



**HAL**  
open science

## Etude de voies d'obtention de derives boro-azotes nitres

Oleg Eric Anitoff

► **To cite this version:**

Oleg Eric Anitoff. Etude de voies d'obtention de derives boro-azotes nitres. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie, 1977. Français. NNT: . tel-01270841

**HAL Id: tel-01270841**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-01270841>**

Submitted on 8 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE PARIS 6**

**(Pierre et Marie Curie)**

**DOCTORAT DE 3<sup>ème</sup> CYCLE**

**Spécialité : Sciences Physiques**

**Mention : Chimie Organique**

**par Oleg Eric ANITOFF**

**n° 75 VI 11 soutenue le 15 juin 1977**

**Exemplaire ressaisi et pré/post facé**

**en Octobre 2013 à**

**Antananarivo, Madagascar**

**A mon épouse depuis 14 ans,  
Jeanne d'Arc  
dite Jana**

**« esto es el destino »**

**Su.Mi.Ma.Sen.Love**

**« the most dangerous beast in the beast  
within »**

**Clone Wars,**

**Inspiré de Friedriesch Nietzsche**

**ETUDE DE VOIES D'OBTENTION DE  
DERIVES BORO-AZOTES NITRES**

**Soutenue le 15 juin 1977 devant la  
Commission composée de :**

**Pr. Marc JULIA, Président et Directeur,  
ENS, Laboratoire de Chimie Organique**

**Dr. Christian MICHAUD, Ingénieur CEA  
Centre d'Etudes Militaires CEA – Vaujours**

**Pr P. CADIOT, Professeur de l'Université  
de Paris VI - Jussieu**

Le présent travail a été effectué le 15/06/1974 au 15/11/1975 au Centre d'Etudes de Vaujours et du 01/10/1976 au 21/11/1976 au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Nous remercions M. JULIA d'avoir accepté de diriger ce travail, Messieurs POULARD, MICHAUD, DUDRAGNE et BOUGON de nous avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et de nous avoir accordé toutes les facilités pour mener à bien nos expériences, Messieurs ADENIS et GUIBE pour leur collaboration, le laboratoire central de microanalyse du CNRS, le centre de spectrométrie de masse du CEN Saclay pour les microanalyses et spectres de masse qui ont servi de support à notre travail, les techniciens et techniciennes du Centre d'Etudes de Vaujours (Mme Denis, Mme Marie-Louise Morignat, Mr. Morin) pour leur assistance.

Les études bibliographiques de départ ont été effectuées par Mme MONDET, du CEA-DAM.

Quelques conseils aussi des stagiaires Doctorants, Jacques LEROY et Martine SEGUIN.

Bien sur, je devrais remercier aussi l'Ecole Normale Supérieure de la rue d'Ulm, où j'ai fait l'essentiel de ce travail en 3<sup>ème</sup> année, le Pr. LENOUVEL introduit auprès de la DAM (Direction des Applications Militaires), et le Pr. MARC JULIA Directeur du Laboratoire de Chimie Organique de l'ENS.

Disons que l'interprétation des spectres de masse m'est venue à Cologne (Köln, République d'Allemagne, où je passais quelques week-ends au début), et que ce travail a fini sous contrat d'attaché CNRS détaché au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Essone, France.

## PREFACE à la VERSION REMANIEE de 2013, à ANTANANARIVO

### INTRODUCTION

**J'ai acheté mon premier acide nitrique fumant de d :1,49 chez TOUZART&MATIGNON à 16ans.**

**En 1971, alors que j'achetais de l'acide nitrique de d :1,47 chez SERLABO, un vendeur me demanda :**

**Vendeur : »que faites vous avec cela ? »**

**Moi : »des nitrations. »**

**Vendeur : « et ça rapporte ? »**

**En 1973 – 1974, à l'achèvement de ma Maitrise de Chimie à l'ENS et à Paris VI-Jussieu (Mentions « Bien » aux certificats de Chimie Organique et de Chimie-Physique), un maitre-assistant agrégé me demanda :**

**« que comptez vous faire après cela ? »**

**Moi : « étudier des nitrations »**

**« moue de dédain et retrait »**

**Dés juin 1974, ne prennant plus de vacances jusqu'à la 4<sup>ème</sup> année de l'Agrégation en 1976, je commençais mon stage de DEA de 3 mois au Centre d'Etudes Nucléaires Militaire de Vaujours, présenté par le Pr. LENOUEVEL de l'ENS.**

**Donc, partant du rapport T. HIRATA du Picatinny Arsenal, j'essaye de faire des Nitroborazènes.**

**Soutenance (et obtention) du DEA à Jussieu. L'examinateur me demande :**

**« quel est l'intérêt de tout cela ? »**

**Moi : »je suppose que le bore est intéressant pour les neutrons »**

**« Mais c'est un absorbeur de neutrons. C'est plutôt un réflecteur qui est intéressant »**

**Note. En 1983, je fréquentais la Fondation de l'Energie de Fusion à Paris, tout en travaillant au CEA Saclay, passé Chargé de Recherche aussitôt obtenu mon Doctorat Es Sciences « l'Effet Photodiélectrique dans des Systèmes d'Intérêt Biologique », et on nous a présenté, à « l'Académie des**

**Etudes Humanistes » rue Nollet, le schéma de Weinberg avec son réflecteur de neutrons en Béryllium( précieux aussi comme source de neutrons avec les sources Alpha très puissantes Américium et Polonium)**

**Donc, pour les neutrons, Be est plus intéressant que B, d'autant plus que dans les R.E.P. (ref 1), la réaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha) ^7\text{Li}$  augmente la corrosion.**

**Mais pour l'enthalpie ...**

**La formation de l'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  est presque aussi exoénergétique que celle de l'alumine (penser aux ammonals, et autres explosifs plastiques additionnés de poudre d'aluminium).**

**36 ans après la soutenance de ma thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, les nitroborazènes n'ont toujours pas été décrits.**

**Un article théorique très récent de 2009 (ref 2) en souligne encore l'intérêt potentiel « Nitroborazines as potential high energy materials : density functional theoretical calculations ».**

**Consulter aussi avec attention la ref. 3 « Organic Chemistry of Explosives, 2007 » pour répondre (40 ans après) au Maître – Assistant de Jussieu : synthèses étonnantes, N-nitro aziridines, hepta et octo nitrocubanes, nitro adamantanes, gem dinitro cyclopropanes, TNAZ, hexanitro hexaaza isowurtzitane (CL20), nouvel usage de l'anhydride nitrique et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en présence d'ozone comme agent nitrant écologique (produit à partir de l'AIR et sans acides résiduaux corrosifs, toxiques et instables), sans oublier l'ADN, ammonium dinitramide  $\text{NH}_4(\text{N}(\text{NO}_2)_2)$ .**

**On notera la profusion d'agents nitrants exotiques tels que le nitrate de chlorure de thionyle, et le tétrafluoroborate de N-nitro-pyridinium.**

## **RESULTATS et PERSPECTIVES**

**La ref 2 implique que , 38 ans après ma Thèse, les Nitro-borazènes sont toujours hypothétiques.**

**Je décris deux composés intéressants :**

- 1) L'EDNA-B, éthylène dinitramine borée, caractérisée par son spectre infra-rouge et par microanalyse.**

2) Le tris N-orthonitrophényl B-triéthyl borazène, obtenu par nitration sulfonitrique du borazène correspondant, et caractérisé par son spectre de masse et l'analyse par chromatographie en couche mince des produits d'hydrolyse.

Ces deux molécules nouvelles, plus des nitro-aryl boranes (3BH et 4BH) pourraient servir à vérifier des modèles théoriques.

Parmi les autres approches que je pourrais suggérer :

- A) Réaction de B-trichloroborazènes avec des sels alcalins nitrite, nitrate et trinitrométhylure (certes un travail « besogneux » avec des composés évidents) dans des solvants dipolaires aprotiques tels que DMSO, DMF, HMPT.
- B) Etude de nitration électrophile de N-lithiés par les fluoborates de nitrosyle (suivi éventuellement d'ozone) et de nitryle, voire  $N_2O_5$  dans le chlorure de méthylène, voire tous les agents exotiques nouveaux, même le nitrate de Thallium-3.
- C) J'ai obtenu un nitro-arylborane aminé, qu'on avait essayé de fluorer par  $CF_3OF$ .

On pourrait essayer d'en faire la diazonium par le fluoborate de nitrosyle, ou un nitrite d'alkyle en présence éthérate de trifluorure de bore ou d'un autre acide de Lewis, voire d'essayer des réarrangements de l'azoture de diazonium :

On sait que le réarrangement des azotures du diazo du diamino-azobenzène conduit au tétraazapentalène, dont les deux isomères tétranitrés sont appliqués (T.A.C.O.T., ref 3), et que l'azoture du diazo de la para-diméthylaminoaniline se cyclise spontanément en pentazole  $N_5$  (ref 4).

D) L'action de l'acétone sur la 3,5 dinitrophényl PPAB conduit à un cycle mésitylène (trimérisation – condensation de l'acétone en présence d'un acide de Lewis), que j'ai caractérisé par son spectre de masse, et le mécanisme serait intéressant à élucider.

## **BIBLIOGRAPHIE NOUVELLE en 2013**

**1) Chimie de l'eau et corrosion dans les REP ; Francis NORDMANN, Gérard PINARD LEGRY ; Encyclopédie des Techniques de l'Ingénieur, BN3-750**

**2) Nitroborazines as potential high energy materials : density functional theoretical calculations ; Jay D. Janning, David W. Ball; Journal of Molecular Modelling (2010) 16: 857-862**

**3) Organic Chemistry of Explosives; Dr. Jai Prakash Agrawal (India), Dr. Robert Dale Hodgson (UK); WILEY editor, 2007**

**4) High Energy Density Materials Efforts to synthesize the pentazolate anion; Sara Wallin, Henric Ostmark, Tore Brinck, Peter Carlqvist, Rob Claridge, Lars Eriksson, Arno Hahma, Emma Hedlund, Erik Holmgren, Martin Norrefeldt, Larissa Yudina; FOI Swedish Defence Agency; FOI-R-1602-SE; March 2005**

**5) on lira avec intérêt les 3 références suivantes pour les triazoles et tétrazoles :**

**a-) Derivatives of 1,5-Diamino-6H-tetrazole : A New Family of Energetic Heterocyclic-Based Salts ; Juan Carlos Galvez-Ruiz et 10 autres coauteurs, Inorganic Chemistry 2005, 44, 4237-4253.**

**b-) La detonation des explosives condensés; Commissariat à l'Énergie Atomique; Tome 1 ; Roger Chéret avec Alain Delpuech et Christian Michaud ; Masson, 1988**

**c-) même que b-) ; Tome 2 ; Roger Chéret avec Noël Camarcat et François Olive ; Masson, 1989.**

## SYNTHESE DE COMPOSES BORO-AZOTES NITRES

ETUDE COMPLEMENTAIRE EFFECTUEE du 01/10/1976 au 21/11/1976

Cette étude est portée sur trois points :

- 1) Continuité de l'analyse, par couplage CPG-spectrométrie de masse, des produits de la réaction du B-tributyl N-lithio Borazène (préparé à partir de notre méthode, dans le THF) avec :
  - Divers halogénures d'alkyle et l'orthoformiate d'éthyle
  - Le brome et le fluorure de nitryle.

Nous avons ainsi pu établir la nature (très complexe) des produits formés par attaque du solvant sur le dérivé lithié : B<sub>3</sub>262 dans tous les cas ; B<sub>4</sub>287 ; B<sub>4</sub>332 ; B<sub>5</sub>300 observé lors de la réaction avec l'orthoformiate d'éthyle ou le fluorure de nitryle.

Ces résultats nous permettent également d'expliquer l'influence défavorable d'un excès de butyllithium sur la formation de dérivé N-lithié.

Nous avons établi par ailleurs :

- L'impossibilité d'alkyler le dérivé N-lithié par un iodure secondaire, confirmant l'existence d'un facteur stérique.
- L'existence d'un N-bromo Borazène parmi les produits de la réaction du dérivé N-lithié avec le brome, confirmant ainsi l'hypothèse que nous avons faite antérieurement pour expliquer la formation du B<sub>3</sub>261.

Ce N-bromo Borazène constitue le premier exemple connu de composé Boro-azoté substitué à l'azote par autre chose qu'un groupement alkyl, aryl ou un hydrogène, et donne accès à un nouveau type de réaction (substitution nucléophile sur l'azote, effectivement observé – quoiqu'avec un faible rendement – par action de n-butyllithium).

L'apparente stabilité de ce composé (puisque'il est séparable par CPG) encourage également à poursuivre l'étude de la synthèse de dérivés N-nitrés.

Nous pensons avoir également établi, par analyse des spectres de masse, la succession des réactions menant au B<sub>3</sub>261 : nous avons en effet identifié six produits intermédiaires ou secondaires.

Enfin, nous avons identifié deux produits, le B<sub>3</sub>241Br et le B<sub>3</sub>307, auxquels nous attribuons une structure heptagonale analogue à celle que nous proposons pour le B<sub>3</sub>261.

- 2) Nous avons entrepris, en collaboration avec le Pr. Lucien GUIBE (Institut d'Electronique Fondamentale ; Université de Paris 11 - ORSAY), l'étude par RQN du chlore 35 de complexes chlorure de bore-arylamine.

Bien que les résultats obtenus ne permettent pas encore un traitement quantitatif, le problème s'avérant beaucoup plus complexe que ne le supposaient les auteurs qui se sont intéressés récemment à l'étude de complexes analogues, ces résultats semblent confirmer

la validité des structures que nous proposons pour les complexes formés par les ortho, méta et para nitroanilines.

3) Nous avons pu réaliser la synthèse de la diméthylnitramine par action du butyllithium puis du fluorure de nitrile sur la diméthylamine dans le THF à  $-80^{\circ}$ . Auparavant, le fluorure de nitrile n'avait été utilisé que pour la nitration de cycles aromatiques. Toutefois, l'application de cette méthode au B-tributyl Borazène a été infructueuse, vraisemblablement par suite de réactions parasites entre le dérivé N-nitré probablement formé initialement et le lithien ainsi que le solvant.

Nous n'avons pas encore eu l'occasion de réaliser un nouvel appareil qui devrait permettre de circonvenir ce problème (en introduisant simultanément le lithien et le fluorure de nitrile, en quantités stœchiométriques, dans un réacteur contenant un solvant moins réactif que le THF vis-à-vis des produits formés).

## Table des matières

<b>RESUME</b> .....	<b>13</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>15</b>
<b>I - OBJET DE L'ETUDE</b> .....	<b>15</b>
<b>II - CARACTERES DU CYCLE BORAZENE</b> .....	<b>15</b>
II.1 - STRUCTURE ET AROMATICITE .....	15
II.2 - REACTIVITE DU CYCLE BORAZENE .....	17
II.2.1 - Rôle du site .....	17
<b>A - INTRODUCTION DE GROUPEMENTS NITRES SUR UN CYCLE BORAZENE</b> .....	<b>22</b>
<b>I - SUBSTITUTION D'ANIONS NITRES SUR UN B-TRICHLOROBORAZENE</b> .....	<b>22</b>
<b>II - NITRATATION DE N-TRIARYL BORAZENES</b> .....	<b>24</b>
II.1 - PAR LE MELANGE SULFONITRIQUE .....	24
II.2 - PAR LE CHLORURE DE NITRYLE .....	25
<b>III - FORMATION DE N-NITRO BORAZENES</b> .....	<b>26</b>
<b>B - SYNTHÈSE DE COMPOSES BORO-AZOTES NITRES A PARTIR D'AMINES NITREES</b> .....	<b>27</b>
<b>I – RAPPELS</b> .....	<b>27</b>
<b>II - ACTION DU CHLORURE DE BORE SUR LES NOTROANILINES</b> .....	<b>28</b>
II. 1- Complexation initiale .....	28
II.2 - Caractéristiques des produits finaux .....	30
<b>III- ACTION DU BORANE SUR LES NITROANILINES</b> .....	<b>34</b>
III.1 – Borane- THF .....	34
III.2 – Borane – Triméthylamine .....	34
<b>IV – ACTION DE CHLOROBORANES SUR L'ETHYLENE DINITRAMINE (EDNA).</b> .....	<b>35</b>
<b>C- SYNTHÈSE ET ETUDE DE N-LITHIO BORAZENES</b> .....	<b>40</b>
<b>I – PREPARATION DES B-TRIALKYL BORAZENES</b> .....	<b>40</b>
<b>II – PREPARATION E B-TRIBUTYL N-LITHIO BORAZENES</b> .....	<b>41</b>
II.1 – Rappels bibliographiques .....	41
<b>II.2 – Préparation de B-tributyl N-lithioborazènes</b> .....	<b>41</b>
<b>FORMATION EN METHYLATION DE N-LITHIO BORAZENES (schéma)</b> .....	<b>44</b>
II. 3 – Substitution électrophile sur le cycle borazène .....	45

<b>D – PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>51</b>
<b>I – AGENTS DE NITRATATION, DERIVES NITRES DIVERS .....</b>	<b>51</b>
I.1 – AgC(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; KC (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	51
I.2 – Ethylène dinitramine .....	51
I.3 – Nitrate d’acétone cyanhydrine ; trifluorométhyl éthyl cétone cyanhydrine .....	52
I.4 – Chlorure de nityle .....	53
<b>II – BORAZENES, BORANES .....</b>	<b>53</b>
II.1 – Diméthylamino dichloroborane .....	53
II.2 – B-trichloro N-triphényl borazène .....	53
II.3 – B-triéthyl N-triphenyl borazène .....	54
II.4 – B-trichloro borazène .....	54
II.5 – Borazène .....	57
II.6 – B-triméthyl borazène par alkylation du B-trichloro borazène .....	58
II.7 – B-tributyl borazène à partir du borate de méthyle .....	58
<b>III.A – SUBSTITUTION DE GROUPEMENTS NITRES SUR UN BORAZENE .....</b>	<b>60</b>
III.A.1 – Substitution d’anions nitrés sur le bore du B-trichloro N-triphényl borazène .....	60
III.A.2 - Nitratation de B-trialkyl N-triarylborazènes .....	62
<b>III.B - SYNTHESES A PARTIR D’AMINES NITREES .....</b>	<b>64</b>
III.B.1 – Action du trichloro borane sur les nitroanilines .....	64
III.B.2 – Action du borane sur les nitroanilines .....	68
III.B.3 – Action de chloroboranes sur l’éthylène dinitramine .....	70
<b>III.C – FORMATION ET PROPRIETES DE N-LITHIOBORAZENES .....</b>	<b>71</b>
III.C.1 – Réactions .....	71
III.C.2 - des spectres de masse .....	72
<b>E – ANNEXE.....</b>	<b>79</b>
SEPARATION DES NITROANILINES PAR CCM .....	79
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>80</b>
<b>F – ETUDES DES COMPLEXES NITROANILINE – CHLORURE DE BORE PAR RESONNANCE NUCLEAIRE QUADRUPOLAIRE DU CHLORE 35.....</b>	<b>81</b>
<b>I - INTRODUCTION.....</b>	<b>81</b>
<b>II - ANALYSE DES RESULTATS PUBLIES ET DES RESULTATS OBTENUS .....</b>	<b>81</b>
<b>III - DISCUSSION DES RESULTATS RELATIFS AUX NITRANILINES .....</b>	<b>83</b>
II.2 - MODE OPERATOIRE .....	85
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>89</b>

## RESUME

L'objet de cette étude est l'obtention de dérivés boro-azotés nitrés. De tels dérivés présentent un double intérêt :

– Théoriquement : aucun dérivé de cette sorte n'a été décrit auparavant ; on peut s'attendre – et nous l'avons effectivement constaté – à ce que la présence d'un groupement fortement attracteur, le groupement nitro, introduise de grandes perturbations dans les propriétés chimiques d'un hétérocycle boro-azoté. En fait, la présence de groupements nitro inhibe la formation de cycles borazène à partir de complexes amine-borane ou trichloroborane.

L'étude de la préparation de dérivés N-nitrés par nitration électrophile nous a également conduits à développer un nouveau substrat le B-TRIBUTYL N-LITHIOBORAZENE/THF, très réactif, mais qui conduit à des réactions très complexes et en particulier à de nombreuses réactions parasites avec le solvant.

– Pratiquement : en raison de l'enthalpie d'oxydation particulièrement élevée du bore et de la faible entropie du sous-oxyde de bore, l'intérêt militaire de composés boro-azotés nitrés stables est implicite.

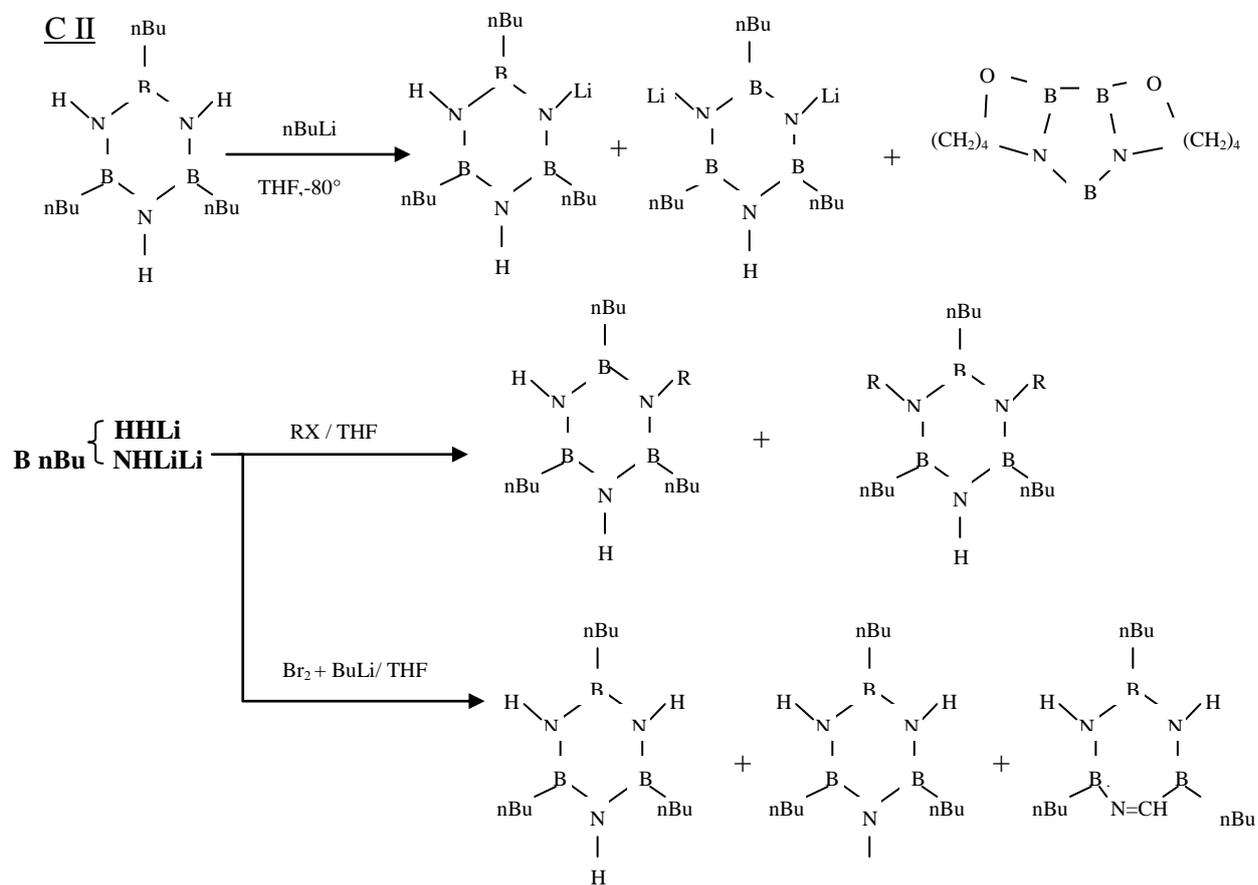
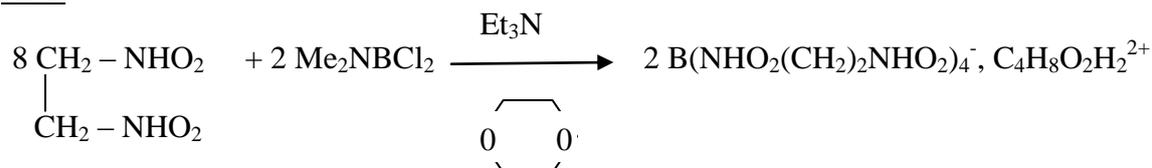
–

Note en 2013 : ces composés n'ont toujours pas été décrits, mais un article théorique récent (2009) souligne l'intérêt enthalpique de telles structures.

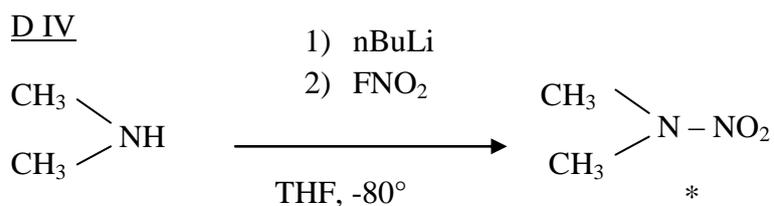
D'autres dérivés azotés, triazoles et tétrazoles, ont fait l'objet de nombreuses études notamment au CEA, et actuellement, on étudie aussi le cycle N<sub>5</sub> du paradiméthylamino-phényl-pentazole, obtenu par cyclisation spontanée de l'azoture de diazonium.

Nous avons étudié lors de ce travail de nombreux composés et réactions nouveaux, qui sont résumés dans les deux feuillets suivants.

