

STRUCTURE ET ACIDITE DE COMPOSES A ATOME DE BORE ET DE PHOSPHORE HYPERCOORDONNES

L. LAMANDÉ, D. BOYER et A. MUNOZ

UA No. 454, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 22 juillet 1986)

Summary

Boric acid reacts with α -hydroxy acids, oxalic acid, 3-methylcatechol, phenylhydroxamic acid, citric and tartaric acids, in DMF solution leading to spiro compounds. Tartaric acid borates are dimeric derivatives similar to antimony emetics. Spiran structure has been established by NMR spectroscopy (^{11}B , ^{13}C , ^1H). With acetic acid borates, we observed a borane \rightleftharpoons spiro-borate equilibrium in poorly basic solvents (THF, CH_3CN). The $\text{p}K_{\text{a}}$ s of these compounds, determined by potentiometric titration with triethylamine, correspond to strong acids ($1.5 < \text{p}K_{\text{a}} < 2$, in DMF, $-2.5 < \text{p}K_{\text{a}} < -0.3$ in DMSO). A pentaoxyspirophosphorane containing two α -hydroxyacid ligands and showing a tautomeric equilibrium with a six coordinated phosphorus compound, similar to boron spirans, has been studied by use of the same methods. Its $\text{p}K_{\text{a}}$ again corresponds to that of a strong acid ($\text{p}K_{\text{a}} = 1.8$ in DMF, -0.3 in DMSO). In both, boron spiran and pentaoxyspirophosphorane systems, an important decrease in the acidity is observed when the α -hydroxy acid ligand is replaced by the ethanediol moiety.

Resumé

La réaction de l'acide borique, en solution dans le DMF, avec des α -hydroxyacides, le méthyl-3-pyrocatechol, les acides oxalique, phénylhydroxamique, citrique et tartrique, conduit à des spirannes. Les borates de l'acide tartrique sont des dérivés dimères comparables aux émétiques de l'antimoine. La structure spirannique a été établie au moyen de la RMN (^{11}B , ^{13}C , ^1H). Dans le cas de l'acide acétonique, nous avons mis en évidence, en solution dans des solvants peu basiques (THF, CH_3CN), un équilibre borane \rightleftharpoons borate spirannique. Le $\text{p}K_{\text{a}}$ de ces composés, déterminé par titration par la triéthylamine, suivie par potentiométrie, correspond à des acides forts ($1.5 < \text{p}K_{\text{a}} < 2.5$, dans le DMF, $-2.5 < \text{p}K_{\text{a}} < -0.3$ dans le DMSO). Un pentaoxyspirophosphorane contenant deux ligands α -hydroxyacide et présentant un équilibre tautomère avec un composé à phosphore hexacoordonné, comparable à celui des spirannes de bore, a été étudié par les mêmes techniques. Son $\text{p}K_{\text{a}}$

correspond encore à une acidité forte ($pK_a = 1.8$ dans le DMF, -0.3 dans le DMSO). Dans les deux systèmes, borates et phosphorane, le remplacement du ligand α -hydroxyacide par le ligand éthanediol, amène une baisse importante de l'acidité.

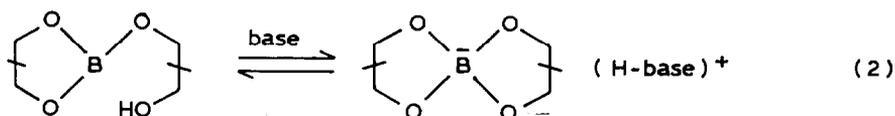
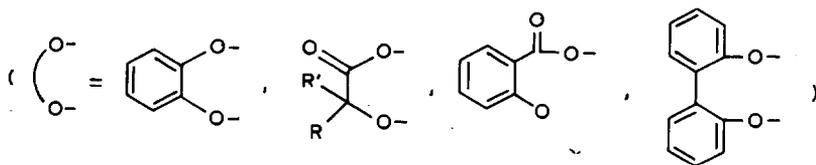
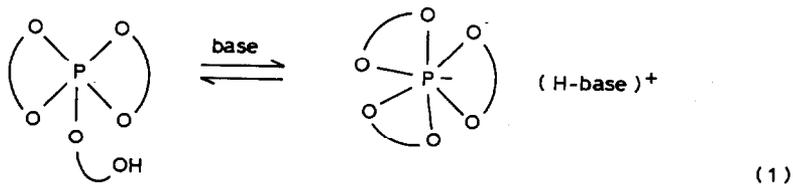
I. Introduction

L'étude du passage intramoléculaire de la coordinance 5 à la coordinance 6 du phosphore nous a amené à mettre en évidence l'équilibre 1 [1].

Ce dernier est une illustration de la faculté des éléments métalloïdiques des colonnes III, IV et V de la classification périodique, d'accepter encore des doublets alors que tous les électrons de valence sont déjà engagés dans des liaisons σ . Nous la désignerons par le terme d'hypercoordinance. Sa généralité nous a incité à étudier des systèmes comparables à l'équilibre 1 impliquant d'autres hétéroéléments que le phosphore. Parmi eux, nous avons choisi le bore dont les spirannes sont anciennement connus [2]. Leur existence suppose, en effet, un équilibre isologue des systèmes 1 (éq. 2), dans lequel le bore, après avoir utilisé les électrons de valence pour former un borane, atteint l'hypercoordinance dans le borate spirannique.

Il est intéressant de signaler que des composés à bore penta- et même hexacoordonnés ont été récemment décrits [3].

On sait, depuis longtemps, que l'acide borique forme des combinaisons complexes avec de nombreux composés organiques polyhydroxylés [2a-c]. Des spirannes du bore ont été ainsi isolés, généralement sous la forme de sels alcalins. C'est à ces spirannes que fut attribuée l'augmentation de la conductivité des solutions aqueuses d'acide borique en présence de polyphénols, de polyols et d'hydroxyacides [2b]. Cependant, des travaux plus récents ont montré qu'il fallait prendre en compte les deux types de composés 1/1 et 1/2 résultant de la réaction entre l'acide borique et



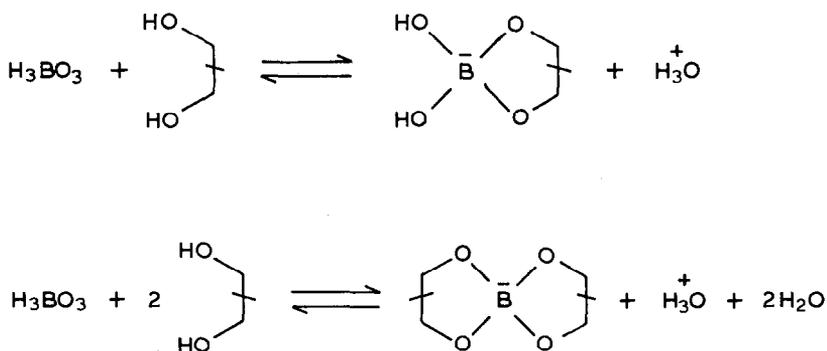


SCHÉMA 1.

les molécules polyhydroxylées, leur abondance relative dépendant du pH [4–14] (Schéma 1).

Plus récemment encore, des auteurs ont étudié par RMN ^{11}B des mélanges d'acide borique et de molécules polyhydroxylées variées [7,8,13,14].

Nous n'avons pas relevé des travaux comparables sur des spirannes du bore isolés puis étudiés en solution dans un solvant aprotique, ces conditions seules pouvant garantir l'absence de réactions de solvolysse.

Nous avons entrepris la préparation dans un solvant aprotique, de spirannes du bore (ou des boranes isomères) à partir d' α -hydroxyacides, des acides oxalique, phénylhydroxamique, citrique et tartrique, du méthyl-3-pyrocatechol et du phényl-éthanediol. De nombreux spirannes élaborés à partir de ces composés ont été décrits [2c]. Cependant, si la structure spirannique a été indiscutablement établie dans le cas de sels de métaux alcalins ou d'ammoniums, il n'en est pas de même pour les acides libres. La plupart de ces travaux ont été effectués avant l'avènement de la RMN, seule technique capable de reconnaître sans ambiguïté l'indice de coordination de l'atome de bore. Outre le problème toujours actuel que pose l'acidité de ces spirannes, il était intéressant, d'un point de vue structural et afin de lever certaines ambiguïtés, de reprendre leur étude par RMN. Leur pK_a a été déterminé par titrage par la triéthylamine, suivi par potentiométrie, en solution dans le DMF et le DMSO. Nous avons adopté les mêmes conditions expérimentales que lors de la mesure de pK_a de phosphoranes à liaison P–H et P–OH [15,16]. Une étude comparative a été également menée sur deux γ -hydroxyphosphoranes contenant des ligands pyrocatechol, α -hydroxyacide ou éthanediol, et susceptibles d'exister sous la forme d'équilibre 1.

II. Choix des réactions de synthèse

1. Préparation des composés du bore

Dans le DMF, l'acide borique est condensé avec les réactifs polyhydroxylés en s'inspirant des modes opératoires déjà décrits [17]. Cependant, nous avons adopté des conditions expérimentales plus douces: 50 à 70°C, pendant une demi-heure, afin de solubiliser l'acide borique, puis 2 à 6 heures à la température ambiante sous pression réduite, au lieu de 125–130°C, sous la pression atmosphérique [17]. Dans un cas, nous avons chauffé le mélange acide borique, réactif polyhydroxylé au reflux

TABLEAU 1

PARAMÈTRES DE RMN (^{31}P , ^{11}B , $\delta(^1\text{H})$ du proton mobile) ET pK_a DES SPIROPHOSPHORANES **2a,2b** ET DES BORATES **1a-1k**

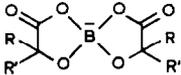
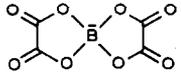
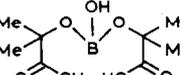
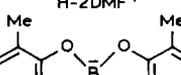
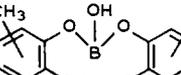
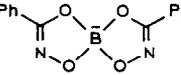
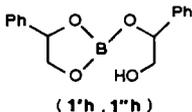
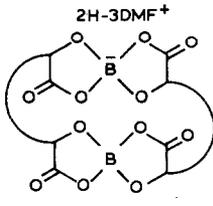
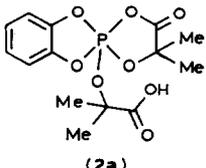
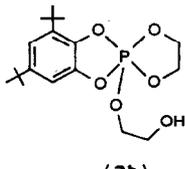
Composés	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) (ref. $\text{Et}_2\text{O}/\text{BF}^+$)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) (ref. H_3PO_4)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) du proton mobile (TMS)	pK_a		
				DMF	DMSO	
H ⁺ - <i>n</i> -DME						
						
(1a-1d, 1j)						
(1a) : R = H, R' = <i>i</i> -Pr ;	10.5	} CDCl_3	} CDCl_3	1.5	-2.3	
(1b) : R = H, R' = Ph ;	11.8			15.7	1.6	-2.3
(1c) : R = R' = Ph ;	9.9			13.8	2.2	-0.3
(1d) : R = R' = Me	9.0			16.2	1.4	-0.3
(1j) : R = R' = CH_2COH	10.5	DMSO- d_6	11.3	DMSO- d_6	1.6	-2.6
H-2DMF ⁺						
						
(1e)						
						
(1''d)						
H-2DMF ⁺						
						
(1f)						
						
(1''f)						
						
(1g)						

TABLEAU 1 (continué)

Composés	δ (^{11}B) (ppm) (ref. Et ₂ O/BF ₃)	δ (^{31}P) (ppm) (ref. H ₃ PO ₄)	δ (^1H) (ppm) du proton mobile (TMS)	pK _a	
				DMF	DMSO
 (1'h, 1''h)	24.8 (CD ₃ CN)		3.8 ^a (CD ₃ CN)	≥ 9	≥ 7
 (1k)	10.0 (DMSO-d ₆)		11.93 (DMSO-d ₆)	1.8	-1.7
 (2a)		-44.5 (CH ₂ Cl ₂)	11 DMF 12.1 (DMSO) 9.7 (CDCl ₃)	1.8	-0.3
 (2b)		-24.3 (CH ₂ Cl ₂) -26.7 (DMF)	4 < δ < 5 ^b	≥ 9	≥ 7

^a Signal du proton OH masqué par le multiplet des protons CH₂-CH-Ph ^b Signal du proton OH masqué par le multiplet des protons CH₂-CH₂

Ces conclusions immédiates sont possibles sachant que pour les esters de l'acide borique relevant de la coordination III, $17 < \delta(^{11}\text{B}) < 24$, alors que pour les composés du bore tétracoordonné, $2 < \delta(^{11}\text{B}) < 16$ (référence BF₃, Et₂O) [21].

a. Composés préparés à partir des α -hydroxyacides et de l'acide oxalique

Nous avons obtenu des substances cristallisées (à l'exception de l'acide mandélique) et leur spectre de RMN ¹H montre qu'elles retiennent deux équivalents de DMF. L'analyse élémentaire correspond aux spirannes 1 ou aux γ -hydroxyboranes tautomères. Cependant, les valeurs de $\delta(^{11}\text{B})$ permettent d'exclure ce dernier (Tableau 1). La structure spirannique est définitivement démontrée par les spectres de RMN ¹³C. En effet, un seul signal est observé, respectivement pour les atomes de carbone C-O-B et O=C-O-B. Une structure γ -hydroxyborane

présenterait pour chacun de ces deux types d'atomes de carbone, deux signaux différents (Tableau 2).

