

DICARBA-1,7 DODECABORANE (12). I - SYNTHÈSE DU DIFORMYL-1,7 META-CARBORANE

Guy RABILLOUD et Bernard SILLION

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE - Division de Synthèse Organique  
C.E.D.I., B.P. n° 3, 69390 VERNAISON, France

(Reçu le 4 juillet 1979)

Summary

Carborane aldehydes are prepared by the reaction of the corresponding carboxylic acid chlorides with triethylsilane catalyzed by 5 % palladium on carbon. The results are compared with the previously reported reaction of lithiocarboranes and diethylphenyl orthoformate.

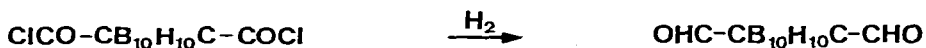
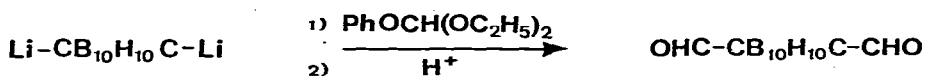
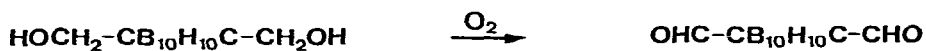
---

INTRODUCTION.

La chimie des organoboranes a connu un développement important et plusieurs dizaines de composés portant des groupes fonctionnels organiques ont été synthétisés à partir des principaux carboranes [1]. Il existe cependant peu de méthodes valables pour préparer les aldéhydes dont le groupe fonctionnel est directement lié à la cage carborane. On constate en effet que la plupart des réactions communément utilisées en chimie organique pour introduire une fonction aldéhyde, donnent avec les carboranes soit des résultats totalement négatifs, soit des rendements très moyens [2-6]. En ce qui concerne les dialdéhydes et, plus particulièrement, le diformyl-1,7 m-carborane, il n'existe qu'une méthode de préparation récemment décrite dans la littérature [6]. Afin de synthétiser ce composé avec un degré de pureté très élevé pour l'engager dans des réactions de polycondensation, on a étudié plusieurs voies de synthèse avant de trouver une technique qui semble transposable à de nombreux aldéhydes carboraniques.

RESULTATS ET DISCUSSION.

Après quelques essais préliminaires, trois méthodes principales de synthèse, représentées par les équations suivantes, ont été retenues : l'oxydation du bis-(hydroxyméthyl)-1,7 m-carborane, la condensation du dilithio-1,7 m-carborane avec l'orthoformiate de diéthyle et de phényle et l'hydrogénation du di-(chloroformyl)-1,7 m-carborane.



Les résultats obtenus au cours de cette étude sont réunis dans la table 1 et il apparaît immédiatement que seules les deux dernières réactions donnent des rendements acceptables en dialdéhyde pur. Comme les composés de départ, m-carborane et acide m-carboranedicarboxylique, sont relativement accessibles, il était intéressant de procéder à une étude plus approfondie des différentes étapes de chacune de ces réactions.

SYNTHESE A PARTIR DE L'ORTHOFORMIATE DE DIETHYLE ET DE PHENYLE.

Cette réaction, appliquée à une série de carboranes, a été décrite récemment pour préparer le diformyl-1,7 m-carborane avec un rendement de 71 % [6]. Or tous les essais de transposition à l'échelle préparative se sont révélés décevants en raison de l'importance des réactions secondaires qui accompagnent la formation du produit cherché. Un contrôle très strict des deux étapes de la synthèse (condensation et hydrolyse) par spectroscopie RMN permet de trouver un compromis entre ces diverses réactions, dont certaines conduisent à la destruction de la cage carborane.

Le stade initial de la séquence réactionnelle est la métallation du m-carborane (I) par le n-butyllithium pour préparer le dilithio-1,7 m-carborane (II). Quel que soit le solvant utilisé, la lithiation du carborane n'est jamais complète et le composé II est toujours accompagné de 5 à 10 % de lithio-1 m-carborane (III).

