

*Journal of Organometallic Chemistry*, 76 (1974) 1-8  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**PREPARATION ET ETUDE DES N-TRI- $\alpha$ -NAPHTYL BORAZINES  
 ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBR)<sub>3</sub> (R = Cl, CH<sub>3</sub>, H) ET DES HETEROCYCLES DERIVES DE  
 L' $\alpha$ -NAPHTYL-3 DIBORA-2,4 DIAZARO-1,3 PHENANTHRENE ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBR)<sub>2</sub>  
 (R = Cl, CH<sub>3</sub>, H)**

ALEX RIZZO et BERNARD FRANGE\*

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale I associé au CNRS no. 116,  
 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69621 - Villeurbanne (France)*

(Reçu le 17 janvier 1974)

### Summary

The borazine derivatives ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBR)<sub>3</sub> (R = H, Cl, CH<sub>3</sub>) were prepared by reaction of triethylamine-borane with  $\alpha$ -naphthylamine for R = H, and of boron trichloride with  $\alpha$ -naphthylamine using n-heptane as solvent for R = Cl; both products were methylated by use of the corresponding Grignard reagent to give ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. These three compounds were studied by means of mass, proton NMR and UV spectroscopy.

### Résumé

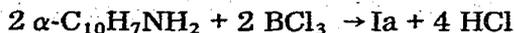
Nous avons préparé les dérivés du borazine ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBR)<sub>3</sub> (R = H, Cl, CH<sub>3</sub>); le premier terme (R = H) est obtenu par réaction du complexe triéthylamine-borane sur l' $\alpha$ -naphtylamine tandis que l'action du chlorure de bore sur l' $\alpha$ -naphtylamine, en présence de n-heptane, fournit le second (R = Cl). Par action d'iodure de méthylmagnésium sur ces deux produits, on obtient ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ces trois dérivés ont été étudiés par spectrométrie de masse, RMN du proton et spectrophotométrie UV.

### Introduction

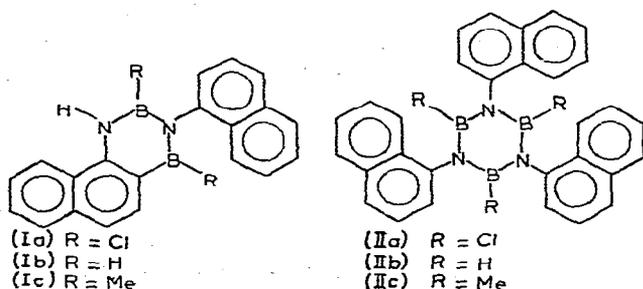
Dans plusieurs mémoires antérieurs [1-4], l'un d'entre nous a étudié la réaction de l' $\alpha$ -naphtylamine sur le chlorure de bore, réaction qui, après ébullition à reflux dans un solvant aromatique (benzène, toluène ou de préférence chlorobenzène), conduit à la formation exclusive d'un nouvel hétérocycle Ia,

\* Nouvelle adresse à laquelle devra parvenir toute correspondance: Faculté des Sciences, Département de Chimie, 2 rue Didouche Mourad, Alger, Algérie.

le dichloro-2,4  $\alpha$ -naphtyl-3 dibora-2,4 diazaro-1,3 phénanthrène\*, de façon pratiquement quantitative soit:



Ce type d'hétérocycle, dérivé du dibora-2,4 diazaro-1,3 benzène, étant très peu décrit dans la littérature [6,7], nous avons entrepris une étude systématique du composé Ia, composé dans lequel les deux atomes de chlore très mobiles peuvent être remplacés, en particulier, par des atomes d'hydrogène au moyen de borohydrure de sodium dans le diglyme (Ib) ou par des groupes alkyles en utilisant les réactifs de Grignard correspondants (Ic). Il est intéressant de remarquer que la réaction précédente, lorsqu'elle est effectuée en milieu aromatique, ne fournit en aucun cas le trimère IIa qui constitue pourtant le produit normal de la réaction du chlorure de bore sur une amine primaire aromatique.