Dans les spectres de RMN ^1H un singulet à champ faible correspondant à un

TABLEAU 2
SPECTRES DE RMN DE ^{13}C DES BORATES **1a-1k**

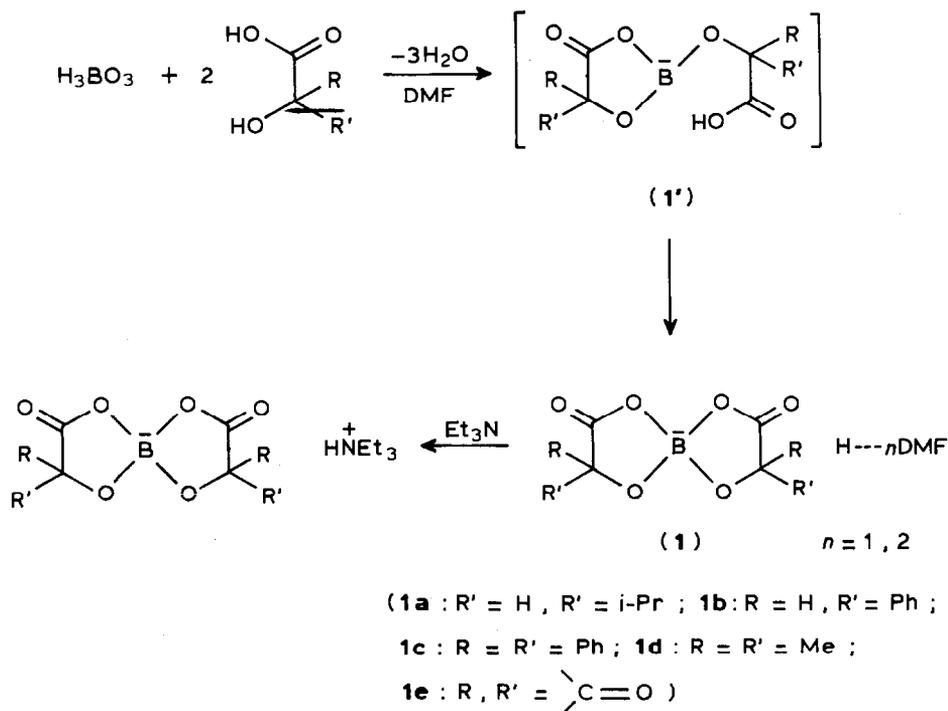
Composés	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	Solvant	Attribution
Acide α -hydroxyisovalérianique	178.17	CD_3CN	C=O
1a , DMF	71.69	CD_3CN	C-OH
	182.38		C=O
Acide benzylique	75.32	CDCl_3	C-O-B
	178.08		C=O
1c , 2DMF	81.52	CDCl_3	C=O
	177.94		$^{13}\text{C-O-B}$
Acide α -hydroxyisobutyrique	85.05	CD_3CN	C=O
	178.17		C-OH
1d , DMF	71.69	CD_3CN	C=O
	182.38		C-O-B
Acide oxalique	75.32	DMSO- d_6	C=O
	160.29		C=O
1e , 2DMF	157.95	DMSO- d_6	C=O
	163.46		C=O
1e , sel de Et_3N	143.74	CD_3CN	C-OH
	142.62		C-OH
1f , 2DMF	124.64, 122.18, 119.59, 112.73	CD_3CN	Autres C aromatiques
	14.93		CH_3
	148.79		C-O-B
	147.69		C-O-B
	120.50, 119.00, 118.23, 107.81		Autres C aromatiques
1f , sel de Et_3N	14.21	CD_3CN	CH_3
	150.07		C-O-B
	149.24		C-O-B
	120.05, 105.87		C aromatiques
Acide benzhydroxamique	13.96	DMSO- d_6	CH_3
	163.96		C=O
1g	132.50, 130.69, 127.97, 126.54	DMSO- d_6	C aromatiques
	160.33		C-O-B
Phényléthanediol	131.46, 128.61, 125.83, 124.54	DMSO- d_6	C aromatiques
	143.06, 127.52, 126.48, 125.96		C aromatiques
	73.60		CH-OH
1'h , 1''h	67.25	DMSO- d_6	CH_2OH
	141.37, 128.10, 127.90, 127.39		C aromatiques
	126.41, 125.90, 125.51, 124.93		
	75.90		CH-O-B
	73.53		CH-OH
	70.88		$\text{CH}_2\text{-O-B}$
	67.12		$\text{CH}_2\text{-OH}$
1h sel de Et_3N	143.10, 127.26, 125.83, 125.38	DMSO- d_6	C aromatiques
	74.57		CH-O-B
	70.00		$\text{CH}_2\text{-O-B}$
Acide citrique	175.23	DMSO- d_6	C(OH)-C=O
	171.93		$\text{CH}_2\text{-C=O}$
	73.15		C-OH
	43.50		CH_2

TABLEAU 2 (continué)

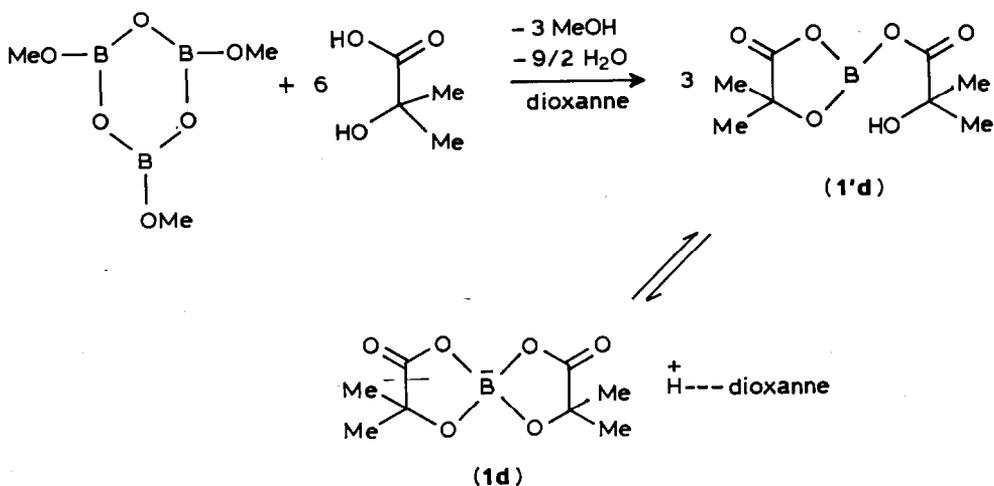
Composés	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	Solvant	Attribution
1j , 2DMF	178.01	DMSO- d_6	
	171.02		
	77.03		
	42.34		
Acide tartrique	172.95	DMSO- d_6	C=O
	72.04		CH-OH
1k , 3DMF	176.39	DMSO- d_6	C=O
	76.39		CH-O

proton mobile, est observé, dont le fort déblindage révèle son caractère acide (Tableau 1). Ce résultat exclut un composé du bore tétracoordonné accédant à l'hypercoordination par une liaison dative. En conclusion, nous avons bien affaire à des spirannes anioniques **1** (Schéma 2).

Les sels de triéthylammonium ont été facilement préparés en déplaçant le DMF par la triéthylamine. La RMN et l'analyse élémentaire confirment encore la structure spirannique (Schéma 2). Notons la présence dans les spectres IR de deux bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ de même intensité à 1735–1750 et 1695–1710 cm^{-1} , alors qu'on doit attendre, pour le spiranne, une seule bande aux environs de 1740



SCHEMA 2.



SCHEMA 3.

cm^{-1} . Ce résultat que nous ne savons pas expliquer, pour le moment, ne remet pas en cause la structure spirannique des sels, amplement démontrée par RMN.

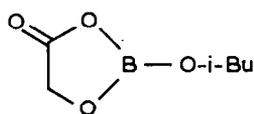
Il est possible d'éliminer le DMF en chauffant les composés **1**, n DMF ($n = 1, 2$), sous pression réduite. Ainsi, le spiranne **1d**, 1DMF est débarrassé du solvant après un traitement de 2 h à 90–100°C, sous 10^{-1} torr. Une substance vitreuse et hygroscopique est ainsi obtenue, soluble dans le THF, le chlorure de méthylène, le DMF, le DMSO et moyennement soluble dans l'acétonitrile. Son $\delta(^{11}\text{B})$ dans ces solvants est encore celui du spiranne.

Nous avons fait réagir également l'acide α -hydroxyisobutyrique avec la triméthoxyboroxine, en solution dans le dioxane (Schéma 3).

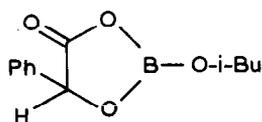
Une poudre microcristalline a été isolée dont l'analyse élémentaire correspond au spiranne **1d** (ou au borane **1'd**) accompagné d'une molécule d'eau. Le spectre de RMN ^{11}B , en solution dans l'acétonitrile, présente deux signaux larges compatibles respectivement avec un composé du bore tricoordonné (δ 23 ppm) et un composé du bore tétracoordonné (δ 10 ppm) à même δ que le spiranne **1d**, le second étant moins intense que le premier. Cependant, en solution dans le DMF ou le DMSO, on n'observe que le pic à champ fort. Par addition de triéthylamine, un sel est obtenu dont les spectres de RMN et la masse molaire sont compatibles avec le sel de triéthylammonium du spiranne **1d**.

Le spectre de RMN ^{11}B dans l'acétonitrile, subit des variations réversibles en fonction de la température: à 25°C, les intensités des signaux à 23 et 10 ppm sont dans le rapport 3/1. En abaissant la température, ce rapport décroît: 3/2 à 0°C et 2/3 à -20°C. Il reprend sa valeur initiale de 3/1, lors du retour à la température ambiante. En revanche, l'intensité du pic à champ faible croît avec la température: à +60°C, un seul signal large est observé à δ 20 ppm. Comme précédemment, le spectre reprend son aspect initial à 25°C.

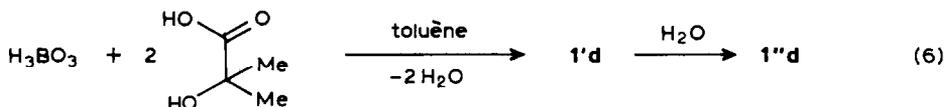
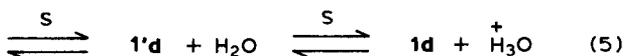
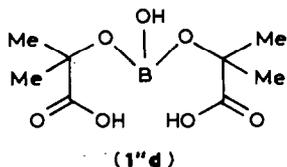
Ces résultats montrent qu'il existe un équilibre entre des boranes (δ 23 ppm) et des borates (δ 10 ppm). Dans les solvants peu basiques (THF, CH_3CN), il est favorable aux premiers, alors que dans les solvants basiques (DMF, DMSO), ou en



(**3** : $\delta(^{11}\text{B})$ 23.5 ppm [21])



(**4** : $\delta(^{11}\text{B})$ 24.6 ppm [21])



présence de bases, il est entièrement déplacé vers les composés du bore tétracoordonné. Le fait que leur $\delta(^{11}\text{B})$ soit le même que celui du spiranne **1d**, et surtout que nous ayons obtenu le sel de triéthylammonium de ce dernier, nous permet de conclure que le signal à δ 10 ppm correspond bien au spiranne **1d**.

L'attribution du signal à δ 23 ppm est moins évidente. Cependant, nous pensons qu'il s'agit d'esters de l'acide borique résultant de l'hétérocyclisation de l'acide α -hydroxyisobutyrique. Nous avons relevé effectivement des valeurs comparables pour les boranes cycliques **3** et **4**, alors que les esters acycliques de l'acide borique présentent des signaux à $16 < \delta < 20$ [21].

Les variations en fonction de la température du spectre de RMN ^{11}B , en solution dans CH_3CN , suggèrent un équilibre tautomère borane \rightleftharpoons spiranne, le proton acide étant solvate par une molécule d'eau. Cependant, nous pensons que la poudre isolée a la structure du borane acyclique **1''d** (éq. 5), qui est, en fait, un hydrate du borane **1'd**. Pour aller dans ce sens, le spectre IR d'une pastille de cette poudre avec KBr, présente une bande large $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm^{-1} , plus compatible avec une fonction acide carboxylique, qu'avec un groupement $\text{C}=\text{O}$ intracyclique [22]. Cet hydrate, en solution, existerait sous la forme du triple équilibre (éq. 5) largement déplacé vers les espèces cycliques **1'd** et **1d**, à la température ambiante et au dessous. Le spectre IR dans l'acétonitrile, traduit bien la transformation de **1''d** en solution dans ce solvant, avec la présence de deux bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1800 cm^{-1} (fine) et $1720\text{--}1730 \text{ cm}^{-1}$ (large). La première est attribuable au groupement $\text{C}=\text{O}$ intracyclique de la forme **1'd**, les groupements $\text{C}=\text{O}$ du spiranne donnant lieu à une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à $1730\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$. L'observation d'un seul pic à $+60^\circ\text{C}$, en RMN ^{11}B , suggère que l'équilibre est déplacé vers le borane **1'd**. En effet, le $\delta(^{11}\text{B})$ à cette température (δ 20 ppm) correspond à un borane acyclique et non à un borane cyclique tel que **1'd**, dont l'hydrolyse conduirait à **1''d** (éq. 6).