**B IV**



(+ nombreux sous-produits caractérisés par spectrométrie de masse)



\* Produits ou réactions décrits par ailleurs

## INTRODUCTION

### I - OBJET DE L'ETUDE

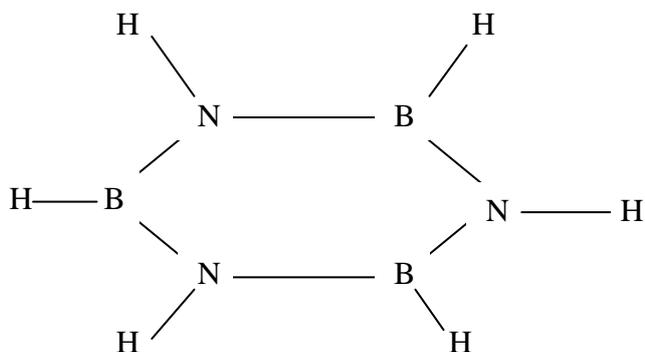
Le but du présent travail est la synthèse de composés boro-azotés, en particulier de borazène, comportant des groupements nitrés.

L'intérêt de tels produits réside d'une part dans leur utilisation possible comme explosifs ou propergols à haute énergie ( en raison de la grande enthalpie d'oxydation du bore), d'autre part dans l'occasion que fournit l'étude de leur synthèse pour développer de nouveaux aspects de la chimie des dérivés boro-azotés, tels que la substitution sur l'azote du cycle de borazène, et pour contribuer à l'étude théorique de la liaison bore-azote, par l'introduction de groupements fonctionnels remarquables.

Le cycle borazène constituant l'axe principal de cette étude, nous en rappellerons tout d'abord les caractéristiques. Certains points seront toutefois développés plus en détail aux chapitres B et C.

### II - CARACTERES DU CYCLE BORAZENE

#### II.1 - STRUCTURE ET AROMATICITE



Le borazène est isoélectronique du benzène, et lui-même et ses dérivés substitués présentent de nombreuses analogies physiques avec leurs analogues benzéniques (1).

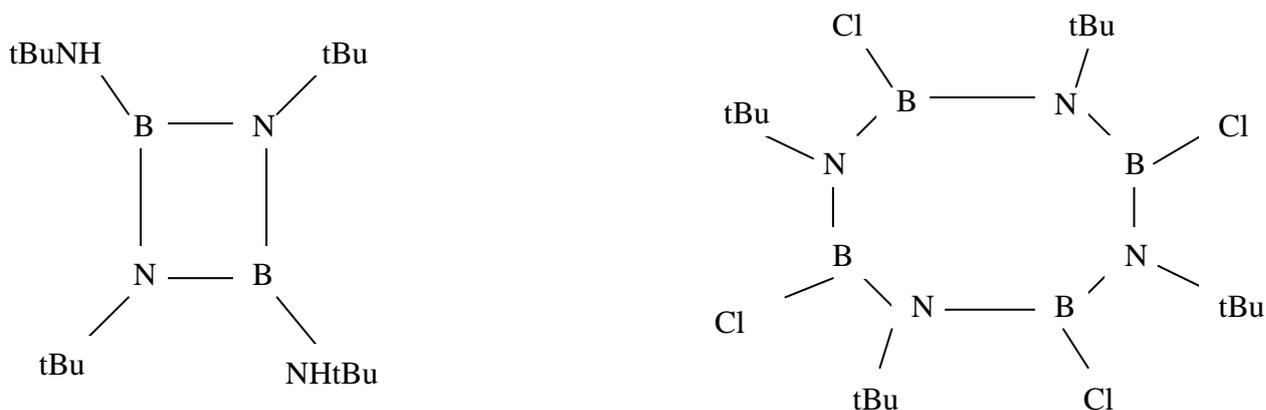
Le caractère aromatique du borazène ne doit toutefois pas être surestimé :

– Les analogies physiques précitées, en particulier dans le spectre U.V., confirment l'existence d'un caractère aromatique (résultant de la délocalisation des six électrons 2p des trois azotes sur les six orbitales 2p des trois bores et des trois azotes). De même, l'existence d'un courant de cycle (bien que des effets locaux interviennent également) a été prouvée (2), ainsi que l'influence d'un substituant du bore sur la résonance d'un proton en para (3).

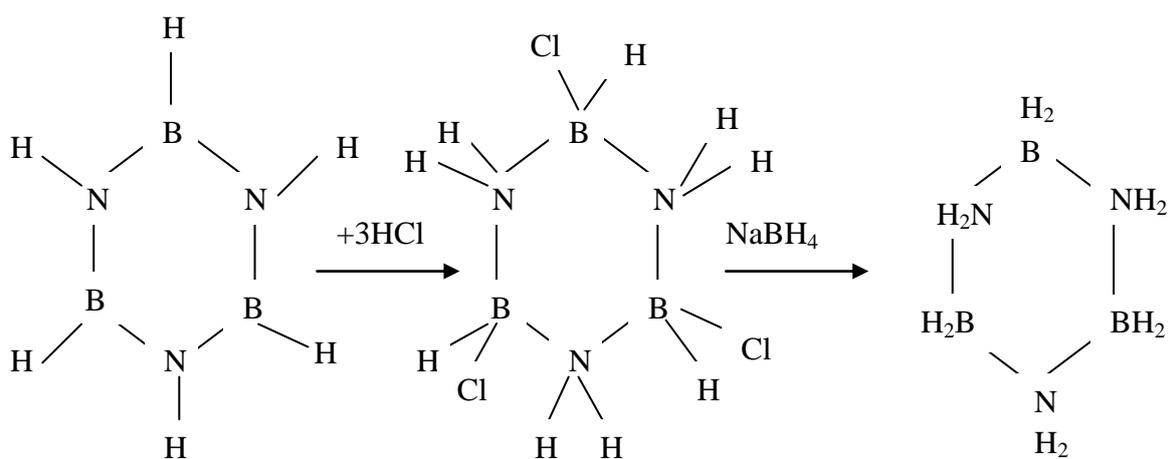
– D'autres éléments, par contre, conduisent à penser que l'énergie de résonance est faible :

- La fragmentation du cycle borazène est fréquente en spectrométrie de masse (4), alors qu'elle est exceptionnelle avec le cycle benzénique ;

- Des composés carrés en octogonaux, donc non aromatiques, sont connus (5) :



Le second cycle, en particulier, est obtenu lorsqu'on cherche à synthétiser le borazène correspondant, ce qui implique que l'énergie que l'énergie de résonance du cycle est inférieure à l'énergie qui résulte des interactions stériques entre les substituants (plus faibles dans le cas du borazène en conformation « tub ») ; de nombreux exemples d'addition sur le cycle borazène sont connus : la réaction est possible avec les halogènes, les hydracides, l'acide acétique, l'eau, les alcools, les amines tertiaires. La structure du produit d'addition a été prouvée au moins dans un cas (6) :



Borazène

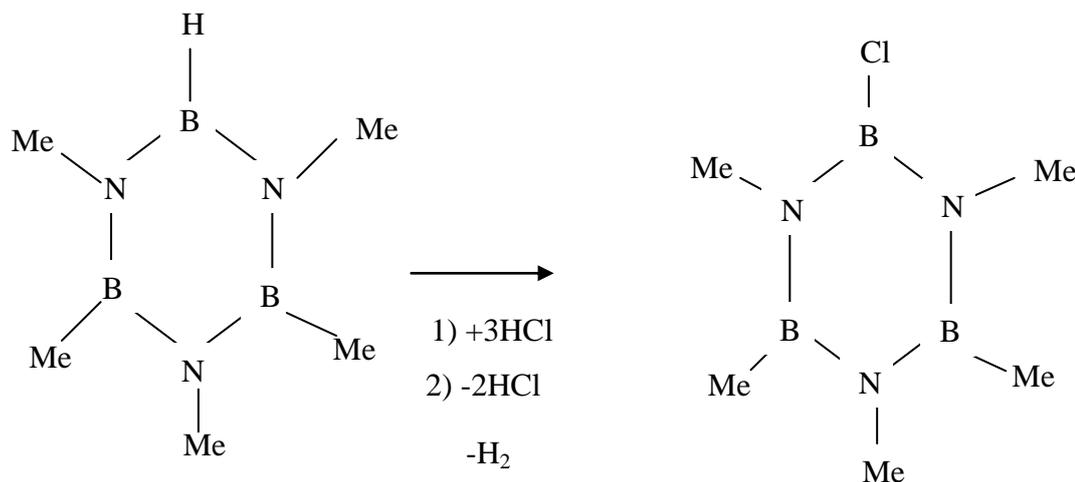
B-trichloro cyclotriborazane

cyclotriborazane

Le cyclotriborazane est connu par ailleurs et sa structure a été prouvée par radiocristallographie.

Le changement d'hybridation peut être remarquablement réversible (7) :

De telles additions détruisent naturellement la résonance.



## II.2 - REACTIVITE DU CYCLE BORAZENE

### II.2.1 - ROLE DU SITE

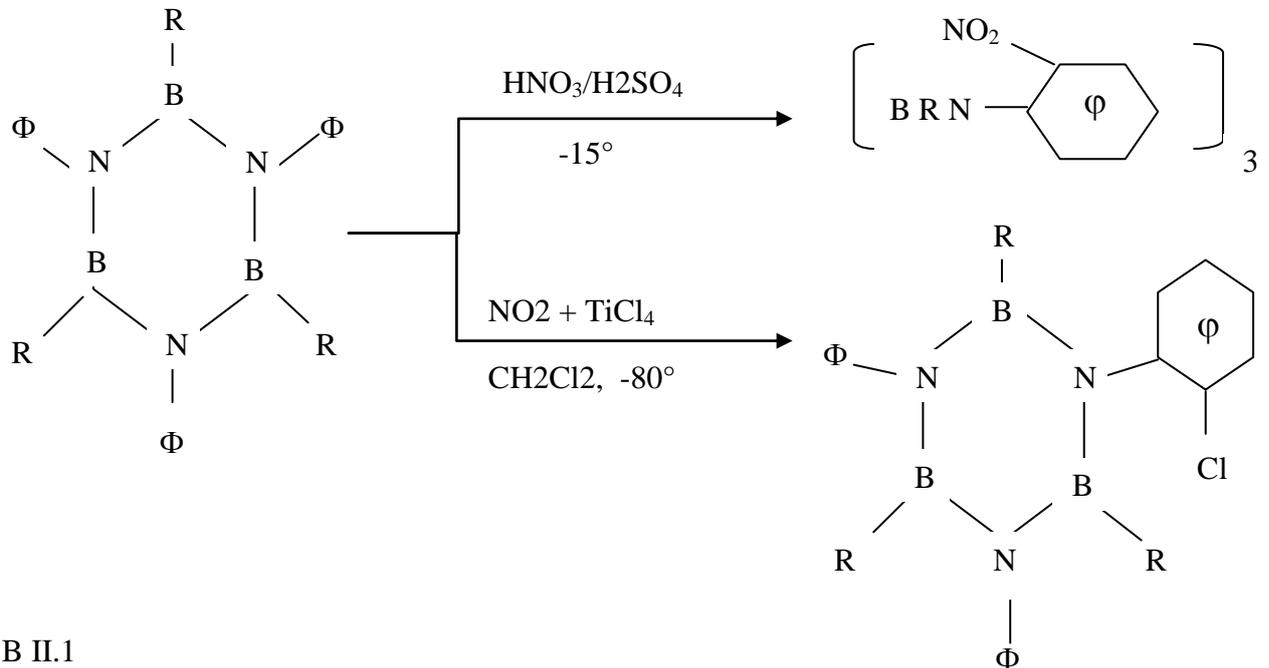
Une simple schématisation du transfert d'électrons  $\pi$  de l'azote au bore dans le cycle borazène conduirait à écrire des formes.

SYNTHESE DE COMPOSES BORO-AZOTES NITRES :

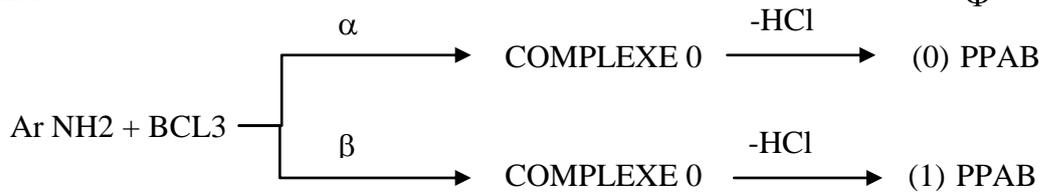
REACTIONS NOUVELLES ET /OU PRODUITS NOUVEAUX DECRITS DANS CETTE ETUDE

Chapitre :

AII



B II.1

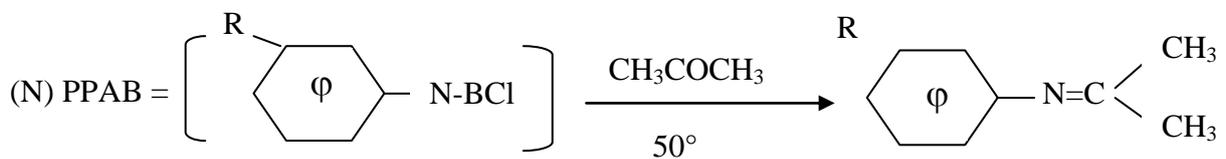


(PPAB = polyphénylaminoborane)

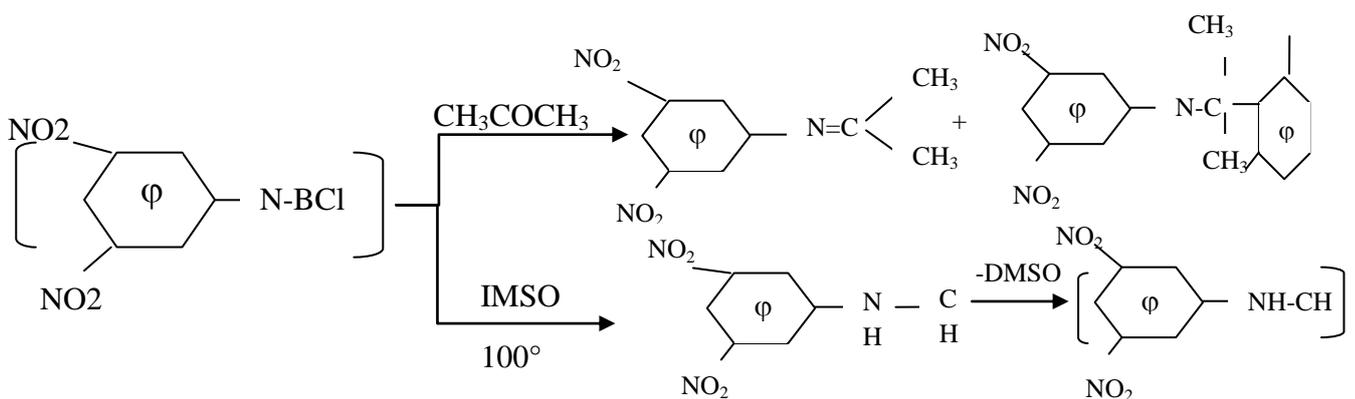
$\alpha$  : ArNH<sub>2</sub> = 2 (cas spécial) ou 4 mononitro ; 2,4 ou 2,6 dinitro ; 2,4,6 trinitro aniline

$\beta$  : ArNH<sub>2</sub> = 3 chloro ou nitro ; 3,5 dinitro aniline

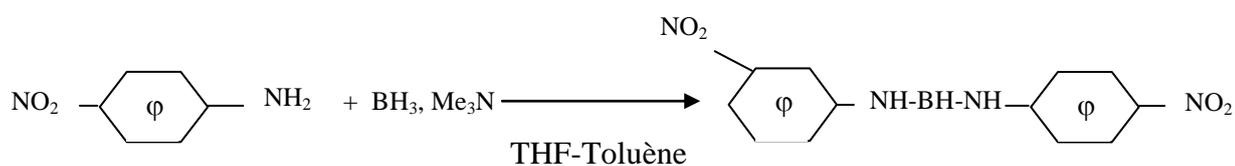
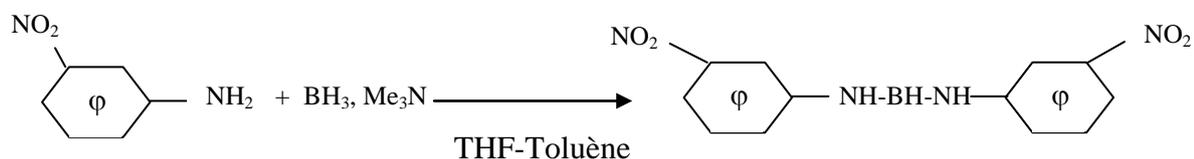
B II.2



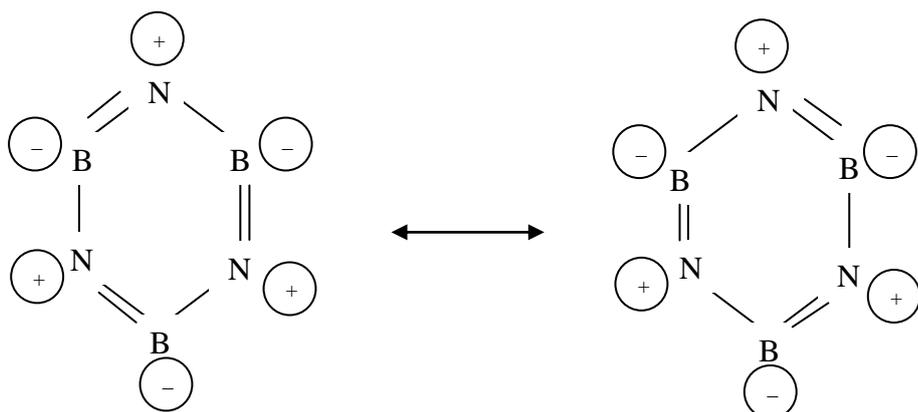
R = NO<sub>2</sub> ou Cl



### B III.2



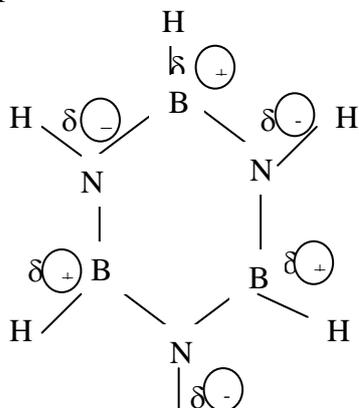
De résonance, telles que:



De telles formes sont en fait purement fictives, comme le prouve par exemple la réaction la plus classique de la chimie du borazène : la substitution nucléophile sur le bore.

En réalité (8), l'azote étant bien plus électronégatif que le bore, ce transfert d'électrons de l'azote au bore au niveau de la liaison  $\Pi$  est largement compensé par un transfert inverse au niveau de la liaison  $\sigma$ , de sorte que le bore garde son caractère électro-accepteur classique (dans ses dérivés tricoordonnés).

La répartition électronique sur le cycle borazène est donc mieux représentée par le schéma suivant qui est compatible avec les réactions actuellement connues :



Cette représentation n'explique toutefois pas pourquoi le caractère nucléophile de l'azote se manifeste si peu.

## II.2.2 - type de mécanisme

Trois types sont formellement possibles :

- S.N. sur le bore,
- S.E. sur l'azote
- Addition, déjà citée (II.1)

La substitution nucléophile sur le bore est la réaction la plus générale : elle est particulièrement facile lorsque le groupe partant est un halogène (la substitution d'anions aussi peu nucléophiles que l'anion perchlorate est possible).

Lorsque le groupe partant est un hydrogène ou un groupement alkyl, la réaction est possible avec un nucléophile puissant, tel qu'un organolithien. Cette substitution constitue en particulier une réaction parasite lors de la N-lithiation de borazène, ce qui interdit d'effectuer cette réaction sur un substrat B-asymétrique.

La substitution électrophile sur l'azote a été très peu étudiée la seule réaction qu'on puisse rattacher à cette catégorie est l'action de quelques B-méthyl N-lithioborazènes sur l'iodure de méthyl d'une part conduisant au dérivé N-méthylé correspondant, sur un B-chloro borazène d'autre part, conduisant à un polyborazène B-N (9).

La faible exploitation de cette réaction tient probablement à la difficulté de préparation des B-trialkyl borazènes et au caractère mal commode de la méthode de lithiation décrite à la référence précédente (cf paragraphes C.I et C.II.2.1).

### II.2.3 - Stabilité du cycle borazène

Deux problèmes sont à considérer en fait :

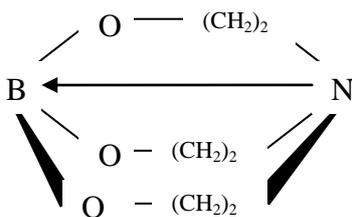
– La stabilité du produit isolé, qui semble bonne lorsque le cycle est suffisamment substitué (le borazène lui-même et ses dérivés B-trialkylés légers se décomposent lentement à la température ambiante) :

– La résistance à l'hydrolyse, qui est généralement mauvaise

Bien que le problème n'ait été étudié que partiellement (10), deux sortes de facteurs doivent améliorer la résistance à l'hydrolyse :

– Electronique, par occupation de l'orbitale 2p du bore ;

Ce type de stabilisation peut être invoqué pour expliquer la remarquable résistance à l'hydrolyse du borate de triéthanolamine :



– Stérique, par encombrement au voisinage du bore. Ce type de stabilisation doit expliquer la remarquable résistance à l'hydrolyse des B-tétrachloroborazènes :  $(BCl-Nt Bu)_4$ .

Dans le cas des borazènes, les facteurs de stabilisation sont moins clairs.

## A - INTRODUCTION DE GROUPEMENTS NITRES SUR UN CYCLE BORAZENE

### I - SUBSTITUTION D'ANIONS NITRES SUR UN B-TRICHLOROBORAZENE

Les nitrite et nitrate d'argent et le trinitrométhylure de potassium réagissent avec le B-trichloro N-triphényl borazène dans l'acétonitrile, mais aucun produit stable ne peut être isolé.

Note en 2013 : les produits instables du Ag-nitroforme sont probablement de la forme ACI. Il serait judicieux de refaire les expériences en utilisant les sels de sodium au lieu d'argent, et dans le diméthylsulfoxyde.

Le trinitrométhylure d'argent dans l'éther conduit à un produit très instable (s'enflammant spontanément à la température ambiante), vraisemblablement forme ACI instable.

Note en 2013 : il vaudrait mieux opérer dans le diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, ou hexaméthylphosphotriamide.

Le nitrate d'argent conduit probablement au dérivé nitraté (BONO<sub>2</sub>NΦ)<sub>3</sub>, mais la structure n'a pas pu être confirmée.

Pour des raisons exposées dans la partie expérimentale, la migration du groupement nitro sur la chaîne latérale aurait pu être envisagée ; en fait, le réarrangement de ce produit par le chlorure de thionyle en présence de tétrachlorure d'étain conduit à des réactions très complexes de polymérisation, coupure, nitration et chloration de la chaîne latérale : on détecte, en effet par spectrométrie de masse, la formation de mono, di, trichloroanilines, pentachlorobenzène et mononitroaniline (voir tableau) – ces produits ne représentent, par ailleurs, qu'une partie des noyaux phényle.

#### Traitement de (BCINΦ)<sub>3</sub> par AgNO<sub>3</sub> puis SOCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>4</sub>

Produits détectés	Essai 1(%)	Essai 2 (%)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CINH <sub>2</sub>	81	41
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	10	12
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4	6
C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub>	2,5	1
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2,5	40

La substitution de groupements nitrés sur le bore d'un borazène conduit donc à des produits extrêmement instables. De plus, leur instabilité est accrue en présence d'acétonitrile, ce qui peut être attribué à l'action complexante de ce solvant (bien que l'éther soit une base plus

forte que l'acétonitrile et les amines tertiaires soient des bases plus fortes que les éthers vis-à-vis du trichloroborane et il peut en être de même vis-à-vis des borazènes).

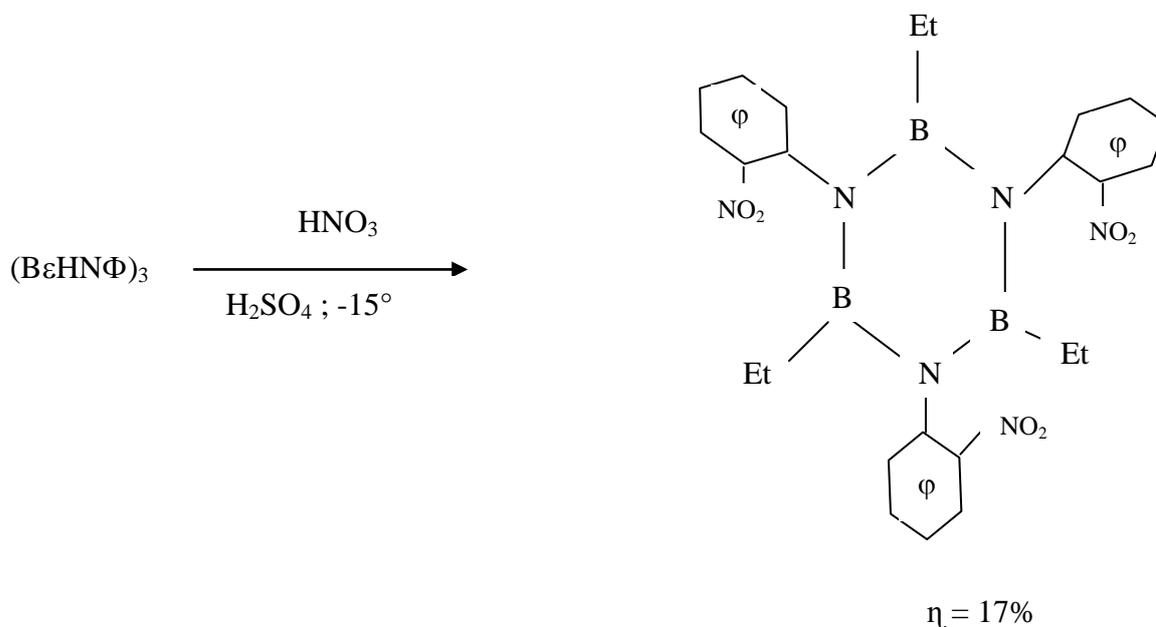
## II - NITRATATION DE N-TRIARYL BORAZENES

### II.1 - PAR LE MELANGE SULFONITRIQUE

La nitration du B-triéthyl N-triphényl borazène par un mélange sulfonitrique est possible dans les conditions suivantes :

- Température  $< 0^{\circ}\text{C}$ ,
- Teneur du mélange en acide nitrique  $< 25\%$ ,
- Rapport mélange sulfonitrique / borazène suffisamment élevé pour permettre un refroidissement efficace (en pratique  $\rho = 30$ ).

