

OBTENTION DE 3 TYPES DE DERIVES DU BORE: ESTERS AMINOBORIQUE TRIS N-BORANES, ESTERS AMINO
 BORIQUE BIS N-BORANES ET AMINOALCOOLS N-BORANES A PARTIR DE LA REACTION D'AMINOALCOOLS-1,2
 AVEC $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ET $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$. MISE EN EVIDENCE D'UNE COORDINATION INTERNE B-N.

Teresa Mancilla¹, Fernando Santiesteban¹, Rosalinda Contreras^{1*} et Alain Klæbé^{2*}.

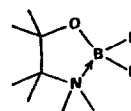
1. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. A.P. 14-740. 07000 México, D.F.

2. E.R.A. au CNRS No. 926, Université Paul Sabatier. 31062 Toulouse Cedex, France.

Summary: The reactions of 1,2-aminoalcohols with $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ or DMS lead to various title compounds, depending on the reaction conditions. The structures have been determined using ^{11}B , ^1H nmr and i.r. spectroscopy and selected reactions. The conclusions differ from previous results: we were in particular able to evidence intramolecular N-B coordination in structures of type d and e.

Un travail récent¹ a montré que des esters boriniques chiraux peuvent être utilisés comme agents de réduction. Une structure cyclique est proposée pour ces dérivés:

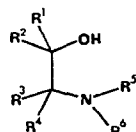
L'étude de la réaction entre aminoalcools et BH_3 et la détermination de la structure des produits, nous ont permis de réunir un certain nombre de résultats qui sont en désaccord avec la structure proposée ci-dessus¹.



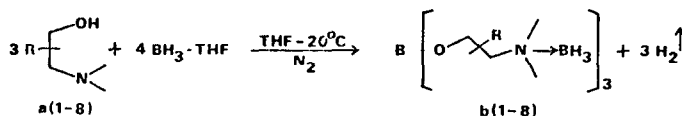
L'existence d'une coordination interne N-B a déjà été proposée² dans le cas de borates d'aminoalcools, et récemment réexaminée³ et nous voudrions présenter ici un certain nombre d'arguments inédits sur cette question, essentiellement fondés sur les résultats de RMN de ^{11}B .

Nous avons étudié la réaction des α -aminoalcools a(1-8) avec le trihydrure de bore dans des conditions variées.

COMPOSES	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	
R ₁	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	1a racémique
R ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	3a (±) noréphédrine
R ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	5a (-) éphédrine
R ₄	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	7a racémique
R ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8a (-) N-méthyl-éphédrine
R ₆	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	



La réaction des aminoalcools a(1-8) avec un excès de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ à température ordinaire conduit à la formation de triborates d'aminoalcool N-boranes b(1-8) (tableau I) suivant:



La structure des composés de type b peut être déterminée avec précision grâce à la RMN de ^{11}B : Les spectres montrent deux signaux différents, un singulet à $\delta = +18$ ppm et un quartet à δ compris entre -8 et -20 ppm (J_{BH} de l'ordre de 90-100 Hz, le premier correspondant à l'environnement borate⁴, le second à une coordination N-BH₂⁴. (Un composé de structure analogue a été décrit⁵). Le spectre IR présente une bande $\nu_{\text{B-H}}$ caractéristique autour de 2400 cm^{-1} ⁶, une bande $\nu_{\text{B-O}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ ⁷ et une bande $\nu_{\text{N-B}} = 1150-1050 \text{ cm}^{-1}$ ⁷, voir le tableau I.

