

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 269–278
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21509

Synthèse d'hétérocycles bore-azote-carbone. Structure cristallographique du diméthyl-2,4 *o*-tolyl-3 méthyl-8 dibora-2,4 diazaro-1,3 naphthalène

A. Thozet ^a, S. Allaoud ^b, T. Zaïr ^b, A. Karim ^b et B. Frange ^{c*}

^a *Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, URA 805, Université Claude-Bernard,
 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex (France)*

^b *Laboratoire de Chimie de Coordination, Université Cadi-Ayyad, Boulevard de Safi, Marrakech (Maroc)*

^c *Laboratoire de Physico Chimie Minérale 1, URA 116, Université Claude-Bernard,
 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex (France)*

(Reçu le 24 juillet 1990; rev. le 12 octobre 1990)

Abstract

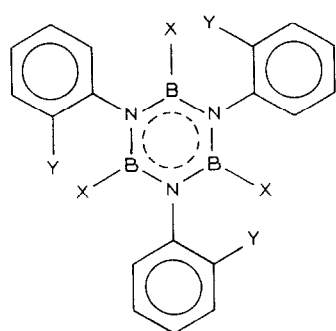
The reaction of anilines $o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ($Y = \text{H, F, Cl, Br, Me}$) with boron trihalides BX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) has been investigated. With BF_3 , only borazine derivatives ($o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NBX}$)₃ ($X = \text{F}$) could be obtained, whereas BI_3 mainly gives heterocycles related to diboradiazaronaphthalene ($o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NBX}$)₂ ($X = \text{I}$). The steric bulk of Y has been shown to play an important role in obtaining these boron–nitrogen–carbon heterocycles. After methylation ($X = \text{Me}$), all these derivatives have been characterised by NMR spectroscopy. The crystal structure of 2,4-dimethyl-3-*o*-tolyl-8-methyl-2,4-dibora-1,3-diazaronaphthalene has been determined. A slight puckering of the diboradiazaronaphthalene part of the molecule is observed, which results in a boat conformation for the mineral part of this heterocycle and a reduced conjugation with the adjacent benzene ring.

Résumé

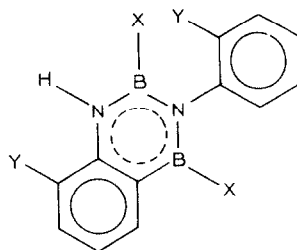
Nous avons étudié la réaction des anilines *ortho*-substituées $o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ($Y = \text{H, F, Cl, Br, Me}$) avec les halogénures de bore BX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$). Le fluorure de bore BF_3 conduit à la formation exclusive des borazines ($o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NBX}$)₃ ($X = \text{F}$) alors que BI_3 fournit essentiellement des hétérocycles dérivés du diboradiazaronaphtalène ($o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NBX}$)₂ ($X = \text{I}$), l'encombrement stérique du substituant Y jouant un rôle important dans cette réaction. Après méthylation ($X = \text{Me}$), tous ces dérivés ont été caractérisés par RMN. Nous avons réalisé la structure cristallographique du dérivé ($o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NBX}$)₂ ($X = Y = \text{Me}$) composé dans lequel nous avons pu mettre en évidence une non planéité du cycle diboradiazaronaphtalène, la partie minérale adoptant une légère forme bateau, d'où une conjugaison réduite avec la partie benzénique accolée.

Introduction

Dans plusieurs mémoires antérieurs [1,2], nous avons étudié la réaction des amines primaires aromatiques portant un substituant en position *ortho* $o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$



I



II

(Y = F, Cl, Br, Me...) sur les halogénures de bore BX_3 (X = Cl, Br), réactions qui conduisent soit à la formation d'hétérocycles du type borazine ($o\text{-}YC_6H_4NBX_3$) (I), soit à la formation d'hétérocycles du type diboradiazarobenzène (II). Le présent travail a été étendu à la réaction de BX_3 (X = F, I) sur ces mêmes amines aromatiques: avec BF_3 , il ne se forme que les trimères I alors que BI_3 favorise la formation des hétérocycles II, les résultats obtenus pouvant s'interpréter de façon très simple en considérant la dureté (mollesse) de l'halogénure de bore BX_3 et de l'amine aromatique. Nous avons également étudié la structure cristallographique de l'un de ces dérivés II (X = Me; Y = Me), le résultat le plus inattendu concernant la non planéité du cycle diboradiazaronaphtalène dont la partie minérale adopte une légère forme bateau alors que le substituant phényle est sensiblement perpendiculaire au plan moyen précédent. Il en résulte une conjugaison limitée à l'intérieur du cycle diboradiazaronaphtalène, la liaison carbone-bore n'ayant qu'un faible caractère de double liaison.