Dans des conditions, on obtient essentiellement le dérivé tri-orthonitré. Le rendement est toutefois très faible (environ 10 %) : est détruit (sous forme de nitroanilines et probablement d'acide éthylboronique).



La position de nitration et sa relative facilité (malgré des réactions parallèles) indiquent que l'azote du cycle borazène garde son effet orienteur habituel, donc que la délocalisation de son doublet dans le cycle borazène est relativement faible.

## II.2 - PAR LE CHLORURE DE NITRYLE

Cet agent de nitration aprotique a été employé dans l'espoir de minimiser les réactions de destruction du cycle.

En fait, l'action du chlorure de nitryle sur le B-triméthyl N-triphényl borazène dans le chlorure de méthylène, à  $-80^{\circ}\text{C}$ , en présence de tétrachlorure de titane, conduit essentiellement à des dérivés chlorés, identifiés par spectrométrie de masse puis C.P.G. après hydrolyse.

### Traitement de $(\text{BMeN}\Phi)_3$ par $\text{NO}_2\text{Cl} / \text{TiCl}_4$

Composition du produit final		
$(\text{BMeN}\Phi)_3$	47,4 %	
$\text{B}_3\text{Me}_3\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}$	36,2 %	} # 60 % ortho } # 20 % para } # 20 % polychlorés non identifiés
$\text{B}_3\text{Me}_3\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Cl}_2$	11,2 %	
$\text{B}_3\text{Me}_3\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3$	0,8 %	
$\text{B}_3\text{Me}_3\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2$	4,4 %	

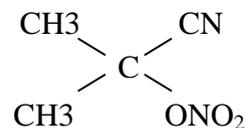
Là encore, la chloration, vraisemblablement électrophile, s'effectue en ortho et para, ce qui confirme l'observation faite au paragraphe précédent.

### III - FORMATION DE N-NITRO BORAZENES

La formation de ces composés n'a encore été étudiée que partiellement. Les voies d'accès envisagées découlent des modes d'activation de l'azote du cycle borazène exposés au chapitre C :

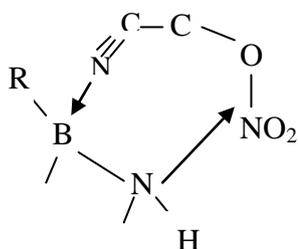
- Nitration électrophile de N-lithio borazènes par

$C(NO_2)_4$ ,  $NO_2Cl$  et  $NO_2F$  ;



- Nitration nucléophile de N-bromoborazènes par  $AgNO_2$

On peut aussi espérer exploiter l'acidité du site bore pour complexer un agent de nitration, tel que le nitrate d'acétone cyanhydrine au voisinage du site à nitrer :

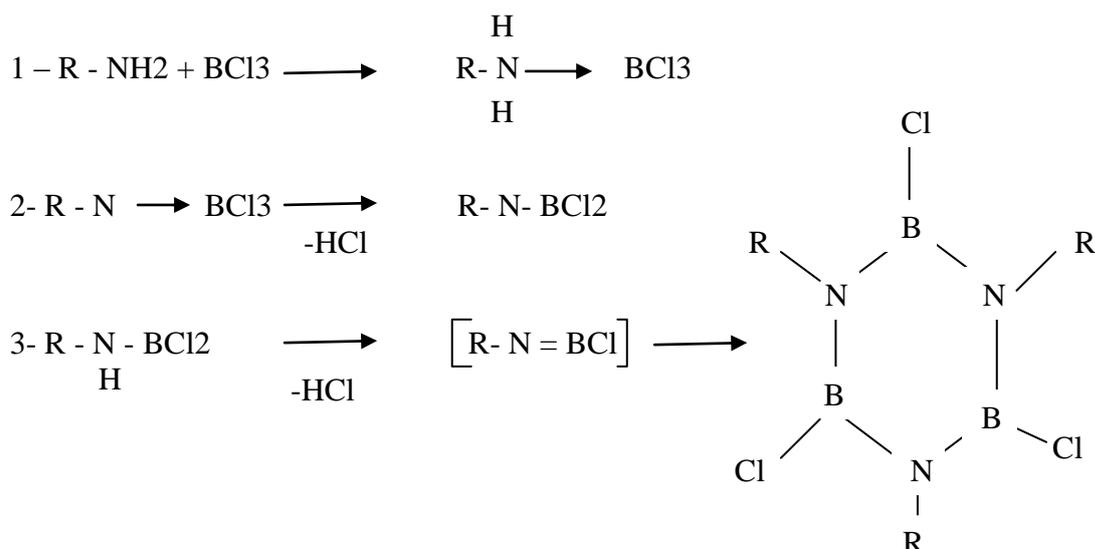


Toutefois, des essais préliminaires de nitration du borazène et du B-tributyl N-lithio borazène par ce moyen ont été infructueux.

## B - SYNTHÈSE DE COMPOSES BORO-AZOTES NITRES A PARTIR D'AMINES NITREES

### I – RAPPELS

La condensation du chlorure de bore et d'une amine primaire est l'une des moyens les plus classiques de synthèse de B trichloro borazène. La réaction semble s'effectuer en trois étapes, bien que le mécanisme réactionnel n'ait pas été étudié :



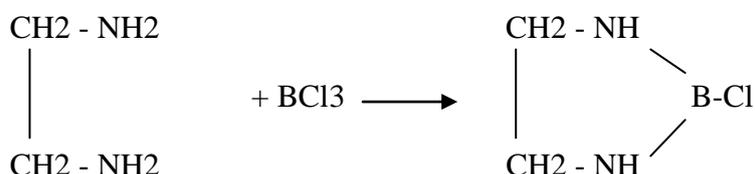
En particulier, la nature réelle de la liaison bore-azote dans le complexe initial est obscure : le spectre I.R. de ces complexes conduit à penser que la simple représentation par une liaison dative est une approximation grossière.

Cette réaction est particulièrement facile avec les alkylamines : la réaction peut s'effectuer à la température ambiante, HCl étant éliminé par un excès d'amine ou par addition de la quantité stœchiométrique de pyridine. Toutefois lorsque l'amine est très encombrée (cas de la tertio-butylamine par exemple), on obtient un tétramère, dérivé du cycle borazocène au lieu d'un borazène.

Avec les arylamines, la réaction est plus difficile et s'effectue à reflux dans un solvant, tel que le toluène, le chlorobenzène, le nonane (p.e.b d'autant plus élevé que l'amine est moins basique).

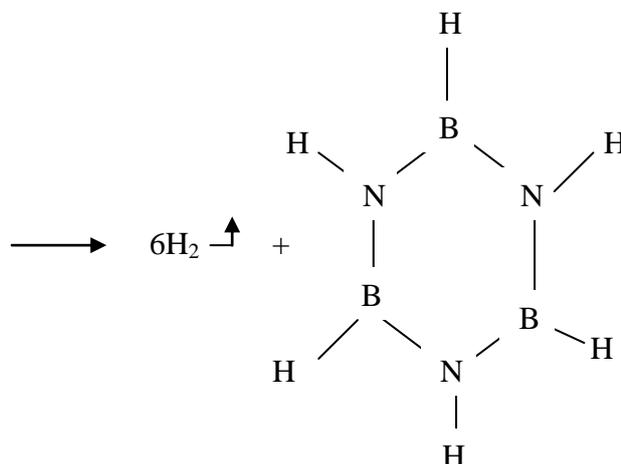
La réaction n'a été appliquée qu'à un petit nombre d'arylamines : p bromo, méthyl, méthoxy aniline (et aniline elle-même) et pentafluoroaniline.

Avec des dérivés de l'éthylènediamine, on obtient facilement un hétérocycle pentagonal :



La réaction est favorisée par un abaissement considérable de l'entropie d'activation.

Une autre voie d'accès facile aux borazènes N-substitués est l'action du borane ( sous forme de complexe avec un éther tel que le THF ou une amine telle que la triméthylamine) sur une amine primaire :  $3 (\text{BH}_3 + \text{RNH}_2)$



Cette réaction a été appliquée entre autres à plusieurs chloroanilines.

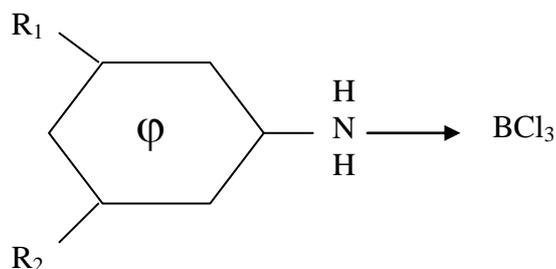
Toutefois, aucune tentative de synthèse n'avait été effectuée à partir d'amines nitrées.

## II - ACTION DU CHLORURE DE BORE SUR LES NITROANILINES

### II. 1- COMPLEXATION INITIALE

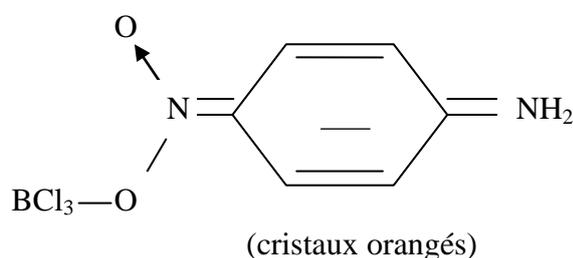
La réaction est totalement différente selon que les groupements nitro sont situés en ortho, para ou méta :

a) Avec la nitro 3 aniline, la dinitro 3,5 aniline et aussi la chloro 3 aniline, on obtient des complexes incolores dont le spectre I.R. est analogue à celui obtenu avec des arylamines non nitrées (c'est-à-dire ne présente qu'un seul pic N-H) : on peut donc attribuer à ces complexes une structure N-coordonnée :



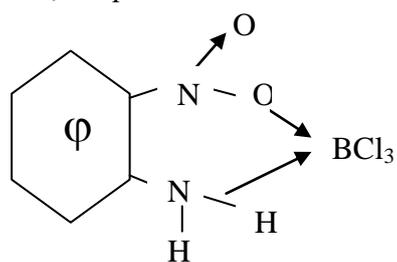
Ceci est aussi compatible avec l'absence de coloration (ou la faible coloration dans le cas du dérivé 3,5 dinitré), qui indique l'absence de délocalisation du doublet de l'azote sur le cycle. La représentation d'une simple liaison dative entre l'azote et le bore n'explique par contre pas pourquoi on n'observe qu'un pic N-H en I.R. et non deux, mais le même problème se pose avec les arylamines non nitrées.

b) Avec les nitro 2 ;4 ; dinitro 2,6 ; trinitro 2, 4, 6 anilines, on obtient par contre très facilement des composés hautement colorés (rouges ou violets, sauf dans le cas de la paranitroaniline qui donne un complexe orangé), ce qui suggère des formes mésomères quinoïdes résultant d'une coordination du bore avec l'oxygène des groupements nitro et non l'azote du groupement amino. Par exemple, dans le cas du dérivé para nitré :



Cette représentation est compatible avec les spectres I.R. de ces complexes qui indiquent l'existence de groupements  $-NH_2$  non complexés (2 pics), sauf dans le cas de l'orthonitroaniline.

Le complexe ortho nitré présente à la fois les deux types de caractères : forte coloration (violette), un seul pic N-H. De plus, les pics correspondant au groupement nitro sont anormalement perturbés, et le complexe est exceptionnellement soluble dans le benzène, ce qui indique une plus faible séparation de charges : ces caractères sont compatibles qualitativement avec une interaction du bore simultanément avec l'azote du groupement amino et l'oxygène du groupement nitro, ce que l'on peut schématiser par



Sans chercher à préciser la nature réelle des liaisons mises en cause.

## II.2 - CARACTERISTIQUES DES PRODUITS FINAUX

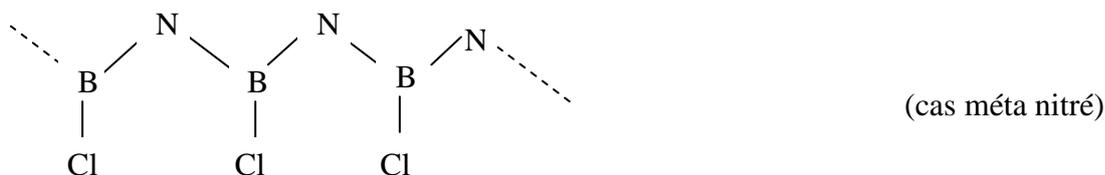
Par chauffage prolongé à reflux dans le chlorobenzène (20 à 60 heures), ces complexes se déshydrohalogènent. Là encore, le comportement des complexes N et O est différent.

a) Les complexes N perdent approximativement l'équivalent de 2 HCl, conduisant à des produits cristallins incolores, infusibles, non sublimables, de structure probablement polymère :



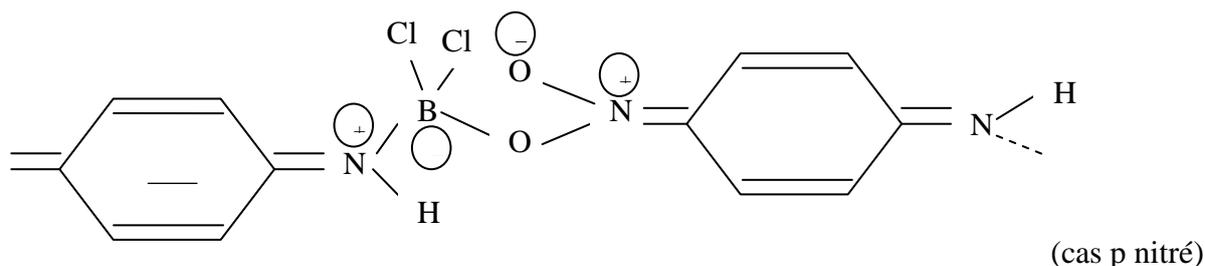
En fait, il y a un défaut de chlore sur le bore, particulièrement dans le cas du dérivé métachloré qui n'en contient presque plus, ce qu'indique probablement une réticulation.

En ne tenant pas compte en première approximation de cette perte, on peut leur donner la structure :



L'azote (amino) y serait environné de bores  $sp_2$ .

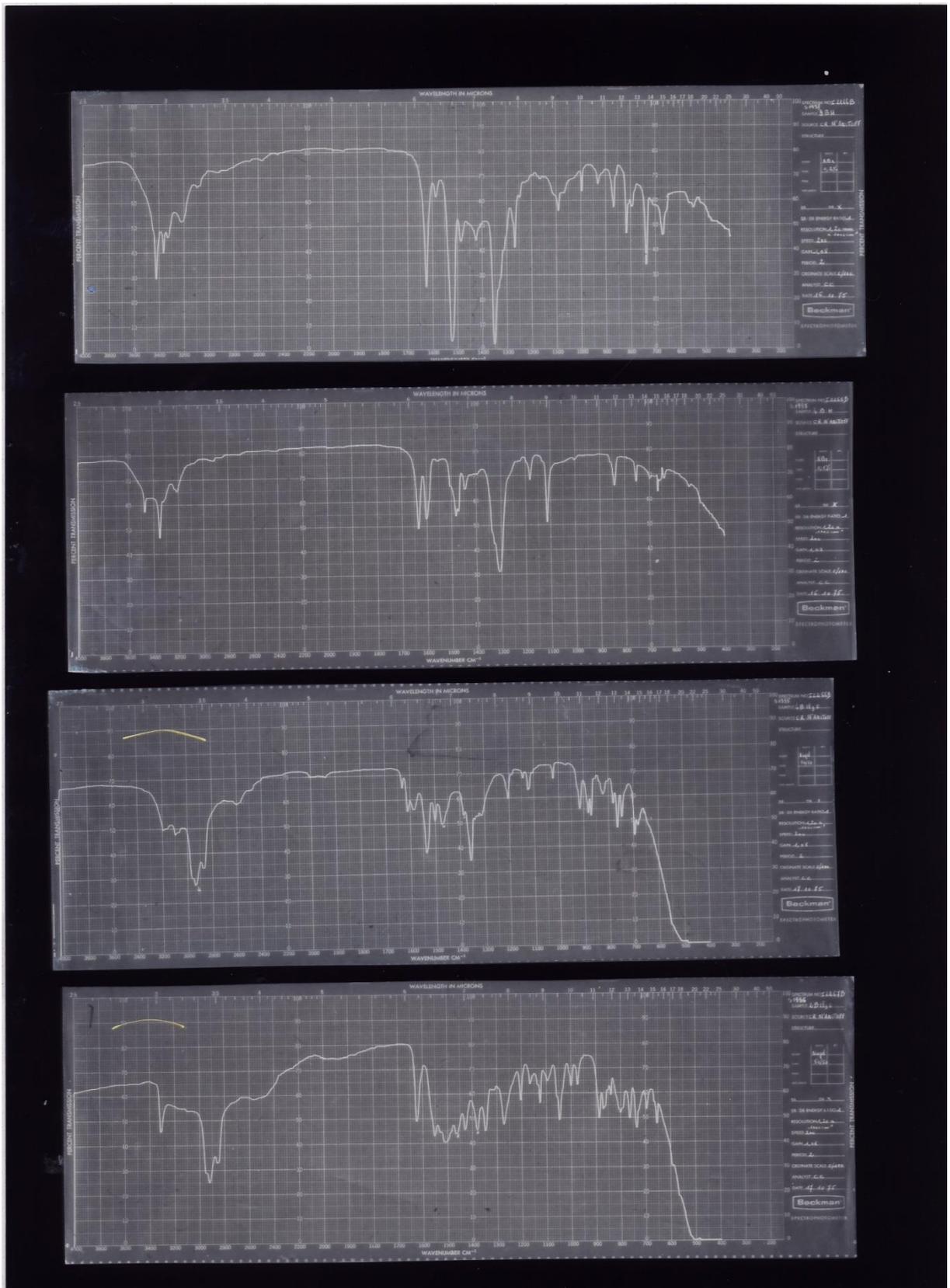
b) Les complexes O perdent seulement 1HCl, conduisant à des produits amorphes hautement colorés (rouge violacé ou noir général, vert dans le cas du para nitré), infusibles, non sublimables, de formule approchée  $(\text{BCl}_2 \text{NHAr})_x$  auxquels on peut attribuer la structure :



Ce qui explique la coloration intense.

Les spectres I.R. sont très complexes.

L'azote (amino) y serait environné de bores  $sp_3$ .



### c) Réactions

Les polymères N et O sont hydrolysés par l'eau en présence d'acétone avec formation des nitroanilines initiales : il n'y a donc pas coupure de liaison C-N.

Les polymères O(b) se dissolvent dans les solvants polaires (acétone, acétonitrile, DMF, DMSO) avec décomposition en produits visqueux non identifiés.

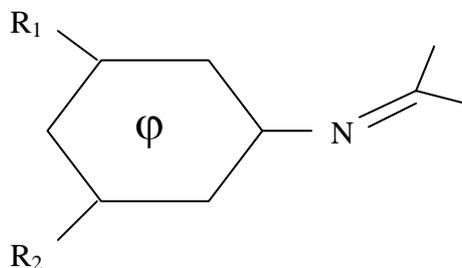
Les réactions des polymères N (a) sont plus intéressantes :

– L'hydrolyse ménagée par l'humidité atmosphérique conduit à des produits blancs de formule approchée  $(BOHNAr)_x$ .

De même, l'action de l'ammoniac dans le benzène conduit à des produits jaune pâle de formule approchée  $(BNH_2NAr)_x$ , et s'hydrolysant au contact de l'air dont la fluoration a été tentée sans succès (par  $CF_3OF$  dans l'éther à  $-45^\circ C$ ).

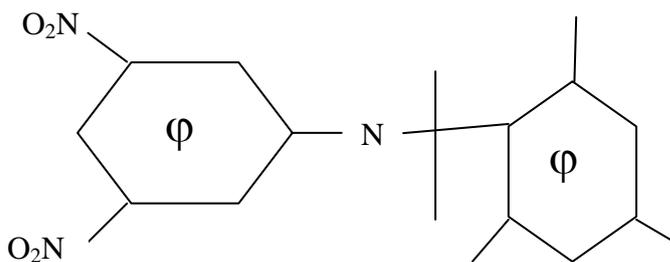
L'action d'un magnésien entraîne la destruction du réseau boroazoté.

– L'action des solvants polaires cités ci-dessus est remarquable : l'acétone conduit très facilement aux bases de SCHIFF cristallisées :

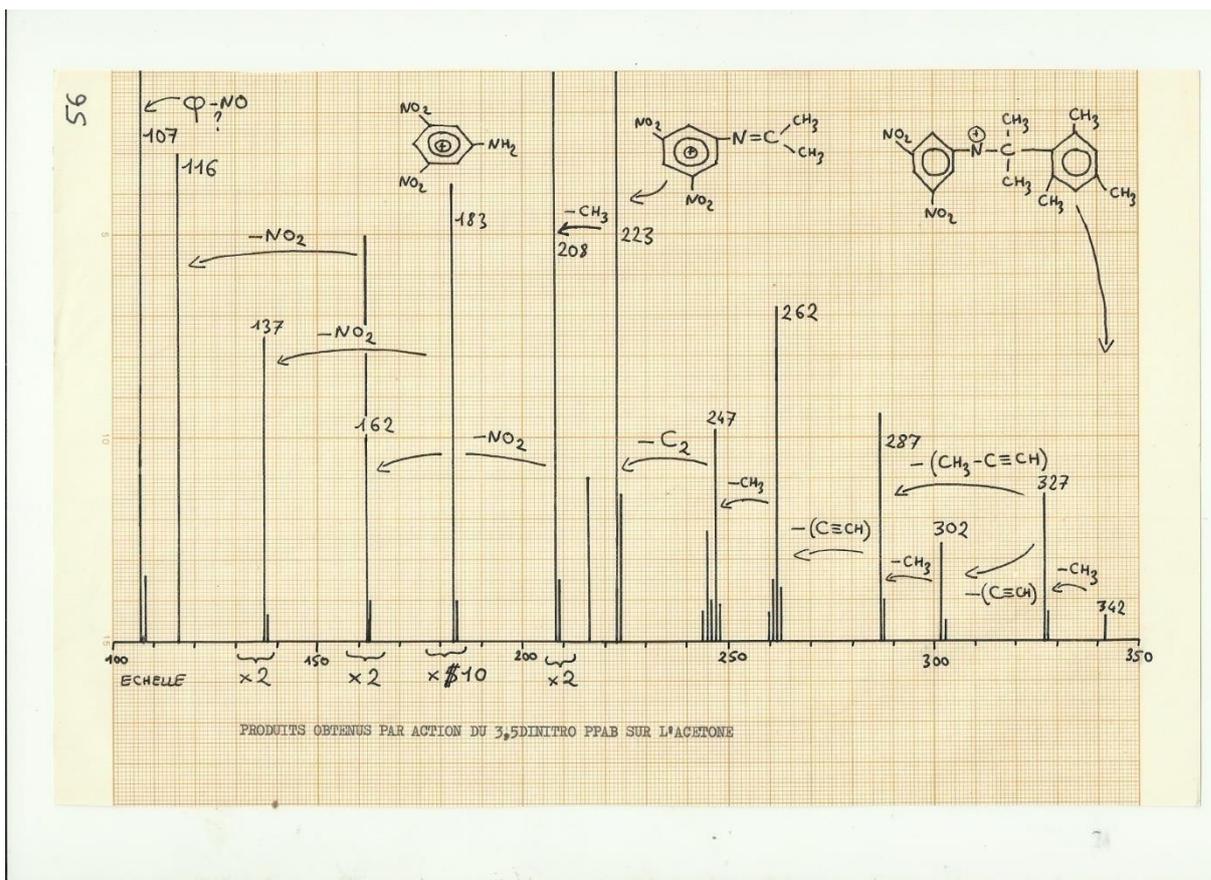


– La formation de ces produits étant catalysée par les acides de LEWIS, cette différence d'action de l'acétone est compatible avec l'hypothèse d'une hybridation  $sp_2$  du bore dans les complexes N et  $sp_3$  dans les complexes O.

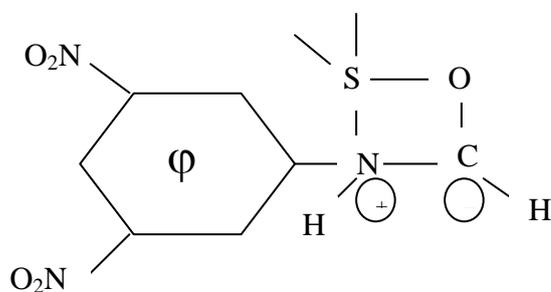
Le polymère dérivé de la 3,5 dinitroaniline conduit de plus avec l'acétone à un sous-produit qui peut être :



Note en 2013 : on remarquera la trimérisation – condensation de l'acétone en mésitylène, catalysée par le site acide de Lewis.



Avec le DMSO à 100°C, on obtient un produit sulfuré polymorphe (variété  $\alpha$  stable pF 274°C ; variété  $\beta$  méta stable) qui peut être :



Les caractéristiques de ces produits sont décrites dans la partie expérimentale.

Ces réactions remarquables des polymères N doivent pouvoir donner lieu à des applications synthétiques (exemple de catalyse acide régiosélective ?).

Nous avons vérifié par ailleurs qu'aucune réaction n'a lieu entre le DMSO et la 3,5 dinitroaniline seule ou en présence d'une trace de chlorure de bore.