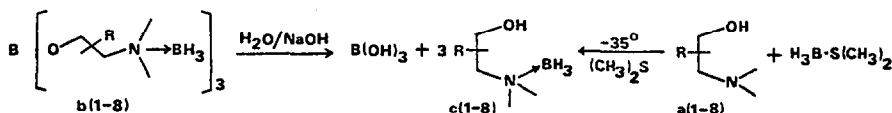
TABLEAU 1

RMN et IR des triborates d'aminoolcools N-boranes: composés de type b

COMPOSES	^{11}B NMR(CDCl ₃) ^a		^1H NMR(CDCl ₃) ^b				IR(CHCl ₃)/cm ⁻¹						R ^c %
	O ₂ B-O	N-BH ₃	N-CH ₃	C-Cl ₃	CH-O	CH-N	B-O	B-N	C-H	B-H	N-H		
1b	+18.6	-19.2	composé insoluble				1340	1175	2990	2280	3150	75.5	
2b	+20.7	-19.5	-	1.2(s)	3.5	-	1340	1170	2950	2280 2390	3250	46	
3b	composé très insoluble ^c						1335	1170	1005 3010	2275 2350	3300	-	
4b	+19	-14.5(t) J=93	-	-	4.1(m)	2.9	1331	1169	3050 2938	2325 2275	3250 3275	44	
5b	La réaction donne comme produit principal 1' aminoalcool borane											5c	-
6b	+18	-9	2.65	-	4.16 J=6	2.92 J=6	1320	1170	2860 3010	2280 2340	3380	35	
7b	+17.8	-8.7 J=90	2.63	1.18	4.9 J=6	2.8	1335	1170	2950 2990	2280 2320	3380	69	
8b	+19	-8	Le produit de la réaction est un mélange 50/50 de 8b plus 1' ester borane				1345 ^{c,d}	1170	2960 3004	2260 2272	3380	-	
					H-B ₃ O ₆	$\delta = +27$			3040	2320			

a) Référence: étherate de BF_3 , $\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$. b) Référence: SiMe_4 , $\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$. c) IR, Pastille KBr. d) IR du mélange. e) Rendement.

L'hydrolyse alcaline de $\mathfrak{h}(1-8)$ conduit à la formation d'aminoalcools borane $\mathfrak{c}(1-8)$ suivant:



Ces mêmes composés $\chi(1-8)$, peuvent être obtenus, dans la plupart des cas, directement par réaction de l'aminoalcool avec le diméthylsulfure-borane à -35°C . Ceux-ci présentent, en RMN de ^{11}B , un seul signal entre $\delta = -8$ et -20 ppm suivant le composé (tableau II). Le spectre IR montre clairement les bandes $\nu_{\text{O-H}}$ à $3420-3500\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{B-H}} \approx 2400\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-B}} \approx 1150\text{ cm}^{-1}$. On note également l'absence de bandes $\nu_{\text{B-O}}$ à 1350 cm^{-1} .

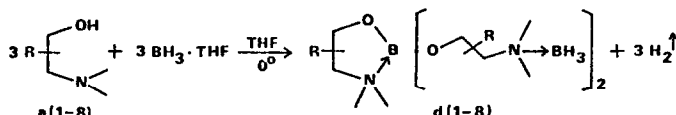
TABLEAU II

RMN et IR des aminoalcools N-boranes: composés de type c.

COMPOSES	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a			^1H NMR(CDCl_3) ^b			IR(CHCl_3)/ cm^{-1}						
	N-BH ₃	N-CH ₃	C-CH ₃	CH-O	CH-N	B-N	C-H	B-H	O-H	N-H	R ^c , %		
1 <i>e</i>	-19.5(q) J=91Hz	-	1.75 J=6	4.06(m)	2.5-2.95(m)	1175 1005	2900 2950	2980 3010	2280 2350	2390	3450	3300	58
2 <i>e</i>	-23.5(q)	-	1.23	3.5	-	1170 1000	2890 2950	2970	2250 2280	2360 2390	3500 3640	3250 3310	89
3 <i>e</i>	-20.2(q) J=89	-	1.01(d) J=6.6	5.17(d) J=3.6	3.1(q,d)	1175 ^d			2278 2340	2370	3470	3250 3168	99
4 <i>e</i>	-14.5(q) J=97	2.5	-	3.8	2.85	1166 1020	2907 2948	3013 2339	2271 2300	2371	3422	3210 3269	67
5 <i>e</i>	-15.2(q) J=90	2.41(d) J=6	0.91(d) J=6	5.37(d) J=2	2.83(t,d) J=2, J'=6	1175	2980		2300		3510	3230	99
6 <i>e</i>	-9(q) J=99	2.69	-	3.95 J=6	2.93 J=6	1170 1000	2880 2950	3010	2280 2330	2360 2380	3460		52
7 <i>e</i>	-9(q) J=94	2.66	1.2	4.3	2.73	1175 1015	2950 3010		2280 2340	2360 2390	3510		60
8 <i>e</i>	-9(q) J=97	2.69 ^C 2.79(s) ^C	1.18 J=7	5.64(s) J=2	≈2.9	1200 ^d 925	2920 2950	3000 3075	2266 2330	2378 2392	3498		80

a) b), voir tableau I, c) méthyles diastéréotopes. d) IR, Pastille KBr. e) Rendement : produits isolés de la réaction avec $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$.