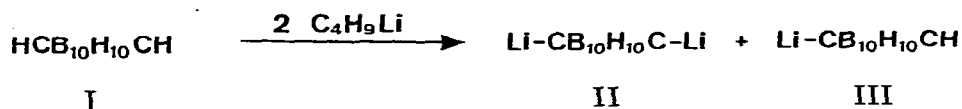




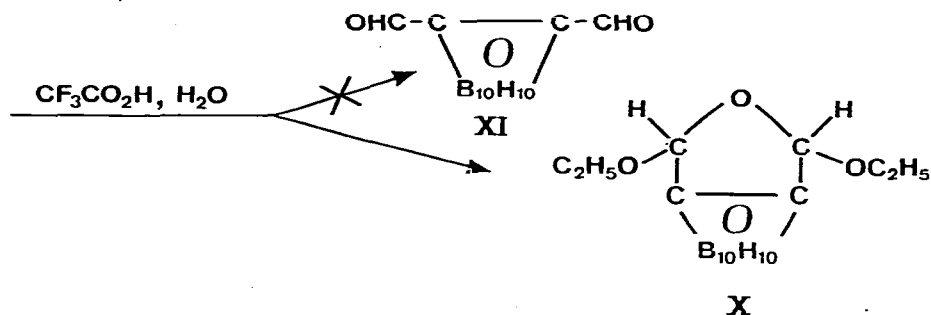
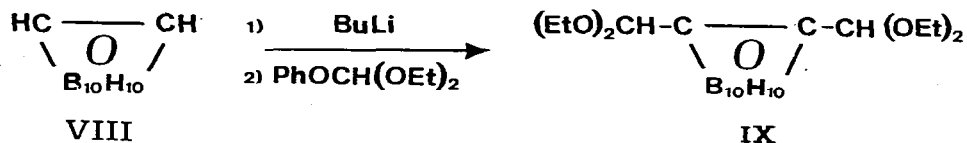
TABLE 1

Réactions de synthèse du diformyl-1,7 m-carborane

Composé de départ	Réaction	Rdt (%) en dialdéhyde Via	Pureté (%) du dialdéhyde b
HCCH <sub>2</sub> - CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C - CH <sub>2</sub> OH	CrO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	-
- id -	KMnO <sub>4</sub> + pyridine	5	87
- id -	MnO <sub>2</sub> active	25	85
H-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C - H	1) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -I 2) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 3) Hydrolyse	50	90
ClCO-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-COCl	Hydrogénation (Rosenmund)	40	98,5
- id -	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH + Pd/C à 5 %	80	> 99

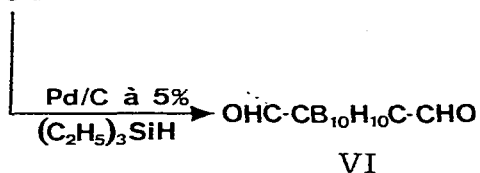
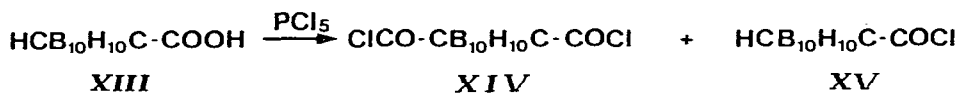
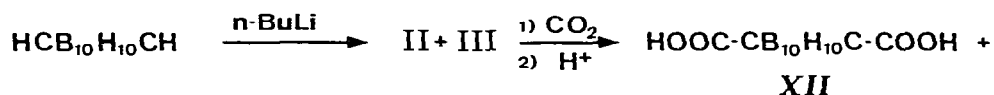
a Rendement en produit pur obtenu après sublimation.

b Pureté déterminée par chromatographie en phase vapeur.



#### SYNTHESE PAR HYDROGENATION DU CHLORURE D'ACIDE.

La présence simultanée des aldéhydes VI et VII est une conséquence directe du caractère incomplet de la réaction de métallation du carborane par le butyllithium. Comme il n'est pas possible d'agir à ce stade de la réaction, on a étudié l'hydrogénation des chlorures d'acides carboraniques qui sont, eux, aisément séparables. La synthèse du dialdéhyde se fait alors en quatre étapes à partir du m-carborane : lithiation, carbonatation, halogénéation et hydrogénation.



Le mélange des dicarboxy-1,7 m-carborane (XII) et carboxy-1

TABLE 2.

Synthèse des formylcarboranes par hydrogénation des chlorures d'acides avec le triéthylsilane en présence de Pd/C.

Composé de départ	Aldéhyde	Rdt (%)	Pureté (%)	Observé <sup>a</sup>	F. (°C) Litter. (ref)
Chloroformyl-1 o-carborane	$o\text{-}(\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-CHO})$	90	99	213,5	206-207 (3) 212-213 (4,5) 211-212 (8)
Chloroformyl-1 méthyl-2 o-carborane	$o\text{-}(\text{CH}_3\text{-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-CHO})$	86	> 99	224	220-222 (5) 222-223 (4) 224-225 (7) 221-222 (6)
Chloroformyl-1 phényl-2 o-carborane	$o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-CHO})$	92	> 99	58,5	57-58 (2,8) 58-59 (7)
Chloroformyl-1 n-carborane	$n\text{-}(\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-CHO})$	85	99	215,5	213-214 (3,6) 214-215 (8)
Chloroformyl-1 phényl-7 n-carborane	$n\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-CHO})$	94	> 99	22-23	