Dans aucun cas, il n'a été possible de détecter un borazène parmi les produits de l'action du chlorure de bore sur les nitroanilines.

## ADDENDUM.

Nous avons entrepris une étude par RQN du Chlore 35 de divers complexes Chlorure de bore – Arylamines (voir chapitre F).

Cette étude confirme les structures proposées pour les complexes dérivés des ortho, méta et para nitroanilines.

## III- ACTION DU BORANE SUR LES NITROANILINES

### III.1 – BORANE- THF

L'action de ce complexe (généralisé in situ par action de l'éthérate de trifluorure de bore sur le borohydrure de sodium ou de lithium) sur la métanitroaniline conduit à un dégagement d'hydrogène selon l'équation :



Le produit formé est une boue non caractérisée. Il a toutefois été possible d'obtenir une fois une faible quantité d'un produit cristallin jaune, plus facilement préparé par la méthode suivante.

### III.2 – BORANE – TRIMETHYLAMINE

Par action du complexe triméthylamine-borane sur la métanitroaniline à reflux dans le mélange THF-toluène, on obtient un produit cristallin jaune (pF 208°C), non sublimable, hydrolysé lentement en milieu acide avec dégagement d'hydrogène, dont la composition centésimale et la teneur en hydrogène hydrolysable sont compatibles avec la formule :



Note en 2013: en fait, le cation dihydrodioxanium paraît peu vraisemblable, car il ne serait pas très stable. Ce serait plutôt le diméthylammonium.

Le spectre I.R. de ce produit est presque (à part trois petites bandes) identique à celui de l'EDNA, il n'est pas possible d'obtenir un spectre de masse.

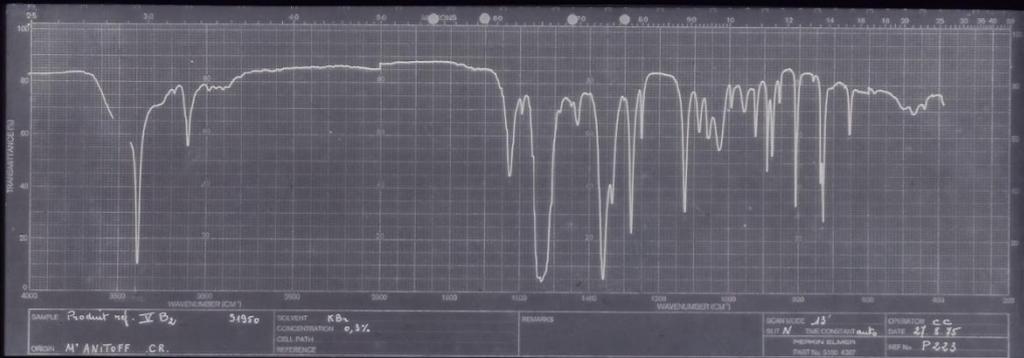
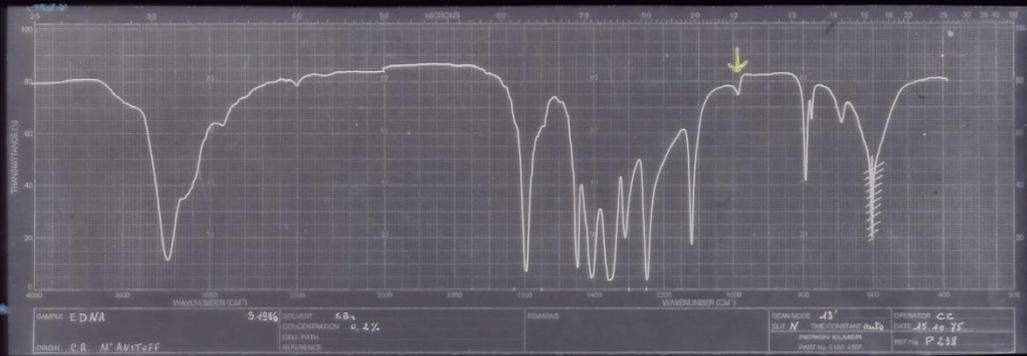
Note ajoutée en 2013 : en fait, le spectre IR de B-EDNA<sub>4</sub> présente deux petites bandes latérales à  $1025\text{cm}^{-1}$  ( $9,756\mu$ ) et  $925\text{cm}^{-1}$  ( $10,811\mu$ ) qui sont supplémentaires à celles de l'EDNA (notamment celle à  $980\text{cm}^{-1}$  soit  $10,204\mu$ ), et sont supposées résulter des liaisons B – N, ainsi qu'un pallier à  $2800\text{cm}^{-1}$ , avant le massif des bandes « stretch » de  $3500$  à  $2900\text{cm}^{-1}$ .

Le dérivé cyclique pentagonal attendu n'a pu être détecté parmi les produits de la réaction.

Le rapport (lithien) / (borazène) a une influence essentielle sur la nature du produit : avec un rapport égal à 1,5, le dérivé monolithié peut être obtenu avec un rendement de 70 %.

Il se forme aussi un peu de dérivé dilithié, dont la concentration passe par un maximum (17%) pour un rapport égal à 2. Mais, curieusement, une quantité plus importante de butyllithium conduit à une baisse très rapide du rendement en N-lithioborazènes. En particulier, on n'obtient pas toujours que des traces insignifiantes de dérivé trilithié.

Les résultats décrits plus en détail dans la partie expérimentale, sont schématisés par le diagramme suivant : en particulier, l'instabilité des solutions de N-lithio borazènes dans le THF, à la température ambiante, est évidente.



SPECTRES INFRA- ROUGE de l'EDNA , EDNA-B, VB<sub>2</sub> et 3BH

(Le recoupement des deux courbes  $Li_1$  doit être attribué à la dispersion des mesures)

$$\eta = \frac{(NMe_{1 \text{ ou } 2})}{(\text{borazènes obtenus (et de départ)})} \quad \rho = \frac{(nBuLi)}{(nBuBNH)_3}$$

La détermination du rendement de formation des dérivés lithiés est basée sur l'hypothèse que :

- La méthylation par l'iodure (ou le sulfate) de méthyle est rapide et totale.

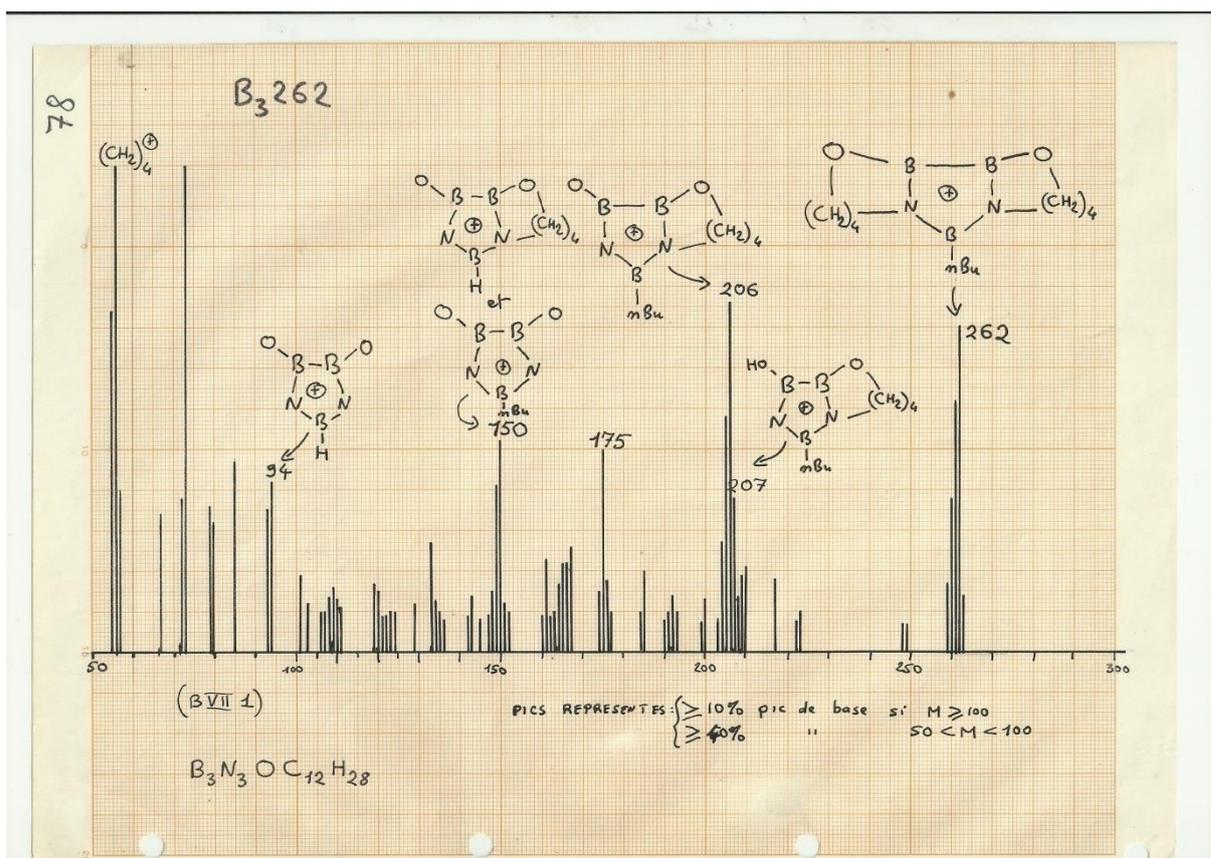
– Les conditions opératoires sont reproductibles, malgré la simplicité du dispositif utilisé.

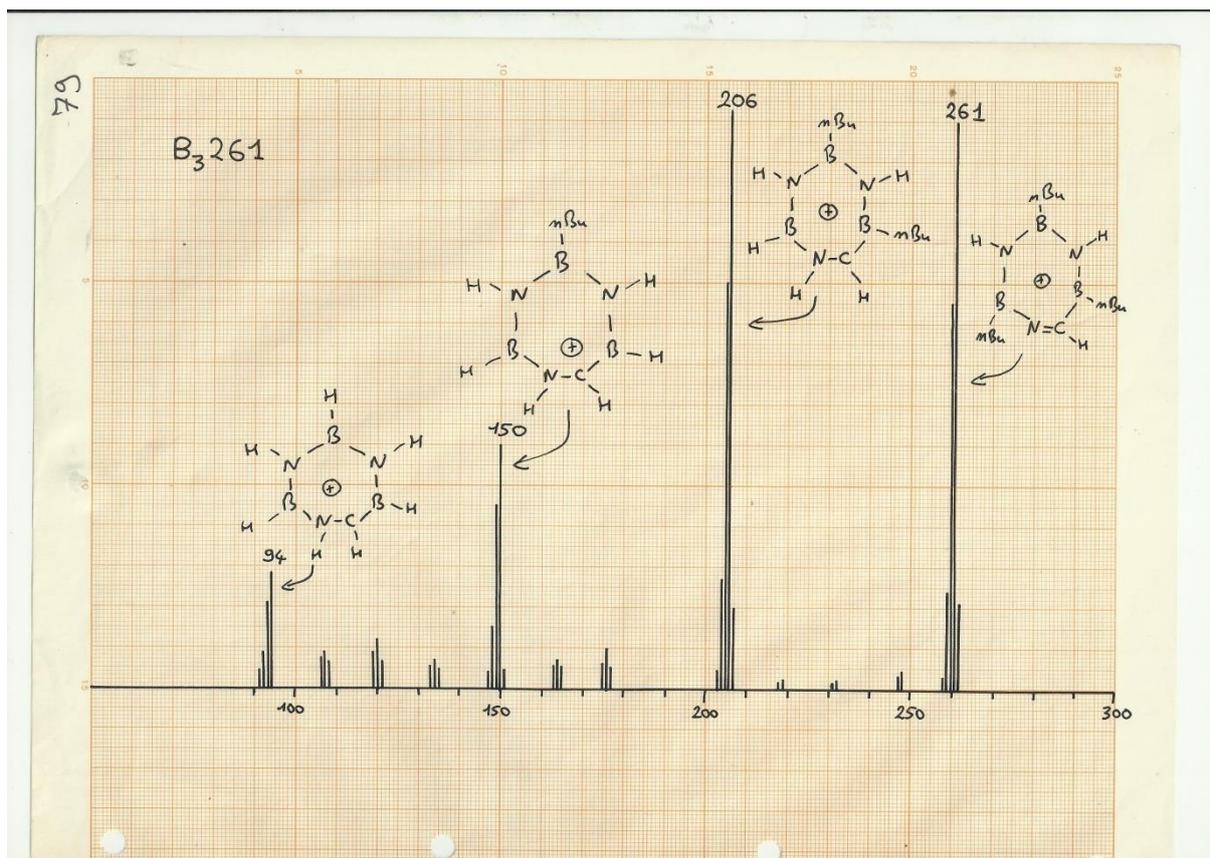
Le fait que nous ayons obtenu un rendement de formation du dérivé monométhyle de 70% lors de :

- 1) dix essais dans des conditions identiques, avec l'iodure de méthyle
- 2) un essai avec le sulfate de méthyle, dont la réactivité est à priori différente de celle de l'iodure de méthyle, différente de celle de l'iodure de méthyle, nous conduit à penser que cette hypothèse est justifiée.

La formation facile et la grande réactivité des N-LITHIOBORAZENES dans le THF ont pour inconvénient une grande réactivité vis-à-vis du solvant lui-même, ce qui conduit à la formation de nombreux produits de condensation que nous désignons par le sigle BuXYZ, u étant le nombre d'atomes de bore et XYZ la masse moléculaire, seuls éléments connus avec certitude à partir d'un spectre de masse de routine (voir III.C.2).

En particulier, on retrouve toujours le B 262, pour lequel nous proposons la structure représentée dans le feuillet suivant.





## C- SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE N-LITHIO BORAZÈNES

### I – PRÉPARATION DES B-TRIALKYL BORAZÈNES

I.1- Le B-triméthylborazène est obtenu par la méthode classique d'alkylation du B-trichloroborazène, lui-même préparé par la méthode de BROWN et LAUBENGAYER (action du chlorure de bore en phase gazeuse sur le chlorure d'ammonium). Il a toutefois été nécessaire de réaliser un appareil spécial, décrit en détail dans la partie expérimentale.

I.2 – Le B-tributylborazène est obtenu par la méthode de HAWTHORNE, adaptée toutefois à une échelle dix fois plus grande.

Cette méthode est également applicable à la préparation du B-triéthylborazène, mais n'est pas avantageuse dans le cas du B-triméthylborazène, en raison du très faible rendement de la préparation du triméthylboroxole à partir du borate de méthyle (10%).

## **II – PREPARATION E B-TRIBUTYL N-LITHIO BORAZENES**

### **II.1 – RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

WAGNER et BRADFORD ont obtenu des B-triméthyl N-lithioborazènes par action du borazène correspondant sur le méthyl lithium en solution étherée en tube scellé.

Toutefois, ces composés n'ont pu être préparés en appareil ouvert, une condensation se produisant alors avec apparition de liaison bore-oxygène.

Les N-lithioborazènes ainsi syhtétisés ont été caractérisés par alkylation par l'iodure de méthyle et analyse du mélange obtenu par C.P.G., et ont servi à la préparation de B-N polyborazènes par condensation avec des B-chloroborazènes. Aucune autre réaction n'a été étudiée.

### **II.2 – PREPARATION DE B-TRIBUTYL N-LITHIOBORAZENES**

Les essais de lithiation ont porté sur le B-tributylborazène, le dérivé triméthylé ne pouvant être obtenu qu'en faible quantité.

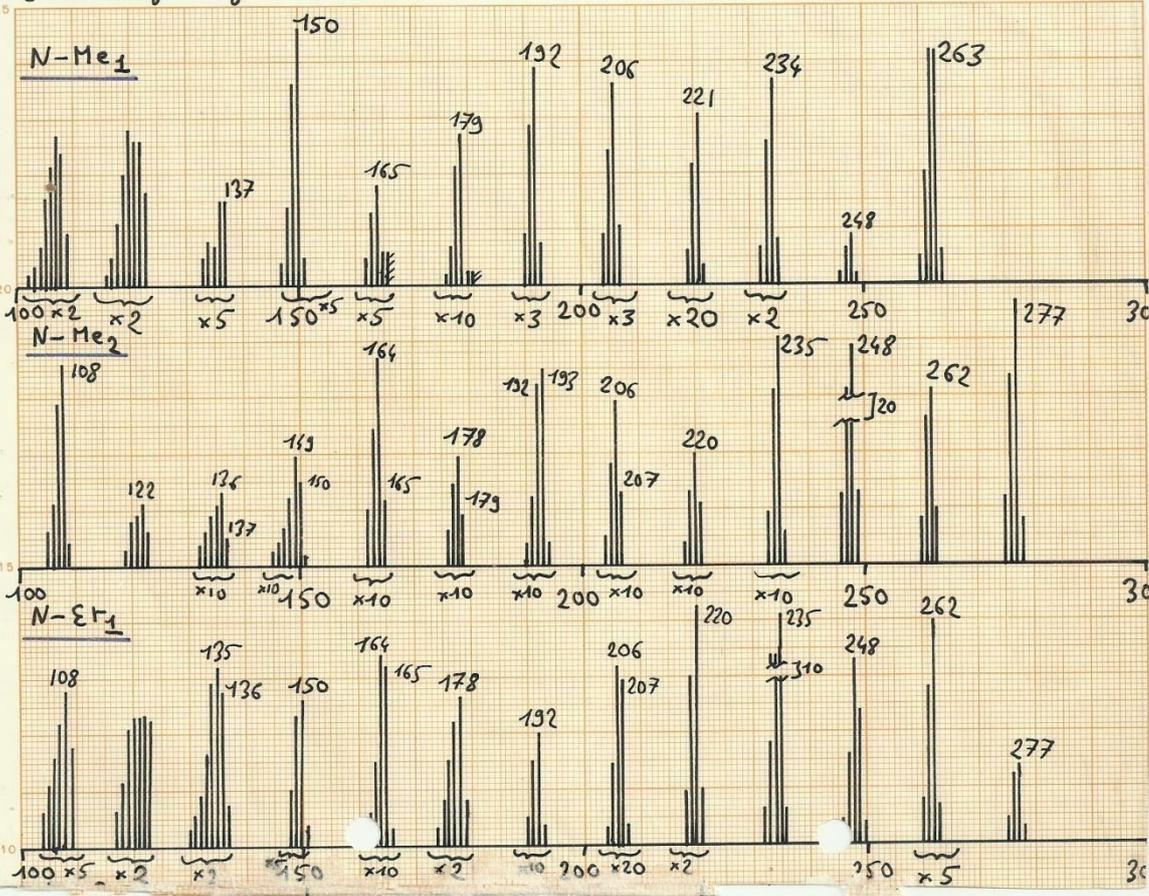
L'objet de ces essais était la mise au point d'un mode opératoire simple, permettant de se dispenser de réactions en tubes scellés. Après plusieurs essais infructueux (en utilisant comme solvant l'éther éthylique, butylique, le diglyme), ce but a pu être atteint en effectuant la réaction dans le THF.

Nous décrivons dans la partie expérimentale un équipement très simple permettant de faire plus de dix essais simultanés.

Le mélange réactionnel est ensuite traité par un excès d'iodure de méthyle et analysé par C.P.G., la nature des produits formés étant par ailleurs confirmée par spectrométrie de masse.

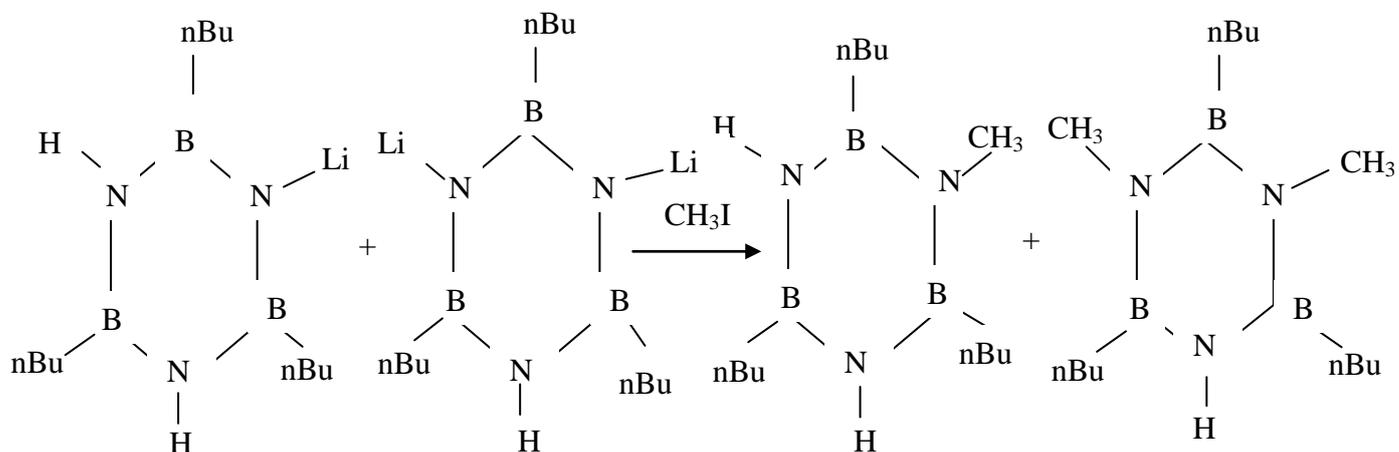
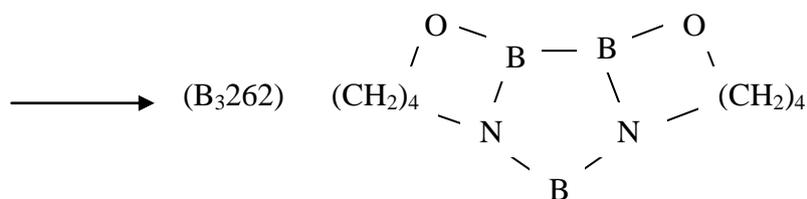
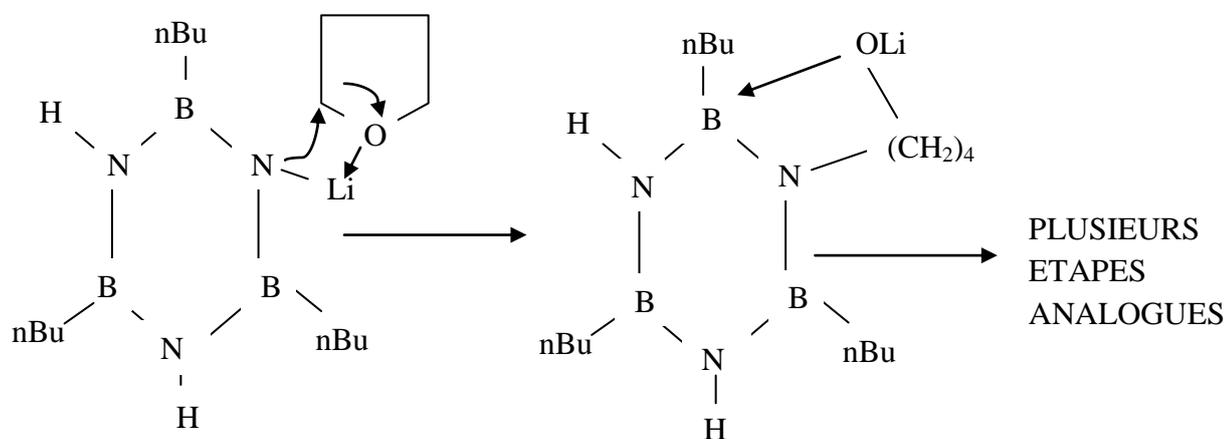
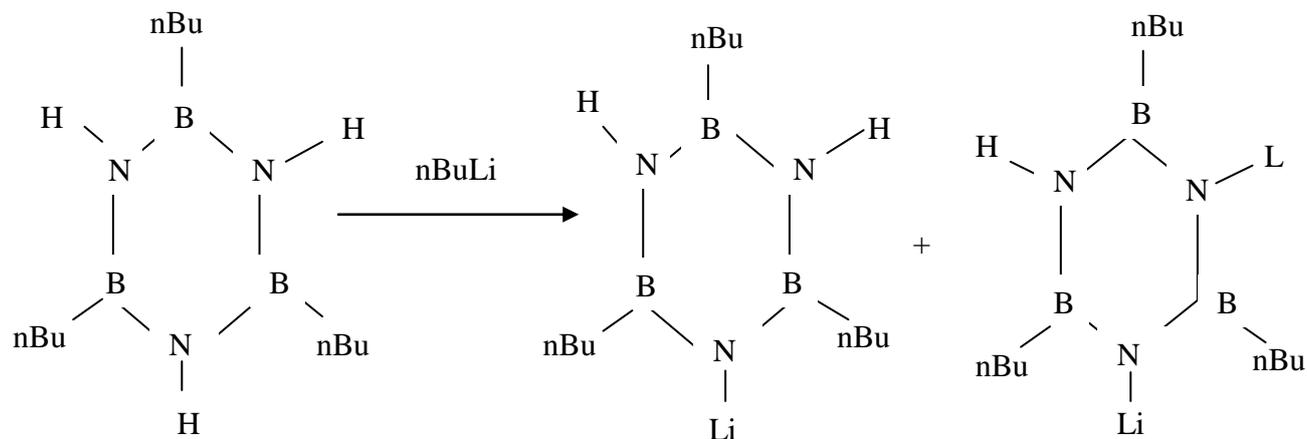


B-trin Butyl Borazanes



SPECTRES de MASSE des PRODUITS d'ALKYLATION de N-LITHIO BORAZENES

## FORMATION EN METHYLATION DE N-LITHIO BORAZENES



## II. 3 – SUBSTITUTION ELECTROPHILE SUR LE CYCLE BORAZENE.

Les substitutions portant sur l'azote du cycle borazène N-lithié sont formellement électrophiles.