L'objet du présent travail a été précisément de préparer un certain nombre de dérivés de ce trimère IIa, IIb et IIc et de les comparer aux composés précédents Ia, Ib et Ic par spectrométrie de masse, RMN et spectrophotométrie UV, puisqu'il s'agit de deux systèmes aromatiques différents, à savoir le cycle borazine de IIa, IIb et IIc d'une part et le cycle dérivé du dibora-2,4 diazaro-1,3 benzène dans les composés Ia, Ib et Ic d'autre part. Les résultats obtenus par spectrométrie de masse pour Ia, Ib et Ic confirment la stabilité de telles structures, et plus particulièrement en ce qui concerne le dérivé Ic, la fragmentation ultérieure étant très limitée, à la différence des composés IIa, IIb et IIc pour lesquels la fragmentation se fait de façon plus complexe. Le spectre de RMN du dérivé IIc, lorsqu'on l'examine en présence des trimères N-asymétriques précédemment obtenus  $(\text{ArNBMe})_3$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  ou  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ), permet de mettre en évidence des écarts entre les déplacements chimiques de ces différents composés, ce qui peut s'interpréter en admettant qu'il y a transmission des effets électroniques le long du cycle borazine. Quant aux spectres UV de Ic et IIc, malgré des différences notables, leur interprétation demeure plus délicate.

## Résultats et discussion

Le N-tri- $\alpha$ -naphtyl borazine IIb ( $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NBH}$ )<sub>3</sub> a été préparé par action d' $\alpha$ -naphtylamine sur le complexe triéthylamine—borane soit:

\* La nomenclature utilisée dans le présent article est celle préconisée par Dewar [5] à l'exception toutefois des trimères  $(\text{XNBY})_3$  pour lesquels la dénomination de "borazines" consacrée par l'usage, bien qu'incorrecte, a été retenue.



réaction qui a fait l'objet de nombreux brevets pour la synthèse des *N*-triaryl borazine ( $\text{ArNBH}_3$ ) ainsi que d'une étude systématique [8]. Par contre la réaction du chlorhydrate d' $\alpha$ -naphtylamine sur le borohydrure de lithium ne nous a pas fourni le composé attendu Iib. Le composé Iia a pu être obtenu par action de l' $\alpha$ -naphtylamine sur le chlorure de bore en opérant à l'ébullition à reflux dans le *n*-heptane; la réaction se poursuit, du moins en partie, en phase hétérogène, la partie insoluble étant constituée exclusivement par le trimère Iia tandis que la solution contient essentiellement le dérivé Ia. Ce résultat montre clairement l'importance de la nature du solvant lors de la synthèse de tels composés cycliques mais il nous permet également de confirmer une hypothèse antérieure [4] selon laquelle l'absence de ce composé Iia lorsque l'on opère en milieu aromatique n'est pas attribuable à des facteurs d'ordre stérique mais bien plutôt à des facteurs électroniques en relation avec la structure particulière de l' $\alpha$ -naphtylamine, pour laquelle, rappelons-le, la double liaison 1-2 possède un caractère intermédiaire entre la double liaison éthylénique et la double liaison benzénique. Quoiqu'il en soit, l'action d'iodure de méthylmagnésium en excès sur les deux composés précédents Iia et Iib, en suspension dans l'éther éthylique, conduit sans difficulté au même dérivé méthylé Iic.

### Spectrométrie de masse

Tous les composés précédents ont été étudiés de façon systématique par spectrométrie de masse. Cette technique particulièrement sensible, indépendamment des renseignements qu'elle peut fournir sur la structure des composés examinés, permet, dans une certaine mesure, d'en préciser la pureté mais également de déceler certaines réactions pouvant se produire entre l'échantillon et des traces de solvant [1], réactions qui ont lieu vraisemblablement lors de l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre de masse. Si l'on examine les spectres de masse des composés Ia, Ib et Ic, le massif correspondant à l'ion parent (ou ion moléculaire)  $P^+$  contient généralement le pic de base du spectre à l'exception du composé Ib pour lequel l'ion parent ne représente qu'environ 3.5% du pic de base constitué par l'ion  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2^+$  ( $m/e$  143). Dans le Tableau 1 nous avons rassemblé les intensités mesurées et calculées pour le massif moléculaire de ces trois composés, le calcul étant effectué en utilisant une méthode d'expansion binomiale [9].