Résultats et discussion

Synthèse

L'ensemble de nos résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le Tableau 1, les hétérocycles du type borazine I ou diboradiazaronaphtalène II ayant été

Tableau 1

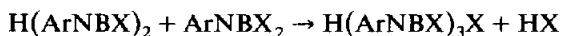
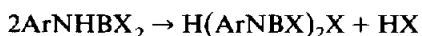
Action des anilines $o\text{-}YC_6H_4NH_2$ sur les halogénures de bore BX_3

Amine	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Naphtylamine-1	— ^a	+	+	+
Méthyl-2 aniline	—	—	+	+
Bromo-2 aniline	—	—	+	+
Chloro-3 méthyl-2 aniline	—	—	+	+
Chloro-4 méthyl-2 aniline	—	—	+	+
Chloro-5 méthyl-2 aniline	—	—	—	—
Chloro-2 aniline	—	—	—	+ ^b
Fluoro-2 aniline	—	—	—	+ ^c
Aniline	—	—	—	+ ^d

^a Sauf indications contraires, le signe — correspond à la formation des seuls trimères I, le signe + à la formation exclusive des hétérocycles II. ^b 60% de II et 40% de I par RMN du 1H . ^c 40% de II et 60% de I par RMN du 1H . ^d 80% de II et 20% de I d'après la référence 7.

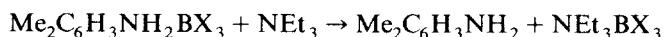
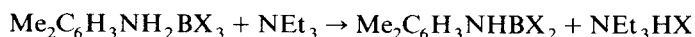
caractérisés, après méthylation ($X = \text{Me}$), essentiellement par RMN du proton ou par CPV. Signalons toutefois que les borazines précédents peuvent présenter une isométrie géométrique de type *cis-trans* suivant la position du substituant Y par rapport au plan du cycle borazine, les groupements aryles étant sensiblement perpendiculaires au plan du cycle borazine; cette atropisométrie, dont il ne sera pas tenu compte ici, a déjà fait l'objet d'une publication séparée [3]. On notera également que si les hétérocycles du type borazine présentent une bonne stabilité à l'hydrolyse il n'en est pas de même pour les hétérocycles II pour lesquels la nature de Y joue un rôle essentiel. C'est ainsi que le dérivé II ($X = \text{Me}$; $Y = \text{Cl}$) s'hydrolyse rapidement, un résultat analogue ayant été signalé pour II ($X = \text{Et}$, $Y = \text{H}$) [4] alors que les dérivés II ($X = \text{Me}$; $Y = \text{Br}$, Me) possèdent une stabilité très supérieure, certains de ces dérivés avec des substituants naphtyles n'étant pas affectés par chauffage à reflux en présence de solutions de soude concentrée [5].

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 confirment de façon très exacte nos hypothèses antérieures à savoir que la dureté de l'halogénure de bore favorise la formation des trimères I de type borazine, sa mollesse celle des hétérocycles du type diboradiazaronaphtalène (II). En effet, la réaction du fluorure de bore sur les amines aromatiques conduit dans tous les cas aux trimères; on utilise en fait la réaction du complexe $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ sur les anilines correspondantes en présence d'une base tertiaire (dans notre cas $\text{C}_6\text{H}_5\text{NEt}_2$) selon une méthode classique [6]. Quant à l'iodure de bore, il fournit bien les hétérocycles II, soit seuls, soit en présence des trimères. Une telle différence de comportement entre BF_3 et BI_3 peut se justifier simplement si l'on envisage les intermédiaires linéaires formés lors de la décomposition thermique des complexes ArNH_2BX_3 , soit le schéma [7]:

