

LE SULFURE DE BORE COMME ACCEPTEUR DE GROUPE ALCOXYLES

J.M. Lalancette et Y. Beauregard

Département de Chimie

Université de Sherbrooke

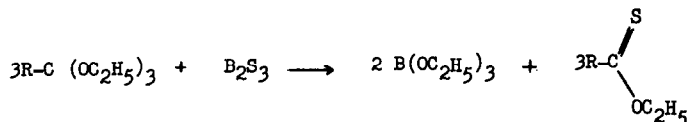
Sherbrooke, Québec, Canada

(Received in Belgium 23 May 1967)

Nous avons décrit la réaction du sulfure de bore avec plusieurs types de molécules organiques (1,2,3,4,5). Cette étude a démontré que le sulfure de bore peut agir comme accepteur de protons vis à vis les substances porteuses d'hydrogènes labiles (alcools, acides, phénols, mercaptans, amines, méthylènes actifs) ou comme accepteur d'oxygène vis à vis certains types de carbonyles (aldehydes, cétones, esters). L'échange d'oxygène pour le soufre, sur l'atome de bore peut être expliqué par une stabilisation thermodynamique du système comme le suggère la différence importante existant entre la chaleur de formation du sulfure ($B_2S_3: \Delta H = -57.0$ Kcal/mole) et de l'oxyde ($B_2O_3: \Delta H = -302$ Kcal/mole). De façon à mieux comprendre le processus d'échange d'oxygène pour le soufre nous avons entrepris l'étude de la réaction des orthoesters avec le sulfure de bore.

Avec les orthoesters comme substrats, la migration des groupes alcoxyles semblait prévisible, étant donné leur caractère relativement labile. C'est effectivement ce qui a été observé avec l'orthoformiate d'éthyle et l'orthoacetate d'éthyle, la réaction conduisant à la formation d'orthoborates au lieu d'anhydride borique, tel qu'observé avec les carbonyles libres.

La stœchiométrie de la réaction suggère l'équation I pour décrire le phénomène.



(eq 1)

La structure du thioester a pu être établie par spectrométrie de masse et par comparaison de son spectre r.m.n. avec un échantillon authentique.

Partie expérimentale.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées à l'aide d'un appareil Varian, modèle A-60 et les spectres infrarouges avec un spectromètre Perkin-Elmer, modèle 137.

Orthoesters

L'orthoformiate d'éthyle a été obtenu commercialement (Eastman Kodak, White label) et a été utilisé sans purification. L'orthoacétate d'éthyle a été préparé selon la méthode de McElvain et Nelson (6): p. éb.: 144-146°/738mm. Décrit: p. éb.: 145°/740 mm.

Réaction des orthoesters avec le sulfure de bore.

L'orthoacétate d'éthyle (19.8g, 0.12 mole) a été refluxé à 140°, en atmosphère d'azote sec, avec 10.8 g (0.09 mole) du sulfure de bore pendant trois heures. Le mélange réactionnel a alors été filtré et le filtrat distillé à pression atmosphérique. Le distillat, passant entre 70 et 120° (16.1 g) n'a pu être fractionné effectivement à l'aide d'une colonne Widmer. Le spectre r.m.n. du distillat total indiquait que la réaction était complète (disparition du quadruplet typique de l'orthoacétate d'éthyle à 3.50 δ).

Par chromatographie en phase gazeuse, utilisant une colonne de deux mètres (Ucon oil à 94°) un pic apparaît à 2.5 min a été séparé et condensé. A la spectrométrie de masse cette fraction a donné des fragments de

masse 43,58,59,60,71,76, masse moléculaire 104. Ces résultats sont compatibles avec le thioester. L'isomère thiocarbonyle a été synthétisé (7) et son identité au produit de la réaction démontré par c.p.v. et r.m.n. Spectre r.m.n. de $\text{CH}_3\text{C}(\text{-S})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (dans CCl_4 , avec le t.m.s. comme référence): triplet à 1.40 δ , singlet à 2.54 δ , quadruplet à 4.48 δ .

La présence de l'orthothioborate d'éthyle dans le distillat total était fortement suggérée par test à la flamme et par une forte bande à 1335 cm^{-1} dans l'infrarouge. Par comparaison du spectre r.m.n. d'un échantillon authentique d'orthoborate d'éthyle (triplet à 1.15 δ , quadruplet à 3.82 δ) la présence de cet ester était clairement indiquée. La proportion relative de thioester de d'orthoborate a pu être établie par interprétation des mesures v.p.c. et r.m.n. et est en accord avec l'équation I.

Une réaction en tout point similaire a été effectuée avec l'orthoformiate d'éthyle, conduisant à l'orthoborate d'éthyle et au thioformate d'éthyle.

Remerciements.

Les auteurs remercient le Conseil National de Recherches du Canada de son aide financière.

Bibliographie.

- 1.- J.M. Lalancette, Can. J. Chem. 42, 2356 (1964).
- 2.- S. Jerumanis and J.M. Lalancette, Can. J. Chem. 42, 1928 (1964).
- 3.- J. Brault and J.M. Lalancette, Can. J. Chem. 42, 2903 (1964).
- 4.- S. Jerumanis and J.M. Lalancette, J. Org. Chem. 31, 1531 (1966).
- 5.- J.M. Lalancette, F. Bessette and J.M. Cliche, Can. J. Chem. 44, 1577 (1966).
- 6.- S.M. McElvain and J.W. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 64, 1825 (1942).
- 7.- Y. Sakurada, Mem. Coll. Sci. Kyōto 9, 237 (1926).