On peut constater que si l'accord est très satisfaisant pour les dérivés Ia et Ic, il n'en va pas de même avec le dérivé hydrogéné Ib; la précision des résultats n'est d'ailleurs pas tellement améliorée si l'on considère, comme l'ont fait plusieurs auteurs [10,11], que le massif moléculaire est dans ce cas constitué par la superposition des massifs correspondants à l'ion parent  $P^+$  et à l'ion  $(P-H)^+$ , chaque forme étant affectuée d'un certain pourcentage. Par contre l'examen de la fragmentation ultérieure des composés Ia et Ic permet d'interpréter de façon plus précise l'anomalie que présente le massif moléculaire de Ib; en effet, on observe pour le composé Ia des massifs centrés autour des valeurs  $m/e$  338 et  $m/e$  302 ( $m/e$  319 et  $m/e$  302 pour Ic) qui correspondent au départ des substituants portés par le bore dans chaque molécule. En ce qui concerne le composé Ia,

TABLEAU I

MASSIF DE L'ION PARENT DES COMPOSES Ia, Ib ET Ic

Ia			Ib			Ic		
<i>m/e</i>	calculé	mesuré	<i>m/e</i>	calculé	mesuré	<i>m/e</i>	calculé	mesuré
372	5.4	6.5	298	0	2.0	330	0	0.5
373	44.4	44.6	299	0	5.9	331	0	2.0
374	100.0	100.0	300	0	13.7	332	5.5	8.3
375	48.9	47.5	301	0	31.4	333	45.6	48.0
376	64.3	59.7	302	0	35.3	334	100.0	100.0
377	17.6	18.0	303	0	66.7	335	23.2	22.5
378	11.2	10.8	304	5.6	82.3	336	2.6	3.9
379	2.1	2.2	305	45.9	100.0	337	0	0.2
380	0.2	0.4	306	100.0	86.3			
			307	21.2	19.6			
			308	2.1	5.9			

l'ion situé autour de *m/e* 338 correspond plus précisément à la superposition des massifs dus à l'ion  $(P-Cl)^+$  et  $(P-HCl)^+$ ; de même l'ion correspondant à *m/e* 302 peut être considéré comme résultant de  $(P-2Cl)^+$  et  $(P-2HCl)^+$ . On peut d'ailleurs remarquer que le massif correspondant à *m/e* 302 (ou *m/e* 303) se retrouve pratiquement dans tous les dérivés de substitution de Ia examinés.

Dans ces conditions, pour interpréter correctement le massif moléculaire de Ib, il y a lieu de tenir compte d'une part de la superposition des massifs correspondants à l'ion  $P^+$  et  $(P-H)^+$  mais également de l'interférence provenant du massif centré autour de la valeur *m/e* 302. Il est d'ailleurs possible de lever un certain nombre de difficultés en considérant les massifs d'ions doublement chargés associés aux précédents et situés autour des valeurs *m/e* 151 pour Ib et *m/e* 167, 159.5 et 151 pour Ic. Notons toutefois que le dérivé chloré Ia ne fournit pas de massifs d'ions doublement chargés, les fragments observés pour *m/e* 187 et 151 correspondant exclusivement à une rupture de la molécule pour donner les ions  $\alpha-C_{10}H_6NHCl^+$  et  $\alpha-C_{10}H_6NB^+$ .

Nous avons examiné de la même façon les spectres de masse des dérivés IIa, IIb et IIc en reprenant les mêmes calculs dans le cas du massif correspondant à l'ion parent dans les trois cas. Pour les trois composés, y compris le dérivé hydrogéné IIb, l'accord est satisfaisant bien que pour ce dernier ( $P^+$  459) on observe une série de pics jusque vers la valeur *m/e* 451, ce qui correspond indubitablement à un départ d'hydrogène de la molécule considérée. On peut également remarquer que pour ce composé IIb le pic moléculaire ne représente que 21% du pic de base du spectre constitué par l'ion  $\alpha-C_{10}H_7NH_2^+$  (*m/e* 143) à la différence des composés IIa et IIc pour lesquels le pic moléculaire est également le plus important du spectre. Notons également sur le spectre de IIa la présence d'un massif peu intense autour de la valeur *m/e* 543, soit  $(P-18)^+$ , ainsi que d'autres massifs d'intensité bien moindre qui traduisent une légère hydrolyse de IIa qu'il ne nous a pas été possible de déceler par spectrographie infra-rouge. On remarquera surtout que la fragmentation ultérieure de ces différents trimères se fait selon un processus assez complexe puisque l'on observe des massifs correspondants à la présence d'ions  $(\alpha-C_{10}H_7NBR)_2^+$  qui représentent respectivement 6% de la hauteur de l'ion parent pour IIa (R = Cl, *m/e* 374), 3% pour IIb (R =