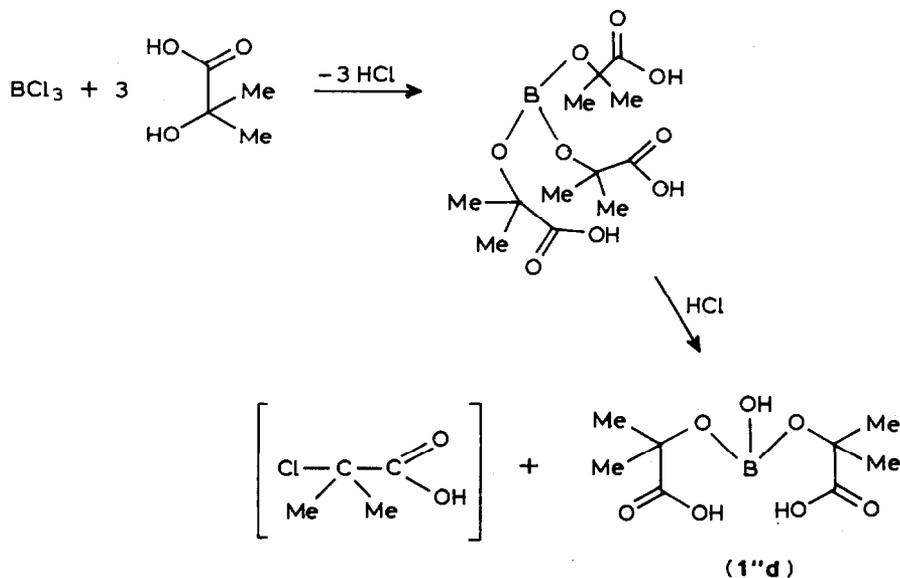
Le borane **1''d** a été également obtenu en faisant réagir les acides borique et α -hydroxyisobutyrique au reflux du toluène, ou le trichlorure de bore sur ce même hydroxyacide, en solution dans le THF (stoechiométries 1/2). Des poudres microcristallines ont été isolées dont les spectres de RMN et IR sont comparables à ceux

du borane 1''d provenant de la réaction avec la triméthoxyboroxine. Notons, cependant, que le produit de l'estérification de l'acide borique dans le toluène, retient environ une molécule d'eau. En outre, si le spectre de RMN ^{11}B présente également les deux signaux à δ 23 et 10 ppm, le rapport de leur intensité est différent: 1/1 au lieu de 3/1. Cependant, les mêmes variations en fonction de la température ont été observées. De la même manière, en solution dans le DMF ou le DMSO, le spectre ne contient plus que le pic à champ fort, et, par addition de triéthylamine, le sel correspondant du spiranne 1d est encore obtenu. Qui plus est, à partir de la solution dans le DMF, une poudre cristalline a été isolée dont les paramètres de RMN sont les mêmes que ceux de l'adduit 1d, 2DMF, déjà préparé en faisant réagir les acides borique et α -hydroxyisobutyrique dans le DMF.

Il est clair que l'existence de l'équilibre 5 est liée à la présence de la molécule d'eau libérée, en solution, par le borane 1''d. Traité à 120°C , sous 10^{-1} torr, ce dernier se transforme en une poudre sublimable et hygroscopique, dont l'analyse élémentaire correspond à un hémihydrate du spiranne 1d, ou du borane 1''d. Son spectre de RMN ^{11}B , en solution dans CH_3CN , présente essentiellement le pic à δ 10 ppm, le signal à δ 23 ppm étant largement minoritaire. L'addition d'eau permet de retrouver le spectre initial de 1''d, avec le signal à champ faible majoritaire. Rappelons qu'un traitement analogue, appliqué à l'adduit 1d, 2DMF, conduit au spiranne 1d, ou au borane 1''d. Comme précédemment, après addition d'eau, le spectre en solution dans CH_3CN , présente les deux pics à δ 10 et 23 ppm.

Si l'obtention du borane 1''d s'explique facilement par le schéma 3 et les équations 5 et 6, sa formation lors de la réaction avec le trichlorure de bore paraît moins évidente. Nous pensons qu'elle résulte de l'acidolyse d'un triester de l'acide borique (Schéma 4).

Les produits de la condensation de la triméthoxyboroxine avec six équivalents d'acide α -hydroxyisovalérianique présentent un spectre de RMN ^{11}B comparable à

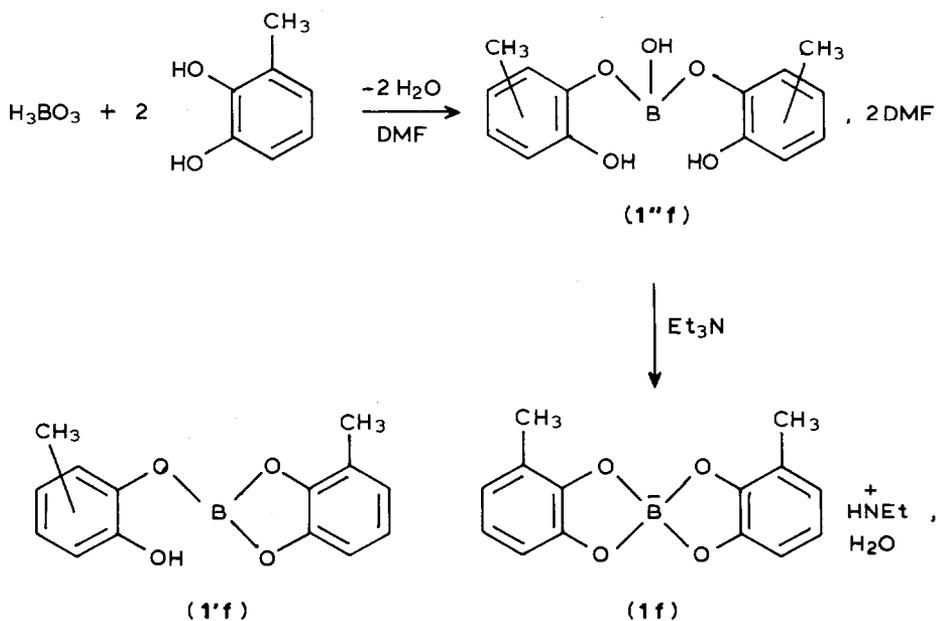


SCHEMA 4.

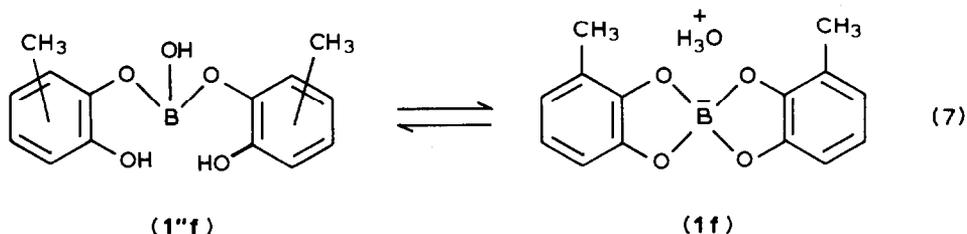
celui du borane **1''d**. En revanche, avec l'acide benzilique nous n'avons observé que le signal du spiranne. Ainsi, le sens de l'équilibre **6** est sensible à la nature des substituants de l'hydroxyacide. Pour les spiraphosphoranes préparés à partir des α -hydroxyacides et susceptibles d'exister sous la forme d'un équilibre phosphite \rightleftharpoons phosphorane, on sait que les substituants phényle stabilisent les formes à phosphore pentacoordonné de manière plus efficace que les groupements méthyle [23]. Nous retrouvons pour les équilibres **6** un effet analogue.

b. Composés préparés à partir du méthyl-3-pyrocatechol et de l'acide phénylhydroxamique

Méthyl-3-pyrocatechol. Les résultats de la réaction de l'acide borique sur le méthyl-3-pyrocatechol dépendent des conditions expérimentales. En opérant sous pression réduite, une poudre microcristalline a été isolée dont le spectre de RMN ^1H et l'analyse élémentaire sont compatibles avec le spiranne **1f**, ou le borane isomère **1'f**, accompagné de deux molécules de DMF (Schéma 5). Le spectre de RMN ^{11}B présente un signal large à δ 15.6 ppm cohérent avec le spiranne, d'après les données de la littérature [10]. En présence de triéthylamine, il se déplace légèrement vers les champs forts (δ 14.9 ppm), en s'affinant nettement. A partir de cette solution le sel de triéthylammonium du spiranne **1f** a été isolé. Les spectres de RMN ^{13}C , en solution dans CD_3CN , font apparaître des modifications importantes dans la position des atomes de carbone aromatiques, par rapport au spectre du méthyl-3-pyrocatechol lui-même (Tableau 2). Pour l'adduit **1f**, 2DMF, on remarque un déblindage sensible des signaux des atomes de carbone reliés aux atomes d'oxygène, les signaux des autres atomes de carbone aromatiques étant moins affectés. Il est intéressant de signaler la présence d'un seul pic pour les atomes de carbone des



SCHEMA 5.



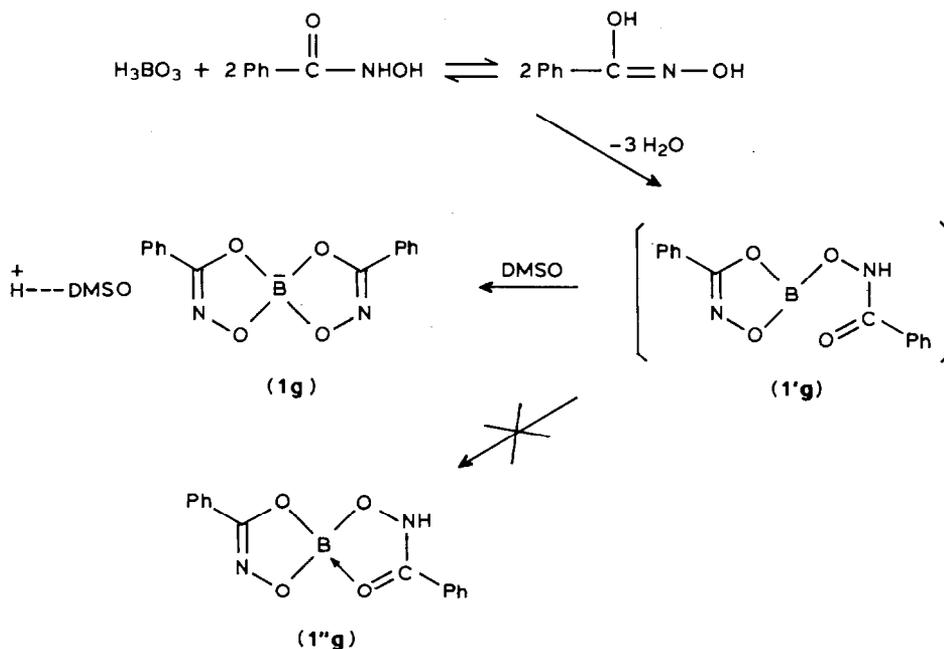
groupements méthyle liés aux noyaux benzéniques. Une simplification notable est observée sur le spectre du sel de triéthylammonium avec la présence de seulement deux singulets pour les quatre atomes de carbone aromatiques autre que ceux liés aux atomes d'oxygène (Tableau 2). Cette étude démontre définitivement le caractère spirannique des borates isolés: le déblindage sensible des signaux des deux atomes de carbone aromatiques reliés aux atomes d'oxygène, montre qu'ils sont connectés à l'atome de bore. De plus, la présence d'un singulet pour les atomes de carbone des groupements méthyle liés aux noyaux aromatiques, souligne l'équivalence des deux restes pyrocatechol.

Les résultats sont différents lorsque l'estérification de l'acide borique par le méthyl-3-pyrocatechol est conduite à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. Le spectre de RMN ^{11}B du brut présente un signal à δ 18.3 ppm. Une poudre microcristalline a été isolée dont le spectre de RMN ^1H et l'analyse élémentaire correspondent au spiranne **1f** ou au borane **1''f**, solvatés par deux molécules de DMF et une molécule d'eau (éq. 7). En RMN ^{11}B , en solution dans CH_3CN , un singulet relativement fin est observé à δ 19 ppm, ce qui est compatible avec un borane acyclique. Nous avons donc affaire au composé **1''f**, homologue de **1''d**, plutôt qu'au borane cyclique **1'f**, dont le $\delta(^{11}\text{B})$ devrait se situer, d'après les valeurs de la littérature pour des composés homologues, aux environs de 24 ppm [21].

La position du signal précédent varie en fonction de la température: δ 19.0 ppm à 25°C , 17.8 ppm à 15°C , 16.9 ppm à 5°C , 15.3 ppm à -5°C , 14.6 ppm à -15° , 13.9 ppm à -30°C et 13.8 ppm à -40°C . Il reprend sa position initiale lors du retour à la température ambiante. L'addition de triéthylamine en excès provoque un blindage: δ 14.1 ppm. A partir de cette solution, le sel de triéthylammonium hydraté par une molécule d'eau, du spiranne **1f**, a été isolé.

Ces résultats montrent que l'eau d'estérification a hydrolysé le spiranne **1f**, ou le borane isomère **1'f**, pour conduire au borane **1''f**, lequel, en solution perd la molécule d'eau donnant lieu à l'équilibre 7, comparable à l'équilibre 5. En solution dans CH_3CN , il est déplacé vers le borane **1''f**, à la température ambiante, alors qu'à basse température, le spiranne **1f** est seul observable par RMN ^{11}B . Il est intéressant de remarquer que **1''f** est plus stable, en solution, que son homologue **1''d**: dans le DMF, il ne se transforme en spiranne **1f** qu'à basse température, alors que dans ces conditions, les équilibres de l'équation 5 sont déplacés vers le spiranne **1d** dès la température ambiante.