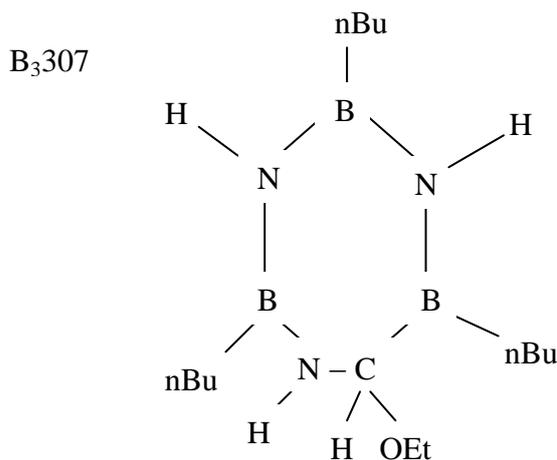
Nous avons étudié l'action :

- de divers halogénures d'alkyle
- de quelques dérivés oxygénés (cétones, orthoformiate d'éthyle)
- de dérivés halogénés inorganiques :  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ;  $\text{NO}_2\text{F}$  ;  $\text{Br}_2$  ;  $\text{CNBr}$

Dans tous les cas, le mélange réactionnel a été analysé par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. Les spectres obtenus sont décrits et analysés dans la partie expérimentale.

Nous obtenons les résultats suivants :

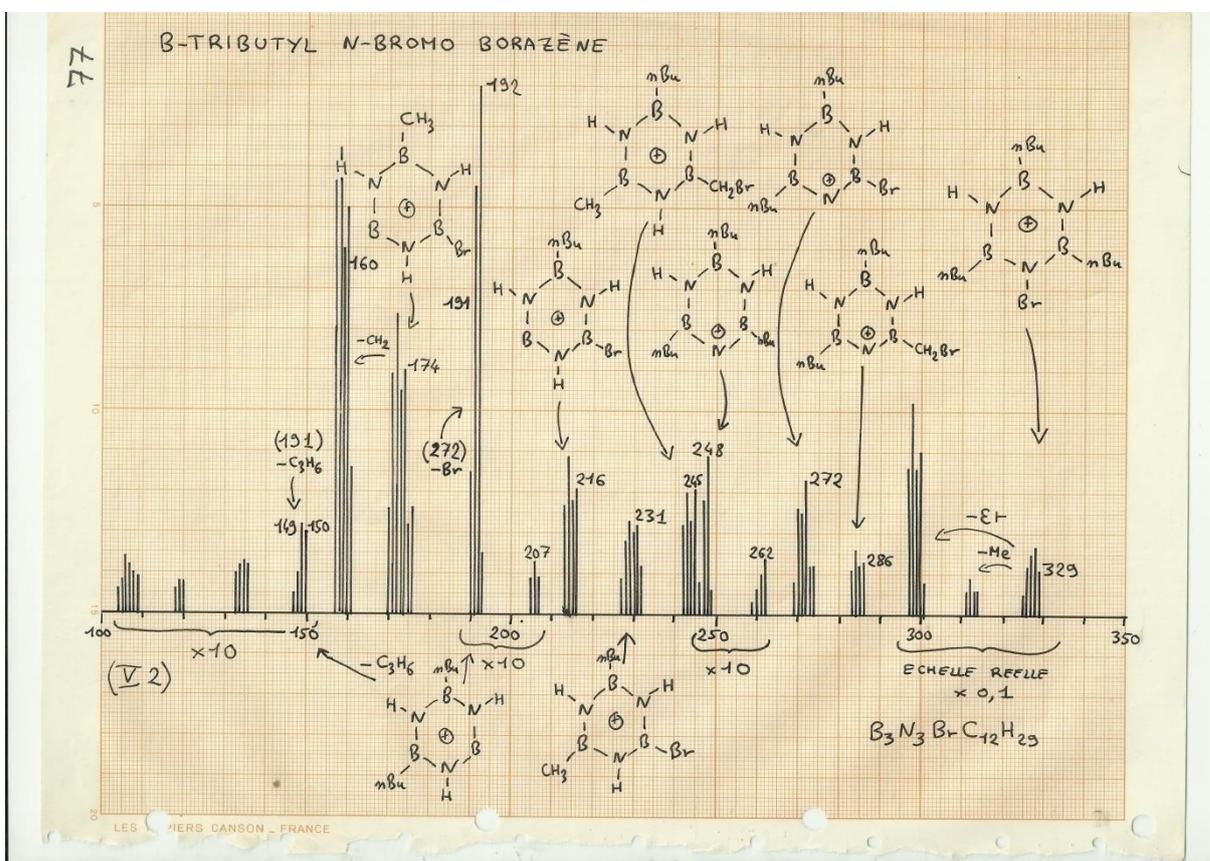
- l'alkylation n'est possible qu'avec des dérivés réactifs et peu encombrés : iodures légers, bromures allyliques ou benzyliques.
- La réaction s'accompagne toujours de réactions complexes avec le solvant conduisant aux  $\text{B}_3262$ ,  $\text{B}_3261$ ,  $\text{B}_4287$ ,  $\text{B}_4332$ ,  $\text{B}_3307$ ,  $\text{B}_5300$ .
- L'action de l'acétone et des cyclopentanone et cyclohexanone est complexe est complexe et nous n'avons pas analysé les produits formés.
- L'action de l'orthoformiate d'éthyle est également complexe, mais parmi les produits formés, nous avons trouvé le  $\text{B}_3307$  pour lequel nous proposons une structure heptagonale analogue à celle que nous proposons pour le  $\text{B}_3261$ . D'autres produits de la réaction sont le  $\text{B}_3262$  (comme dans toutes les réactions), le  $\text{B}_4287$  et le  $\text{B}_5300$ , également obtenu par action du fluorure de nitryle.



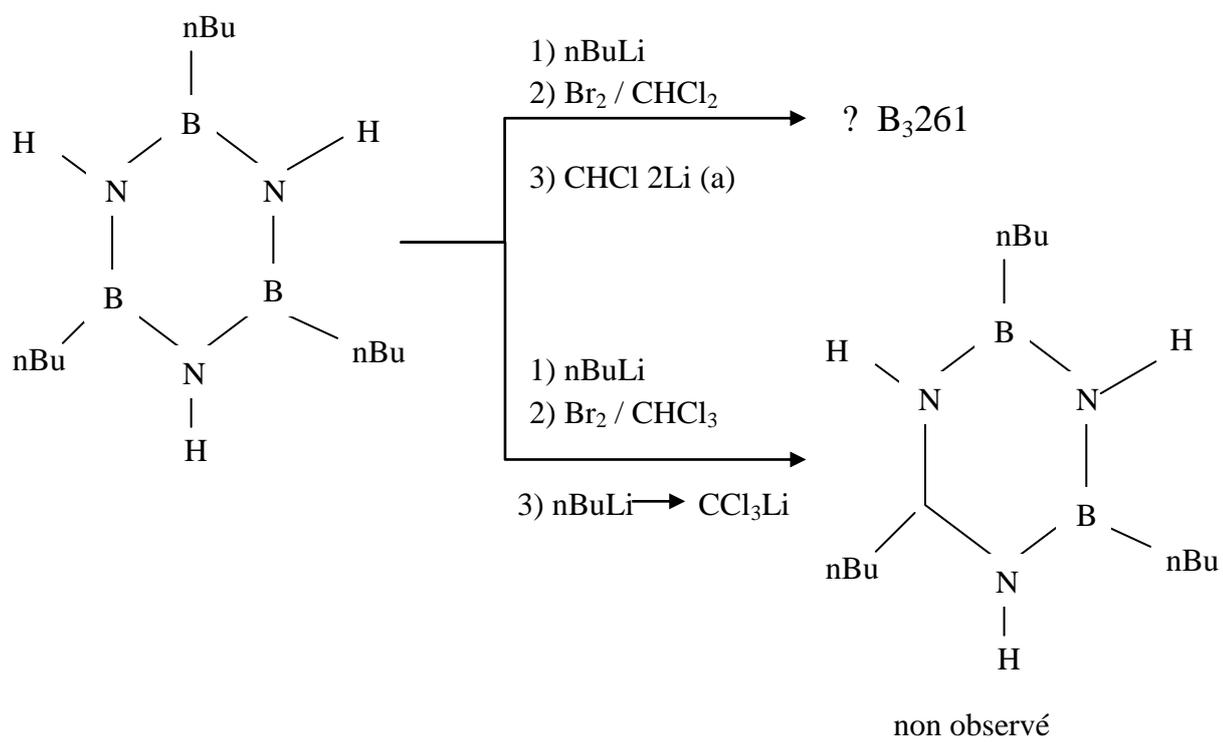
Note en 2013 : note que l'on nommerait cet hétérocycle avec insertion d'un carbone un homoborazène.

- L'action du chlorure de nitryle, du bromure de cyanogène, du nitrate d'acétone-cyanhydrine ne conduit pas à des produits de substitution attendus et nous ne l'avons pas analysée.

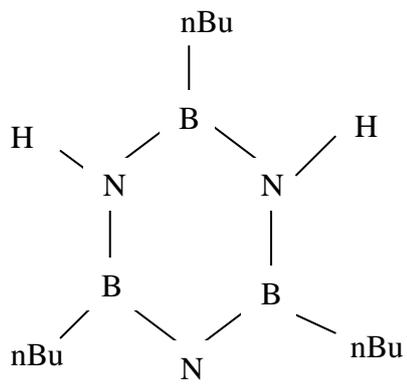
- L'action du fluorure de nitryle dans les conditions décrites en G.II.2, c'est-à-dire avec un excès de lithien et de solvant par rapport à l'agent de nitration, ne conduit qu'aux B<sub>3</sub>262 et B<sub>5</sub>300 ainsi qu'à des formes probablement condensées de ceux-ci.





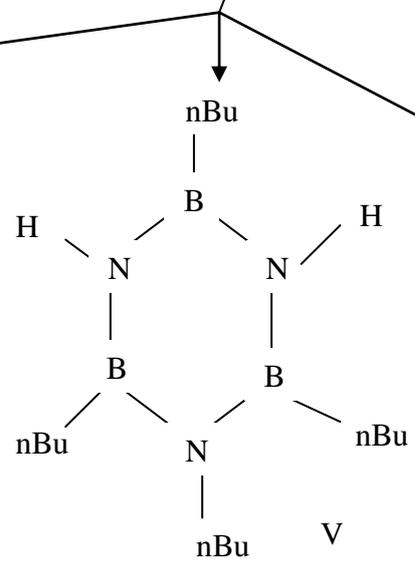
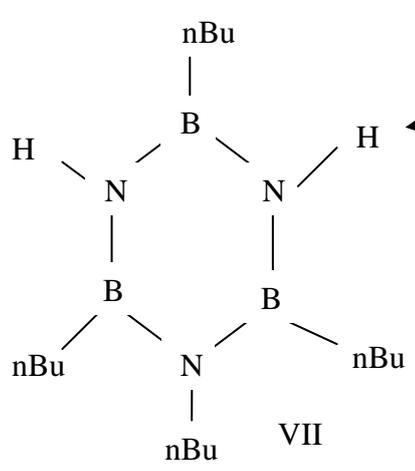
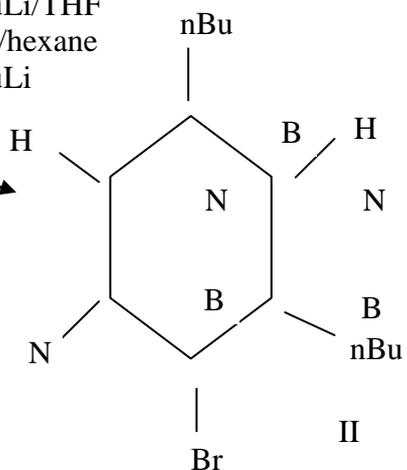
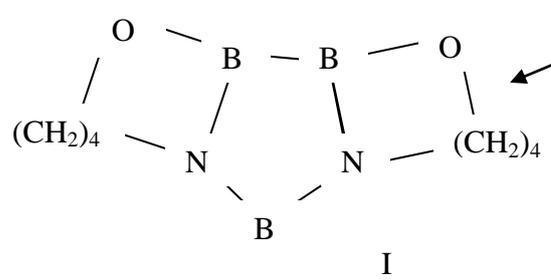


**REACTION DU B-tri nBuN-lithio BORAZENE avec le BROME puis le BUTYLLITHIUM**



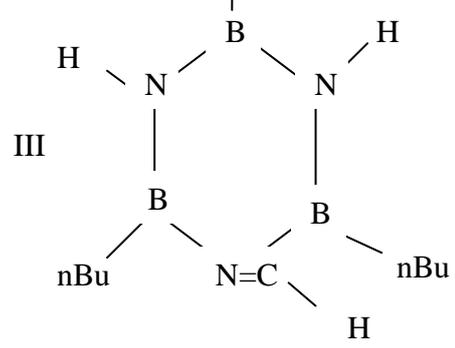
1) nBuLi/THF  
2) Br<sub>2</sub>/hexane  
3) nBuLi

B<sub>3</sub>262

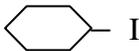


B<sub>4</sub>332  
VI

B<sub>3</sub>261



### Substitutions électrophiles sur le n-tributyl n-lithioborazene

REACTIF	PRODUIT				
	monosubstitué	disubstitué	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>
CH <sub>3</sub> I	70%	1-15%	B <sub>3</sub> 262		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70%				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	45%	5%	B <sub>3</sub> 262		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	15%		B <sub>3</sub> 262		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	Néant	Néant	B <sub>3</sub> 262		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CHBr		Idem			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHI		Idem			
 I		Idem			
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	25%				
CH(OEt) <sub>3</sub>	Néant	Néant	B <sub>3</sub> 262	B <sub>4</sub> 287	B <sub>5</sub> 300
NO <sub>2</sub> F	Néant	Néant	B <sub>3</sub> 262		B <sub>5</sub> 300
BR <sub>2</sub>	x	néant	B <sub>3</sub> 262 B <sub>3</sub> 261	B <sub>4</sub> 332	B <sub>5</sub> 300

## D – PARTIE EXPERIMENTALE

### I – AGENTS DE NITRATATION, DERIVES NITRES DIVERS

#### I.1 – $\text{AgC}(\text{NO}_2)_3$ ; $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$

Préparés à partir du tétranitrométhane commercial :

a) le sel de potassium s'obtient par action du TNM goutte à goutte ( $3,7\text{cm}^3$ ) sur une solution de potasse dans 1 l e mélange eau-glycérol ( $7,5\text{g} / 5\text{cm}^3 + 5\text{cm}^3$ ), en agitant et refroidissant à  $3^\circ\text{C}$ . On filtre, lave le précipité à l'eau, l'alcool, l'éther et sèche sous vide :

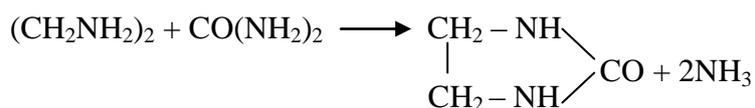


b) Le sel d'argent étant soluble ne peut être obtenu par précipitation. On ajoute goutte à goutte, à  $11^\circ\text{C}$ , une solution de  $20\text{g Na}_2\text{SO}_3$  dans  $200 \text{cm}^3$  d'eau à  $6 \text{cm}^3$  de TNM sous  $50 \text{cm}^3$  d'eau ; on acidifie par l'acide sulfurique, extrait le nitroforme par l'éther, concentre sous vide, traite par  $\text{Ag}_2\text{O}$  en une nuit, avec agitation. La solution de  $\text{AgC}(\text{NO}_2)_3$  est ensuite évaporée fournissant des cristaux jaunes de  $(\text{AgC}(\text{NO}_2)_3, \text{H}_2\text{O})$ .

#### I.2 – ETHYLENE DINITRAMINE

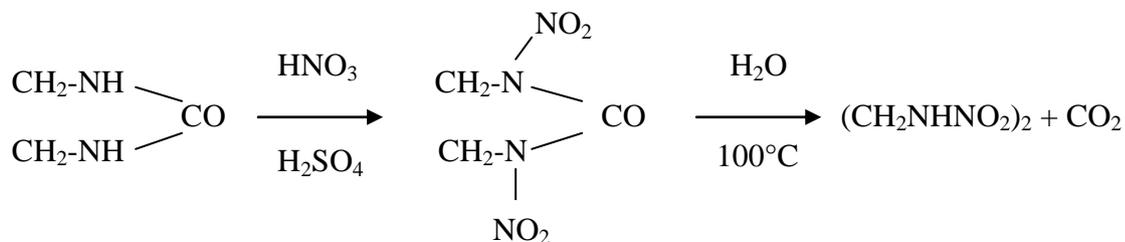
On l'obtient par méthode dérivée du processus industriel :

Dans un ballon chauffé par une chauffe ballon électrique muni d'un réfrigérant vertical suivi d'une tour à absorption (pour  $\text{NH}_3$ ), on place une partie d'urée pure et une partie d'éthylène diamine, et on chauffe jusqu'à ce que le mélange soit homogène et que le dégagement d'ammoniac ait cessé :



On l'introduit, avec agitation, dans dix parties d'un mélange sulfonitrique (à 10,6%  $\text{H}_2\text{O}$  et 15,4%  $\text{HNO}_3$ ) (5,5 volumes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95 % pour deux volumes  $\text{HNO}_3$ , d : 1,42) maintenus à  $8-11^\circ\text{C}$ . En fin d'opération, le mélange constitue une bouillie très épaisse difficile à agiter et à refroidir. On jette dans un excès d'eau glacée, filtre la N,N dinitro 2-imidazolidone et lave à l'eau pure puis carbonatée.

Le produit est ensuite jeté dans de l'eau maintenue au-dessus de  $95^\circ\text{C}$  par injection de vapeur, avec agitation. Au bout de 3h30, le produit est légèrement dissous et il ne se forme plus de mousse à la surface : on laisse refroidir, puis l'EDNA est précipitée dans l'eau bouillante (150g pour un litre d'eau), recristallisation. Le rendement par rapport à l'imidazolidone est 85%.



### I.3 – NITRATE D'ACETONE CYANHYDRINE ; TRIFLUOROMETHYL ETHYL CETONE CYANHYDRINE

a) L'acétone-cyanhydrine est préparée de façon usuelle par action du cyanure de sodium et de l'acétone en présence d'acide sulfurique puis extraite à l'éther, séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , concentrée, distillée : eb 74-80°C / 10-12 mm.

La nitration est ensuite effectuée par la méthode usuelle ; toutefois, des modifications de détail ont permis d'obtenir un meilleur rendement (78% au lieu de 65-69%) : 15 ml de  $\text{HNO}_3$ ,  $d = 1,52$ , débarrassés des oxydes d'azote par bullage d'azote à 80°C, et versés goutte à goutte, en 20 mn, dans 225 ml de  $\text{AC}_2\text{O}$  refroidis à 0-5°C dans un mélange de glace-sel ; on agite 10 mn, laisse réchauffer à 10°C, remplace le bain eau-sel par un bain eau-glace et introduit 55cm<sup>3</sup> de cyanhydrine 20 mn à 8-9°C, puis agite 30 mn à la température ambiante, verse dans 100 g de mélange eau-glace, agite 1h30, extrait au chlorure de méthylène (trois fois), lave à l'eau pure puis carbonatée (1 + 3), distille le nitrate à un point d'ébullition de 72°C / 20mn. Il y a très peu de résidu. On obtient 61,2 g de produit d'une pureté satisfaisante

$$\begin{array}{cc}
 20^\circ 8 & 20 \\
 (n_D & = 1,417 ; \text{litt} : n_D & = 1,417 - 1,4175).
 \end{array}$$

b) La trifluorométhyl-éthyl cétone est obtenue par action du bromure d'éthyl magnésium sur l'acide trifluoroacétique dans l'éther butylique (J.A.C.S. 78, 2269 : 1956).



On obtient le cyanhydrine comme précédemment (eb # 40°C ; n = 56,5 % ; litt : n = 52 %).

Ce produit, non décrit par ailleurs (seul la cyanhydrine de la trifluoroacétone l'a été) est très véicisant.

Une tentative de nitration comme précédemment a été fructueuse, la cyanhydrine étant récupérée inchangée lors de la distillation du produit (avec toutefois deux fractions plus volatiles, mal séparées : probablement des traces de nitrate et d'acétate).

Note en 2013 : par référence au travail de B.C. Saunders (Chemistry and Toxic Action of Compounds containing Organic Phosphorus and Fluorine), il paraît prudent de se méfier d'une cyanhydrine fluorée, pouvant être extrêmement toxique.

## I.4 – CHLORURE DE NITRYLE

On l'obtient par action de l'acide chlorosulfonique (redistillé : fraction 65-70°C/12 mm) sur un mélange sulfonitrique anhydre à 40 % HNO<sub>3</sub> : ClSO<sub>3</sub>H + HNO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NO<sub>2</sub>Cl

Le mode opératoire détaillé a été décrit dans un rapport antérieur. Le produit est commodément stocké et manipulé sous forme de solution à 15% dans le chlorure de méthylène.

## II – BORAZENES, BORANES

### II.1 – DIMETHYLAMINO DICHLOROBORANE

On l'obtient par action de la diméthylamine sur le chlore de bore en solution benzénique en présence de triéthylamine (distillée sur potasse) :



(J.A.C.S. 74, 1219 ; 1952)

Le mode opératoire est celui de la référence précédente, la diméthylamine étant toutefois utilisée sous forme de solution benzénique commerciale à 33 %.

La principale difficulté réside dans la séparation du produit il faut chasser le benzène à travers une colonne de 50cm garnie de spirales de WILSON, puis distiller rapidement le dichloroborane à 48-54°C / 80-110 mm.

Il a été signalé que le produit se dimérisait en un, deux jours la température ambiante : il paraît stable à -22°C.

### II.2 – B-TRICHLORO N-TRIPHENYL BORAZENE

On l'obtient par action du chlorure de bore sur l'aniline (redistillée sur Zn) dans le toluène, à reflux, en 20 h (J.A.C.S., 80, 1357 ; 1958).

Le toluène utilisé est préparé et séché sur sodium. L'appareil doit être sec mais pas rigoureusement anhydre.



On opère aisément à une échelle cinq fois plus grande que dans la référence ci-dessus, le seul point délicat étant l'agitation qui doit être efficace en début d'opération à cause de la formation d'un précipité très volumineux de  $\Phi\text{NH}_2, \text{BCl}_3$ .

En fin d'opération, il est préférable de ne pas concentrer la solution car bien que le rendement en produit brut augmente alors (de 80 à 88%), sa pureté est moins bonne.

Après une recristallisation dans le toluène, le pF atteint 280°C (litt : 265... 275 ; 330°C pour un produit extrêmement pur après plusieurs sublimation).

Cette procédure semble générale pour la préparation des B-trichloro N-triaryl borazène (avec éventuellement d'autres solvants que le toluène : nonane pour la pentafluoroaniline beaucoup moins basique que l'aniline).

### II.3 – B-TRIETHYL N-TRIPHENYL BORAZENE

On l'obtient par action du bromure d'éthyl magnésium sur le dérivé B-triéthyl en suspension étherée (J.A.C.S., 80, 1357 ; 1958) :



La solution étherée est ensuite évaporée et le produit purifié par sublimation sous vide (180°C / 0,1 mm) (pF : 168°C).

Il n'est pas possible d'obtenir un produit pur par recristallisation dans le chloroforme. On obtient, en effet, un mélange de trois complexes (pF : 98°C ; 126°C ; 15°C). Le second s'obtient par refroidissement d'une solution saturée dans le chloroforme bouillant ; le troisième par séchage prolongé à 70°C / 0,1 mm. La sublimation sous vide de ce dernier ne permet pas de chasser complètement chloroforme. Ceci est important car le chloroforme est un bon éluant pour la séparation de ce produit par chromatographie sur le gel de silice.

D'autres B-trialkyl N-triphényl borazènes sont obtenus de la même façon.

### II.4 – B-TRICHLORO BORAZENE

Ainsi qu'il a été établi dans un rapport antérieur, la réaction en phase gazeuse du chlorure de bore sur le chlorure d'ammonium est le moyen le plus commode d'obtenir des quantités moyennes de trichloro borazène (quelques dizaines de grammes) :



L'utilisation de catalyseurs à base de cobalt semble peu efficace. D'ailleurs, le procédé industriel (en lit fluidisé) conduit à d'excellents rendements sans y faire appel.

L'appareil nécessaire a toutefois été modifié afin d'obtenir une meilleure régularité de fonctionnement :

- On opère sous courant d'azote pour accélérer l'évacuation du trichloro borazène hors des parties chaudes de l'appareil ;

- Un manomètre sommaire permet de contrôler la pression d'entrée et d'avertir d'une obstruction de la colonne ou des tubulures de sortie.