La modification des conditions: $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ à 0°C , dans le rapport moléculaire 1/1 avec l'aminoalcool, conduit à la formation de composés différents des précédents: (Tableau III).



L'étude spectroscopique montre que ces composés sont des triborates bis-N-boranes (composés d): le troisième ligand aminoalcool formant une liaison de coordination interne avec l'atome de bore-borate. Ces composés, en RMN ^{11}B , montrent deux types de signaux: un singulet entre +5 et +7,5 ppm et un quartet entre -8 et -20 ppm (J_{BH} entre 90-100 Hz) dans le rapport 1/2; de plus il faut noter le déplacement du signal borate à champ fort comme attendu dans le cas d'une coordination $\text{B} \leftarrow \text{N}$.

Le spectre d'absorption IR montre deux bandes $\nu_{\text{as}} \text{B-N}$ à $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}} \text{B-N}$ à $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$; cette observation va dans le même sens que l'observation en RMN ^{11}B .

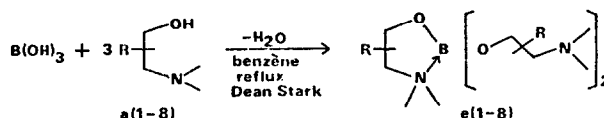
TABLEAU III

RMN et IR des Triborates d'Aminoalcools bis N-boranes: composés de type d

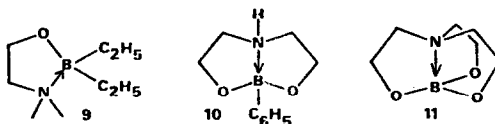
COMPOSES	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a	^1H RMN(CDCl_3) ^b	IR(CHCl_3)/ cm^{-1}										R^{g}
	$\text{N} \leftarrow \text{B} \leftarrow \text{O}$	BH_3	N- CH_3	C- CH_3	CH-O	CH-N	B-O	B-N	C-H	B-H	N-H		
1d	+6.1	-19.8		composé insoluble			1330	1172	2990	2308	2369	3233	65
2d	+7	-20	-	1.2	3.45	-	1335	1030	3010	2334	2399	3264	93
3d	+7	-20.5	-	signaux larges			1340 ^f	1010	3020	2340		3200	-
								(1100) ^d	2880	3032	2280	3144	
								1025	2930	3070	2330	3232	
4d	+5.2	-15.2	2.5(s) ^d 2.52(d) ^e $J=4.5$		3.46-4.1(m) ^e 3.8(t) ^d $J=6.0$	3.03-2.64(m) ^e 2.9(t) ^e $J=6.0$	1327	1165	2376	2267	3165	82	
5d	+6	-15.3	2.4(s) ^d 2.53(d) ^e $J=90$	0.83(d) ^e 1.1(d) ^e 1.2(d) ^e	4.7 large ^d $J=4.6$ $J=6$	2.8-3.3(m)		1010	3009	2220	3150	-	
										2320			
6d	+5.5	-9.1	2.67(s)		4.42(t)	2.93(t)	1345	1170	2950	2280	2350	73	
7d	+6.2	-9.2	2.6	1.15 ^d 1.14 ^e	4.32 ^c 4.95 ^e	2.77	1335	1170	2950	2330	2380	60	
8d	+5	-8	mélange de 8d	20%, 8b	40% et 0	0 > B-H 40%.		1020	3010	2320	2380	-	

a) b) c) voir tableau I, d) ligand cyclique, e) ligand aminoalcool N-borane. f) Ligands diastéréomères. g) Rendement.

Dans le but de nous assurer que les déplacements chimiques en RMN ^{11}B , situés entre +5 et +7.5 ppm sont bien ceux d'une fonction ester borique N-coordonnée, nous avons préparé une série d'esters α -aminoalcool borates: 9(1-8), par la réaction directe suivante: (tableau IV).