Notons encore comme différence entre les processus décrits dans les équations 5 et 7, la présence dans les spectres de RMN ^{11}B de deux signaux dans le premier et d'un signal composite dans le second. La vitesse d'échange entre les espèces en équilibre est inférieure ou égale à la constante de temps de la RMN, dans l'un des cas (éq. 5), tandis qu'elle est supérieure dans l'autre cas (éq. 7).



SCHEMA 6.

Acide benzhydroxamique. L'acide benzhydroxamique est, sous sa forme hydroximique, une molécule difonctionnelle, au même titre que le méthyl-3-pyrocatechol. On sait qu'il réagit avec des substrats phosphorés pour donner des spiraphosphoranes ou des composés du phosphore hexacoordonné [24–26]. En présence d'acide borique, nous pouvons attendre, par analogie, l'obtention d'un spiranne anionique **1g** ou présentant une liaison dative (composé **1''g**) (Schéma 6). Des composés comparables à **1''g** ont été décrits dans le cas d'acides hydroxamiques N-substitués [27].

En fait, la réaction conduite en solution dans le DMF, dans les mêmes conditions que pour les α -hydroxyacides, permet d'isoler une poudre microcristalline, peu soluble dans le DMF, dont la composition élémentaire est celle du spiranne **1g** ou **1''g**, ou encore d'un borane isomère comme le composé **1'g** (Schéma 6). Son $\delta(^{11}\text{B})$, dans le DMSO (δ 17 ppm) se situe à la frontière des composés du bore tricoordonné et tétracoordonné. Cependant, toute structure "ouverte", aussi bien **1'g** que **1''g**, peut être exclue par l'analyse du spectre de RMN ^{13}C . En effet, l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène du reste acide hydroxamique, présente un singulet significativement blindé par rapport au signal du même atome dans l'acide libre (Tableau 2). Des composés tels que **1'g** ou **1''g** auraient donné lieu, toujours pour le même atome de carbone, à deux signaux bien distincts, l'un correspondant à l'hétérocycle, l'autre à la chaîne ouverte (composé **1'g**) ou se refermant par liaison dative (composé **1''g**).

En RMN ^1H un singulet à δ 11 ppm, correspondant à un proton acide, est observé dans le DMSO- d_6 . En présence de triéthylamine, le sel correspondant du spiranne **1g** est facilement isolé ($\delta(^{11}\text{B})$ 16.8 ppm).

c. Composés préparés à partir du phényl-éthanediol-(d,l).

L'estérification de l'acide borique par le phényl-éthanediol-(d,l) conduit à un composé du bore tricoordonné ($\delta(^{11}\text{B})$ 24 ppm) se présentant sous la forme d'une huile très visqueuse, dont la composition élémentaire correspond aux boranes 1'h ou 1''h (éq. 8). La RMN ^1H confirme ces structures. Le proton OH présente un singulet à δ 3.8 ppm, ce qui est le propre d'un proton OH alcoolique. En présence d'un excès de triéthylamine, le signal de RMN ^{11}B se déplace sensiblement vers les champs forts jusqu'à atteindre le domaine des composés du bore tétracoordonné: δ 12.9 ppm dans le DMF et 13.4 ppm dans CH_3CN . Le spectre de RMN ^{13}C montre que nous avons affaire au sel de triéthylammonium du spiranne 1h: les atomes de carbone CH-O et $\text{CH}_2\text{-O}$ présentent chacun un singulet, alors qu'en l'absence de base ils donnent lieu à six signaux, en accord avec les structures borane 1'h, 1''h (Tableau 2).

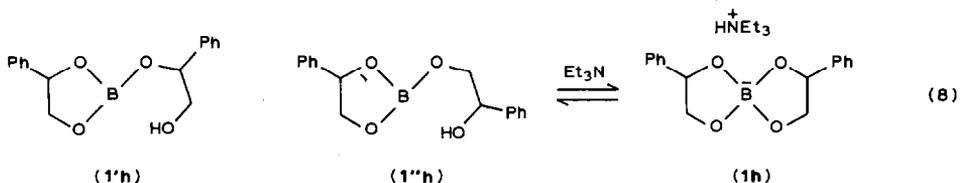
L'addition de triéthylamine provoque également des modifications au niveau des signaux des protons CH-Ph et $\text{CH}_2\text{-O}$, dans le spectre de RMN ^1H . On observe trois groupes de multiplets fins représentant la partie ABK d'un système ABKX, le noyau X étant le bore. En l'absence de base, ces protons résonnent sous la forme de trois massifs larges. Nous avons essayé d'isoler le sel de triéthylammonium en traitant les boranes 1'h, 1''h par la triéthylamine, en solution dans l'éther. Une substance filandreuse a été obtenue, après un traitement à 70°C sous 10^{-1} torr, dont le spectre de RMN de ^1H fait apparaître un défaut de base de 50% par rapport au sel attendu. Le spectre de RMN de ^{11}B présente un singulet à δ 17.8 ppm, valeur qui est intermédiaire entre les déplacements chimiques d'atomes de bore tri- et tétracoordonnés. Cependant, quand la température augmente, le signal se déplace nettement vers les champs faibles: δ 19.4 ppm à 60°C , 21.9 ppm à 90°C et 22.6 ppm à 95°C . Il reprend sa position initiale lors du retour à la température ambiante. La valeur observée à 95°C correspond pratiquement aux boranes 1'h, 1''h. Quand la solution est refroidie, on assiste à un élargissement important du signal et à un déplacement vers les champs forts, sensible seulement au-dessous de -15°C . A -30°C , le pic se situe à δ 10 ± 2 ppm, ce qui correspond, sans ambiguïté à un spiranne.

Ces phénomènes traduisent l'existence d'un équilibre entre les boranes 1'h, 1''h et le spiranne 1h, gouverné par la triéthylamine (éq. 8). En présence d'un excès de base, il est déplacé vers l'espèce à bore tétracoordonné alors qu'en son absence on observe uniquement le signal des boranes, même à basse température. Avec des quantités de triéthylamine inférieures à la stoechiométrie 1/1, l'équilibre est observable par RMN de ^{11}B , les composés à bore tricoordonné et le spiranne étant représentés par un signal composite. Comme c'est le cas pour ces processus, l'équilibre est favorable au spiranne à basse température et aux boranes au-dessus de la température ambiante.

d. Composés préparés à partir des acides citrique et tartrique-(R,R)

Des composés à bore tétracoordonné résultant de la réaction de l'acide borique avec les acides citrique et tartrique ont été décrits depuis la première moitié du 20ème siècle. Cependant, leur structure, faute de données physicochimiques suffisantes, n'a pas été établie de façon univoque [2c].

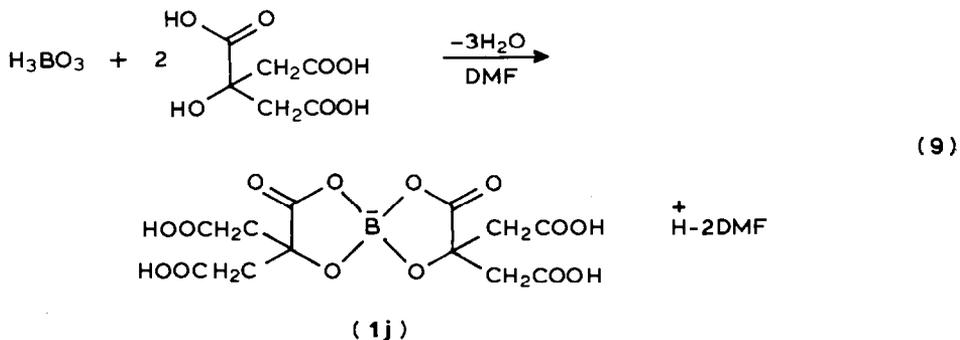
Composés isolés à partir de l'acide citrique. La condensation de l'acide borique avec l'acide citrique (stoechiométrie 1/2), en solution dans le DMF, nous a conduit

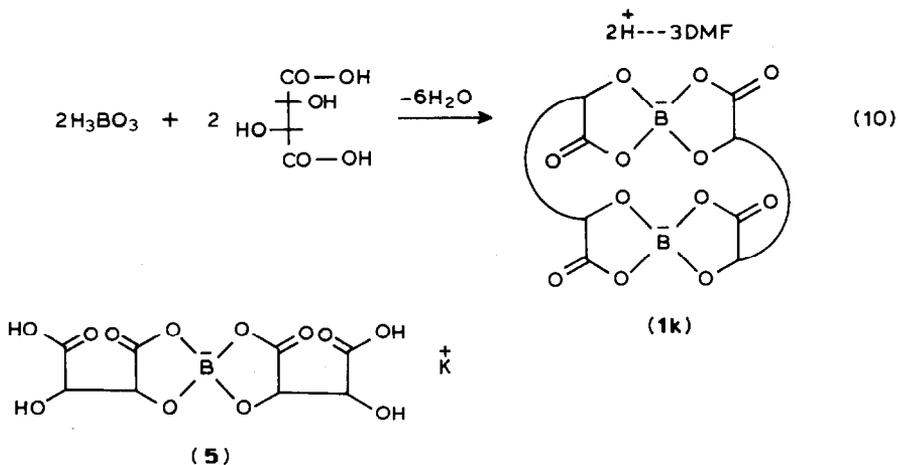


à une poudre microcristalline retenant deux molécules de DMF pour deux restes acide citrique. Son spectre de RMN ^{11}B présente un signal large à δ 10 ppm qu'on est tenté d'attribuer par analogie avec les borates d' α -hydroxyacides à un spiranne élaboré à partir des fonctions α -hydroxyacide de l'acide citrique. Cette structure est confirmée par le spectre de RMN ^{13}C dans le DMSO. Un net déblindage par rapport au spectre de l'acide citrique libre, est observé pour les signaux des atomes de carbone $\text{O}-\text{C}-\text{COOH}$ et $\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$, tandis que le pic de l'atome de carbone $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$ est peu affecté (Tableau 2). Ce résultat montre sans ambiguïté que nous avons affaire au spiranne **1j** (éq. 9). La RMN ^1H et l'analyse élémentaire permettent de conclure définitivement dans ce sens. Ce spiranne avait été décrit, sans preuves structurales, par Hermanns, sous la forme de sel [2c].

Composés préparés à partir de l'acide tartrique-(R,R). On connaît de nombreux composés polycycliques élaborés à partir de deux hétéroatomes (Sb, As, V) et de deux restes acide tartrique [28]. De tels composés n'ont pas encore été décrits, à notre connaissance, dans le cas du bore. Lowry a préparé, il y a de nombreuses années le spiranne **5**, analogue au composé **1j** obtenu avec l'acide citrique [2c]. Plus récemment, des bis-spirophosphoranes polycycliques ont été isolés au laboratoire en faisant réagir mole à mole, le trichlorure de phosphore avec l'acide tartrique-(R,R) [29]. Nous avons pensé que des résultats comparables pouvaient être obtenus en condensant les acides borique et tartrique suivant la même stoechiométrie.

Nous avons opéré en solution dans le DMF et sans élévation importante de température. Une poudre microcristalline a été isolée dont le $\delta(^{11}\text{B})$ dans le DMSO ou le DMF est le même que celui des spirannes d' α -hydroxyacides. L'analyse élémentaire et la RMN ^1H correspondent à une composition de deux restes acide tartrique et trois molécules de DMF pour deux restes de bore. Ces résultats vont dans le sens d'une structure fermée dont le composé le plus probable est le dimère **1k**, comparable aux "émétiques" (éq. 10). En effet, une structure comme celle du



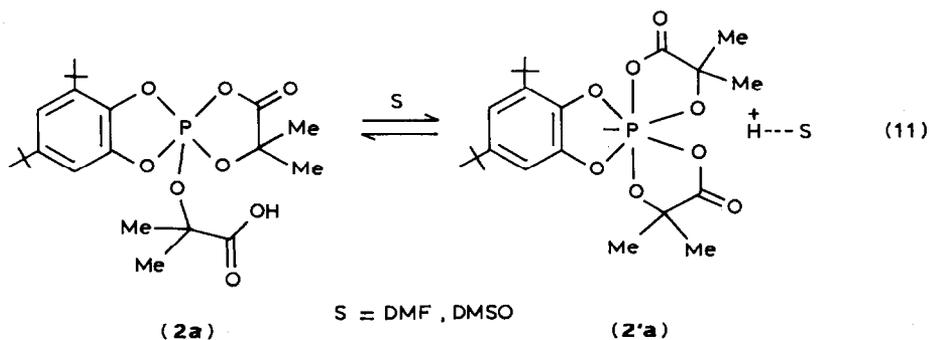


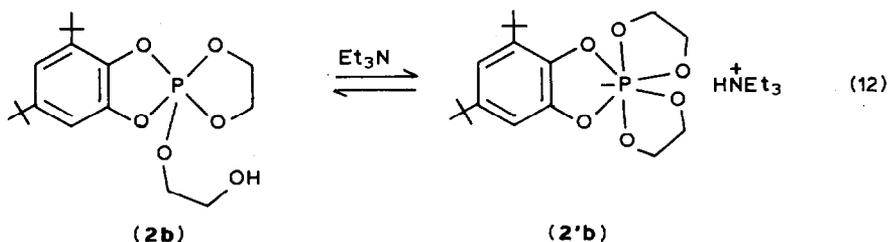
spiranne **5** présenterait en RMN ^{13}C deux signaux pour chaque atome de carbone CH-COO et O=C-CH . Or le spectre du composé isolé ne contient, pour ces deux atomes, que deux pics larges nettement déblindés par rapport au spectre de l'acide tartrique libre (Tableau 2).