H,  $m/e$  302) et 9% pour IIc (R = Me,  $m/e$  334) de même que des ions ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-NBR)<sup>+</sup> qui représentent 27% de l'ion parent pour IIa (R = Cl,  $m/e$  187), 21% pour IIb (R = H,  $m/e$  153) et 74% pour IIc (R = Me,  $m/e$  167). Les résultats ainsi obtenus sont d'ailleurs comparables à ceux de Snedden [12] qui a étudié par spectrométrie de masse les composés (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NBX)<sub>3</sub> (X = Cl, Me) et nous permettent de conclure à une fragilité plus grande du cycle borazine de IIa, IIb et IIc vis à vis de l'impact électronique si on le compare au cycle dibora-2,4 diazato-1,3 benzène dans les dérivés Ia, Ib et Ic, cette différence étant particulièrement nette dans le cas de Ic et IIc.

### Résonance magnétique nucléaire

Il ne nous a pas été possible d'observer le signal correspondant au proton lié à l'azote dans les différents composés Ia, Ib et Ic, le massif correspondant, dans des composés voisins, étant généralement élargi par suite de la résonance quadrupolaire de l'azote et donc difficilement observable [13]; de même, nous n'avons pas pu détecter le proton lié au bore de Ib et IIb, des résultats analogues ayant été observés pour les trimères (ArNBH)<sub>3</sub>. Cette étude peut donc se limiter à la comparaison des spectres de RMN de Ic et IIc; le premier de ces composés présente deux singulets ( $\delta$  -0.51 et -0.23 ppm) caractéristiques des groupes B-Me de ce type d'hétérocycle alors que le second présente un singulet déplacé vers les champs forts ( $\delta$  +0.42 ppm). On peut remarquer que la valeur du déplacement chimique de ce composé IIc est en accord, d'un point de vue qualitatif, avec des résultats obtenus antérieurement comme le confirme le Tableau 2. On constate en effet que le signal correspondant au groupe B-Me dans les composés considérés se déplace vers les champs forts quand le substituant porté par l'azote passe d'un groupe phényle à un groupe *ortho*-tolyle puis  $\alpha$ -naphtyle; cependant, les déplacements chimiques ainsi mesurés ne possèdent pas de signification intrinsèque particulière dans la mesure où ils dépendent de façon non négligeable

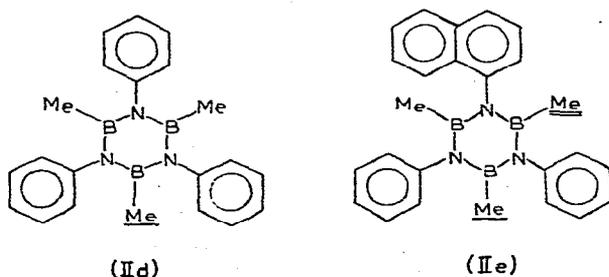


TABLEAU 2

DEPLACEMENT CHIMIQUE DU GROUPE B-Me DES BORAZINES (ArNBMe)<sub>3</sub>

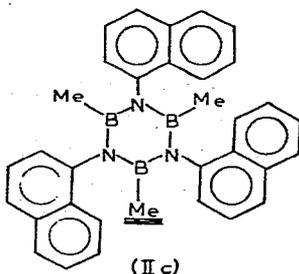
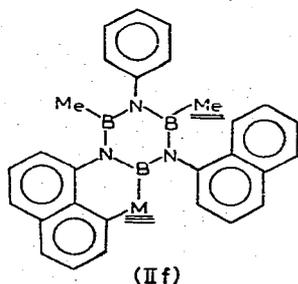
Composé	$\delta$ (B-Me) (ppm)	Référence	Solvant
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NBMe) <sub>3</sub>	+ 0.22	14	CS <sub>2</sub>
( <i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NBMe) <sub>3</sub>	+ 0.34	14	CS <sub>2</sub>
( $\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NBMe) <sub>3</sub>	+ 0.42	<sup>a</sup>	CS <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Ce travail.

