

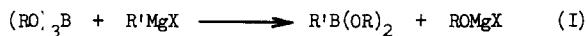
LA PREPARATION D'ACIDES BORONIQUES A PARTIR
D'ESTERS ORTHOTHIOBORIQUES

J.M. Lalancette, F. Bessette et J. Brault

Département de Chimie
Faculté des Sciences
Université de Sherbrooke
Sherbrooke, P.Q., Canada

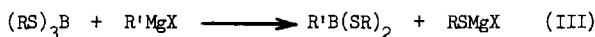
(Received 26 May 1965)

Les dérivés organométalliques ont été fréquemment employés comme agents de synthèse dans la série des composés organoboriques. En effet, les dérivés de l'étain (1), du zinc (2), de l'aluminium (3), du lithium (4) et particulièrement de magnésium (5) permettent de fixer des groupes aliphatiques ou aromatiques sur le bore. Le réactif de Grignard peut également être utilisé, en conjonction avec les amines, pour substituer trois groupes azotés aux halogènes du fluorure de bore (6). La réaction de différents organo-magnésiens avec les esters orthoboriques conduit aux esters boroniques correspondants (7) avec de bons rendements, suivant l'équation I. Dans le cas du fluorure de bore, l'action de l'organo-magnésien conduit au remplacement complet des halogènes par des groupes alcoyles sur le bore (8): équation II.



Les esters orthothioboriques pouvant être préparés facilement à partir du trichlorure de bore (9) ou du sulfure de bore (10), il a semblé indiqué d'étudier le comportement de ces composés vis-à-vis le réactif de Grignard. La réaction a été effectuée en ajoutant la solution étherée de l'organomagnésien à une solution équimoléculaire de l'orthothioborate dans le même solvant, l'opération étant conduite à la température ambiante, sous bonne agitation, en atmosphère d'azote.

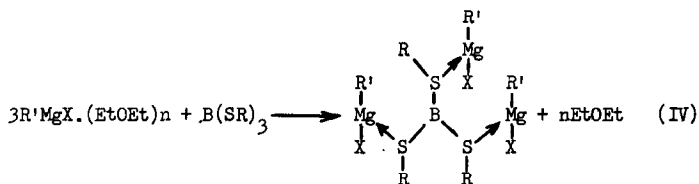
On aurait pu escompter un comportement semblable à celui des orthoborates vis-à-vis RMgX , de la part des orthothioborates: le groupement porté par le magnésium se substituant à un groupe RS sur l'atome de bore, suivant l'équation III. Effectivement, cette réaction III se



produit. Cependant, son importance est diminuée du fait de la formation d'un complexe insoluble entre l'ester orthothioborique et l'organomagnésien. Ce complexe précipite dans le milieu réactionnel utilisé, limitant ainsi à 10-15% le rendement en ester boronique.

Ce précipité, un solide blanc, hygroscopique, peut provenir à priori, de l'ester orthothioborique initial ou de l'ester thioboronique après sa formation suivant l'équation III. La détermination de la te-

neur en magnésium chez cette fraction insoluble (pourcentage de magnésium dans le précipité obtenu au cours de la réaction de C_6H_5MgBr avec $B(SC_3H_7)_3$:9.6%) est en accord avec une formulation impliquant l'ester orthothioborique (calculé pour $(C_6H_5MgBr)_3 \cdot B(SC_3H_7)_3$; Mg:9.4%) plutôt que l'ester thioboronique (calculé pour $(C_6H_5MgBr)_2 C_6H_5B(SC_3H_7)_2$; Mg:8.0%). On assume ici qu'un seul atome de soufre se fixe par coordination à un atome de magnésium. Cette hypothèse est justifiée ici encore, par les données de la détermination du magnésium chez le précipité. Il semble donc que l'on doive représenter la formation de ce solide par l'équation IV.