Les triborates obtenus par cette réaction ont été caractérisés par leurs spectres IR (tableau IV) et plus précisément par l'absorption $\nu_{\text{B} \leftarrow \text{N}}$ entre 910 et 1165 cm^{-1} : le même type d'absorption est relevé dans la littérature⁷ pour les composés 9-11.



Les spectres de RMN de ^{11}B des composés $\epsilon(1-8)$ présentent un signal dont le déplacement chimique est compris entre +6 et +12 ppm, analogue à celui de $\delta(1-8)$, donc attribué à la même cause: une coordinance N→borate.

TABLEAU IV
RMN et IR des triborates d'aminoalcools; composés de type ϵ

COMPOSES	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a	^1H NMR(CDCl_3) ^b				IR(CHCl_3)/ cm^{-1}			R^c %
	$\text{O} \rightarrow \text{B} \leftarrow \text{O}$	N- CH_3	C- CH_3	CH-O	CH-N	B-N	C-H	B-O	
12	+8.3	-	1.13	3.9	2.55	1120	2880 2980	1330	99
13	+11.8	-	1.0	3.25	-	1090	2900 2980	1335	88
14	+6.4	Le composé n'a pas pu être obtenu				1120	2810 2960	1330	99
15	+12	Le composé n'a pas pu être obtenu				1160	2950 2980	1330	95
16	+11	2.36	-	3.82	2.63	1160	2960 2990	1335	89
17		2.45	1.2	4.24	2.6	1160	2960 2990	1335	89
18		Le composé n'a pas pu être obtenu							-

a) b) Voir tableau I. c) Rendement.

Nous avons également montré que cette coordinance est intramoléculaire. En effet plusieurs tentatives de mise en évidence d'une interaction intermoléculaire ont échouées. Par exemple le spectre de RMN de ^{11}B des solutions benzéniques de borates 12 à 15 ($\delta = -18$ ppm) (tableau V) en présence de deux équivalents d'isobutylamine, ne montrent aucun déplacement de bande ou apparition de signaux nouveaux. (Voir également⁸).

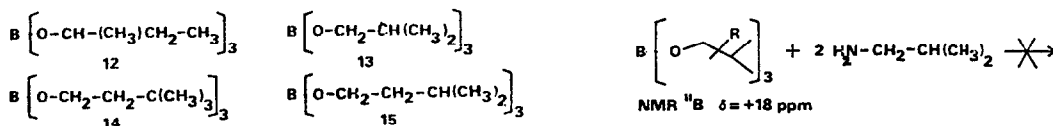


TABLEAU V

RMN et IR des triborates d'alcools.

COMPOSES	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a	^1H NMR(CDCl_3) ^b				IR(CHCl_3)/ cm^{-1}			R^c %
		O-CH	OCH-CH ₃	O-CH-CH	C-CH ₃	O-C-C-CH	B-O	C-H	
12	+18	4.14	1.2	1.45	0.9	-	1335		58
13	+18.2	3.56	-	1.79	0.9	-	1335		95
14	+18.1	3.85	-	1.43	0.93	-	1345	2960 2910 2870	88
15	+18.5	3.8	-	1.45	0.93	1.5	1350		43

a) b) Voir tableau I. c) Rendement.

Références. (T.M. y F.S. agradecen una beca del Conacyt, México).

- 1) A. Hirao, S. Itsuno, S. Nakahama et N. Yamazaki, J.C.S. Chem. Comm., 315 (1981).
- 2) D.W. Meek et C.S. Springer Jr., Inorg. Chem., 5 445 (1966).
- 3) R. Duggal et R.C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta, 43 179 (1980).
- 4) H. Noth et B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- 5) H.C. Kelly et J.D. Edwards, Inorg. Chem., 2 39 (1963).
- 6) J.D. Odom, J.A. Barnes, B.A. Hudgens and J.R. Durig, J. Phys. Chem., 78 1503 (1974).
- 7) H. Weidmann et H.K. Zimmerman Jr., Liebigs Ann. Chem., 620 4 (1958).
- 8) Les composés référenciés ont été isolés et recristallisés. Les spectres de masse sont en accord avec les structures.

(Received in France 23 December 1981)