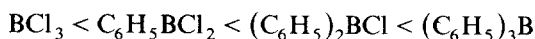


Dans le cas de BI_3 ($X = \text{I}$), le dimère à chaîne linéaire correspondant $\text{H}(\text{ArNBI})_2\text{I}$ conduit directement, par réaction intramoléculaire, à la formation des hétérocycles de type II tandis qu'avec BF_3 ($X = \text{F}$), le composé $\text{H}(\text{ArNBF})_2$ réagit de façon intermoléculaire sur ArNHBf_2 pour donner le trimère à chaîne linéaire $\text{H}(\text{ArNBF})_3\text{F}$ qui se cyclise en donnant le borazine. Le fait que l'on obtienne uniquement le trimère à partir de la chloro-5 méthyl-2 aniline s'explique facilement si l'on considère que, pour des raisons d'ordre stérique, la cyclisation en position 6 qui conduirait aux hétérocycles II est impossible. Quoiqu'il en soit, l'influence de l'halogénure de bore est très nette: BF_3 , acide dur favorise la condensation B-N qui conduit aux trimères I alors que BI_3 , acide mou favorise la condensation B-C qui conduit aux hétérocycles II, l'amine primaire aromatique étant considérée comme un réactif ambident avec un centre dur sur l'azote et un centre mou sur le carbone en *ortho*. L'influence du substituant Y en *ortho* de l'amine initiale nécessite une explication un peu plus subtile. En effet, mise à part la naphtylamine-1 pour laquelle des paramètres géométriques bien particuliers implique une densité électronique élevée en position *ortho* (la double liaison 1-2 dans cette amine a presque un caractère éthylénique), il faut reconnaître que pour la série des *ortho*-anilines considérées, les écarts calculés par la méthode de Hückel [2] sont des plus faibles et ne justifient pas les différences de comportement observées vis à vis des halogénures de bore. Or, d'une part, pour le

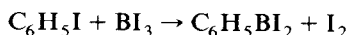
calcul des effets électroniques selon cette méthode, on fait l'hypothèse d'un cycle benzénique plan contenant l'atome d'azote; d'autre part, les effets stériques, certainement importants, ne sont pas pris en compte. On sait par ailleurs que la présence d'un substituant encombrant en *ortho* d'une amine primaire aromatique, comme c'est le cas pour l'*ortho*-toluidine, empêche que l'azote se trouve dans le plan du cycle: de ce fait l'azote devient plus dur en raison de son caractère sp_3 accru et par conséquent le carbone plus mou. Par des considérations analogues, on peut penser qu'une aniline substituée en *ortho* et *ortho'* voit sa dureté augmentée pour devenir une base forte. C'est ainsi que si l'on considère les complexes formés entre la diméthyl-2,6 aniline et un halogénure de bore BX_3 ($X = Cl, Br$), on peut avoir en présence de triéthylamine les deux réactions concurrentes:



Il y a donc compétition entre les deux acides H^+ et BX_3 vis à vis de NEt_3 . Avec BCl_3 , les deux réactions se produisent simultanément, le composé $Me_2C_6H_3NHBCl_2$ réagissant à son tour sur l'aniline formée pour conduire à la formation de produits linéaires dont la cyclisation conduit à la formation des trimères du type borazine. Avec BBr_3 , au contraire, c'est essentiellement la deuxième réaction qui se produit et, par action de l'amine libérée sur le complexe initial, on obtient essentiellement le dérivé $B(NHC_6H_3Me_2)_3$, d'où l'impossibilité de former les trimères [8]. Il est également intéressant de remarquer que la réaction de $C_6H_5BCl_2$ sur l'*ortho*-toluidine conduit également à la formation de l'hétérocycle II ($X = C_6H_5$; $Y = Me$) [9], l'utilisation de $C_6H_5BCl_2$ au lieu de BCl_3 ayant pour effet de diminuer l'acidité de Lewis sur le bore. On peut également considérer que $C_6H_5BCl_2$ possède une mollesse comparable à BBr_3 . Par conséquent, parallèlement à la série des halogénures de bore BX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) dont la dureté varie avec l'électronégativité, on peut proposer l'échelle suivante de mollesse croissante:



Cette classification se justifie dans la mesure où le benzène ainsi que $C_6H_5^-$ constituent des bases molles alors que l'ion Cl^- serait une base plutôt dure [10]. Dans le même ordre d'idées, la formation d'une liaison bore-carbone dans un composé aromatique peut se réaliser facilement en utilisant l'iodure de bore selon la réaction [11]:



L'application systématique de réactions de ce genre a permis la synthèse de nombreux hétérocycles contenant deux atomes de bore [12].

