

ETUDE DE BORATES ET BORONATES CYCLIQUES PAR RESONANCE  
MAGNETIQUE NUCLEAIRE : MIS EN EVIDENCE D'UN EQUILIBRE  
CONFORMATIONNEL DANS LES DIOXA-1,3BORA-2CYCLOHEXANES.

D. CARTON, A. PONTIER, M.J. POUET, J. SOULIE\* et P. CADIOT

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique  
E.R.A. n° 390 associée au C.N.R.S.  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11 rue P. et M. Curie, 75231-PARIS-Cedex 05, France

(Received in France 20 February 1975; received in UK for publication 27 May 1975)

Lors de l'étude de la synthèse et de la réactivité des borates A

et des boronates B



R = CH<sub>3</sub>      R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

Y = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=C=CH,

nous avons observé des différences notables suivant la position et le nombre de substituants R sur le cycle (1), suggérant que les conformations de ces hétérocycles peuvent jouer un rôle important. Ce problème conformationnel a été étudié par résonance magnétique nucléaire du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C.

Les publications concernant les hétérocycles à six chaînons renfermant un atome de bore sont rares (2) et n'ont pas permis de mettre en évidence un équilibre conformationnel.

Les déplacements chimiques du <sup>11</sup>B sont connus pour certains de ces hétérocycles

(3)		δ ppm <sup>a</sup>		
	B-O n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	- 0,4	B(O n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	- 0,1
		- 7,4	(n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> B-CH=CH <sub>2</sub>	- 7,3
	B-CH=CH <sub>2</sub>			
		- 3,5	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> B-C≡CH	- 4,2
	B-C≡CH			

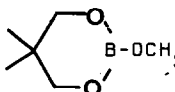
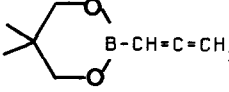
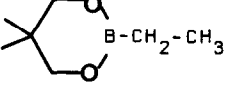
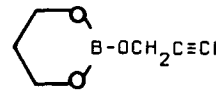
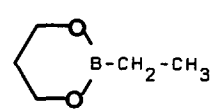
a : déterminé à 19,3 Mc, référence : borate de méthyle.

Ces résultats montrent que le déplacement chimique du <sup>11</sup>B est analogue dans les composés cycliques et linéaires et donc ne peut donner de renseignement utile à la détermination de la conformation des molécules.

La résonance magnétique protonique permet de mettre en évidence un équilibre conformationnel. A la température ambiante les spectres obtenus pour les borates A et les boronates B montrent l'existence d'une inversion rapide du cycle. A des températures inférieures à  $-100^{\circ}\text{C}$  (Appareil Varian XL100, solvant : difluorodichlorométhane, référence interne : tétraméthylsilane) on observe le dédoublement des signaux relatifs aux protons du cycle et des substituants en position 5, dû au ralentissement de l'inversion du cycle.

Les températures de coalescence et les énergies libres d'activation sont groupées dans le tableau I. Dans le cas des composés 5, 6, 7 et 8 (Tableau II) les spectres à basse température ( $-160^{\circ}\text{C}$ ) montrent un élargissement des bandes mais le dédoublement n'a pu être atteint, ce qui suggère une valeur plus faible pour  $\Delta G^{\ddagger}$

Tableau I

	Température de coalescence $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\nu_{\text{Hz}}$	$\Delta G^{\ddagger}$ kcalmole $^{-1}$
	- 133	20	+ 7
	- 116	20	+ 8
	- 115	19	+ 8
	- 127	Spectre Complexe	
	- 132 (-OCH <sub>2</sub> -)	"	
	- 120 (-CH <sub>2</sub> -)		

Dans le cas du composé allénique le substituant insaturé garde sa structure fine, seul le déplacement chimique varie légèrement.

Les valeurs obtenues par  $\Delta G^{\ddagger}$  sont légèrement inférieures à celles correspondant aux dioxanes - 1,3 (9 kcal mole $^{-1}$  (4)) mais supérieures à celle de la cyclohexanone (4 kcal-mole $^{-1}$  (5)). Ce résultat semble la conséquence de l'introduction dans le cycle d'un atome de bore hybridé  $sp^2$  et ne permet pas de préciser si le cycle adopte une forme chaise "aplatie" ou croisée

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  ont été étudiés afin de comparer ces hétérocycles aux dioxannes - 1,3 qui semblent de bons modèles.

Tableau II

N°		C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
1		72,9	31,9		21,5		79,1	31,7		23,3
2		72,6	32,7		22,8	(6)				
3		63,5	28,4				68,7	27,9		
4		62,2	28,7			(6)				
5		65,6	45,8	71,7			68,5	44,1	71,1	
6		66,4	47,5	72,2		(7)				
7		65,7	41				66,2	37,6		
8		66	40			(8)				

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian XL100 avec irradiation par bruit des hydrogènes, en prenant le deutérochloroforme comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les déplacements chimiques des C<sub>5</sub> sont peu sensibles à la présence d'un atome de bore ou d'un atome sp<sup>3</sup> ce qui suggère une analogie dans leur environnement stérique ; par contre ceux des C<sub>4</sub> et C<sub>6</sub> dépendent de la position des substituants méthyles : si ceux-ci sont en 4 ou 6 les déplacements chimiques de carbones 4 et 6 du cycle sont peu différents de ceux observés en série dioxannique, mais si les méthyles sont en 5 la résonance du C<sub>4</sub> apparaît

à champ plus fort que dans les dioxannes correspondants, résultat analogue à celui obtenu pour le cycle non substitué.

La comparaison des  $\delta_{13}C$  suggère que la conformation des borates et des boronates est modifiée par l'introduction d'un ou plusieurs groupes méthyles en position 4 et (ou) 6. Une forme chaise aplatie pourrait expliquer ces résultats. Ces conclusions sont en accord avec ceux obtenus en résonance protonique à basse température.

Les auteurs remercient Madame M.P. SIMONNIN pour son aide lors de la rédaction de ce travail.

#### Bibliographie

- (1) J. BLAIS, A. L'HONORE, J. SOULIE et P. CADIOT - J. Organometallic Chem. 78 328 (1974).  
A. PONTIER - Thèse 3ème cycle Paris 1974.
- (2) F.A. DAVIS, I.J. TURCHI, B.E. MARYANOFF et R.O. HUTCHINS - J. Org. Chem. 37 1583 (1972).
- (3) W.G. WOODS, I.S. BEUGELSDORF et D.L. HUNTER - J. Org. Chem. 31 2766 (1966).  
W.G. WOODS et P.L. STRONG - J. Organometallic Chem. 7 371 (1967).
- (4) G. WOOD, R.M. SRIVASTAVA et B. ADLAM - Can. J. Chem. 51 1200 (1973).
- (5) F.A.L. ANET, J.N. CHEMURUY et J. KRAM - J. Amer. Chem. Soc. 95 4423 (1973).
- (6) A.J. JONES, E.L. ELIEL, D.M. GRANT, M.C. KNOEBER et W.D. BAILEY - J. Amer. Chem. Soc. 93 4772 (1972).
- (7) Les auteurs remercient le Professeur ELIEL de leur avoir communiqué ce résultat inédit.
- (8) G.M. KELLIE et F.G. RIDDELL - J. Chem. Soc. (B) 1030 (1971).