<sup>a</sup> Température de fusion mesurée avec un banc Kofler.

m-carborane (XIII) issu des réactions de lithiation et carbonatation est transformé par le pentachlorure de phosphore en di-(chloroformyl)-1,7-m-carborane (XIV) contenant 6 à 10 % de chloroformyl-1 m-carborane (XV). Par distillation fractionnée, le dichlorure d'acide XIV peut être isolé avec un degré de pureté supérieur à 99 %. L'hydrogénation de ce composé par la méthode de Rosenmund s'est avérée peu satisfaisante. Parmi les autres techniques de réduction des chlorures d'acides, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le triéthylsilane comme donneur d'hydrogène en présence de catalyseur au palladium sur charbon actif [9]. La réaction qui s'effectue à température ambiante est contrôlée par spectroscopie infra-rouge sur la bande d'absorption du carbonyle de l'halogénure d'acide à  $1770\text{ cm}^{-1}$  et par spectroscopie RMN sur les résonances des protons aldéhydiques à 9 ppm et du proton lié au silicium à 3,95 ppm. A la fin de la réaction, l'analyse du mélange par chromatographie en phase vapeur montre que le taux de conversion en dialdéhyde VI est de 100 %. Les sous-produits de la réaction (silanes et siloxanes) sont distillés sous vide et le dialdéhyde est purifié par deux sublimations successives. Le rendement en dialdéhyde pur est de 80 %.

Cette réaction d'hydrogénation a été étendue à d'autres halogénures des acides ortho et méta-carborane carboxyliques. Les résultats d'hydrogénation réunis dans la Table 2 montrent que les rendements en aldéhyde et la pureté des produits sont toujours très élevés.

#### PARTIE EXPERIMENTALE.

Bis-(diéthoxyméthyl)-1,7 m-carborane (IV).

En atmosphère d'azote, une solution de m-carborane (28,8 g ; 0,2 mol) dans 400 ml d'éther anhydre est ajoutée en 3 h à 360 ml d'une solution 1,5 M de butyllithium dans l'hexane, refroidie à  $-10^{\circ}\text{C}$  et très fortement agitée. Après retour à température ambiante, le mélange est agité plus lentement pendant une nuit. L'éther et l'hexane sont distillés et remplacés progressivement par le même volume de benzène anhydre. A cette suspension des carboranyllithiens II et III dans le benzène, on ajoute goutte à goutte, à température ambiante 110 g d'orthoformiate de diéthylphényle. La réaction est poursuivie 2 h à  $20^{\circ}\text{C}$  et 2,5 h au reflux du benzène. Le phénate de lithium est éliminé par filtration et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu huileux, percolé sur une colonne d'alumine de 1 m (éluant : benzène - éther 95/5), donne 61 g de produit brut qui est de nouveau purifié par chromatographie. On isole ainsi 49 g (70 %) de diacétal IV (pureté par CPV : 95 %). Un échantillon de produit pur à 99 %

est obtenu par chromatographie préparative en phase gazeuse à 200°C (colonne OV-17 sur chromosorb). F. 50°C. Analyse : trouvé : C, 41.42 ; H, 9.11 ; B, 31.18. ; M (osmométrie dans le benzène), 349.  $C_{12}H_{32}B_{10}O_4$  calc. : C, 41.35 ; H, 9.25 ; B, 31.04 % ; M = 348,6. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1,22 (triplet, 12H,  $\underline{CH_3} - CH_2 - O -$ ), 3,62 (multiplet, 8H,  $CH_3 - \underline{CH_2} - O -$ ), 4,37 ppm (singulet, 2H,  $-CH=$ ). IR (film sur lame NaCl à 80° K) : 2678, 2666, 2652, 2639, 2627, 2616, 2612, 2604, 2600, 2590, 2587, 2579, 2572, 2564, 2562, 2552  $cm^{-1}$  ( $\nu$  B-H). Masse m/e 350 (M) $^+$ , 349 (M-H) $^+$ , 321 (M-C $_2$ H $_5$ ) $^+$ , 305 (M-C $_2$ H $_5$ O) $^+$ .

Bis-(diéthoxyméthyl)-1,2 o-carborane (IX).