Etude cristallographique

La structure moléculaire du composé II ($X = Me$; $Y = Me$) a été étudiée par diffraction des Rayons X. Le Tableau 2 présente les détails de la détermination de structure. Les paramètres cristallins ont été affinés à l'aide d'un traitement par moindres carrés des positions angulaires de 25 réflexions. Aucune variation significative des intensités n'a été notée au cours de la mesure. Après correction de Lorentz-polarisation, les facteurs de structure ont été corrigés de l'absorption empiriquement (balayage selon l'angle ψ). Ces traitements initiaux ont été faits en

Tableau 2

Données cristallographiques, paramètres de mesures et d'affinement de II (X = Me; Y = Me)

Formule	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ B ₂
Groupe d'espace	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i>	10.043(2) Å
<i>b</i>	14.032(2) Å
<i>c</i>	11.097(1) Å
α	90.0°
β	90.0°
γ	90.0°
Volume	1563.8(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Masse volumique	1.113 g cm ⁻³
Dimension du cristal	0.5 × 0.5 × 0.3 mm
μ (Cu-K α)	4.16 cm ⁻¹
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	Cu-K α : 1.54178 Å
Monochromateur	Graphite
Balayage	ω -2 θ
Intervall de balayage	(1-73°)
Nombre de réflexions	2483
Nombre de paramètres	216
<i>R</i>	0.0476
Pondération	unitaire

utilisant les programmes SDP [13]. L'hypothèse de structure a été obtenue par les méthodes directes en utilisant le programme MULTAN [14]. L'ensemble des positions des atomes autres que les atomes d'hydrogène a été ainsi déterminé. L'affinement avec les facteurs de structure *F* a été fait selon une méthode des moindres carrés en utilisant la matrice complète (SHELX76) [15]. Les positions calculées des atomes d'hydrogène ont été affinées. Par contre, le facteur d'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été fixé. Un calcul de série de Fourier-différence à la fin de l'affinement donne des pics résiduels inférieurs à 0.1 e Å⁻³. Les dessins ont été faits avec le programme PLUTO [16]. Le Tableau 3 donne les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique moyens. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valence sont réunis dans le Tableau 4 et 5. La liste des paramètres thermiques anisotropiques et celle des facteurs de structure sont disponibles auprès des auteurs.

La molécule étudiée est constituée de deux cycles: un cycle de type phényle et un cycle de type diboradiazaronaphtalène comportant un cycle benzénique fusionné avec une partie minérale constituée de deux atomes de bore et deux d'azote (Fig. 1). Dans le premier cycle, la liaison C(4)-C(5) avec 1.346(8) Å s'écarte notablement de la longueur standard (1.395 Å), les mêmes anomalies se retrouvant dans la partie hydrocarbonée de l'autre cycle dont les longueurs C-C varient de 1.369(4) à 1.421(4) Å. Toutefois, de tels écarts n'ont sans doute pas de signification particulière dans la mesure où ils résultent sans doute de la structure géométrique de l'*ortho*-toluidine initiale qui est encore inconnue. Dans le cycle minéral, les longueurs B-N varient de 1.405(4) à 1.454(4) Å soit une longueur moyenne de 1.428 Å peu différente de celle observée dans les borazines: 1.430 pour (C₆H₅NBCl)₃ [17], 1.423

Tableau 3

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique moyens de II (X = Me; Y = Me)

Atome	x	y	z	B (Å ²)
C(1)	0.8989(3)	0.3508(2)	0.4924(4)	5.69(8)
C(2)	0.9810(4)	0.3950(2)	0.5757(4)	7.0(1)
C(3)	0.9756(6)	0.4941(5)	0.5872(5)	9.6(2)
C(4)	0.8882(6)	0.5458(3)	0.5127(7)	10.8(2)
C(5)	0.8096(6)	0.5011(4)	0.4324(6)	10.4(2)
C(6)	0.8122(5)	0.4027(3)	0.4203(5)	7.8(1)
C(7)	1.0704(5)	0.3409(3)	0.6537(5)	9.4(1)
C(8)	1.0279(4)	-0.0943(2)	0.3405(4)	7.02(9)
C(9)	1.0998(3)	0.2687(2)	0.3224(4)	6.20(8)
C(10)	0.7049(4)	0.2355(3)	0.6310(4)	8.0(1)
C(11)	0.8262(3)	0.0822(2)	0.5304(4)	5.05(6)
C(12)	0.9176(3)	0.0440(2)	0.4489(3)	4.72(6)
C(13)	0.9307(3)	-0.0558(2)	0.4320(4)	5.47(7)
C(14)	0.8523(4)	-0.1144(2)	0.5023(4)	6.65(9)
C(15)	0.7610(4)	-0.0797(3)	0.5832(4)	7.1(1)
C(16)	0.7488(4)	0.0167(2)	0.5984(4)	6.43(8)
N(17)	0.9033(2)	0.2484(2)	0.479	4.89(5)
N(18)	0.9963(3)	0.1071(2)	0.3838(3)	4.94(5)
B(19)	0.8129(4)	0.1903(3)	0.5454(4)	5.47(8)
B(20)	0.9986(4)	0.2068(2)	0.3958(4)	4.81(7)