Cependant, une certaine contribution à la formation du précipité de la part du soufre porté par l'ester thioboronique ne peut être exclue complètement sur la seule foi de l'analyse du magnésium, cette mesure admettant une erreur relativement grande ($\pm 0.2\%$) par rapport à la différence calculée pour les deux formulations possibles (1.4%).

L'ester thioboronique ne peut être obtenu très pur car il s'avère

très difficile de le séparer de l'excès d'ester thioborique par distillation. Le faible rendement en esters thioboroniques dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'ester orthothioborique correspondant, joint possiblement à une codistillation avec l'excès d'ester orthothioborique présent au terme de la réaction, rend le fractionnement très problématique, même avec une colonne efficace. Cependant, le spectre infrarouge du distillat $(C_6H_5B(SC_2H_5)_2)$: p. éb: $77-8^\circ/0.7$ mm; n_D^{23} : 1.5538) montre les bandes caractéristiques de la liaison B-S à 914 et 947 cm^{-1} (fortes) (11) et les bandes propres au groupe phényle à 3040 cm^{-1} 3065, et 1585 cm^{-1} (faibles). Le spectre de résonance magnétique nucléaire indique également la présence de protons aromatiques en plus des protons aliphatiques des groupes éthyliques.

De plus, si l'isolement de l'ester thioborique s'avère difficile l'acide boronique correspondant peut être obtenu facilement par hydrolyse de la fraction soluble dans l'éther au terme de la réaction III:



Dans le cas de la réaction de l'orthothioborate d'éthyle avec le bromure de phényl-magnésium on a pu, après l'hydrolyse, isoler l'acide phényl-boronique. La nature de cet acide a été établie en le comparant à un échantillon authentique d'acide phényl-boronique (identité des points de fusion: $211-217^\circ$ et des spectres infrarouges) obtenu par l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'orthoborate d'éthyle (7).

Une preuve supplémentaire de la présence du groupe phényle sur le bore, chez le produit d'hydrolyse (équation V) est donnée par l'oxydation du présumé acide boronique par le peroxyde d'hydrogène 20%, selon la méthode de Brown (12). On retrouve ainsi le phénol, identifié par chromatographie en phase gazeuse (colonne "15% Carbowax", longue de 1 mètre, à 120°C, rétention de 4.5 minutes).

La réaction, qui semble générale (Valeurs de R et R' vérifiées pour l'équation III: $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_6\text{H}_{13}$. $R' = \text{CH}_3, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5$), demeure à l'étude afin de mettre au point des techniques permettant d'isoler à l'état de grande pureté et de caractériser les intermédiaires thioboroniques et de préciser la nature du précipité obtenu selon l'équation IV.

Un des auteurs (J.M. Lalancette) remercie très cordialement le professeur A. Cabana qui a bien voulu commenter les spectres infrarouges et le Conseil National de Recherches du Canada de son assistance financière.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) F.E. Brinckman et F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 82, 6218 (1960).
- (2) A. Michaelis, Liebigs Ann. 315, 19 (1901).
- (3) E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 81, 2597 (1959).
- (4) T.D. Parsons et D.M. Ritter, J. Am. Chem. Soc. 76, 1710 (1954).
- (5) P.B. Brindley, W. Gerrard et M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 2956 (1955).

- (6) A. Dornow et H.H. Gehrt, Angew. Chem. 68, 619 (1956).
- (7) H.R. Snyder, J.A. Kuck et J.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 60, 105 (1938).
- (8) H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 67, 374 (1945).
- (9) B.M. Mikhailov, J.A. Shchegoleva, E.M. Shashkova et V.D. Sheludyakov Bull. Aca. Sci. USSR, 7, 1143 (1962).
- (10) J. Brault, J.M. Lalancette, Can. J. Chem., 42, 2903 (1964).
- (11) A. Cabana, J. Brault et J.M. Lalancette, doit paraître prochainement.
- (12) H.C. Brown et B.C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc. 78, 5694 (1956).