2. Composés phosphorés

La 3,5-di-*t*-butylorthoquinone réagit sur le spirophosphorane contenant deux ligands acide α -hydroxyisobutyrique pour donner le γ -hydroxyphosphorane **2a** [20]. En solution peu basique (THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3), le déplacement chimique en RMN de ^{31}P est compatible avec un pentaoxyspirophosphorane ($\delta -44.5$ ppm). L'addition de quantités croissantes de DMF ou de DMSO à une solution du composé dans CDCl_3 , provoque un déplacement progressif du signal vers les champs forts, qui ne se stabilise qu'à $\delta -100$ ppm, pour un large excès de DMF (ou DMSO). Avec une quantité stoechiométrique de DMF, le signal se déplace à champ fort aux basses températures, pour se fixer encore à $\delta -100$ ppm, à partir de -60°C . Ces phénomènes sont l'expression de l'équilibre tautomère **11**, les deux espèces à phosphore penta- et hexacoordonné étant représentées par un signal composite [20].

La bonne connaissance des déplacements chimiques des deux espèces **2a** et **2'a** permet de déterminer la composition du mélange à l'équilibre et la constante K de





ce dernier. La courbe $\log K = f(1/T)$ est une droite et l'application des relations fondamentales de la thermodynamique nous a conduit aux fonctions ΔH° , ΔS° et ΔG° . Les valeurs trouvées sont caractéristiques d'un couple acide fort/base faible [30] ($\Delta H^\circ -12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ -50 \text{ cal mol}^{-1}$ et $\Delta G^\circ (298 \text{ K}) +2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). D'ailleurs, la forte augmentation de l'acidité du proton mobile, lors du passage du phosphorane **2a** au composé à phosphore hexacoordonné **2'a** apparaît clairement quand on compare son déplacement chimique en RMN ^1H , en solution dans CDCl_3 (δ 9.7 ppm) et en solution dans le DMF (δ 11 ppm) ou le DMSO (δ 12.1 ppm).

La réaction de la di-*t*-butylorthoquinone avec le phosphorane contenant deux ligands éthanediol, conduit encore au γ -hydroxyphosphorane attendu **2b** ($\delta(^{31}\text{P}) -29 \text{ ppm}$). Cependant, nous n'avons pas observé de déplacement sensible du signal de RMN de ^{31}P , lors d'additions successives de DMF ou de DMSO, ou bien en abaissant la température d'un mélange phosphorane, DMF. En revanche, l'addition de triéthylamine, provoque un glissement du signal vers le champ de résonance des composés à phosphore hexacoordonné ($\delta -83 \text{ ppm}$) [31]. Cette nouvelle position n'est plus affectée quand on abaisse la température. Ces phénomènes accréditent encore l'existence de l'équilibre 12 qui est complètement déplacé, au regard de la RMN ^{31}P , vers le phosphorane, en milieu neutre ou faiblement basique, et vers l'espèce à phosphore hexacoordonné en présence de bases plus fortes comme la triéthylamine.

3. Mesures potentiométriques. Détermination des pK_a , en solution dans le DMF et le DMSO

Nous avons choisi des solvants aprotiques polaires comme le DMF et le DMSO, qui présentent l'avantage de dissoudre les composés étudiés tout en ne donnant pas lieu, comme c'est le cas des solvants protiques et notamment de l'eau, à des réactions de solvolysse. De plus, le DMSO possède une échelle de pH déplacée vers les valeurs faibles qui rend possible la différenciation d'acides forts mal ou non différenciés en solution dans l'eau. La détermination des pK_a a été effectuée par titration par la triéthylamine, le pK_a étant donné par le pH à demi-neutralisation. L'échelle électrique a été étalonnée en unités de pH en titrant l'acide picrique et l'acide dichloroacétique dont les valeurs de pK_a sont connues en solution dans le DMF et le DMSO [32].

Les spirannes préparés à partir des α -hydroxyacides, des acides oxalique, citrique et tartrique, du méthyl-3-pyrocatechol et le γ -hydroxyphosphorane (**2a**) présentent des courbes de neutralisation avec un point d'inflexion bien marqué, caractéristique d'acides forts. Les valeurs de pK_a sont proches de celles de l'acide picrique (Tableau 1). En revanche, les boranes **1'h**, **1''h** et le phosphorane **2b** sont des acides trop

faibles pour être titrés par la triéthylamine. Leur pK_a est supérieur ou égal à 9 dans le DMF et 7 dans le DMSO.

Les faibles valeurs de pK_a de la première catégorie de composés sont cohérentes avec les valeurs élevées des déplacements chimiques du proton mobile, observées en RMN de 1H . Elles prouvent que ces dérivés sont fortement dissociés, notamment en solution dans le DMSO.

A l'inverse, il n'est pas surprenant d'observer des pK_a relativement élevés pour les boranes **1' h**, **1'' h** et le phosphorane **2b** qui existent en solution dans le DMF ou le DMSO, sous la forme peu dissociée, comme en témoigne la faiblesse relative du $\delta(^1H)$ du proton OH, compatible avec une fonction alcool. Il est d'ailleurs intéressant de noter que les fortes acidités apparaissent seulement lorsque les protons HO des γ -hydroxyboranes ou γ -hydroxyphosphoranes sont nettement acides, en l'occurrence quand ils appartiennent à des fonctions α -hydroxyacide ou à la rigueur pyrocatechol. Ces conclusions sont comparables à celles formulées par Boeseken et coll. qui avaient observé une forte exaltation de la conductivité de solutions aqueuses d'acide borique en présence d' α -hydroxyacides et de pyrocatechols, alors que ce paramètre variait peu, ou même diminuait, en présence de diols [2b].

IV. Conclusion

Les résultats exposés dans ce travail marquent un progrès dans la bonne connaissance des spirannes du bore, pourtant anciennement connus, pour la plupart d'entre eux. Leur rattachement aux composés hypercoordonnés, au sens que nous avons précisé, n'a pas été seulement formel. Il nous a permis de les étudier d'un point de vue isomérisation de coordinance qui a été un concept générateur d'avancées importantes dans la chimie du phosphore penta- et hexacoordonné. Pour cet élément, des passages réversibles entre les coordinances IV et V, III et V, III, V et VI, III, IV, V et VI, ont été mises en évidence grâce à la résonance magnétique nucléaire de ^{31}P . De façon comparable, en utilisant la résonance magnétique nucléaire de ^{11}B , nous avons montré que des systèmes analogues pouvaient relier des γ -hydroxyboranes et des spirannes. Il s'agit là d'un apport original qui met en lumière une analogie intéressante entre les deux éléments.

Une fois des spirannes (ou des boranes isomères) isolés en tant qu'acides de Brønsted, et non plus de sels comme dans le passé, il nous a été possible d'évaluer avec précision leur acidité. Des rapprochements étroits sont encore apparus entre le bore et le phosphore. Cette partie de notre travail apporte un complément original aux nombreuses informations accumulées à la suite des études de leurs solutions aqueuses.

Partie expérimentale

I. Action de l'acide borique sur les α -hydroxyacides, les acides oxalique, citrique, tartrique et phénylhydroxamique, le méthyl-3-pyrocatechol et le phényl-éthanediol.

0.01 ou 0.02 de mole d'acide borique sont mélangés à 0.02 ou 0.01 de mole de molécule polyfonctionnelle (sauf pour l'acide tartrique où la stoechiométrie est équimoléculaire), dans 5 à 25 ml de DMF, sous agitation, dans un erlenmeyer de 50 ml. Ce dernier est relié par l'intermédiaire d'une garde de perchlorate de magnésium, à une source de vide. Le milieu réactionnel est chauffé à 40–50 °C. L'acide borique

se dissout après 20 à 30 min. On abaisse alors la température en coupant le chauffage, tandis qu'on réduit la pression à 12 torr (vide de la trompe à eau). On laisse se poursuivre la réaction pendant 3 à 48 h. Les spirannes précipitent généralement, sous la forme de poudres microcristalline ou d'huiles, par relarguage à l'éther (50 à 100 ml).

Reaction avec l'acide α -hydroxyisobutyrique. Acide borique: 0.62 g (0.01 de mole). Acide α -hydroxyisobutyrique: 2.08 g (0.02 de mole). DMF: 25 ml. Temps de réaction: 3 h. On reprend par 150 ml d'éther: une huile précipite qu'on laisse déposer pendant 24 h à -20°C . On décante, lave à l'éther et sèche sous 12 torr. On obtient une pâte qui est reprise par 50 ml de CH_2Cl_2 : un peu de précipité se sépare qui est centrifugé et séché. Poids: 0.5 g. RMN ^{11}B ($\text{DMSO}-d_6$): δ 2.9 ppm. Le filtrat est repris par 70 ml d'éther: de beaux cristaux se forment que l'on centrifuge, lave à l'éther et sèche sous 12 puis 10^{-1} torr. Poids: 1.5 g Rdt.: 70%. RMN ^{11}B (CDCl_3): δ 9.0 ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 14.25 (1H, s, H), 8.25 (1H, s, H-CO-N), 3.25 (3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO}$), 3.15 (3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO}$), 1.45 (12H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$) ppm. IR (cuves CaF_2 , 0.2 mm): 3050, 2360, 2340, 2310 (larges: $\nu(\text{NH}^+)$), 1810 (très faible), 1750, 1670 (intenses: $\nu(\text{C=O})$) cm^{-1} . Analyse: Calc. pour **1d**, DMF: Trouvé: C, 45.03; H, 6.96; N, 4.84; B, 3.78 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NOB}$ calc. C, 45.70; H, 6.97; N, 4.85; B, 3.74%.

Préparation du spiranne libre (ou du borane isomère): Le composé précédent est chauffé à 120°C sous 10^{-1} torr pendant une heure. Les cristaux se transforment en une substance vitreuse et hygroscopique. RMN ^1H (CDCl_3): 8.50(s large, HO, 1H), 1.65 (s, C- CH_3 , 12H) ppm. RMN ^{11}B (CDCl_3): 11.0(large) ppm.

Le produit précédent est repris par un équivalent d'eau, en solution dans le THF et CDCl_3 . RMN ^{11}B : δ 22.0(large 40%), 10.0(60%) ppm. C'est un spectre comparable à celui du produit obtenu lors de la réaction entre l'acide borique et l'acide α -hydroxyisobutyrique, au reflux du toluène (vide infra).

Préparation du sel de triéthylammonium: **1d**, sel de Et_3N . 0.31 g de l'adduit spiranne, DMF, sont dissous dans 0.5 ml de DMF. On ajoute 0.2 ml de triéthylamine (environ deux équivalents). Un léger échauffement se produit. Après 10 min la solution est reprise par 10 ml d'éther: une huile précipite que l'on décante, lave à l'éther et sèche (12 puis 10^{-1} torr). Un solide pâteux est finalement obtenu. RMN ^{11}B (CDCl_3): δ 9.0 ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 3.25 (6H, q, N- CH_2), 1.20 et 1.14 (21H, s et t, C- CH_3 et N-C- CH_3) ppm. IR (cuves CaF_2 , 0.2 mm, CH_2Cl_2): 2700, 2420, 2370, 2310, 2260, larges ($\nu(\text{NH}^+)$) 1735 et 1690, même intensité ($\nu(\text{C=O})$) cm^{-1} .

Réaction avec l'acide α -hydroxyisovalérianique. Acide borique: 0.62 g (0.01 de mole), acide hydroxyvalérianique: 2.36 g (0.02 de mole). DMF: 30 ml. L'acide borique se dissout après quelques minutes d'agitation à la température ambiante. Après 30 min, on chasse le DMF sous 12 torr, dans un évaporateur, puis sous 10^{-1} torr. Il reste une solution très concentrée. Une tentative de relarguage à l'éther n'a conduit à la séparation d'aucun précipité. On évapore alors à sec (12 puis 10^{-1} torr) puis on reprend par 5 ml de CH_2Cl_2 . La solution ainsi obtenue est traitée par 30 ml d'hexane: une poudre blanche précipite qui est filtrée, lavée à l'hexane et séchée sous 10^{-1} torr. Poids: 2.80 g. Rdt. 94%. Elle est soluble dans l'éther, CH_2Cl_2 et CHCl_3 . RMN ^{11}B : (CDCl_3) δ 10.5 ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 15.70(1H, s, H), 8.40(1H, s, H-CO), 4.50(2H, d, J 4 Hz, CH-O-), 3.35(3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO}$), 3.25(3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO}$), 2.20(2H, m, CH(CH_3) $_2$), 1.20(12H, t, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$) ppm. Analyse: **1a**, DMF Trouvé: C, 49.43; H, 7.69; N, 4.49; B, 3.51. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NOB}$ calc.: C, 49.24; H, 7.63; N, 4.41; B, 3.41%.

Préparation du sel de triéthylammonium: **1a**, sel de Et_3N . 0.7 g du produit précédent sont dissous dans 1 ml de DMF. 0,4 g de triéthylamine sont ajoutés (large excès). La solution est reprise par 10 ml d'éther: une huile précipite qui est décantée, lavée à l'éther et séchée. On obtient finalement une pâte. RMN ^1H (CDCl_3): 10.80(1H, s, H), 4.05(2H, m, CH-O), 3.25 (6H, q, N- CH_2), 1.90(2H, m, CH(CH_3) $_2$), 1.35(9H, t, N-C- CH_3), 1.10; 1.05; 0.90 (12H, CH(CH_3) $_2$) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3): 180.66, 180.44, 180.34, 180.28 (>C=O), 80.43, 80.03 (C-O-B), 46.56 (CH $_2$ -N), 31.41, 31.29, 31.20 (CH- CH_3), 18.70, 18.54, 18.41, 16.78, 16.50 (CH $_3$ -C), 9.24 (CH $_3$ -C-N) ppm. La multiplicité des signaux des atomes de carbone C=O peut s'expliquer par l'existence de nombreux isomères, liée à la nature de l'hydroxyacide (composé racémique).