TABLEAU 3

DIFFERENCE DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES ENTRE LES GROUPES B—Me DES COMPOSES II d, II e, II f ET II c

	CS <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>
$\Delta\delta_1$	0.07(7) ppm	0.07(8) ppm
$\Delta\delta_2$	0.07(4) ppm	0.07(6) ppm
$\Delta\delta_3$	0.07(2) ppm	



de la dilution et de la nature du solvant utilisé. Par contre, si l'on examine de façon détaillée le spectre de RMN de ce composé IIc en présence de mélanges de trimères II d, II e et II f précédemment obtenus [3], pour différentes concentrations des constituants et dans différents solvants, il est possible d'établir des comparaisons plus précises. On constate en effet que la différence de déplacement chimique ( $\Delta\delta_1$ ) entre le groupe B—Me de II d et le group B—Me situé entre deux groupes phényles de II e ne diffère que très peu de la différence de déplacement chimique ( $\Delta\delta_2$ ) relative aux groupes B—Me comparables dans II e et II f ainsi que de  $\Delta\delta_3$  qui caractérise la différence des déplacements chimiques des groupes B—Me dans II f et II c. En d'autres termes, on peut considérer que le groupe B—Me situé dans un environnement chimique proche rigoureusement identique, soit par exemple le groupe B—Me situé entre deux groupes naphtyles de II f et le groupe B—Me de II c, va résonner à des champs différents suivant que l'azote situé en position *para* de ce groupe B—Me considéré est substitué par un groupe phényle ou  $\alpha$ -naphthyle, le signal étant déplacé vers les champs faibles quand on passe du phényle à l' $\alpha$ -naphthyle. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 3, le composé II c n'ayant pu être examiné dans le tétrachlorure de carbone en raison de sa faible solubilité. Il est évidemment possible d'interpréter ces faits en admettant qu'il y a transmission des effets électroniques le long du cycle borazine: la charge portée par l'azote dans l'aniline est en effet légèrement différente de celle portée par l'azote dans l' $\alpha$ -naphtylamine. Toutefois une telle hypothèse, que nous essayons actuellement de vérifier, suppose que le cycle borazine ne voit pas sa géométrie modifiée lorsque l'on remplace un groupe phényle par un groupe  $\alpha$ -naphthyle ce que nous ignorons, des déterminations radiocristallographiques précises [15] n'ayant été effectuées que sur un nombre restreint de dérivés du borazine.

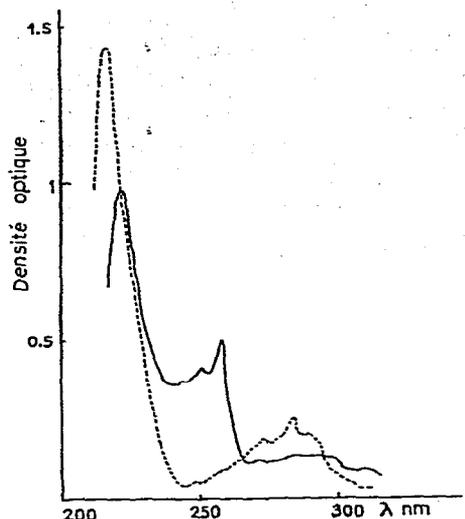


Fig. 1. Spectre UV de Ic (—) et de IIc (---),  $10^{-5}$  M.

### Spectrophotométrie ultra-violette

Nous avons mesuré le spectre ultra-violet de Ic et IIc en solution dans l'éther éthylique pour des concentrations identiques (Fig. 1):  $\lambda_{\max}$  223 nm ( $\epsilon$  98000) pour Ic, et  $\lambda_{\max}$  219 nm ( $\epsilon$  154000) pour IIc. On peut remarquer que le spectre de Ic présente certaines analogies avec les dérivés du phénanthrène [16] alors que celui de IIc se rapproche de celui des dérivés du naphthalène.

Enfin, nous avons également étudié le spectre infra-rouge de tous ces composés, à l'état solide et en solution, les dérivés tels que Ia, Ib et Ic étant particulièrement intéressants dans la mesure où la fréquence de la vibration de valence de NH de ces derniers dépend de la nature du substituant porté par le bore, ce travail devant faire l'objet d'une publication ultérieure.