Dans les conditions de la réaction précédente, l'o-carborane (0,1 mol) est condensé sur l'orthoformiate de diéthylphényle pour donner 76 % de diacétal IX. F. 85°C. Analyse : trouvé : C, 41.32 ; H, 9.20 ; B, 30.97 ; Masse moléculaire, 348. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1,22 (triplet, 12H,  $\underline{CH_3} - CH_2 - O -$ ), 3,69 (multiplet, 8H,  $CH_3 - \underline{CH_2} - O -$ ), 4,93 ppm (singulet, 2H,  $-CH=$ ). IR (KBr à 80° K) : 2680, 2677, 2668, 2666, 2641, 2632, 2625, 2614, 2603, 2588, 2574, 2565, 2561, 2552  $cm^{-1}$  ( $\nu$  BH).

Diformyl-1,7 m-carborane par hydrolyse du diacétal IV.

Le composé IV (10 g ; 28,6 mmol) est dissous dans 40 ml d'acide trifluoracétique contenant 10 % d'eau. Le spectre RMN de cette solution est enregistré toutes les heures et l'avancement de la réaction d'hydrolyse est suivi sur les résonances suivantes :  $\delta$  9,0 (CHO), 4,4 ( $CF_3CO_2 - \underline{CH_2} - CH_3$ ) et 3,85 ppm ( $CH_3 - \underline{CH_2} - O -$  de l'acétal). Après 6 h et 24 h de réaction à 20°C, les pourcentages d'hydrolyse sont respectivement de 75 et 80 %. L'acide trifluoracétique et le trifluoracétate d'éthyle sont évaporés sous pression réduite. Le résidu, repris par l'eau, est extrait à l'éther. La phase étherée est séparée, lavée à l'eau, séchée ( $Na_2SO_4$ ) et évaporée à sec. Le produit brut est sublimé à 70-80°C pour donner 4 g (70 %) de dialdéhyde VI (pureté par CPV : 90 %) contenant 10 % de monoaldéhyde VII. Le composé VI est obtenu avec une pureté de 99,6 % par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonne de 2 m en silicone OV-17 sur chromosorb, température injecteur, colonne, détecteur : 200°C, température collecteur : 270°C, Rdt. de chromatographie : 50 %). Les propriétés physiques et spectroscopiques du dialdéhyde VI sont identiques à celles qui sont données plus bas dans la seconde méthode de synthèse.

(Diéthoxy-1',3' oxa-2' propylène)-1,2 o-carborane (X).

Dans les mêmes conditions, l'hydrolyse du diacétal IX (6,96 g ; 20 mmol) donne, après purification par chromatographie liquide sur colonne



d'alumine, 3 g (75 %) de composé X. F. 35-36°C. Analyse : trouvé : C, 34.82; H, 8.21 ; B, 39.36.  $C_8 H_{22} B_{10} O_3$  calc : C, 35.00 ; H, 8.08 ; B, 39.42 % ; masse moléculaire, 274,46. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  1,2 (triplet, 6H,  $\underline{CH_3-CH_2-O-}$ ), 3,65 (multiplet, 4H,  $\underline{CH_3-CH_2-O-}$ ), 5,28 ppm (doublet, 2H, CH exocyclique). IR (KBr) : 2675, 2660, 2655, 2650, 2638, 2630, 2622, 2618, 2610, 2580, 2560  $cm^{-1}$  ( $\nu$  B-H). Masse : m/e 276 (M)<sup>+</sup> pour  $^{11}B$ , 231 (M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>+</sup>, 203 (M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - CO ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>.

#### Dicarboxy-1,7 m-carborane (XII).

Le m-carborane (33,7 g ; 0,234 mol) est opposé à un excès de butyllithium comme indiqué dans la préparation du composé IV. La suspension des lithiocarboranes II et III dans le mélange hexane-éther est ensuite refroidie à -60°C et ajoutée goutte à goutte à une suspension de glace carbonique dans l'éther très fortement agitée. Après retour à température ambiante, le mélange est laissé une nuit au repos, puis rendu acide par addition d'acide chlorhydrique concentré. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée ( $Na_2SO_4$ ) et évaporée à sec. Le résidu (50,6 g), recristallisé dans 1,5 l de dichloro-1,2 éthane, donne 47,8 g (88 %) d'acide dicarboxylique XII. F. 207°C (Litter.[10] 202-204°C). IR (KBr à 80° K) : 3100-2773 ( $\nu$  O-H) ; 2686, 2682, 2671, 2668, 2656, 2650, 2639, 2633, 2627, 2620, 2611, 2603, 2594, 2572, 2546 ( $\nu$  B-H) ; 1735, 1713  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C=O). Masse : m/e 234 (M)<sup>+</sup> pour  $^{11}B_{10}$ , 216 (M-H<sub>2</sub>O), 188 (M-H<sub>2</sub>O-CO)<sup>+</sup>.