Réaction avec l'acide mandélique (D,L). Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Acide mandélique-(D,L): 1.52 g (0.01 de mole). DMF: 2.5 ml. L'acide borique se dissout rapidement, sous agitation, à 35-40°C. On abaisse la pression à 12 torr, pendant une heure. La solution est reprise par 100 ml d'éther. Une huile précipite qu'on laisse à -20°C pendant 16 h. Elle est décantée, lavée à l'éther et séchée sous 10^{-1} torr. Une pâte collante est finalement obtenue. RMN ^{11}B (CDCl_3): δ 12.0 (large) ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 13.80(1H, s, H), 8.05(1H, s, H-CO), 7.50(10H, m, C_6H_5), 5.40(2H, s, CH-O), 2.85(3H, s, (CH_3) $_2\text{N-CO-H}$), 2.75(3H, s, (CH_3) $_2\text{N-CO-H}$) ppm. Analyse: Trouvé: C, 56.66; H, 5.40; N, 4.24; B, 2.58. **1b**, DMF: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_7\text{B}$ calc.: C, 59.24; H, 5.24; N, 3.64; B, 2.81%.

Préparation du sel de triéthylammonium: **1b**, sel de Et_3N . 0.42 g du composé précédent sont dissous dans 0.5 ml de CH_2Cl_2 . 0.25 g de triéthylamine (léger excès) sont ajoutés. La solution est reprise par 40 ml d'éther: une huile précipite qui est décantée, lavée à l'éther et séchée (10^{-1} torr). Elle est redissoute dans 5 ml de CH_2Cl_2 et réprécipitée par 10 ml d'éther, décantée, lavée à l'éther et séchée. Une pâte hygroscopique est finalement obtenue. RMN ^{11}B (CDCl_3): δ 11.5 (large) ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 7.60-7.35(10H, m, C_6H_5), 3.50(2H, s, CH-O), 2.80(6H, q, N- CH_2), 1.05(9H, t, N-C- CH_3). IR (cuves CaF_2 , 0,2 mm, CH_2Cl_2): 3070, 2700, 2540, 2500, 2400, 2360, 2310 ($\nu(\text{NH}^+)$), 1740, 1695, même intensité ($\nu(\text{C=O})$) cm^{-1} .

Réaction avec l'acide benzilique. Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Acide benzilique: 2.28 g (0.01 de mole). DMF: 25 ml. L'acide benzilique se dissout rapidement. Après un quart d'heure, la pression est abaissée à 12 torr et la température portée à 40°C, pendant 4 h. On reprend par 80 ml d'éther: une huile précipite qu'on laisse décanter à -20°C. Au bout de quatre jours, elle s'est transformée en cristaux qui sont décantés, lavés à l'éther et séchés. Poids: 2.5 g. RMN ^{11}B (CDCl_3): 10.0 ppm. RMN ^1H (CDCl_3): 16.15(1H, s, H), 7.80-7.40(20H, m, C_6H_5); 2.85(3H, s, (CH_3) $_2\text{N-CO-H}$), 2.75 (3H, s, (CH_3) $_2\text{N-CO-H}$). Analyse: Trouve: C, 66.25; H, 6.00; N, 4.43; B, 1.67. **1c**, 2 DMF: $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_8\text{B}$ calc.: C, 66.88; H, 5.73; N, 4.59; B, 1.80%.

Préparation du sel de triéthylammonium: **1c**, sel de Et_3N . 1.2 g du produit précédent sont repris, en solution dans 10 ml de CH_2Cl_2 , par 0.26 g de triéthylamine (un équivalent). Le sel est réprécipité par 40 ml d'éther. On laisse déposer à -20°C, filtre, lave à l'éther et sèche. Une poudre blanche est finalement obtenue. Poids: 1 g. RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{CN}$): 7.70-7.35 (20H, m, C_6H_5), 2.80(6 H, q, N- CH_2), 1.05(9H, t, N-C- CH_3) ppm. RMN ^1H (CD_3CN): 10.0 ppm. RMN ^{13}C (CD_3CN): 177.81(s, >C=O), 144.46, 144.15, 127.92, 127.23, 126.70 (>C aromatiques), 84.24 (s, >C-O-B), 47.12 (s, $\text{>CH}_2\text{-N}$), 9.95 (s, N-C- CH_3). Analyse:

Trouvé: C, 72.09; H, 6.43; N, 2.46; B, 1.64. $C_{22}H_{28}NO_6B$ calc.: C, 72.21; H, 6.37; N, 2.47; B, 1.94%. IR (pastille de KBr): 3480, 2820, 2750 ($\nu(NH^+)$), 1750, 1710, même intensité ($\nu_{C=O}$).

Réaction avec l'acide oxalique. Acide borique: 0.62 g (0.01 de mole). Acide oxalique anhydre: 1.85 g (0.02 de mole). DMF: 4 ml. Les deux acides, peu solubles, sont dispersés dans le DMF. On chauffe à 40 °C jusqu'à dissolution (15 min. environ). La pression est alors abaissée à 12 torr, à la température ambiante, pendant 4 h. La solution est fortement concentrée sous 10^{-1} torr, puis reprise par 100 ml d'éther: une huile précipite qu'on laisse à -20 °C pendant deux jours. Elle est décantée, lavée à l'éther et séchée (10^{-1} torr). Un solide cristallin est finalement obtenu. Poids: 2.97 g. RMN ^{11}B (DMSO- d_6): 7.5 (fin) ppm. RMN 1H (DMSO- d_6): 13.15(1H, s, H), 8.00(2H, s, H-CO), 2.85(3H, s, $(CH_3)_2N-CO-H$), 2.75(3H, s, $(CH_3)_2N-CO-H$) ppm. Analyse: pour **1e**, 2DMF: Trouvé: C, 35.36; H, 4.45; N, 8.25; B, 3.45. $C_{10}H_{15}N_2O_{10}B$ calc.: C, 35.92; H, 4.48; N, 8.38; B, 3.29%.

Préparation du sel de triéthylammonium: **1e**, sel de Et_3N . 0.82 g du produit précédent sont dissous dans 2 ml de DMF. 0.48 g de triéthylamine (1 équiv.) sont ajoutés. La solution est reprise par 50 ml d'éther. Une huile précipite qu'on laisse décanter pendant 16 h à -20 °C. On la sépare, lave à l'éther et sèche. Une pâte est obtenue qui, redissoute dans 5 ml de CH_2Cl_2 et reprecipitée par 20 ml d'éther, l'opération étant répétée trois fois, finit par se transformer en une poudre microcristalline. Poids: 0.82 g. RMN 1H (DMSO- d_6): 3.10(6H, q, N- CH_2), 1.15(9H, t, N- CH_2-CH_3) ppm. RMN ^{11}B (DMSO- d_6): 7.5 (fin) ppm. Masse moléculaire par cryoscopie dans le DMSO: prise d'essai: 0.1186 g. DMSO: 4.5407 g. ΔT : 0.76 °C. $M = 154$. Masse trouvée pour le sel: 308; calc. 289. Analyse: Trouvé: C, 42.27; H, 6.24; N, 5.46; B, 3.81. $C_{10}H_{16}NO_8B$ calc.: C, 41.52; H, 5.53; N, 4.84; B, 3.80%.

Réaction avec le méthyl-3-pyrocatechol. Acide borique: 0.62 g (0.01 de mole) méthyl-3-pyrocatechol: 2.48 g (0.02 de mole). DMF: 10 ml. On chauffe sous agitation à 40 °C. L'acide borique se dissout au bout de 30 min. On poursuit alors la réaction sous le vide dynamique de la trompe à eau (12 torr). Puis on chasse une partie du DMF sous 10^{-1} torr. Le volume de la solution est ramené à 5 ml. RMN ^{11}B : 15.6 (large). On finit de chasser tout le DMF. Il reste une poudre grisâtre qui est reprise par 20 ml d'éther. Elle est centrifugée, lavée à l'éther et de nouveau centrifugée pour être séchée sous 10^{-1} torr. Poids: 2.6 g. Rdt.: 65%. RMN 1H ($CDCl_3$): 9.75(1H, s, H), 8.40(2H, s, H-CO), 6.70(6H, s, C_6H_3), 2.95(6H, s, $(CH_3)_2N-CO-H$) 2.85(6H, s, $(CH_3)_2N-CO-H$), 2.30(6H, s, $CH_3-C_6H_3$) ppm. RMN ^{11}B ($CDCl_3$): 15.5. Analyse: Trouvé: C, 59.94; H, 6.84; N, 6.97; B, 2.83. **1f,2** DMF: $C_{20}H_{27}N_2O_6B$ calc.: C, 59.70; H, 6.71; N, 6.96; B, 2.73%.

Préparation du sel de triéthylammonium: **1f**, sel de Et_3N . 0.71 g du produit précédent sont dissous dans 5 ml de CH_3CN et repris par 0.3 g de triéthylamine (1.5 équiv.). Le solvant est chassé sous 12 torr puis 10^{-1} torr. Une poudre beige est obtenue qui est lavée à l'éther et séchée (10^{-1} torr). Poids: 0.5 g. RMN 1H (CD_3CN): 6.60(6H, s, C_6H_3), 6.35(1H, s, NH^+ large), 3.20(6H, q, N- CH_2), 2.30(6H, s, $CH_3-C_6H_3$), 1.25(9H, t, N- $C-CH_3$) ppm. RMN ^{11}B (CD_3CN): 14.9 (fin) ppm. Analyse: Trouvé: C, 67.58; H, 7.85; N, 3.14; B, 3.98. $C_{20}H_{28}NO_4B$ calc.: C, 67.22; H, 7.84; N, 3.08; B, 3.92%.

Autre réaction conduite à la pression atmosphérique: Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Méthyl-3-pyrocatechol: 1.24 g (0.02 de mole). DMF: 10 ml. L'acide borique est dissous en chauffant à 40 °C pendant 20 min. Le chauffage est arrêté et

le mélange laissé sous agitation pendant 16 h. Il est ensuite traité sous 12 torr puis 10^{-1} torr jusqu'à obtention d'une solution concentrée (5 ml). RMN ^{11}B : 18.3 ppm. A +70 °C: 19.7 ppm. On reprend par 10 ml d'éther isopropylique: une huile noire précipite et se transforme en un solide noir. On décante, chasse l'éther puis le DMF sous 10^{-1} torr. Une huile ambrée est obtenue que l'on lave par 20 ml d'éther isopropylique: une huile précipite qui se transforme en un solide cristallin i_1 après 16 heures à -20 °C. Ce dernier est filtré à l'abri de l'air, lavé à l'éther isopropylique et séché (10^{-1} torr). RMN ^1H (CD_3CN): 8.10(2H, s, H-CO), 7.45(3H, s, OH), 6.80(6H, s, C_6H_3), 3.05(6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$), 2.95(6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$); 2.20(6H, s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$) ppm. RMN ^{11}B (CD_3CN): 19.0 ppm. Analyse: Trouvé: C, 58.48; H, 6.87; N, 6.66; B, 2.83. 1''f,2 DMF: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{B}$ calc.: C, 57.00; H, 7.12; N, 6.65; B, 2.61%.

Préparation du sel de triéthylammonium. 0.4 g du produit précédent sont dissous dans 5 ml de DMF et repris par 0.3 g de triéthylamine (excès). La solution est traitée par 10 ml d'éther; une huile précipite qu'on décante, lave à l'éther et sèche: un solide beige clair est finalement obtenu. Poids: 0.3 g. RMN ^1H (CD_3CN , CDCl_3): 6.50(6H, m, C_6H_3), 4.25(3H, s, H-N), 3.00(6H, q, N- CH_2), 1.05(9H, t, N-C- CH_3) ppm. RMN ^{11}B (CD_3CN): 14.6 ppm. Analyse: sel de triéthylammonium du spiranne, H_2O : Trouvé: C, 63.01; H, 7.96; N, 3.87; B, 2.71. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{B}$ calc.: C, 64.00; H, 8.00; N, 3.73; B, 2.93%. Masse molaire par cryoscopie dans le DMSO: prise d'essai: 0.058 g. DMSO: 5.2224 g. PF DMSO: 18.49 °C. PF Solution: 18.10 °C. ΔT : 0.39 °C. $M = 133$. Masse trouvée pour l'hydrate: $133 \times 3 = 399$. Théorique: 375.

Le filtrat de la poudre i_1 , conservé à -20 °C pendant 16 h abandonne des cristaux blancs qui sont décantés, lavés à l'éther isopropylique et séchés. RMN ^1H (CD_3CN): 8.05(2H, s, H-CO), 6.90(3H, s, H), 6.70(6H, s, C_6H_3), 2.95 (6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$), 2.85(6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$), 2.20(6H, s, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$) ppm. Ce spectre est compatible avec un hydrate du borane acyclique 1''f. RMN ^{11}B (CD_3CN): 17.3 (fin), 1.5-0 (très large) ppm.