### Partie expérimentale

Les spectres de masse ont été réalisés au moyen d'un spectromètre Varian MAT CH5 en opérant sous 70 eV. Les valeurs des contributions isotopiques que nous avons choisi sont les suivantes [17]:  $^{10}\text{B}$  19.91 et  $^{11}\text{B}$  80.09%;  $^{12}\text{C}$  98.89 et  $^{13}\text{C}$  1.11%;  $^{35}\text{Cl}$  75.80 et  $^{37}\text{Cl}$  24.20%, les teneurs en  $^{15}\text{N}$  et  $^2\text{H}$  ayant été négligées. Les spectres de RMN ont été effectués au moyen d'un appareil Varian A60 en utilisant le TMS comme étalon interne; les déplacements chimiques  $\delta$  exprimés en ppm sont comptés négativement vers les champs faibles. Les points de fusion ont été mesurés par Analyse thermique différentielle au moyen d'un microanalyseur BDL ( $5^\circ$ ) par minute. Les spectres UV ont été réalisés avec un appareil Cary 15.

Toutes les réactions ont été conduites sous atmosphère d'azote sec ou d'argon U, les solvants utilisés ayant été distillés au préalable et séchés sur tamis moléculaire de 5 Å.

La préparation des composés Ia, Ib et Ic a déjà été décrite dans des mémoires antérieurs.

*Préparation de IIa*

A 13.47 g (0.094 mole) d' $\alpha$ -naphtylamine en suspension dans 200 ml de n-heptane, on ajoute environ 12 g (0.102 mole) de chlorure de bore, en opérant à  $-78^{\circ}\text{C}$  et en maintenant une agitation énergique. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 h. Une filtration à chaud fournit 3.12 g de IIa tandis que la solution laisse déposer par refroidissement des cristaux de Ia, une concentration sous vide fournissant une deuxième fraction soit pour l'ensemble 6.46 g. Rendement global 54.2% (32.6% de IIa et 67.4% de Ia) (trouvé B, 5.75; calc. B, 5.80%).

*Préparation de IIb*

Nous avons utilisé le mode opératoire de Koster et coll. Rendement 75%; F,  $180-182^{\circ}\text{C}$  (Lit. [8]  $183-184^{\circ}\text{C}$ ).

*Préparation de IIc*

Nous l'avons obtenu par action d'iodure de méthylmagnésium en excès sur IIa (rendement 45%) et sur IIb (rendement 40%), les deux produits ayant même spectre IR en émulsion dans le nujol. (Trouvé B, 6.45; calc. B, 6.50%) F  $272-274^{\circ}\text{C}$ .

**Bibliographie**

- 1 J. Cueilleron et B. Frange, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 (1972) 107.
- 2 J. Cueilleron et B. Frange, Bull. Soc. Chim. Fr., 2 (1972) 584.
- 3 B. Frange, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1973) 1216.
- 4 B. Frange, Bull. Soc. Chim. Fr., 7 (1973) 2165.
- 5 M.J.S. Dewar, Advan. Chem. Ser. no. 42 (1964) 227.
- 6 R.K. Bartlett, H.S. Turner, R.J. Warne, M.A. Young et I.J. Lawrenson, J. Chem. Soc., A, (1966) 479.
- 7 R. Koster et K. Iwasaki, Advan. Chem. Ser. no. 42 (1964) 148.
- 8 R. Koster, H. Bellut et S. Hattori, Justus Liebigs Ann. Chem., 720 (1968) 19.
- 9 H.C. Hill, Introduction to mass spectrometry, Heyden and Sons, Londres, 1969.
- 10 R. Maruca, O.T. Beachley Jr. et A.W. Laubengayer, Inorg. Chem., 6 (1967) 575.
- 11 L.A. Melcher, J.L. Adcock, G.A. Anderson et J.J. Lagowski, Inorg. Chem., 12 (1973) 601.
- 12 W. Snedden, Advan. Mass Spectrom., 2 (1963) 462.
- 13 K. Ito, H. Watanabe et M. Kubo, J. Chem. Phys., 34 (1961) 1043.
- 14 I.M. Butcher, W. Gerrard, J.B. Leane et E.F. Mooney, J. Chem. Soc., 4 (1964) 4528.
- 15 W. Harshbarger, G.H. Lee, R.F. Porter et S.H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 1.
- 16 UV Atlas of organic compounds, EI, DMS, Butterworths, Londres.
- 17 A.E. Cameron et E. Wichers, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4175.