2H_5)OB\text{<}$ $Ph$ (VII)	a	b			
$PhC\equiv CCHB(OBu)_2$ $CH_3$						
$CH_3COCH_3$ +	$CH\equiv CCH_2C(OB\text{<})$ $CH_3$ (VIII)	119/12	55			
$CH_2=C=CHB(OBu)_2$						

<sup>a</sup> Non distillé. <sup>b</sup> Rendement quantitatif en produit brut.



pentadiényl-1,2 et de l'hexadiényl-1,2 boronate de dibutyle qu'il est difficile d'obtenir exempts d'un certain pourcentage d'acétylénique. Nous avons démontré le retournement de structure sur ces exemples [13]. Des échantillons de boronate contenant des taux différents d'isomère allénique ont été isolés par distillation, et dosés par RMN; puis nous avons condensé, dans les mêmes conditions, l'aldéhyde propionique sur chaque mélange.

Nous avons déterminé le pourcentage allénique—acétylénique des borates ou des alcools obtenus. Les borates sont dosés en utilisant les signaux des protons du groupe (O—CH<sub>2</sub>) comme dans le cas des boronates; quant aux alcools, on considère les protons alléniques et le proton fixé sur le carbone portant l'hydroxyle.

Nos résultats sont groupés dans le Tableau 3. Dans tous les cas nous observons, quelle que soit la composition du mélange de départ, que le taux d'allénique obtenu correspond sensiblement à la proportion de boronate acétylénique de départ. Ainsi chaque ester réagit pour son propre compte, l'isomère acétylénique conduisant au borate allénique et inversement. Avec les borates, l'erreur est au plus égale à 5%, (ce qui correspond à la précision de nos dosages); pour les alcools, la différence entre les pourcentages théoriques et expérimentaux est de l'ordre de 10%; ceci n'est pas anormal compte tenu de l'hydrolyse qui n'est pas quantitative et de la distillation.

Cette série d'essais nous permet d'avancer trois conclusions:

(1) Dans le cas du pentadiényl et de l'hexadiényl-1,2 boronate de dibutyle intervient un retournement complet de structure lors de l'addition sur l'aldéhyde.

TABLEAU 3

POURCENTAGES ALLENIQUE—ACÉTYLÉNIQUE DES BORATES ET DES ALCOOLS OBTENUS

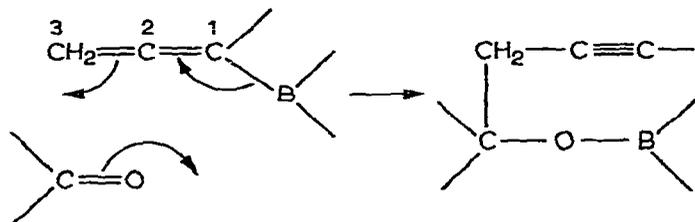
% en forme allénique du boronate de départ		% en forme allénique du produit de la condensation		% attendu en forme allénique
$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{B}$	31	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{CHOHC}_2\text{H}_5$	80	69
	84	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{CHOB}(\text{OBu})_2$	11	16
$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{B}$	46	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{CHOHC}_2\text{H}_5$	45	54
	75	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{CHOHC}_2\text{H}_5$	16	25
	40	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{CHOB}(\text{OBu})_2$	60	60
	90	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{CHOB}(\text{OBu})_2$	6	10
	0	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}\text{CHOB}(\text{OBu})_2$	97	100

Ainsi quel que soit le boronate de départ nous obtenons toujours le borate ou l'alcool transposé.

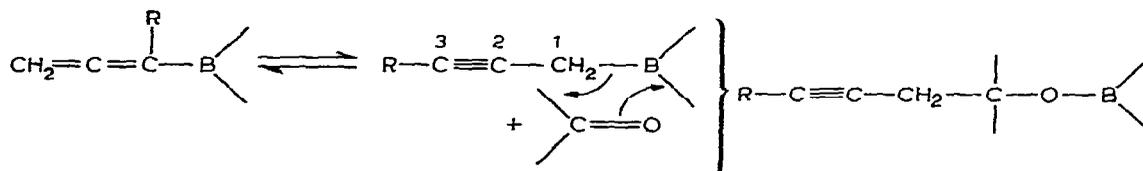
(2) Il n'y a pas d'isomérisation des produits formés en cours de réaction. La condensation est donc sous contrôle cinétique.

(3) Deux des trois hypothèses qui pourraient expliquer le retournement observé peuvent être rejetées. En effet, nous pouvons supposer trois processus réactionnels expliquant le passage de la forme allénique à la forme acétylénique, et vice versa au cours de la condensation étudiée.