Réaction avec l'acide phénylhydroxamique. Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Acide phénylhydroxamique: 1.37 g (0.01 de mole). DMF: 10 ml. On chauffe à 40 °C sous agitation et sous 12 torr de pression, pendant deux jours. Un précipité se forme qui est centrifugé, lavé à CH_2Cl_2 et séché. Poids: 1.15 g. Rdt.: 85%. Le produit est peu soluble dans le DMF, CH_3CN , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , et soluble dans le DMSO tiède. RMN ^{11}B (DMSO- d_6): 17.0 (assez large). RMN ^1H (DMSO- d_6): 12.00(1H, s, H), 7.90-7.65(10H, m, C_6H_5), 2.75(0,3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$), 2.65(0,3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-H}$). Analyse: Trouvé: C, 59.66; H, 4.18; N, 9.87; B, 3.72. 1g: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{B}$ calc.: C, 59.57; H, 3.90; N, 9.9; B, 3.90%.

Préparation du sel de triéthylammonium: 1g, sel de Et_3N . 0.3 g du produit précédent sont dissous dans 1 ml de DMSO, puis sont repris par 0.5 g de triéthylamine (excès): une huile précipite qui est décantée, lavée à l'éther et séchée. Une poudre microcristalline est finalement obtenue. Le spectre de RMN ^1H , en solution dans le DMSO- d_6 montre la présence de DMSO. Elle est dissoute dans 2 ml de CH_2Cl_2 et reprise par 10 ml d'éther: une poudre précipite qu'on décante, lave à l'éther et sèche. RMN ^1H (DMSO- d_6): 7.80 et 7.55(10H,m, C_6H_5), 5.30(1H, s, NH^+), 3.15(6H, q, N- CH_2), 1.20(9H, t, N-C- CH_3) ppm. RMN ^{11}B (DMSO- d_6): 16.8 ppm. Analyse: Trouvé: C, 62.70; H, 7.08; N, 10.76; B, 2.79. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4\text{B}$ calc.: C, 62.66; H, 6.78; N, 10.96; B, 2.86%.

Réaction avec le phényl-éthanediol. Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Phényl-éthanediol: 1.4 g (0.01 de mole). DMF: 10 ml. On chauffe sous agitation à 40 °C pendant 1 h. On continue l'agitation à la température ambiante pendant encore 4 h. Une huile épaisse est obtenue, après avoir chassé le DMF sous 10^{-1} torr. Elle est dissoute dans 20 ml d'éther puis reprise par 5 ml d'hexane. Une faible quantité d'huile précipite qui est décantée. Le filtrat est repris par 40 ml d'hexane: une huile très visqueuse se sépare qu'on laisse déposer à -20 °C pendant 16 h. Elle est décantée, lavée à l'hexane et séchée. RMN ^1H (CD_3CN): 7.40(10H, s, C_6H_5), 5.20(2H, m, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 3.85(5H, m, HO , CH_2) ppm. RMN ^{11}B : 24.8(CD_3CN), 26.5 (DMSO). En solution dans CD_3CN + un excès de triéthylamine: 12.9 ppm. Analyse: Trouvé: C, 65.98; H, 6.09; B, 3.06. 1^{h} , $1''^{\text{h}}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BO}_4$ calc.: C, 67.60; H, 5.99; B, 3.87%. Masse molaire par cryoscopie dans le DMSO: prise d'essai: 0.2297 g. DMSO: 5.7835 g. PF DMSO: 18.49 °C. PF solution: 17.72 °C. ΔT : 0.77 °C. K_{DMSO} : 4.48. $M = 231$. Théorique pour les boranes 1^{h} , $1''^{\text{h}}$: 284.

Sel de triéthylammonium du spiranne 1h : 0.38 g du produit précédent sont dissous dans 2 ml de CH_2Cl_2 . 0.28 g de triéthylamine sont ajoutés (deux équivalents). Un léger échauffement est observé. La solution est reprise par 20 ml d'hexane: une huile précipite qu'on laisse déposer pendant un jour à -20 °C. Elle est décantée, lavée à l'hexane et séchée, pendant 3 h sous 10^{-1} torr. Une substance très visqueuse est finalement obtenue. RMN ^1H (CD_3CN): 7.20(10H, m, C_6H_5), 6.85(1H, s, NH^+), 4.80-3.55(6H, partie ABK d'un système ABKX, B étant la partie X, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 2.85(4H, q, $\text{N}-\text{CH}_2$), 1.10(6H, t, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$) ppm. Il apparaît un défaut de triéthylamine par rapport au sel attendu du spiranne 1h : 0.66 molécules d'amine au lieu d'une molécule. RMN ^{11}B : 13.3 (CD_3CN), 17.8 (toluène- d_8).

Réaction avec l'acide citrique. Acide borique: 0.31 g (0.02 de mole). Acide citrique anhydre: 1.92 g (0.01 de mole). On agite pendant 15 min à 40 °C jusqu'à dissolution totale. Puis, la pression est abaissée à 12 torr pendant 4 h. La solution est reprise par 100 ml d'éther: une pâte précipite qui est décantée, lavée à l'éther et séchée. Le résidu est lavé avec 25 ml de CH_2Cl_2 : la pâte se transforme en une poudre blanche microcristalline. RMN ^{11}B (DMSO- d_6): 10-11 (signal très large, température ambiante). 9.2 (signal plus fin, +85 °C) ppm. RMN ^1H (DMSO- d_6): 11.30(5H, s, HO et H^+), 8.05(2H, s, $\text{H}-\text{CO}$), 2.85; 2.75 et 2.60 (20H, 2s et m, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}$, CH_2-COOH) ppm. Analyse: spiranne 1j , 2DMF Trouvé: C, 40.08; H, 5.23; N, 4.50; B, 1.82. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{B}$ calc.: C, 40.01; H, 5.01; N, 5.20; B, 2.23%.

Réaction avec l'acide tartrique. Acide borique: 0.62 g (0.01 de mole). Acide tartrique: 1.5 g (0.01 de mole). Solvant: DMF: 5 ml. Le mélange est agité à 40 °C pendant 20 min. La solution claire est laissée pendant 2 h sous pression réduite (12 torr). Elle est reprise par 50 ml d'éther isopropylique: une huile précipite qu'on laisse à -20 °C pendant 16 h. Elle est décantée, lavée à l'éther isopropylique et séchée (12 torr puis 10^{-1} torr). Elle se transforme en une poudre d'aspect amorphe. RMN ^1H (DMSO- d_6): 11.95(1H, s, H), 8.10(1,5H, s, $\text{H}-\text{CO}$), 4.50(2H, slarge, $\text{CH}-\text{O}$), 3.05(4,5H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}$), 2.95(4,5H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}$) ppm. RMN ^{11}B : 10.0 ppm. Le spectre de RMN de ^1H est compatible avec la formule 1k , 3DMF. Analyse: Trouvé C, 37.66; H, 5.27; N, 7.34; B, 4.39. 1k , 3DMF: $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{B}_2$ calc.: C, 38.13; H, 5.05; N, 7.85; B, 4.11%. Masse molaire par cryoscopie dans le DMSO: prise d'essai: 0.0941 g. DMSO: 6.8923 g. PF du DMSO:

18.505° C. PF de la solution: 18.075° C. ΔT : 0.43° C. K_{DMSO} : 4.24. $M = 135$. Cette valeur est apparente. Si on admet la formule **1k**, 3DMF, la masse trouvée est $135 \times 4 = 540$. Théorique: 535.

Préparation du sel de triéthylammonium: 1k, sel de Et₃N

1 g du produit précédent est dissous dans 5 ml de DMSO. 0.4 g de triéthylamine sont ajoutés (un équivalent: 0.3 g). Un léger échauffement est observé. La solution est reprise par 30 ml d'éther isopropylique: une huile précipite qu'on laisse décanter pendant 16 h à -20° C. Après la fusion du DMSO, à la température ambiante, l'huile est séparée, lavée à l'éther et séchée. Une résine est obtenue qu'on dissout dans 10 ml de CH₂Cl₂ et reprécipite par 30 ml d'éther éthylique: une pâte blanche précipite qu'on décante, lave à l'éther et sèche (12 torr puis 10⁻¹ torr). Une poudre blanche est finalement obtenue. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): 8.20(1H, s large, $\overset{+}{\text{NH}}$) 4.45(2H, s large, CH-O) 3.20(6H, q, N-CH₂), 2.55 (s, CH₃-SO-CH₃), 1.10(9H, t, N-C-CH₃). Son spectre de RMN ¹H montre qu'elle contient du DMSO. Elle est purifiée par dissolution dans 10 ml d'acétonitrile et reprécipitation par 30 ml d'éther. Une poudre microcristalline est obtenue qui est centrifugée, lavée et séchée. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): 8.20(1H, s large, $\overset{+}{\text{NH}}$), 4.50(2H, s large, CH-O), 3.20(6H, q, N-H₂), 1.10(9H, t, NCH₂-CH₃) ppm. RMN ¹¹B (DMSO-*d*₆): 10.0 ppm. Analyse: Trouvé C, 45.04; H, 6.72; N, 6.05; B, 4.01. **1k**, 2Et₃N: C₂₀H₃₆O₁₂N₂B₂ calc.: C, 46.33; H, 6.95; N, 5.40; B, 4.24%.

II. Réaction de la boroxine, du trichlorure de bore et de l'acide borique dans le toluène, sur l'acide α -hydroxyisobutyrique

1. Action de la boroxine sur l'acide α -hydroxyisobutyrique

0.6 g de boroxine (0.03 de mole) et 2.1 g d'acide (0.02 de mole) sont repris par 15 ml de dioxanne. Après agitation, une solution homogène est obtenue. On chauffe pendant 5 h à 40-50° C. Le dioxanne est ensuite chassé sous 12 torr. Le résidu est repris par 20 ml d'hexane: une huile précipite que l'on décante, lave à l'hexane et sèche à 60° C, sous 10⁻¹ torr. Une pâte est obtenue que l'on reprend par 20 ml de CH₂Cl₂. Après décantation et séchage, une poudre microcristalline est obtenue. RMN ¹¹B (CD₃CN, solution saturée): 23.0 (large et intense, majoritaire), 10.0 (large, minoritaire) ppm. RMN ¹H (CD₃CN): 7 (4H, s, HO), 1.50(12H, s, CH₃-C), 3.75(1H, t, CH₂-O dioxanne). Le produit est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile (5 ml de solvant pour 1.5 g de produit). Dissolution à 60° C. Refroidissement à -20° C pendant 24 h. Une poudre blanche est finalement obtenue peu soluble dans CH₂Cl₂, soluble à chaud dans CH₃CN, très soluble dans le DMF et le DMSO. RMN ¹¹B (CD₃CN): 23.0 (majoritaire), 10.0 (minoritaire); (DMSO et DMF): 10.0 ppm. RMN ¹H (CD₃CN): 7.40(3,5H, s, HO), 1.35(12H, s, CH₃-C). IR (cuves de CaF de 1 mm CH₃CN): 1800 et 1730 cm⁻¹, la seconde large et majoritaire ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Analyse: Trouvé C, 40.04; H, 6.54; B, 4.81. C₈H₁₅BO₇ calc.: C, 41.02; H, 6.66; B, 4.70%.

Préparation du sel de triéthylammonium. 0.8 g du produit précédent sont dissous dans 10 ml de CH₃CN. 0.3 g de triéthylamine sont ajoutés (1.4 équiv.). Un échauffement est observé. La solution est reprise par 40 ml d'éther: une huile précipite qui est décantée et reprécipitée à nouveau par l'éther à partir d'une solution dans CH₂Cl₂. Elle est séchée sous 10⁻¹ torr. RMN ¹¹B (CD₃CN): 10.0 (signal assez fin) ppm. RMN ¹H (CD₃CN): 9.05(1H, s large, H-N⁺), 3.50(6H, q,

N-CH₂), 1.55 et 1.40(21H, s, CH₃-C, t, N-C-CH₃) ppm. RMN ¹³C (CD₃CN): 182.38 (s, O=C-O-B), 75.32 (s, C-O-B), 46.19 (s, CH₂-N), 25.80 (s, CH₃-C-O-B), 7.68 (s, CH₃-CH₂-N) ppm.

2. Action de l'acide borique sur l'acide α -hydroxyisobutyrique dans le toluène à reflux

0.61 g d'acide borique (0.01 de mole) et 2.08 g d'acide α -hydroxyisobutyrique sont dispersés dans 30 ml de toluène dans un ballon de 100 ml muni d'une colonne à distiller, d'un réfrigérant et d'un ballon récepteur. Le toluène est porté à ébullition par chauffage dans un bain d'huile: le toluène distille. Après le passage de 10 ml, la température du bain est abaissée à 70 °C, cependant que l'on opère une légère aspiration au moyen d'une trompe à eau. La presque totalité du toluène est ainsi distillée. Une huile épaisse se sépare dans le ballon générateur qui est lavée à l'hexane: une poudre blanche se forme qu'on filtre, lave à l'hexane et sèche sous 10⁻¹ torr. Elle est peu soluble dans CH₂Cl₂, soluble à chaud dans CH₃CN, et soluble dans le THF, le DMF et le DMSO. RMN ¹¹B: 23.0(large et majoritaire), 10.0(large), (CD₃CN, THF), 10.4 (DMSO) ppm. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): 7.05(6H, s, HO), 1.40 et 1.30(12H, s, s, CH₃-C) ppm. 0.9 g du produit précédent sont chauffés pendant 1 h à 80 °C sous 10⁻¹ torr. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): 9.55(2,5H, s, HO), 1.20(12H, s, CH₃-C) ppm. On chauffe encore à 120 °C, sous 10⁻¹ pendant 3 h: un produit se sublime. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): 10.60(1,5H, s, HO), 1.25(12H, s, CH₃-C) ppm. RMN ¹¹B(CD₃CN, THF): 23.0(large et très peu intense), 10.0(assez fin et très intense) ppm. En solution dans le DMSO: 10.0 ppm. Analyse: Trouvé: C, 43.13; H, 6.46; B, 4.74. **1d**, $\frac{1}{2}$ H₂O: C₈H₁₄BO_{6.5} calc.: C, 42.66; H, 6.22; B, 4.88%.