Deux précautions essentielles permettent d'éviter cette obstruction :

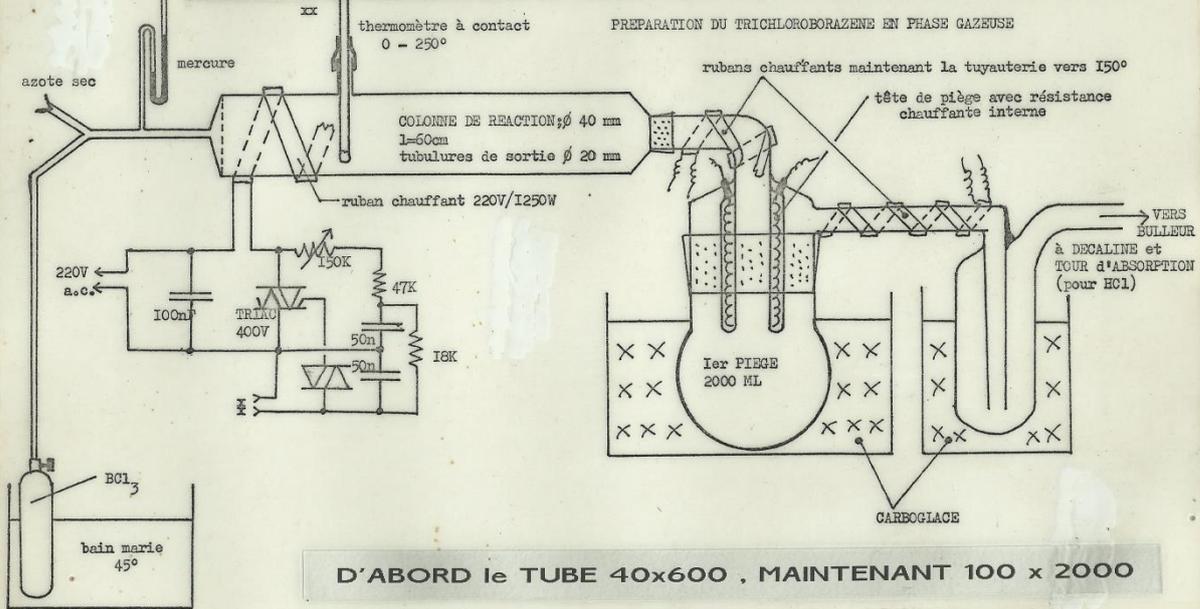
- La colonne doit être chargée de couches alternées de chlorure d'ammonium (cristallisé pur, séché 48h à 100°C, non pulvérisé) et d'un mélange d'anneaux de RASCHIG et de billes de verre de diamètre 6. La pierre ponce est à proscrire formellement ;
- Toutes les tubulures véhiculant le mélange gazeux à la sortie de la colonne et entre les deux pièges doivent être chauffées à 150-200°C par des rubans chauffants. La tubulure débouchant à l'intérieur du premier piège doit aussi être chauffée au moyen d'un dispositif spécial, décrit ci-dessous.
- Un régulateur à triac permet un contrôle de la température de la colonne (à 200-250°C).

La chlorure de bore (99,9 %) étant introduit à raison de 30-60 g par heure, la production horaire de trichloro borazène est de l'ordre de 10 g et la durée de fonctionnement n'est limitée que par l'obstruction de l'appareil, la quantité de chlorure d'ammonium introduite dans l'appareil (200-300 g) étant toujours en gros excès stœchiométrique.

En fin d'opération, le trichloro borazène est séparé par extraction au pentane des contenus des pièges (et des tubulures éventuellement).

41

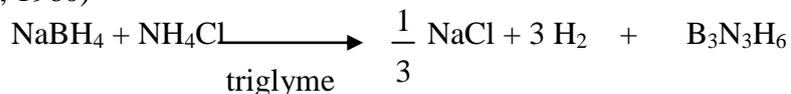
# SYNTHÈSE du B-TRICHLOROBORAZENE en PHASE GAZEUSE



D'ABORD le TUBE 40x600 , MAINTENANT 100 x 2000

## II.5 – BORAZENE

Seules de très petites quantités de borazène étant requises, ce produit a été obtenu par action du borohydrure de sodium sur le chlorure d'ammonium dans le triglyme bouillant : (Chem., Ind. 559 ; 1960)



Les auteurs de l'article référencé ci-dessus se précisent toutefois par plusieurs points importants :

- Le borazène distille en fait dans le courant d'hydrogène dégagé ;
- En début d'opération, le dégagement d'hydrogène est très brusque et peut occasionner une ouverture de l'appareil. Or à ce stade de la réaction, il contient suffisamment de diborane pour s'enflammer spontanément à l'air d'où un risque d'incendie.

Il est donc indispensable de prévoir un diamètre suffisant pour toutes les parties de l'appareil traversées par le courant d'hydrogène, et de purger l'appareil de toute trace d'air avant de chauffer.

Le triglyme (Technique, Eastman) est purifié par stockage 24 heures sur sodium, chauffage à 150°C sous azote sur ce même sodium, décantation, distillation du liquide surnageant (précipité de boue orange) sur hydruure de calcium ( 62°C/ 0,1 mm). Le produit contient alors 0,05 % d'impuretés (CPG).

Le borohydrure de sodium est utilisé sans traitement, le chlorure d'ammonium pulvérisé puis séché 48h à 100°C.

Dans un réacteur de 500 ml muni d'une arrivée d'azote, un réfrigérant vertical suivi d'un piège refroidi dans la carboglace et d'un bulleur à chlorobenzène (pour protéger contre les retours d'humidité tout en n'introduisant qu'une faible perte de charge), on place 7,5 g de borohydrure de sodium et 11 g de NH<sub>4</sub>Cl avec 150 ml de triglyme, sous azote, et chauffe progressivement avec agitation jusqu'à 250°C au moyen d'un bain d'huile SI 710 et d'une résistance chauffante de 1 kW. Le dégagement d'hydrogène devient violent lorsque la température atteint 100-200°C. On chauffe 3 heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, puis on distille le borazène qui n'a pas déjà été entraîné dans le piège. On obtient environ 1,5 – 1,8 g de borazène (30 - 35% ; litt : 35 %), identifié par son aspect (liquide huileux à odeur ammoniacale) et son point d'ébullition ( 56°C / 760 mm).



1 – On place 254ml de borate de méthyle redistillé et 800 ml d'éther anhydre dans un réacteur de 4 l avec agitation rapide, ampoule à introduction à robinet Torion, thermomètre, arrivée d'azote, réfrigérant à double surface refroidi par circulation de saumure glacée ( $\text{CaCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  + glace).

On prépare, par ailleurs, deux moles de bromure de n-butyl magnésium à partir de 48 g de magnésium, 236 ml de bromure de n-butyle redistillé sur anhydride phosphorique et 1200 ml d'éther anhydre.

Le réacteur principal est refroidi à  $-70^\circ\text{C}$  (carboglace / trichloréthylène dans une grande cuve calorifugée par une couche de paille), sous balayage d'azote, et on introduit le magnésium sous pression d'azote à raison de 4 ml/ mn (soit en six heures), avec agitation très énergique (essentiel) et en maintenant la température en dessous de  $-60^\circ\text{C}$ . On agite une heure, laisse reposer une nuit. On refroidit dans un bain de glace et hydrolyse par 1,3 litre d'acide sulfurique à 18 % avec agitation. La phase étherée est séparée, la phase aqueuse extraite par  $4 \times 300$  ml d'éther. Les fractions étherées sont combinées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre, filtrées, évaporées à  $40^\circ\text{C}$  sous 20 mm dans un ballon d'un litre.

2 – on ajoute 500 ml de benzène, équipe le ballon d'un appareil Dean-Stark et laisse à reflux une nuit (la première réaction distillée, qui contient du méthanol, est rejetée).

Le benzène est chassé à travers une colonne de 30 cm garnie de spirales de WILSON, puis on distille le boroxole sous pression réduite.

– 1<sup>ère</sup> fraction : anhydride butyl borinique  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B-O-B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$   
eb  $57^\circ\text{C}$  / 0,3 mm ; rendement : 25 g (22 %)

– 2<sup>ème</sup> fraction : tributyl boroxole  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{BO})_3$   
eb  $76^\circ\text{C}$  / 0,3 mm ; rendement : 78 g (54 %)

(rendements indiqués par rapport à 85 % du magnésium utilisé).

3 – dans un réacteur de deux litres avec agitation, réfrigérant à circulation de saumure, arrivé d'azote et ampoule à introduction isobare de 250 ml, on place 30g d'alumino hydrure de lithium, 800 ml d'éther absolument anhydre, sous balayage d'azote. On le refroidit dans un bain de glace, fait circuler dans le réfrigérant la saumure à  $-10/-20^\circ\text{C}$ , condensé dans l'ampoule à introduction 120 ml de triméthylamine est ensuite versée avec agitation et refroidissement. Puis on place dans l'ampoule 65 g de tributylboroxole et 150 ml d'éther anhydre, on porte la solution de  $\text{LiAlH}_4$  à reflux modéré (bain d'eau à  $45^\circ\text{C}$ ) en maintenant la circulation de saumure glacée dans le réfrigérant, on introduit le boroxole en 1h30 (réaction très peu exothermique), porte à reflux énergique 1h puis laisse reposer une nuit. On ajoute ensuite avec les plus grandes précautions, en agitant, refroidissant dans un bain glace-sel et sous balayage d'azote, 52 ml d'eau. On filtre, lave le précipité à l'éther, rassemble les fractions étherées qui sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentrées sous vide.

4 – le butyl borane-triméthylamine ainsi obtenu est utilisé sans purification. On le dilue avec 100 ml de diglyme anhydre (stocké sur sodium puis distillé sur hydrure de calcium), verse dans un réacteur de 500 ml muni d'un tube de barbotage relié à un cylindre d'ammoniac et d'un réfrigérant, et on ajoute 2 g de chlorure d'ammonium. On fait circuler l'ammoniac, on chauffe à 100°C, puis progressivement (en 3h30) à 150°C : la réaction se manifeste par l'apparition de mousse qui disparaît en fin d'opération. On laisse refroidir sous balayage d'azote, on chasse le diglyme à travers un petit vigreux sous pression réduite (66°C/20 mm), identifié par spectrométrie de masse, d'une pureté estimée à 95 % par CPG.

Il est essentiel d'effectuer les opérations 3 et 4 en milieu absolument anhydre car le B-tributyl borazène s'hydrolyse très facilement en acide butyl borinique. Le rendement global des opérations 3 et 4 est 65 %.

Cette méthode est applicable à la préparation du B-triéthyl borazène. Toutefois, pour faciliter la séparation du borazène, l'opération 4 doit être effectuée dans le triglyme (purifié comme indiqué en II.5)

L'application de cette méthode au B-triméthyl borazène est par contre rendue peu avantageuse par le mauvais rendement des opérations 1 et 2 dans ce cas (10 %) : le B-triméthyl borazène reste l'un des borazènes les plus difficiles à synthétiser.

### **III.A – SUBSTITUTION DE GROUPEMENTS NITRES SUR UN BORAZENE**

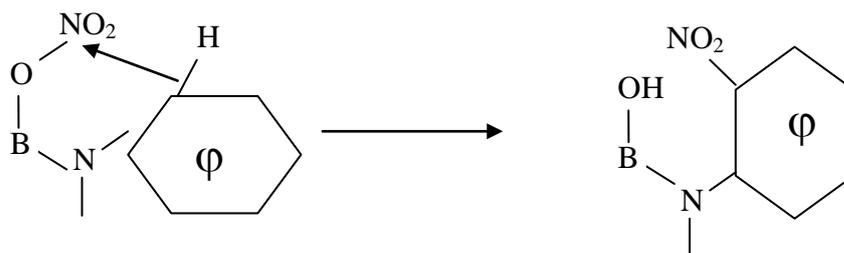
#### **III.A.1 – SUBSTITUTION D'ANIONS NITRES SUR LE BORE DU B-TRICHLORO N-TRIPHENYL BORAZENE**

##### a) Action de $\text{AgNO}_2$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ dans l'acétonitrile.

On traite 2,5 g de B-trichloro N-triphényl borazène recristallisé dans le toluène pur dans 50 ml d'acétonitrile anhydre par la quantité stœchiométrique de sel d'argent ou de potassium sec en solution ou suspension dans 50 ml d'acétonitrile, sous azote, goutte à goutte en 1h, en refroidissant à -10°C avec les sels d'argent, à +30°C avec le sel de potassium.

La fin de réaction est estimée par la fin d'évolution du précipité. Dans le cas, on observe une coloration violette fugitive qui vire à l'orange. Les solutions ainsi obtenues se prennent en gel au bout d'une nuit.

Aucun des produits fortement colorés obtenus n'a pu être identifié. Il s'agit probablement de polymères résultant de dégradations. Toutefois dans le cas du nitrate, après hydrolyse acide, il a été possible de détecter une faible quantité d'orthonitroaniline qui aurait pu être attribuée à un réarrangement d'un dérivé B-nitraté intermédiaire :



Cette hypothèse n'a toutefois pas été confirmée par les essais suivants.

b) Action de  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgC}(\text{NO}_2)_3$  dans l'éther

L'action de  $\text{AgC}(\text{NO}_2)_3$ , selon le mode opératoire précédent, dans l'éther à  $-20^\circ\text{C}$  conduit au dérivé décrit en (A.I), instable au-dessus de  $0^\circ\text{C}$ , dont la formule est suggérée par le spectre I.R. et la composition centésimale (approximativement concordante).

Les nitrite et nitrate d'argent ne réagissent pas dans l'éther seul où ils sont insolubles. L'acétonitrile semble avoir un effet catalytique sur la réaction, un excès de ce solvant étant toutefois défavorable. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange éther/acétonitrile (95/5). Le produit formé avec le nitrite d'argent est instable et se polymérise avec production de vapeurs nitreuses.

Il est par contre possible d'isoler le dérivé N-nitraté (dont la structure n'a toutefois pu être confirmée en raison de sa grande instabilité) : dans un tricol de 250 ml avec agitateur magnétique, ampoule à introduction et balayage d'azote, on place 6,9 g de B-trichloro N-triphényl borazène, 8,5 g de nitrate d'argent finement pulvérisé et sec, 100 ml d'éther anhydre, on refroidit à  $0^\circ\text{C}$  et ajoute 5 ml d'acétonitrile en agitant, jusqu'à ce qu'une légère coloration rose commence à apparaître : la solution est filtrée sous azote (les sels d'argent sont insolubles et le B-trichloro N-triphényl borazène très peu soluble), puis évaporée à  $0^\circ\text{C}$  : on obtient  $(\text{BONO}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_3$  sous forme d'un solide blanchâtre, se décomposant violemment après quelques instants de séjour à la température ambiante, ce qui est compatible avec la formule proposée.

Le développement progressif d'une coloration violette, instantané lorsqu'on opère dans l'acétonitrile seul, doit être dû à un premier réarrangement. Il peut être accéléré par addition de quelques gouttes de tétrachlorure d'étain à la solution froide de dérivé nitraté.

Mais par action du chlorure de thionyle puis de pyridine sur la solution violette ainsi obtenue, et qui vire alors à l'orange, puis par hydrolyse acide et extraction au chlorure de méthylène, on n'obtient pratiquement pas de nitroanilines, mais seulement un mélange complexe de dérivés chlorés dont la composition a été donnée.

### III.A.2 - NITRATATION DE B-TRIALKYL N-TRIARYLBORAZENES

a) B-triéthyl N-triphényl borazène par le mélange sulfonitrique

Les essais effectués sont rassemblés dans le tableau suivant :

Quantité de borazène	Quantité et composition du sulfonitrique	T = f(t)	Résultat
1- -	15 ml HNO <sub>3</sub> d = 1,52 + 15ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	t = 0 : + 9°C	Inflammation instantanée
2- 6 g	26 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> 60/40 + 12ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 %	t = 0 : - 10°C t = 10 mn : +2°C t = 12 mn +7°C	Explosion
3- 1g	15 ml HNO <sub>3</sub> d = 1,52 + 60 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	t = 0 : - 10°C t = 1 h : -8 ... -12°C t = 2 h : +5°C	Nitroanilines et produits
4- 2,7 g	15 ml HNO <sub>3</sub> d = 1,52 + 45 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t = 0 : -15 /- 20°C t = $\frac{1}{2}$ h, $\frac{3}{4}$ h : 0°C	Borazène + dérivé nitré = 1,3 g Pf 126-130°C Produits de coupure
5- 5 g	22 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> 60/40 + 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 %	t = 0 : - 10°C + produit en 8 mn ↗ -2°C puis dilué.	Borazène essentiellement inchangé : 3,2 g + un peu de produit de coupure
6- 2,7g	15 ml HNO <sub>3</sub> + 45 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t = 0 : -17 /- 15°C + produit en 10 mn t = 35 mn : -3°C	Borazène (1,3 g f 156-160°C + produits de coupure
7- 5 g dans 50 cc de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> + 15ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 %	t = 0 : -17°C + produit en 30 mn à -10°C/-20°C	Coupure totale du cycle

Dans tous les cas, l'opération est effectuée dans un bécher avec agitation mécanique, refroidissement par un bain glace-sel extérieur, contrôle de la température par un thermomètre à affichage digital (pour déceler une montée brusque de température).

Le produit est ensuite dilué dans l'eau glacée, filtré rapidement (le borazène et éventuellement son dérivé nitré étant insoluble), le précipité lavé à l'eau pure puis carbonatée, redissous dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , filtré sur charbon actif au  $\text{MgSO}_4$  puis évaporé.

Le mélange de produits obtenus pourrait être séparé par chromatographie sur gel de silice avec élément chloroforme, mais le dérivé nitré, n'ayant été obtenu qu'une fois, n'a pas encore été isolé ainsi.

Le filtrat peut être extrait à l'acétate d'éthyle pour identifier les produits de coupure du cycle : il s'agit surtout de nitro 4 et trinitro 2, 4, 6 anilines, ainsi que de dinitro 2, 6 dans le cas 7 (identifiées par CCM).

#### b) B-triméthyl N-triphényl borazène par le chlorure de nitryle

Une suspension de  $(\text{NO}_2)_2 \text{TiCl}_6$ , obtenue par addition de 0,6 ml de  $\text{TiCl}_4$  à une solution de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  à 10 % dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , est ajoutée à une suspension de 1,15 g de  $(\text{BMeN}\Phi)_3$  dans 50 cc de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à  $-80^\circ\text{C}$ . On agite 30 mn, laisse remonter à la température ambiante, verse dans l'eau glacée, ajoute  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et dissout les produits minéraux par  $\text{HCl}$ ,  $d = 1,19$ . La phase inférieure (donc  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est filtrée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , évaporée, redissoute et filtrée sur charbon actif puis évaporée : on obtient un mélange fondant à  $140 - 170^\circ\text{C}$ , qui peut être en partie résolu par chromatographie sur place avec élution par le chloroforme, et qui s'avère être un mélange de B-triméthyl borazène et de dérivés chlorés dont la composition a été donnée.

En inversant l'ordre des opérations, par addition de  $\text{TiCl}_4$  à la suspension de borazène avant l'introduction du chlorure de nitryle, agitation  $\frac{1}{4}$  h puis réchauffage en 40 mn, il y a destruction complète du cycle.

#### b) Spectres de masse de B-trialkyl N-triphényl borazènes, dérivés chlorés et nitré

Les pics caractéristiques, permettant d'identifier chaque constituant des mélanges obtenus, sont :

- Le pic moléculaire M,
- Le pic M-29 ou M-15,

correspondant à la perte d'un groupement éthyl ou méthyl respectivement.

		M	M-15 (M-29)
(BMeNΦ) <sub>3</sub>		351	336
Dérivé	{ Monochloré Dichloré Trichloré	385	370
		419	404
		453	438
(BEtNΦ) <sub>3</sub>		393	(364)
Dérivé nitré		528	(499)

### III.B - SYNTHÈSES A PARTIR D'AMINES NITRÉES

#### III.B.1 – ACTION DU TRICHLORO BORANE SUR LES NITROANILINES

##### a) Modes opératoires

1- Dans une série d'eren- meyers équipés d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et chauffés par un bain d'huile, on place 0,1 mole de nitroaniline (soit 18,3 g de dinitro ; 22,8 g de trinitro) dans 50 ml de chlorobenzène (séché sur anhydride phosphorique on ajoute 110 ml de solution de trichloroborane 1 M dans le chlorobenzène et on chauffe à reflux jusqu'à cessation du dégagement de HCl (les réfrigérants sont protégés par des tubes à chlorure de calcium et raccordés à un tour d'absorption), soit environ 20 h pour les complexes O et 50 heures pour les complexes N.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, et les polymères insolubles sont séchés sous vide, poussé et débarrassés de nitroanilines résiduelles par sublimation (150°C/0,05 mn).

2 - Dans le cas de l'orthonitroaniline, la déshydrohalogénéation a également été effectuée par addition de triéthylamine à la solution de complexe initial : on obtient un résultat analogue.

3 - Il est possible d'isoler les complexes O ou N par filtration des solutions initiales. Le complexe dérivé de l'orthonitroaniline peut être recristallisé dans le benzène (cristaux violets, dec > 80°C).

Lors du chauffage ultérieur des solutions, les complexes O forment toujours des produits insolubles, alors que les complexes N se dissolvent au bout d'une heure de reflux, puis forment progressivement des polymères N qui reprécipitent.

En arrêtant la réaction au stade dissous, par évaporation, on isole des produits visqueux, ne donnant pas de spectre de masse, qui sont probablement des arylaminodichloroboranes polymères  $(Ar_2NHBCl_2)_x$ .

Traités par l'acétone, ces produits conduisent aux bases de SCHIFF, comme les polymères N.

### 1 Résultats de microanalyse

Polymères	C	H	N	B	Cl	Cl hydrolysable	
Type O	{ Orthonitro théorie	38,89	2,45	13,68	-	-	28,1
		32,93	2,30	12,80	-	-	32,40
	{ Paranitro théorie	32,29	2,61	11,77	5,40	-	28,21
		32,93	2,30	12,80	4,94	-	32,40
type N	{ métachloro théorie	48,42	3,75	12,78	7,58	24,35	1,55
		41,94	2,35	8,22	6,29	41,26	20,63
	{ 3,5 dinitro théorie	33,30	2,42	17,18	4,25	-	12,00
		31,69	1,33	18,48	4,75	-	15,6
	{ métachloro théorie	43,66	3,07	14,98	-	-	-
		39,52	2,21	15,36	5,93	-	19,44

Les écarts observés sont principalement :

- Un défaut de chlore hydrolysable, attribué à une réticulation ;
- Un excès des autres éléments, conséquence du fait précédent, et surtout de carbone, dû probablement à la rétention de solvant.

## 2 Spectres I.R. et de masse

Les spectres I.R. des complexes O et N ont déjà été discutés (complexe de l'orthonitroaniline : réf. 2 BCl<sub>3</sub>O n° I 2267 B complexe de la paranitroaniline : réf. 4 BCl<sub>3</sub>O n° I 2266B).

Dans le cas des polymères, les positions des pics NO<sub>2</sub> (sym et asym) ne présentent pas de dispersion remarquable. L'ensemble de spectres est difficile à interpréter.

Les spectres de masse des complexes O dérivés de l'ortho et de la para nitroaniline ont été obtenus. Bien que l'intensité des pics soit faible, on observe un pic moléculaire de masse et un pic de masse 218 correspondant à la perte de HCl avec le paranitro ou 219 correspondant à la perte de Cl avec l'orthonitro (le pic moléculaire dans le cas du p.nitro est à peine perceptible, et le spectre observé pourrait être celui de NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHBCl<sub>2</sub> en fait).

Les polymères ne donnent pas de spectres de masse. Quelques faibles pics de masse moléculaire moyenne (100-350) qui apparaissent avec les dérivés mononitrés ne peuvent être attribués à aucun dérivé boroazoté classique et sont probablement dus à des impuretés.

## 3 Réactions avec l'acétone et le DMSO

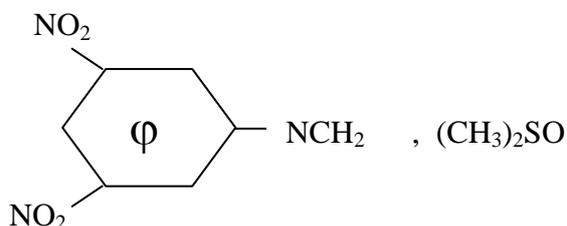
L'action des polymères O n'est pas remarquable.

L'action de l'acétone sur les polymères N conduit aux bases de SCHIFF : on dissout 0,5 g de polymère dans 5 ml d'acétone, en chauffant un peu au besoin, on filtre et laisse refroidir : la base de SCHIFF cristallise. Avec le dérivé 3,5 dinitré, on obtient un mélange de deux produits : la base de SCHIFF, et un produit secondaire pour lequel nous proposons la structure représentée sur le feuillet suivant.

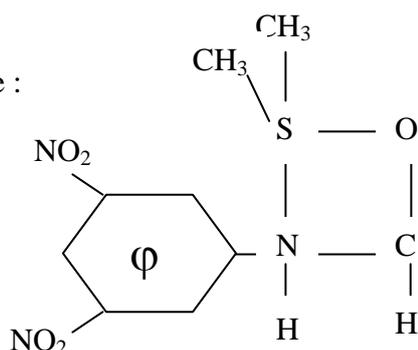
En dissolvant une petite quantité de polymère N dérivé de la 3,5 dinitroaniline dans la quantité juste suffisante de DMSO à 100°C (réaction exothermique), puis en refroidissant rapidement, on obtient des petits cristaux jaunes, analysés sous la référence V.B.2, après recristallisation dans le DMSO (pF 274°C).

Par addition de benzène à la solution dans le DMSO et refroidissement lent, on obtient de longues aiguilles jaunes, analysées sous la référence V.C, qui se sont avérées être une variété allotropique du produit précédent.

Les résultats obtenus sont compatibles avec la formule suivante :



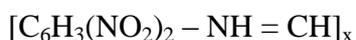
Soit peut-être :



a) Microanalyse

Référence	C	H	N	S	O	B
V.B.2	38,14	4,21	15,69	12,27	29,39	0
				12,35		
V.C	37,62	5,03	15,55	12,31	29,73	-
				12,11		
Théorie	37,71	4,02	15,61	12,23	29,72	-
				12,36		
	37,80	5,02	15,68	12,36	29,72	-
	39,56	4,06	15,38	11,73	29,27	-

b) Par pyrolyse à 150°C sous 0,1 mn, le produit V.B.2 perd la quantité calculée de DMSO, en formant un produit jaune amorphe infusible, analysé sous la référence V.D, et qui est probablement :



Essai : 59,0 mg (V.B.2) → 42,9 mg (V.D) + 14,7 mg (DMSO)

Théorie : 59,0 mg (V.B.2) → 42,14 mg (V.D) + 16,86 (DMSO)

La microanalyse est compatible :

	C	H	N
V.D	43,80	3,12	21,13
Théorie	43,08	2,58	21,5

c) En spectrométrie de masse, les produits V.B.2 et V.C se dissocient tout d'abord en V.D et DMSO.