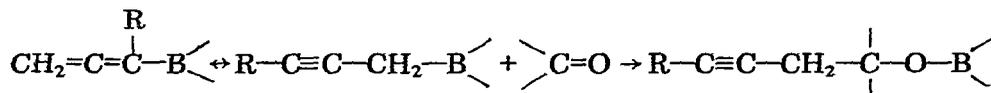
(a) Transposition au moment de l'addition du boronate sur le carbonyle, ce qui revient à admettre une attaque du carbonyle sur le carbone 3 d'où un mécanisme  $S_E'2$  ou  $S_E'i$ .



(b) Intervention d'une forme acétylénique (détectable ou non selon son abondance) en équilibre avec le produit allénique. L'isomère acétylénique réagissant beaucoup plus vite, l'équilibre serait constamment déplacé en sa faveur, et on obtiendrait directement le borate acétylénique par attaque du carbonyle sur le carbone 1, d'où un mécanisme  $S_E'2$ .



(c) Enfin, au contact du dérivé carbonylé, isomérisation du boronate allénique en acétylénique et addition de ce dernier avec rétention totale comme dans le cas précédent.



Il est évident que les deux dernières hypothèses sont absolument incompatibles avec l'étude précédente.

Nous pensons donc que l'addition de dérivé carbonylé sur les esters boroniques peut procéder par une réaction de substitution  $S_E'2$  ou  $S_E'i$  qui rend bien compte des faits expérimentaux. Cependant nous nous sommes adressés à un nombre trop restreint de réactifs pour pouvoir généraliser. Dans l'article suivant nous étudions l'influence des facteurs stériques, des conditions expérimentales, des effets de solvant, sur ces condensations, afin de cerner de plus près le processus réactionnel.

## Partie expérimentale

### I. Préparation des borates dissymétriques

#### 1°. Préparation de l'hexyne-1 propyl-3 yl-4 borate de dibutyle (VI)

A 2.4 g (0.01 mole) d'hexadiényl-1,2 boronate-1 de dibutyle en solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre on ajoute sous azote 0.7 g (0.01 mole + 20%) d'aldéhyde propionique. On vérifie par IR la disparition complète du boronate. On isole l'hexyne-1 propyl-3 yl-4 borate de dibutyle après élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès sous vide et sans chauffage.

En appliquant le même mode opératoire nous avons obtenu les borates suivants:

(a) l'octyne-5 yl-3 borate de dibutyle (II) et son isomère l'hexadiène-1,2 éthyl-3 yl-4 borate de dibutyle (III) à partir de 2.3 g (0.01 mole) du mélange de pentadiényl-1,2 boronate-3 de dibutyle et de pentyne-2 boronate-1 de dibutyle;

(b) le nonyne-5 yl-3 de dibutyle (IV) et son isomère l'hexadiène-1,2 propyl-3 yl-4 borate de dibutyle (V) à partir de 2.4 g (0.01 mole) du mélange d'hexadiényl-1,2 boronate-3 de dibutyle et l'hexyne-2 boronate-1 de dibutyle;

(c) l'heptadiène-2,3 phényl-4 yl-5 borate de dibutyle (VII) à partir de 2.8 g (0.01 mole) du phényl-1 butynyl-1 boronate-3 de dibutyle.

#### 2°. Préparation du pentyne-4 méthyl-2 yl-2 borate de dibutyle (VIII)

(a) dans l'autoclave. Dans une ampoule on introduit sous azote 13 g (0.065 mole) d'allényl boronate de dibutyle et 4.2 g (0.065 mole + 10%) d'acétone. L'ampoule est scellée et soumise à une température de 200° pendant 2 h dans un autoclave. Après refroidissement on vérifie par IR que la condensation est achevée. L'élimination de l'acétone en excès conduit à un borate dissymétrique souillé de traces de borate symétrique et de borate de butyle: un début de dismutation s'est effectué pendant la condensation sous l'effet de la chaleur. Après distillation nous attendions le borate symétrique or nous avons isolé 8 g de pentyne-4 méthyl-2 yl-2 borate de dibutyle, la dismutation se faisant beaucoup plus lentement que dans le cas de la réaction avec les aldéhydes (Eb. 119°/12 mm Hg; Rdt. 50%).

(b) dans un solvant à 40°. A 10 g (0.05 mole) d'allényl boronate de dibutyle en solution dans 30 cm<sup>3</sup> de THF on introduit rapidement 3.5 g (0.05 mole + 20%) d'acétone. Aucun effet thermique n'est observé. On maintient le mélange réactionnel à 40° pendant 52 h. Le spectre IR du mélange indique une condensation totale. L'élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès nous conduit comme précédemment à un borate dissymétrique souillé de traces de borate symétrique et de borate de butyle. Par distillation on isole 7 g de pentyne-4 méthyl-2 yl-2 borate de dibutyle (Eb. 119°/12 mm Hg; Rdt. 55%).