#### Dichloroformyl-1,7 m-carborane (XIV).

50,8 g (0,215 mol) de diacide XII, 91 g de pentachlorure de phosphore et 700 ml d'éther sont chauffés 5 h à reflux. Le solvant et l'oxychlorure de phosphore, distillés sous pression réduite, laissent un résidu huileux qui est soumis à une distillation fractionnée sous vide. La colonne utilisée doit avoir un pouvoir de séparation équivalent à 35 plateaux théoriques. La fraction principale qui distille à 77,5°C/0,0 5 mm Hg est le dichlorure d'acide XIV. Rdt. 47,4 g (82 %). Pureté (par CPV) : 99,7-99,8 %. F. 26-28°C. Analyse : trouvé : C, 17.73 ; H, 3.80 ; B, 40.28 ; Cl, 26.12.  $C_4H_{10}B_{10}Cl_2O_2$  calc. C, 17.84 ; H, 3.74 ; B, 40.19 ; Cl, 26.34 % ; masse moléculaire, 269,24. IR (film sur lame mince NaCl) : 2650-2560 (6 à 8 bandes  $\nu$  B-H), 1780, 1760  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C = O). Masse m/e 270 très faible (M)<sup>+</sup> pour  $^{11}B_{10}$ , 235 (M-Cl)<sup>+</sup>, 173 (M-COCl)<sup>+</sup>.

#### Diformyl-1,7 m-carborane (VI)

En atmosphère d'azote, on met 1 g de catalyseur (Pd/C à 5 %) en suspension dans 33 g (0,123 mol) de dichlorure d'acide XIV. En agitant et en refroidissant le mélange avec un bain d'eau glacée, on ajoute goutte

à goutte 28 g (0,24 mol) de triéthylsilane. La consommation de ce réactif est suivie par spectroscopie RMN sur la résonance Si-H à 3,95 ppm et la disparition du chlorure d'acide est observée sur la bande d'absorption IR à  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Deux nouvelles portions de 14 g de triéthylsilane et de 0,5 g de catalyseur sont ajoutées respectivement après 22 h et 46 h de réaction à 20°C. La durée totale de l'hydrogénation est de 52 h. Le catalyseur est éliminé par filtration à l'abri de l'humidité. Le chlorotriéthylsilane, l'hexaéthylidisilane et les autres sous-produits sont distillés à 30-35°C sous vide. La cristallisation du dialdéhyde est induite en refroidissant le résidu à -10°C. Le produit brut est filtré, séché sur papier filtre et sublimé à 60-70°C. Rdt. 19,6 g (80 %). Pureté (par CPV) : 99,8 %. F. 164°C (Litter [8] 150°C). Analyse : trouvé : C, 24,01 ; H, 6,08 ; B, 53,97 ; masse moléculaire (osmométrie dans le benzène), 201.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_{10}\text{O}_2$  calc. C, 23,98 ; H, 6,04 ; B, 54,00 ; masse moléculaire, 200,34. RMN  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  9,02 ppm (singulet, 2H, CHO). IR (KBr à 80° K) : 2659, 2648, 2644, 2624, 2619, 2614, 2600, 2583, 2579, 2574, 2570, 2561 ( $\nu$  B-H) ;  $1728\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C = O).

#### Remerciements.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat d'étude de la Direction des Recherches, Etudes et Techniques que nous tenons à remercier ici.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.N. Grimes, Carboranes, Academic Press Inc., New York, N.Y. 1970
- 2 L.I. Zakharkin et A.I. L'vov, Zh. Obshch. Khim., 36 (1966) 761.
- 3 B.I. Stanko, V.A. Brattsev, N.E. Al'perovich et N.S. Titova, Zh. Obshch. Khim., 36 (1966) 1862.
- 4 L.I. Zakharkin et A.I. L'vov, Zh. Obshch. Khim., 37 (1967) 742.
- 5 A.I. L'vov et L.I. Zakharkin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1967) 2653.
- 6 V.I. Stanko, V.A. Brattsev, N.E. Al' perovich et N.S. Titova, Zh. Obshch. Khim., 38 (1968) 1056.
- 7 A.V. Kazantsev, M.I. Ibraev et A.N. Deev, Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim., (1972) 79.
- 8 L.I. Zakharkin et V.N. Kalinin, Syn. Inorg. Metal. Org. Chem., 2 (1972) 113.
- 9 J.D. Citron, J. Org. Chem., 34 (1969) 1977
- 10 D. Grafstein et J. Dvorak, Inorg. Chem., 2 (1963).