Préparation de l'adduit 1d, 2 DMF. 0.5 g du produit précédent sont dissous dans 4 ml de DMF. On reprend par 10 ml d'éther: une huile précipite qu'on décante et lave à l'éther: après agitation, une poudre blanche est obtenue qu'on filtre, lave à l'éther et sèche. RMN ¹H (CDCl₃): 14.70(1H, s, HO), 8.05(2H, s, H-CO), 3.25(6H, s, (CH₃)₂N-CO-H), 3.15(6H, s, (CH₃)₂N-CO-H), 1.45(12H, s, CH₃-C) ppm.

Préparation du sel de triéthylammonium. 0.2 g du produit sublimé sont dissous dans 4 ml de THF. 0.2 g de triéthylamine (2 équiv.) sont ajoutés. Le sel est reprécipité par l'éther sous la forme d'une huile qui est décantée, lavée à l'éther et séchée. RMN ¹H (CDCl₃): 7.80(1H, s, H-N⁺), 3.25(6H, q, CH₂-N), 1.40 et 1.15(21H, s, CH₃-C, t, N-C-CH₃) ppm. RMN ¹¹B (CDCl₃): 9.8 ppm.

3. Action du trichlorure de bore sur l'acide α -hydroxyisobutyrique

4.6 g d'acide α -hydroxyisobutyrique sont dissous dans 10 ml de THF (0.044 de mole). 2.6 g de BCl₃ (0.022 de mole) sont ajoutés, à -70 °C (bain acétone/carboglace) à 10 ml de THF: un échauffement important se produit et il se forme un précipité blanc de complexe BCl₃, THF. On ajoute alors la solution d'acide α -hydroxyisobutyrique dans le THF et on laisse réagir sous agitation, à l'abri de l'humidité (garde au perchlorate de magnésium). L'acide chlorhydrique se dégage. Après 16 h, le THF est chassé sous 12 torr, puis 10⁻¹ torr. Une pâte est obtenue qui est reprise par 20 ml de benzène sous agitation. La pâte se transforme en une poudre blanche, qui est centrifugée, lavée au benzène et séchée. Poids: 2.61 g. Rdt. en **1''d**: 50%. Elle est peu soluble dans CH₂Cl₂, soluble à chaud dans CH₃CN, soluble dans le THF, le DMF et le DMSO. RMN ¹¹B (CD₃CN, solution saturée): 23.0(large), 10.0(plus fin), les deux pics sont d'intensités sensiblement égales. En solution dans le

THF, le premier signal est majoritaire. En solution dans le DMSO: 10.0 ppm. RMN ^1H (CD_3CN): 8.00(3H, s, HO), 7.33 (2H, s, C_6H_6), 1.43 (12H, s, $\text{CH}_3\text{-C}$) ppm. Analyse: Trouvé: C, 44.35; H, 6.59; B, 4.34. $1''\text{d}$, $1/3 \text{C}_6\text{H}_6$: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BO}_7$ calc.: C, 46.15; H, 6.53; B, 4.23%.

Effet de la température sur le spectre de RMN de ^{11}B , en solution dans CD_3CN :

$T(^{\circ}\text{C})$	+25	0	-20	-30	+25	+40	+50	+60	+25
$\delta = 10$	45	75	90	100	50	35	10	0	45
$\delta = 23$	55	25	10	0	50	65	90	100	55

TABLEAU 3

VALEURS AUX POINTS DE DEMI-NEUTRALISATION EN mV ET pKa DES BORATES 1a-k ET DES PHOSPHORANES 2a,b, EN SOLUTION DANS LE DMF

Composés	$T(^{\circ}\text{C})$	Titre $\text{Et}_3\text{N} \times 10^2 M$	Titre Composés $\times 10^2 M$	Descente burette (ml)		Point demi- équivalence (mV)	pKa
				Calculée	Trouvée		
Acide picrique	21	0.973	1.46	2.3	3.1	428	1.2
	23	Plusieurs titrages				449 (moyenne)	
Acide dichlo- roacétique	25	1.523	1.214	1.6	2.0	475	7.2
	21	0.973	1.233	2.5	2.5	150	
1a	23	Plusieurs titrages				156 (moyenne)	
	25	1.523	1.117	1.5	1.5	167	
1b	23	0.992	0.912	1.9	1.9	435	1.5
1c	25	0.992	0.571	1.2	1.3	452	1.6
1d	23	0.945	0.595	1.2	1.3	402	2.2
1e	23	0.945	1.031	2.2	2.0	438	1.4
1f	23	0.945	0.876	1.9	1.9	413	1.9
1h	23	1.523	1.102	1.1	0.9	415	1.9
1j	La courbe de neutralisation ne comporte pas de point d'inflexion ≥ 9.0						
1k	23	0.992	0.804	1.7	1.8	430	1.6
2a	23	0.945	0.693	3.0	2.9	420	1.8
2b	21	0.992	0.906	1.8	1.8	344	1.8
Acide picrique	La courbe de neutralisation ne comporte pas de point d'inflexion ≥ 9.0						
	18	0.949	0.897	1.9	2.3	477	-0.3
Acide dichlo- roacétique	23 ^a	Plusieurs dosages				581 (moyenne)	
	23 ^b	1.086	1.10	2.0	1.9	388	
1a	18	0.949	1.648	3.5	3.9	244	5.9
	23 ^a	Plusieurs dosages				407 (moyenne)	
1b	23 ^b	1.086	1.102	2.0	2.1	212	
	23 ^a	1.086	1.132	2.3	2.1	636	-2.3
1c	23 ^a	1.086	1.274	2.7	2.1	637	-2.3
1d	23 ^a	0.920	1.074	2.3	2.0	581	-0.3
1e	23 ^a	0.920	1.031	2.2	1.5	581	-0.3
1f	23 ^b	1.086	1.099	2.0	2.1	437	-0.2
1h	18	1.086	0.92	1.1	0.9	474	-0.3
1j	La courbe de neutralisation ne comporte pas de point d'inflexion ≥ 7						
1k	23 ^b	1.086	1.082	2.0	2.4	455	-2.6
2a	23 ^a	0.920	0.663	1.4	1.4	620	-1.7
2b	18	0.949	1.01	2.1	2.0	490	-0.3
La courbe de neutralisation ne comporte pas de point d'inflexion ≥ 7							

III. Préparation des spiroposphoranes 2a et 2b.

1. Préparation du spiroposphorane 2a. Ce composé a déjà été décrit [12].

2. Préparation du spiroposphorane 2b. 1.52 g de spiroposphorane préparé à partir de l'éthanediol [33] (0.01 de mole) sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 . 2.2 g de di-t-butylorthoquinone (0.01 de mole) sont ajoutés. Une solution rouge brun est obtenue. Cinq minutes environ après la mise en solution, un échauffement sensible a lieu. Le mélange est refroidi dans l'eau froide. RMN ^{31}P une heure plus tard: δ -2 (moins de 10%), -24.3 (plus de 90%) ppm. Après avoir chassé le solvant sous pression réduite, une pâte brune est obtenue. RMN ^{31}P (sol. DMF): -5.1 (moins de 10%), -26.7 (plus de 90%) ppm. A -20°C : -6.0 (moins de 10%), -27.8 (plus de 90%). La position des signaux est très peu affectée par la température.

Essai de purification du phosphorane. 0.6 g de la pâte brute sont dissous dans 6 ml de CH_2Cl_2 . 40 ml d'hexane sont ajoutés: une huile peu abondante précipite. On la laisse décanter pendant quatre heures à -20°C . Le filtrat, débarrassé du solvant sous pression réduite (10^{-1} torr), abandonne une huile épaisse et brune semblable d'aspect et avec le même degré de pureté (plus de 90%) que la substance initiale. De plus elle renferme des quantités non négligeables d'hexane (environ 10%) qu'il est nécessaire d'éliminer à $80-100^\circ\text{C}$ sous 10^{-1} torr. Malheureusement cette opération entraîne une décomposition du produit. RMN de ^1H (CDCl_3): 7.55(3H, m, C_6H_3), 4.50-3.65(9H, m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{HO}$), 2.00(18H, m, CH_3-C), 2.00-1.10(m, CH_3-CH_2 -hexane) ppm.

Action de la triéthylamine. 0.13 g du phosphorane précédent sont dissous dans 0.2 ml de DMF. 0.036 g de triéthylamine (1 équiv.) sont ajoutés. RMN ^{31}P à $+30^\circ\text{C}$: 17.5 (moins de 10%), -81.7 (plus de 90%); à $+10^\circ\text{C}$: 16.7 (moins de 10%), -83.3 (plus de 90%); à 0°C : 16.9 (moins de 10%), -83,3 (plus de 90%); à -10°C : 16.7 (moins de 10%), -83.3 (plus de 90%) ppm.

IV. Mesures potentiométriques.

Nous avons utilisé le même matériel et le même mode opératoire que dans un travail précédent [8]. Dans le Tableau 3 se trouvent rassemblées les valeurs des potentiels à demi-neutralisation et leur correspondance en unités pKa.

V. RMN ^{11}B

Les spectres de RMN ^{11}B ont été enregistrés sur des appareils BRUKER (WH 99 et AC 80). Les $\delta(^{11}\text{B})$ sont donnés en ppm par rapport au signal de BF_3 , Et_2O pris comme référence.

Remerciements

Nous remercions particulièrement M.M. M. Padeloup et J.J. Bonnet qui ont mis à notre disposition leur expérience dans la chimie des composés organoborés. Leurs avis nous ont été souvent utiles. Nous remercions également M.M. Tran, A. Dall'ava et G. Pelletier pour leur assistance technique dans l'enregistrement des spectres de RMN. Les mesures potentiométriques ont été effectuées au Laboratoire de Génie Chimique associé au CNRS No. 192, sous la responsabilité du Professeur Comtat que nous remercions chaleureusement.

Bibliographie

- 1 M. Koenig, A. Munoz, D. Houalla et R. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1974) 182; M. Koenig, A. Klaebé, A. Munoz et R. Wolf, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1979) 40; M. Koenig, Thèse No. 886, Toulouse, 1979.
- 2 (a) Biot, *Ann. Chim. Phys.*, 11 (1844) 82. (b) J. Boëseken, *Advan. in Carbohydrate Chem.*, 4 (1949) 189 et réf. incluses. (c) H. Steinberg, *Organoboron Chemistry*, Interscience Publish, New York, 1, 1964, p. 217-774.
- 3 D.Y. Lee et J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5745.
- 4 P.J. Antikainen et I.P. Pitkanen, *Suom. Kemistil.*, B 41 (1968) 65.
- 5 R. Larsson et G. Nunuziata, *Acta Chemica Scand.*, 24 (1970) 2156.
- 6 R.P. Oertel, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 544.
- 7 W.G. Henderson, M.J. How et G.R. Kennedy, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 1.
- 8 G.R. Kennedy et M.J. How, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 13.
- 9 K. Yoshino, M. Kotaka, M. Okamoto et H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 52 (1979) 3005.
- 10 M. Padeloup et C. Brisson, *Org. Mag. Res.*, 16 (1981) 164.
- 11 L. Babock et R. Pizer, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 174.
- 12 R. Pizer et R. Selzer, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3023.
- 13 M. van Duin, J.A. Peters, A.P.G. Kieboom et H. van Bekkum, *Tetrahedron*, 40 (1984) 1901.
- 14 M. van Duin, J.A. Peters, A.P.G. Kieboom et H. van Bekkum, *Tetrahedron*, 41 (1985) 3411.
- 15 A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J.P. Declercq, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, A. Klaebé et M. Comtat, *J. Chem. Res. (S)*, (1982) 180; *(M)* (1982) 1901.
- 16 B. Garrigues, D. Boyer et A. Munoz, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 2170.
- 17 M. Filkelstein, E.A. Mayeda et S.D. Ross, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 804.
- 18 R. Burgada, *Bull. Soc. Chim.*, 407 (1975) et réf. incluses.
- 19 B. Garrigues, Thèse No. 920, Toulouse, 1980.
- 20 B. Garrigues et A. Munoz, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 2179.
- 21 H. Nöth et B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of boron compounds*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1978.
- 22 L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall Ltd., London, 1975, p. 357.
- 23 D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 113; A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2193.
- 24 A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf et F. Mathis, *C.R. Acad. Sci.*, sér. C, 277 (1973) 121.
- 25 E. Fluck et M. Vargas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 437 (1977) 53.
- 26 E.V. Hinrichs et I. Ugi, *J. Chem. Res. (S)*, (1978) 338; *(M)* (1978) 3973.
- 27 W. Kliegel et D. Nanninga, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2616.
- 28 S.K. Hahs, R.B. Ortega, R.E. Tapscott, C.F. Campana et B. Morosin, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 664 et réf. incluses.
- 29 A. Munoz, L. Lamandé, M. Koenig, R. Wolf et J. Brossas, *Phosphorus and Sulfur*, 11 (1981) 71.
- 30 M. Koenig, Thèse No. 886, Toulouse, 1979.
- 31 G.M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 3 (1972) 305.
- 32 B.G. Cox, *Ann. Rep. Prog. Chem.*, (1973) 249.
- 33 R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci.*, ser C, 264 (1967) 356.