### II. Préparation des borates symétriques

#### 1°. Préparation du borate de tri-heptyne-1 yl-4 (IX)

A 29.4 g (0.15 mole) d'allényl boronate de dibutyle en solution dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre on additionne sous azote 11.3 g (0.15 mole + 5%) d'aldéhyde butyrique. La température du mélange réactionnel s'élève jusqu'à 40°. Après distillation on isole 11 g de borate de tri-heptyne-1 yl-4 (Eb. 121°/0.5 mm Hg; Rdt. 77%).

Selon le même mode opératoire nous avons préparé les borates suivants:

(a) le borate de tri-nonyne-5 yl-3 (X) et son isomère le borate de tris-(hexadiène-1,2 propyl-3 yl-4) (XI) à partir de 12 g (0.05 mole) du mélange d'hexadiényl-1,2 boronate-3 de dibutyle et d'hexyne-2 boronate-1 de dibutyle et 3.3 g (0.05 mole + 10%) d'aldéhyde propionique (Eb. 144°/0.1 mm Hg; Rdt. 55%).

(b) le borate de tris(hexyne-1 propyl-3 yl-4) (XII) à partir de 10 g (0.04 mole) d'hexadiényl-1,2 boronate-1 de dibutyle et de 2.5 g (0.04 mole + 10%) d'aldéhyde propionique (Eb. 144°/0.1 mm Hg; Rdt. 60%).

### III. Etude spectrographique

(a) *Infra-rouge*. Dans le cas des borates dissymétriques ou symétriques la bande caractérisant  $\nu_{as}(C=C=C)$  apparaît sur tous les spectres vers  $1960\text{ cm}^{-1}$  alors que pour les boronates correspondants elle se situe vers  $1945\text{ cm}^{-1}$ .

La vibration relative à la triple liaison n'apparaît pas, sauf dans le cas des composés acétyléniques vrais:  $\nu(C\equiv C)$   $2114\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin la liaison B—O se manifeste comme nous l'avons déjà vu [14] par une bande très intense dont la position est la même dans tous les composés: vers  $1340\text{ cm}^{-1}$ .

(b) *RMN*. Nous avons déjà signalé le déplacement important des protons O—CH<sub>2</sub> des esters boronique vers 3.9 ppm [14]; nous retrouvons la même valeur de  $\delta$  pour les borates. Les protons O—C—H sont également très déplacés vers les champs faibles et se présentent sous forme d'un massif étalé. Dans ce dernier, il est possible d'individualiser les signaux dûs à un ester acétylénique et à son isomère allénique, sauf si celui-ci est en quantité trop faible dans le mélange.

Les protons du système allénique (CH<sub>2</sub>=C=C<) se manifestent vers 4.8 ppm et ils n'interfèrent pas avec ceux des groupes O—CH<sub>2</sub>, et O—CH, ce qui permet ainsi un dosage.

### IV. Préparation des alcools

Après condensation du dérivé carbonylé sur le boronate suivant le mode opératoire précédemment décrit on introduit le mélange réactionnel dans de l'éther et de la glace pilée on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique. L'agitation est maintenue environ 6 h. Après neutralisation et séchage sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la distillation fournit l'alcool.

### Bibliographie

- 1 H. Meerwain, G. Hinz, H. Maiert et H. Sönke, J. Prakt. Chem., 147 (1936) 226.
- 2 B.M. Mikhailov, V.G. Kiselev et Yu.N. Bubnov, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., (1965) 898.
- 3 B.M. Mikhailov, Yu.N. Bubnov et V.G. Kiselev, Zh. Obshch. Khim., 36 (1966) 62.
- 4 H. Gilman et K.E. Marple, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55 (1936) 76.
- 5 M.F. Hawthorne et M. Reintjes, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 951; 87 (1965) 4585.
- 6 B.M. Mikhailov et G.S. Ter-Sarkisyan, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., (1966) 380.
- 7 H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke, A. Suzuki, A. Arase, O. Matsumoto et M. Itoh, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5708; H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke et G.W. Kabalka, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5709.
- 8 B.M. Mikhailov, G.S. Ter-Sarkisyan et N.A. Nikolaeva, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., (1968) 541; (1968) 1655; (1968) 2516.
- 9 B.M. Mikhailov et Yu.N. Bubnov, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., (1964) 1874.
- 10 B.M. Mikhailov et V.F. Pozzonev, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., (1967) 1077.
- 11 E. Favre et M. Gaudemar, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C 263 (1966) 1543.
- 12 L.H. Thomas, J. Chem. Soc., (1946) 823.
- 13 E. Favre et M. Gaudemar, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C 272 (1971) 111.
- 14 E. Favre et M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 3724.