Le spectre de masse de V.D est de faible intensité puisqu'il s'agit probablement d'un polymère, mais présente bien :

- Le pic moléculaire de masse 195,
- Un pic de masse 183 attribué à  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$

L'intensité du pic de masse M + I est en bon accord :

(M + 1/M) = résultat expérimental : ~ 9,1 % calculé : 8,94 %

d) Les spectres I.R. des produits V.B.2, V.C, V.D présente un pic N – H unique (3330 cm<sup>-1</sup> pour V.B.2 dans le nujol ; 3390 cm<sup>-1</sup> dans KBr ; 3360<sup>-1</sup> pour VD dans le junol). (cf. feuillet D.25 avec spectre de référence de la dinitroaniline).

Les pics du DMSO ne sont pas retrouvés, ce qui indique que le DMSO est fortement lié dans V.B.2 et V.C.

Ces produits sont solubles dans la pyridine.

Il est possible qu'un produit analogue à V.B.2 soit obtenu par action du DMSO sur le complexe O dérivé de la 2,6 dinitroaniline, mais, étant formé en quantité extrêmement faible, il n'a pu être séparé.

Nous avons vérifié, par ailleurs, que le DMSO ne réagit pas avec la 3,5 dinitroaniline seule ou en présence d'une trace de chlorure de bore.

### III.B.2 – ACTION DU BORANE SUR LES NITROANILINES

#### a) Borane THF

3,45 g de métanitraaniline sèche et 0,9 g de NaBH<sub>4</sub> ou 0,55 g de LiBH<sub>4</sub> sont dissous dans 25 ml de THF ou de diglyme, on ajoute 3,16 ml d'éthérate de trifluorure de bore redistillé, en 1h30, sans refroidir, puis on chauffe à reflux pendant 1h30, refroidit, filtre, évapore et lave par le mélange THF-benzène.

On n'obtient, en général, que des boues non identifiées, hydrolysées au contact de l'eau avec dégagement d'hydrogène. Il est parfois possible d'obtenir une faible quantité de produit jaune cristallin (pF 208°C) mieux préparé par la méthode (3 B.2.b).

La réaction obéit à l'équation :  $\text{ArNH}_2 + \text{BH}_3 \longrightarrow (\text{ArNB})_x + \frac{5}{2} \text{H}_2$

comme le prouve la mesure du volume d'hydrogène dégagé :

Essai : 555 mg métanitraaniline + 6 cc diglyme sous N<sub>2</sub> + (0,505 ml BF<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O dans 7 cc de diglyme).

Temps de réaction	5 mn (introduction terminée)	35 mn	∞
Volume de H <sub>2</sub> produit (t=23°)	145 cc	197 cc	223 cc
calculé pour 555 mg NO <sub>2</sub> ΦNH <sub>2</sub>	-	-	223,57 cc

b) Borane – triméthylamine

Le complexe commercial est purifié par sublimation à 60°C dans le vide d'une trompe à eau.

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant surmonté d'une ampoule à introduction isobare, d'un tube à dégagement protégé par un piège à potasse et relié à un dispositif permettant de mesurer le volume d'hydrogène dégagé, on place 767,4 mg de complexe amine-borane, 10 ml de toluène, on chauffe à reflux puis on introduit par l'ampoule 1,455 g de méthanitroaniline dans 10 ml THF + 10 ml de toluène : le dégagement d'hydrogène se produit aussitôt, avec formation d'un produit cristallin jaune (pF 208°C) analysé sous la référence 3 B H : au bout de 3h, il s'est formé 195 cm<sup>3</sup> d'hydrogène.

Un produit analogue (4 B H) quoiqu'amorphe, infusible, et précipitant aussitôt formé (et non par refroidissement) est obtenu avec la paranitroaniline.

L'orthonitroaniline ne conduit à aucun précipité ; le produit formé par la 3,5 dinitroaniline se décompose sans pouvoir être isolé.

Le chlorhydrate de triméthylamine à l'état de trace (quelques milligrammes) régularise la formation des produits 3 B H et 4 B H.

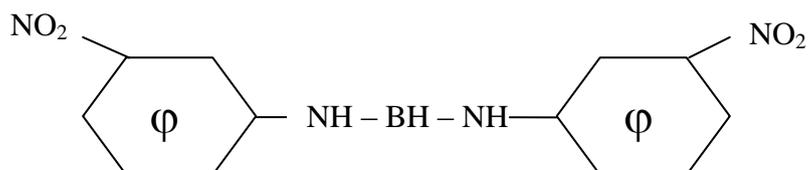
c) Résultats analytiques

Ces produits semblent être des bisarylamino-boranes polymères :

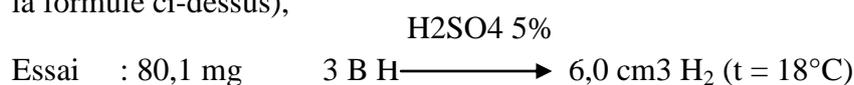
a - Leur spectre de masse présente un pic moléculaire de faible intensité compatible avec la formule proposée.

b - Les résultats de microanalyse sont également compatibles :

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>B</b>
3 B H	49,65	3,91	18,92	3,68
4 B H	47,37	4,03	18,22	3,56
Théorie (formule ci-dessous)	50,39	3,88	19,59	3,78



c – par hydrolyse acide, ces produits dégagent lentement 1 mole d'hydrogène par mole (selon la formule ci-dessus),



ce qui est compatible avec l'existence d'un seul H hydrolysable.

d – mais :

– Le spectre I.R. de ces produits est identique à celui des nitroanilines de départ (en particulier : 2 pics N – H)

(3 BH : n°I 2264 B ; 4 BH : n° I 2265 B) ;

– La quantité d'hydrogène dégagé lors de la production de ces dérivés est inférieure à la



– Essai : 1455 mg  $\text{mNO}_2\Phi\text{NH}_2 \longrightarrow 195 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (t=18}^\circ\text{C)}$



Pourtant, aucun autre produit ne semble se former.

3 B M est soluble dans le THF, le dioxanne et surtout le diglyme ;

4 B H est insoluble dans tous ces solvants : il s'agit probablement d'un polymère.

### III.B.3 – ACTION DE CHLOROBORANES SUR L'ETHYLENE DINITRAMINE

#### a) Modes opératoires

Dans un tricol de 250 ml avec agitateur magnétique, ampoule à introduction et balayage d'azote, on place une solution de 4,5 g d'EDNA dans 175 ml de dioxanne, puis on ajoute 3,6 g de chlorure de bore : le mélange s'échauffe légèrement (de 20 à 27°C) ; on ajoute lentement 8,3ml de triéthylamine en agitant : la température atteint 38°C et il se forme un volumineux précipité de chlorhydrate de triéthylamine. On filtre, lave le précipité au benzène et évapore le filtrat : on obtient une huile qui par évaporation prolongée à 60°C/0,5 mm finit par exploser.

Les réactifs se trouvaient dans les proportions stoechiométriques :



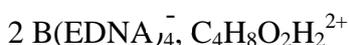
La masse du précipité de  $(\text{Et}_3\text{N}, \text{HCl})$  est, en fait, inférieure à la valeur attendue : 6,8 g au lieu de 8,2 g.

L'expérience ayant été reprise dans le dioxanne ou le THF, le produit formé n'a pu être identifié par spectrométrie de masse.

Un essai de méthylation par l'iodure de méthyl magnésium a été infructueux.

b) Dans l'appareil précédent, on place 4,5 g d'EDNA dans 140 ml de THF anhydre, on ajoute en agitant et refroidissant 3,8 g de diméthylaminodichloroborane dissous dans 40 ml de THF, puis 8,4 ml de triéthylamine (toujours dans les proportions 1 EDNA + 1 BCl<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> + 2 Et<sub>3</sub>N). La masse de précipité obtenue est cette fois très supérieure : 11 g, et le filtrat en contient plus que des traces de produits huileux colorés : le produit précipite donc avec (Et<sub>3</sub>N, HCl). On l'extrait par le dioxane, on évapore. L'huile obtenue cristallise par refroidissement. On lave les cristaux au THF (qui dissout l'EDNA), au chloroforme (qui dissout Et<sub>3</sub>N, HCl) puis on élue par le dioxane sur colonne de gel de silice.

On obtient des cristaux blancs se décomposant vers 130°C, hydrolysés à l'air, de formule probable :



(référence EDNA – B)

### c) Résultats d'analyse

– Les résultats de microanalyse sont compatibles avec la formule proposée :

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>B</b>
EDNA B	22,96	6,32	34,97	1,36
EDNA	16,00	4,02	37,32	-
Théorie	23,70	5,11	33,56	1,55
EDNA B				

- Le spectre I.R. est proche de celui de l'EDNA.
- Le produit ne donne pas de spectre de masse.

## **III.C – FORMATION ET PROPRIETES DE N-LITHIOBORAZENES**

### **III.C.1 – REACTIONS**

#### a) Formation

La conversion du B-tributylborazène en dérivé N-lithié est effectuée dans une série de tubes à essais munis d'un capuchon d'élastomère silicone, avec balayage d'azote (par des aiguilles d'arrivée et de sortie piquées dans le capuchon :

(schéma)

Dans chaque tube, on introduit 0,2 ml de borazène et 2,5 ml de THF, on refroidit à  $-80^{\circ}\text{C}$  sous balayage d'azote, ajoute 0,6 ml de butyllithium à 15 % dans l'hexane (en excès : rapport stoechiométrique voisin de 1,5, mais non critique), maintient 2h à  $-80^{\circ}\text{C}$ , puis on remonte à la température ambiante, laisse séjourner 15 mn puis refroidit de nouveau à  $-80^{\circ}\text{C}$  sous azote. Le dérivé N-lithié est alors prêt à l'emploi.

b) S.E.

Le réactif utilisé est introduit en léger excès à la seringue, puis on remonte à la température ambiante, laisse séjourner 1/2h, concentre, filtre et analyse le mélange par chromatographie en phase gazeuse (colonne XE 60 ou XF 1150 ; 3m ;  $150^{\circ}\text{C}$ ). Les résultats ont été donnés (C.2.3).

### III.C.2 - DES SPECTRES DE MASSE

a) Signification de la masse moléculaire

Les produits étudiés sont du type  $\text{B}_u\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_v$ , avec éventuellement Cl ou Br ; facilement reconnaissables par leurs distributions isotopiques caractéristiques.

De même, le nombre d'atomes de bore est aisément déduit du rapport  $M - 1/M$  (voir suite).

On a pratiquement  $u, y, z \leq 5$ .

Soit un composé monocyclique de formule  $\text{B}_u\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_v$ .

Alors :  $v = u + y + 2x$

Sa masse moléculaire est :

$$M = 11u + 12x + 14y + 16z + v$$

$$\text{D'où: } M = 12u + 14x + 15y + 16z$$

Soit maintenant un composé polycyclique répondant à ladite formule ci-dessus, et comportant  $p$  ponts, le paramètre  $p$  étant choisi en fonction du caractère vraisemblable de la structure obtenue ; alors :

$$M - 12u - 2p = 14x + 15y + 16z$$

$(M - 12u - 2p)$  d'une part,  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'autre part sont des entiers.

De plus : PPCM (14, 16) = 112

Donc, d'après un théorème bien connu relatif aux entiers naturels, si  $y < 14$  et  $z < 7$ , ce qui est vérifié conformément à la première hypothèse que nous avons faite, la connaissance de M et u (déduits du spectre observé) et de p (fixé intuitivement pour obtenir une structure vraisemblable) détermine (x, y, z), donc la formule du produit de façon unique.

Cette détermination peut bien sur être ensuite confirmée par une détermination de la masse moléculaire exacte.

b) Analyse de la distribution isotopique

Dans la formule  $B_u C_x N_y O_z H_v$ , les teneurs isotopiques sont :

$$^{10}B / ^{11}B \quad : 19,78 / 80,22$$

$$^{12}C / ^{13}C \quad : 98,89 / 1,11$$

$$^{14}N / ^{15}N \quad : 99,63 / 0,37$$

$$^{16}O / ^{17}O / ^{18}O : 99,759 / 0,037 / 0,204$$

$$^1H / ^2H \quad : 99,985 / 0,015$$

Compte tenu de la précision des mesures ( 1 à 5 % à partir de spectres de masse de routine) d'intensité des pics et des valeurs des coefficients (u, x, y, z, v), seuls les isotopes du bore et du carbone doivent être pris en considération. On rendra compte de la présence de l'azote 15 par l'équivalence :  $3N = 1C$  ; c'est-à-dire qu'un composé de formule  $B_3N_3H_6$  par exemple aura la répartition isotopique d'un composé fictif de formule  $B_3C$ . Les formules qui suivent s'accommodent d'ailleurs très bien de coefficients formellement fractionnaires. On peut donc se ramener à l'étude de composés binaires  $B_u C_x$ .

$$\text{Soient } c = (^{13}C) / (^{12}C) \text{ et } b = (^{10}B) / (^{11}B)$$

Puisque c est voisin de 0,01, les termes en  $c^2$  sont négligeables.

Soient  $M_0$  la masse moléculaire de  $B_u C_x$  déduite de l'analyse du spectre.

$$\text{Le terme de masse } M_0 + 1 \text{ provient de } ^{11}B_u ^{12}C_{x-1} ^{13}C$$

$$\text{Le terme } M_0 \text{ provient de } ^{11}B_u ^{12}C_x + ^{10}B ^{11}B_{u-1} ^{12}C_{x-1} ^{13}C$$

$$\text{Le terme } M_0 - 1 \text{ provient de } ^{10}B ^{11}B_{u-1} ^{12}C_x + ^{10}B_2 ^{11}B_{u-2} ^{12}C_{x-1} ^{13}C$$

$$\text{Le terme } M_0 - 2 \text{ provient de } ^{10}B_2 ^{11}B_{u-2} ^{12}C_x + ^{10}B_3 ^{11}B_{u-3} ^{12}C_{x-1} ^{13}C$$

Soit avec les coefficients c et b définis précédemment :

$$(M_0 + 1) = xc$$

$$(M_0) = 1 + uxcb$$

$$(M_0 - 1) = ub + xC_2cb^2$$

$$(M_0 - 2) = C_2ub^2 + xC_3cb^3$$

$$\text{Avec } C_2 = u(u - 1) / 2$$

$$C_3 = u(u - 1)(u - 2) / 3,2$$

D'où, en divisant par  $(M_0)$  de façon à obtenir les intensités relatives des pics isotopiques par rapport au pic moléculaire.

$$\frac{(M_0 + 1)}{(M_0)} = \frac{cx}{1 + cbxu}$$

$$\frac{(M_0 - 1)}{(M_0)} = \frac{ub + \frac{1}{2} u(u-1)xcb^2}{1 + cbxu}$$

$$\frac{(M_0 - 2)}{(M_0)} = \frac{\frac{1}{2} u(u-1)b^2 + \frac{1}{6} u(u-1)(u-2)xcb^3}{1 + cbxu}$$

Les calculs ont été faits au moyen d'une calculatrice programmable HP 25 et sont rassemblés dans le tableau ci-après.

L'analyse détaillée des spectres de masse que nous avons obtenus est souvent rendue malaisée par la superposition de plusieurs produits, en raison de la grande complexité des réactions étudiées. Ainsi que nous l'avons expliqué précédemment, les deux seuls éléments connus avec certitude sont la masse moléculaire (sauf dans le cas de produits polycondensés de masse exceptionnellement élevée) et le nombre d'atomes de bore des produits observés ( et éventuellement le nombre d'atomes de chlore et de bore).

Par interpolation graphique afin de déduire le bruit de fond et par élimination des pics attribuables à d'autres produits (facilement mis en évidence par exemple si l'on compare les spectres des fractions 5 / 6 / 7 des produits de la réaction nbutyllithium / brome / n butyllithium / tributylborazène) et en se reportant aux valeurs obtenues par le calcul précédent, il est généralement possible de vérifier la valeur de  $(x)$  (nombre d'atomes de carbone) et donc de confirmer la valeur adoptée par le paramètre  $p$ .

Nous expliciterons la méthode utilisée dans l'analyse du spectre de masse B<sub>3</sub>262.

D'autres éléments permettent de préciser la structure des produits, en particulier les intensités relatives des pics, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

Au contraire, pour tous les produits auxquels nous assignons une structure non hexagonale, tels que B<sub>3</sub>261 ; B<sub>3</sub>262 ; B<sub>3</sub>341Br ; B<sub>4</sub>332 la fragmentation caractéristique vers les hautes masses correspond à la perte de 56, soit C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Vraisemblablement, l'élimination de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> avec réarrangement est rendue impossible par l'absence d'un système suffisamment résonant.

Cette observation va donc bien dans le sens d'une structure non borazène. Naturellement, ces éléments devront être analysés de façon plus quantitative lorsque les composés décrits auront été isolés à l'état pur.

Dans le cas du B<sub>5</sub>300, pour lequel nous proposons un hexagone B – N avec un substituant B-BUTYL, accolé à un pentagone, nous observons bien les deux modes de fragmentation (à ceci près que le fragment en C<sub>3</sub> est de masse 43 et non 42, ce qui doit indiquer un autre mode de réarrangement).

**SCHEMAS :**

**B – TRIBUTYLBOROXOLE**

**B – tri n ButylBorazènes**

**N butyl borazène**

**Schéma**

**ACTION DU B-TRIBUTYL N-LITHIO BORAZENE AVEC LE BROME PUIS BUTYLLITHIUM : FRACTIONS 5/6/7**

**B-TRIBUTYL N-BROMO BORAZENE**

**B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>OC<sub>12</sub>H<sub>28</sub>**

## ANALYSE DU PIC MOLECULAIRE (MASSE 262)

Avec la structure proposée, ce pic est du type  $B_3C_{12}^{2/3}$

Soit :  $(M_0 + 1) / M_0 = 0,128$  ;  $(M_0 - 1) / (M_0) = 0,693$  ;  $(M_0 - 2) / (M_0) = 0,167$

On a :  $(263) = 14$  mm ;  $(262) = 81$  mm ;  $(261) = 62$  mm ;  $(260) = 38$  mm ;  $(259) = 17$  mm.

→ Il existe un bruit de fond aléatoire (non représenté) de 5 mm.

→ Le pic de masse 259 doit provenir d'un ion de masse 260, que l'on suppose être du type  $B_3C_{13}$  (en arrondissant). Soit  $M_0'$  cet ion. Alors, avec N (bruit de fond) = 5 mm :

$$(M_0') = (259) - N/0,693 = 17 - 5/0,693 = 17,3 \text{ mm}$$

$$D'où : (M_0 - 2) = (260) - (M_0') - N = 38 - 22 = 16 \text{ mm}$$

$$(M_0 - 1) = (261) - (M_0' + 1) - N = 62 - 0,128 \cdot 17,3 - 5 = 54,8 \text{ mm}$$

$$(M_0) = (262) - N = 76 \text{ mm}$$

$$(M_0 + 1) = (263) - N = 9 \text{ mm}$$

$$\text{Donc : } (M_0 + 1) / (M_0) = 9 / 76 = 0,118$$

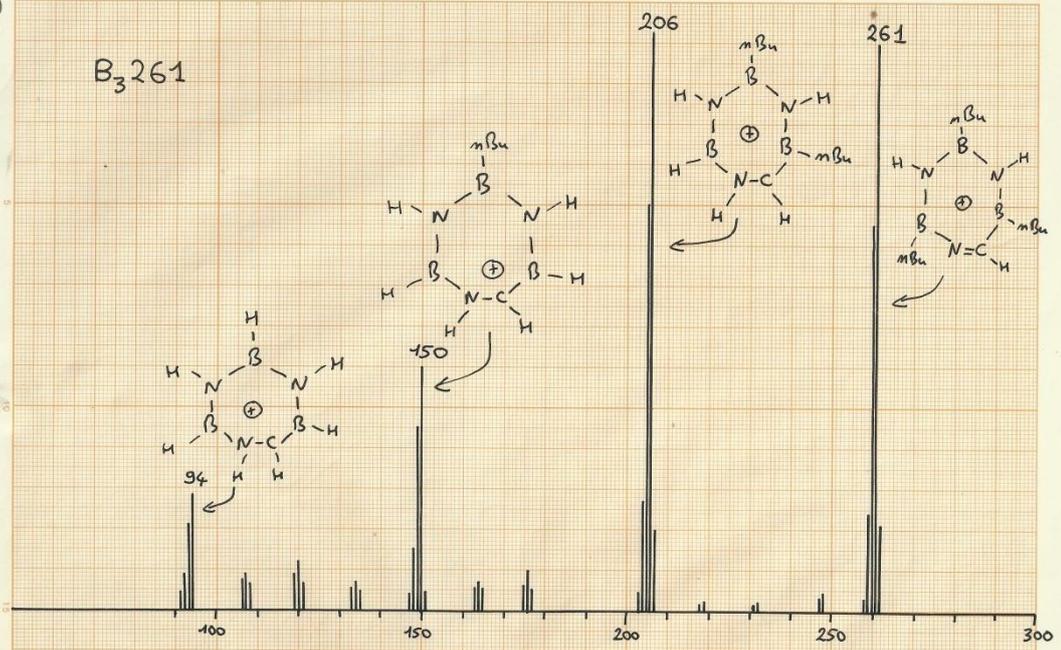
$$(M_0 - 1) / (M_0) = 54,8 / 76 = 0,721$$

$$(M_0 - 2) / (M_0) = 16 / 76 = 0,211$$

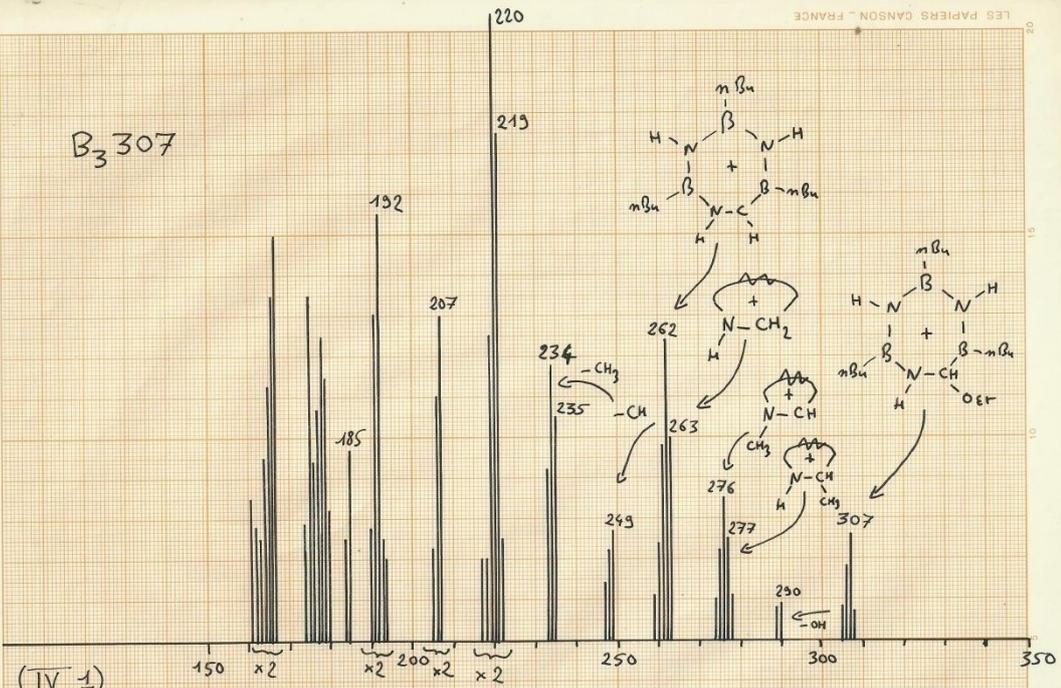
Compte tenu des approximations faites (en particulier un bruit aléatoire), l'accord est satisfaisant.

79

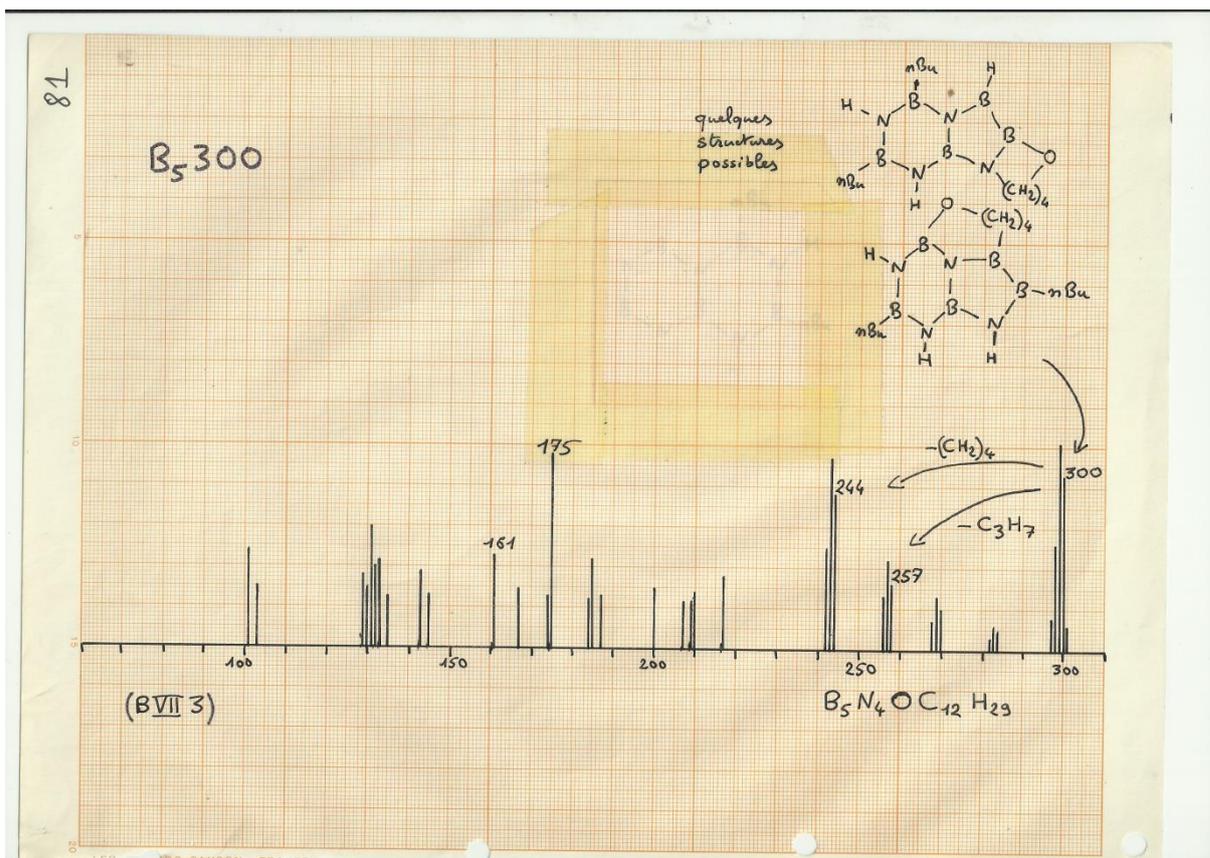
B<sub>3</sub>261



B<sub>3</sub> 307



(IV - 1)



## E – ANNEXE

### SEPARATION DES NITROANILINES PAR CCM

Toutes les nitroanilines courantes peuvent être séparées par CCM sur plaque Merck 60 avec élution par le chloroforme à 0,5 % d'éthanol : vitesses relatives d'élution :

Nitro 2 (référence) :	1,00	3 : 0,75	4 : 0,67
Dinitro 2,6 :	1,17	3,5 : 0,49	2,4 : 0,46
Trinitro 2, 4, 6 :	0,82		

## CONCLUSION

Les réactions étudiées ont permis de mettre en évidence le comportement inhabituel des amines nitrées vis-à-vis des boranes, mais il est difficile d'en donner une interprétation, les mécanismes réactionnels n'ayant pas été établis.

Les réactions des polymères N avec les composés polaires sont susceptibles d'applications synthétiques.

La condensation facile des chloroboranes avec l'éthylène dinitramine, bien qu'elle n'ait pas conduit aux dérivés cycliques espérés, est encourageante et devrait être étendue aux alkyl ou aryl dichloroboranes.

Enfin, les méthodes particulièrement simples développées pour l'activation de l'azote du cycle borazène sont susceptibles de permettre la N-nitration de ce cycle, et donnent de toute façon accès à de nouvelles séries de dérivés boro-azotés.

# F – ETUDES DES COMPLEXES NITROANILINE – CHLORURE DE BORE PAR RESONNANCE NUCLEAIRE QUADRUPOLAIRE DU CHLORE 35

## I - INTRODUCTION

Quoiqu'encore peu utilisée comme méthode d'investigation en chimie organique, la RON a été récemment appliquée à l'étude de complexes formés par le chlorure de bore avec des donneurs variés (1, 2, 3).

Nous avons rassemblé (F1) les valeurs moyennes obtenues pour tous les complexes actuellement décrits, ainsi que les valeurs précises des fréquences de résonance observées pour certains de ces complexes, correspondant à des environnements (moléculaires, ou cristallins lorsque l'écart est faible) différents de chlores chimiquement équivalents. (F2).

Le modèle proposé par (2), soit un transfert  $\Pi$  du chlore au bore, réduit par la formation du complexe ce qui entraînerait un accroissement de la charge sur le chlore, donc un abaissement de la fréquence de résonance, ne correspond presque jamais à l'effet observé.

D'ailleurs, ce transfert  $\Pi$  doit être très faible dans le trichloroborane, puisque ce produit est un acide de Lewis plus faible que le trifluoroborane ; dans ce dernier en effet, le transfert  $\Pi$ , du type  $2p - 2p$ , est plus favorisé par suite d'un meilleur recouvrement des orbitales que dans le cas  $2p - 3p$ . ce même effet a été invoqué pour expliquer la plus faible réactivité vis-à-vis des nucléophiles, du trifluorobenzène comparé au trichloro.

En fait, ainsi que nous l'avons rappelé au chapitre 0, le transfert du donneur au bore est, de plus, souvent compensé par un transfert  $\sigma$  de sens contraire en raison de la plus grande électronégativité – en général – de l'atome complexé, les deux effets s'annulant pratiquement dans le cas d'un azote  $SP_3$  (le moment dipolaire d'un complexe amine tertiaire – borane est pratiquement nul).

## II - ANALYSE DES RESULTATS PUBLIES ET DES RESULTATS OBTENUS

En réalité, l'effet observé est généralement une REDUCTION de la charge sur le chlore, entraînant une AUGMENTATION de la fréquence de résonance, sous l'action de trois effets :

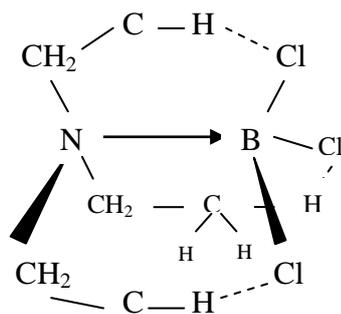
1) Effet inducteur attracteur de l'atome complexé : cet effet compense pratiquement le transfert  $\Pi$  lorsque cet atome est  $O SP^3$  (cas de l'éther ou du THF) ou  $N SP^3$  (cas de la triméthylamine) : la fréquence de résonance moyenne est alors pratiquement identique à celle du chlorure de bore libre. Lorsque l'atome complexé est  $N SP^2$  (pyridine) ou  $O SP^2$  (nitrobenzène, acétophénone, anisole, chlorure de phosphoryle), cet effet attracteur entraîne bien un accroissement de la fréquence de résonance.

Le cas des chloropyridines semble plus complexe : alors que la 3,5 dichloro conduit à une augmentation de la fréquence, l'effet inducteur attracteur des 2 chlores s'ajoutant à celui de l'azote, dans le cas de la 4 chloropyridine, l'effet attracteur des 2 chlores s'ajoutant à celui de l'azote, dans le cas de la 4 chloropyridine, l'effet attracteur inducteur ne doit plus s'exercer à cause de la distance plus grande et c'est au contraire un effet donneur mésomère qui doit intervenir. Toutefois, ainsi que nous le verrons plus loin, d'autres effets doivent probablement intervenir pour expliquer l'abaissement de la fréquence de résonance du chlore.

2) Transfert  $n \rightarrow \Pi^*$  ou du chlore à une orbitale vide antiliante ou on liante du donneur : cet effet explique naturellement la valeur élevée des fréquences de résonance observées avec les nitriles, le thioanisole, la triphénylphosphine.

3) Transfert  $n \rightarrow \sigma^*$  du chlore à une liaison C – H lorsque la géométrie de la molécule « force » les protons au voisinage des chlores :

Cet effet doit probablement expliquer la fréquence de résonance particulièrement élevée observée avec la triéthylamine :



On connaît peu d'exemples de complexes où la fréquence de résonance soit nettement abaissée : la métanitroaniline, que nous sommes les premiers à étudier, conduit à la plus grande déviation observée, bien qu'il s'agisse d'une des bases les plus faibles étudiées : des effets autres qu'un simple transfert donneur – accepteur doivent donc probablement intervenir.

Il apparaît clairement qu'une étude théorique significative doit faire intervenir la totalité des atomes du complexe, de sorte qu'un calcul partant d'un modèle simplifié (CNDO ; SAVE CNDO ; BEEM II) est sans utilité, ainsi que le reconnaissent d'ailleurs les auteurs du traitement en question ( ).

### III - DISCUSSION DES RESULTATS RELATIFS AUX NITRANILINES

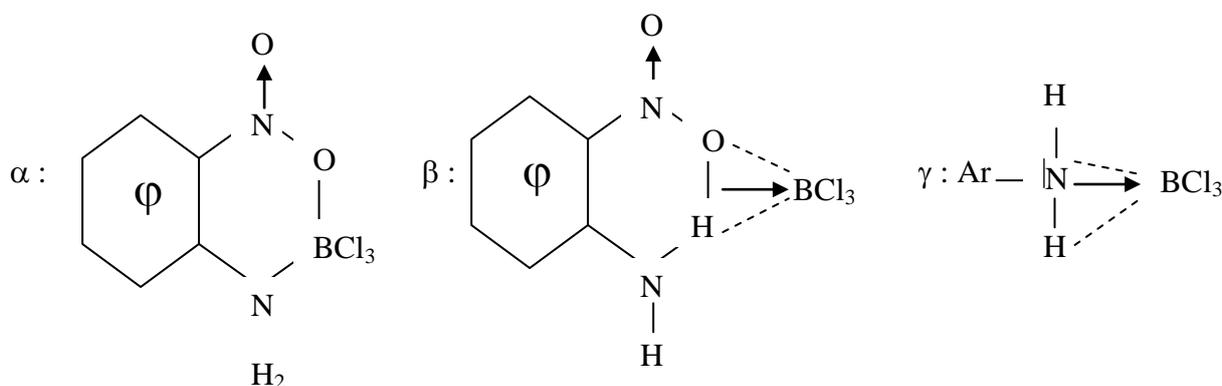
Les fréquences de résonance obtenues sont présentées dans les tableaux F1 et F2.

1) La métanitraaniline donne deux raies de résonance, dont la moyenne, soit 21,19 Mhz, très inférieure à la fréquence de référence (21,58 Mhz), est compatible avec une N-coordination, bien que l'interprétation exacte de l'abaissement demande à être précisée.

2) L'orthonitraaniline conduit à une raie unique, très élargie et voisine de la fréquence de référence : ceci se joignant à l'exceptionnelle solubilité de ce complexe dans le benzène – ce qui implique une faible séparation de charge – nous conduit à proposer une liaison faible entre le bore et simultanément les groupes amino et nitro. De plus, une structure du type et impliquant un état d'hybridation très défavorable pour le bore – et aussi certainement une gêne électrostatique entre les atomes de chlore – nous préférons envisager une liaison hydrogène à trois centres, mode de liaison non encore décrit, mais qui ne surprendrait pas de la part d'un atome de bore, ( $\beta$ ), ce qui expliquerait également l'existence d'un seul pic N – H stretch dans le spectre I.R.

Cette dernière particularité, qui se retrouve chez tous les complexes arylamine – trichloroborane et en particulier chez nos complexes N tels que le complexe formé par la métanitraaniline, n'avait encore reçu aucune explication satisfaisante.

Nous proposons donc de représenter la liaison Bore – Azote dans les complexes trichloroborane – arylamine par un hybride de liaison dative B – N et de liaison hydrogène, ce que nous appelons une liaison H à trois centres ( $\gamma$ ) :



3) Enfin, la fréquence de résonance élevée (21,64 Mhz) observée avec la paranitraaniline (la raie supérieure atteignant même 22,07 Mhz) est compatible avec la coordination par le groupe nitro.

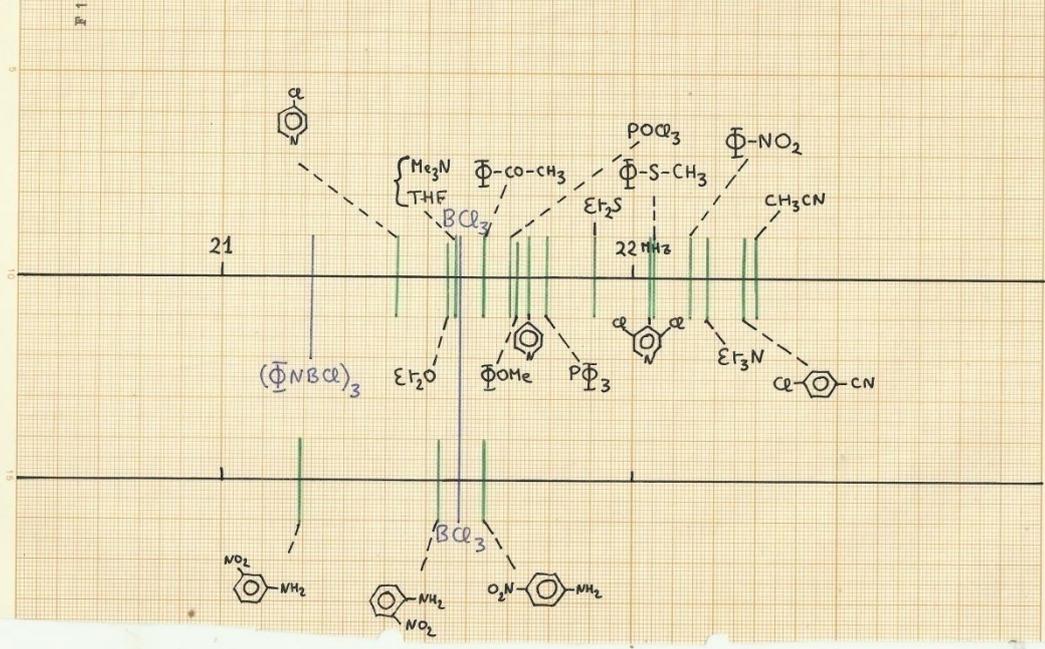
#### Bibliographie

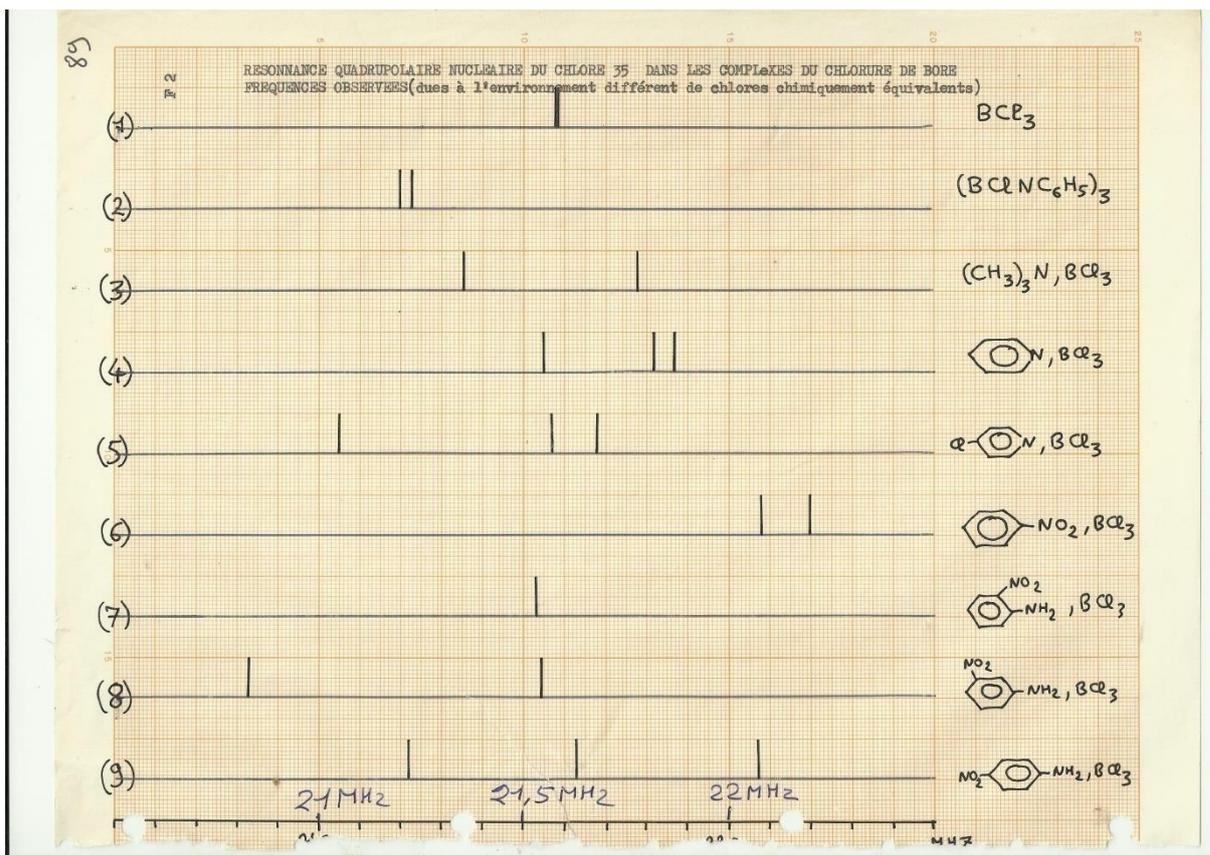
1: J.A.S SMITH – D.A. TONG; J. CHEM. SOC. (A) 178 (1971)

2: M. KAPLANSKY – M.A. WHITEHEAD; CAN. J. CHEM. 48, 697 (1970)

3: S. ARDJOMAND – E.A.C. LUCKEN; HELV. CHEM. ACTA 54, 176 (1

RESONNANCE QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE DU CHLORE 35 DANS LES COMPLEXES DU CHLORURE DE BORE  
(MOYENNE DES FREQUENCES)





## II.2 - MODE OPERATOIRE

L'appareil utilisé est décrit sur le feuillet G I.

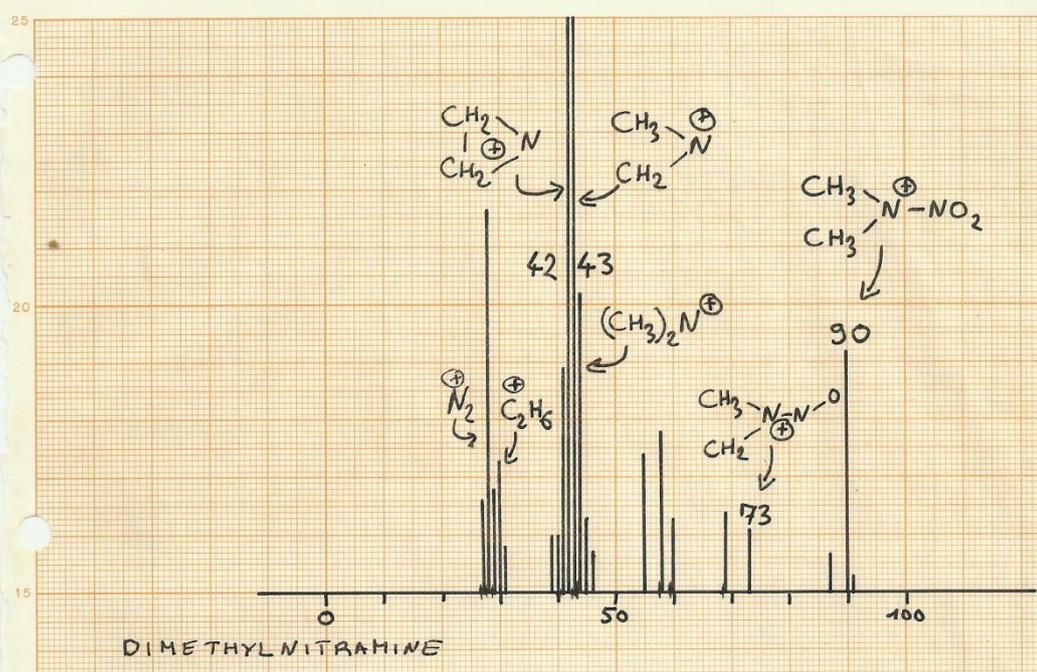
La vanne 5 étant réglée pour un balayage convenable d'azote sec dans le réacteur, on introduit dans celui-ci, au moyen d'une seringue (au travers du septum de caoutchouc siliconé qui porte également les aiguilles de balayage d'azote), 6 ml de THF anhydre.

On règle la vanne 3, la vanne 2 se trouvant dans la position indiquée, pour un débit d'azote de l'ordre de 1 bulle/ seconde, et tandis que l'on ferme V2 et V4 et que l'on fait le vide dans le ballon de stockage, on ajoute dans le réacteur, refroidi à  $-80^\circ$  par un bain carboglace-trichloréthylène, 4 millimoles d'amine (0,7 ml de diméthylamine à 33 % dans le benzène) puis 4 millimoles de nButyllithium (2,4 ml de solution commerciale à 15% dans l'hexane), et on agite  $\frac{1}{2}$  heure à  $-80^\circ$ . Ensuite, en manœuvrant la vanne 2, on laisse le ballon de stockage se remplir au  $\frac{1}{5}$  d'azote et  $\frac{4}{5}$  de fluorure de nitryle (qui attaque légèrement le

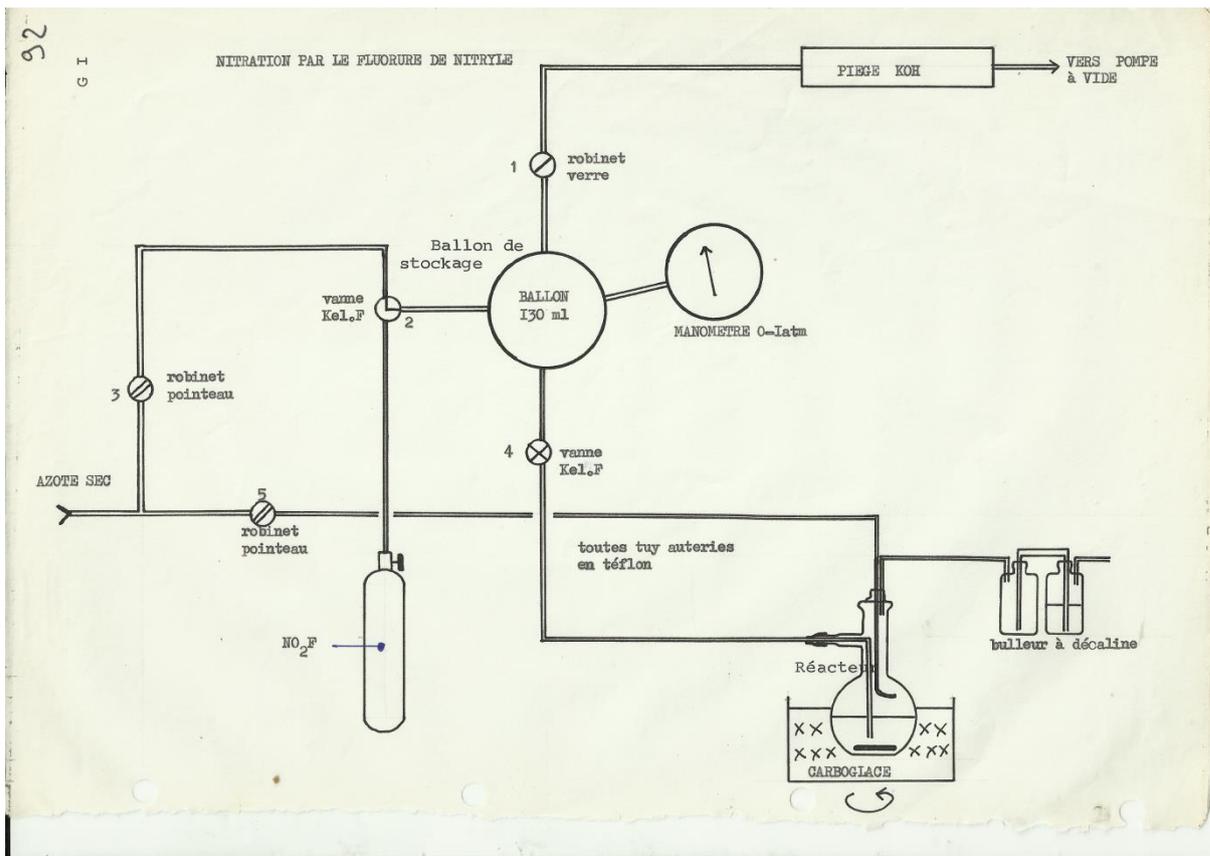
verre borosilicaté), puis en ouvrant la vanne 4, on chasse ce mélange gazeux sous pression d'azote dans le réacteur, le débit ayant été initialement fixé par le réglage de la vanne 3.

Au bout d'une heure, on laisse le contenu du réacteur revenir à la température ambiante sous balayage d'azote, ce qui s'accompagne parfois d'une légère production de fumées blanches, on concentre, filtre et sépare la diméthylnitramine par chromatographie en phase gazeuse. On l'identifie par spectrométrie de masse par comparaison avec un échantillon authentique (spectre G2).

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué en C.II.2 ; l'application de cette méthode au B-tributyl Borazène ne nous a conduit qu'à des produits de réaction avec le solvant, les B3262 et B5300 et probablement leurs dimères.



DIMETHYLNITRAMINE



## Bibliographie

- (1) T. HIRATA ; Study of Synthesis of N-nitroborazine compounds ;Nitryl chloride as nitrating agent ; Techn. Memo. 2010; PICATINNY ARSENAL, DOVER, NEW JERSEY.

## BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux:

- The chemistry of boron and its compounds.

Earl. L. MUETTERTIES – J. WILEY AND SONS.

- Organo-boron chemistry. Vol. 2.

H. STEINBERG – R.J. BROTHERTON – Interscience Publishers.

- (1) – the chemistry of boron and its compounds.

E.L. MUETTERTIES. Page 411.

- (2) – G. GROS – M. PASDELOUP – J.R. LAURENT – Soc. Chem. Fr. 1969, n°8, pages 2601 – 2604.

- (3) - O.T. BEACHLEY. J.A.C.S 1970, vol. 92, pages 5372-5376.

- (4) – W. SNEEDEN. Advances in mass spectrometry, vol. 3.

- (5) – M.F. RAPPERT – M.K. MAJUMDAR.

Advances in chemistry series. Vol. 42. Chapitre 21.

- (6) – DAHL – R. SCHAEFFER. J.A.C.S. 83, 3032 (1961).

- (7) – ROSS – I. WAGNER – J.L. BRADFORD.

Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, n°1, pages 93-98;

- (8) – R. HOFFMANN. Advances in chemistry series. Vol. 42, chapitre 8.

- (9) – Réf. (7) , pages 99-103.

- (10) – R.J BROTHERTON – A.Z Mc CHASKEY. Advances in chemistry series. Vol. 42, chapitre 14.