pour (C₂H₅NBC₂H₅)₃ [18] et 1.441 Å pour (C₆H₅NBC₆H₅)₃ [19]. D'autre part, l'angle B(19)–N(17)–B(20) avec 121.2(2)° est plus grand que l'angle N(17)–B(20)–N(18) avec 116.7(3)°; des résultats analogues ont été signalés pour (ClBNH)₃ [20] mais aussi dans le cas de l'hexaphénylborazine précédent [19]. Dans ce même cycle, la distance C(11)–B(19) (1.532(5) Å) est légèrement plus courte que la simple liaison bore–carbone de BMe₃ (1.578 Å), résultat en accord avec nos hypothèses antérieures sur la conjugaison qui existe entre C(11) et B(19) [21]. Dans le même ordre d'idées, la liaison C(12)–N(18) avec 1.390(4) Å est nettement plus courte que la liaison C(1)–N(17) qui est de 1.445(4) Å autre preuve de la conjugaison qui existe à l'intérieur du cycle diboradiazaronaphtalène. Enfin, l'angle entre le plan du phényle

Tableau 4

Distances interatomiques (Å) de II (X = Me; Y = Me)

Atome 1	Atome 2		Atome 1	Atome 2	
C(1)	C(2)	1.385(5)	C11	C12	1.396(5)
C(1)	C(6)	1.389(6)	C11	C16	1.421(5)
C(1)	N(17)	1.445(4)	C11	B19	1.532(5)
C(2)	C(3)	1.398(6)	C12	C13	1.418(4)
C(2)	C(7)	1.460(6)	C12	N18	1.390(4)
C(3)	C(4)	1.407(8)	C13	C14	1.380(5)
C(4)	C(5)	1.346(9)	C14	C15	1.372(6)
C(5)	C(6)	1.388(6)	C15	C16	1.369(5)
C(8)	C(13)	1.509(5)	N17	B19	1.424(4)
C(9)	B(20)	1.565(5)	N17	B20	1.454(4)
C(10)	B(19)	1.575(6)	N18	B20	1.405(4)

Tableau 5

Angles de valence (°) de II (X = Me; Y = Me)

Atome 1	Atome 2	Atome 3		Atome 1	Atome 2	Atome 3	
C(2)	C(1)	C(6)	121.6(3)	C(8)	C(13)	C(12)	120.2(3)
C(2)	C(1)	N(17)	119.6(3)	C(8)	C(13)	C(14)	122.4(3)
C(6)	C(1)	N(17)	118.8(3)	C(12)	C(13)	C(14)	117.4(3)
C(1)	C(2)	C(3)	118.9(4)	C(13)	C(14)	C(15)	122.7(3)
C(1)	C(2)	C(7)	122.0(3)	C(14)	C(15)	C(16)	119.4(4)
C(3)	C(2)	C(7)	119.1(4)	C(11)	C(16)	C(15)	121.7(4)
C(2)	C(3)	C(4)	118.9(5)	C(1)	N(17)	B(19)	119.8(2)
C(3)	C(4)	C(5)	121.0(5)	C(1)	N(17)	B(20)	119.0(2)
C(4)	C(5)	C(6)	121.2(5)	B(19)	N(17)	B(20)	121.2(2)
C(1)	C(6)	C(5)	118.5(4)	C(12)	N(18)	B(20)	126.5(3)
C(12)	C(11)	C(16)	117.0(3)	C(10)	B(19)	C(11)	121.7(3)
C(12)	C(11)	B(19)	120.6(3)	C(10)	B(19)	N(17)	121.3(3)
C(16)	C(11)	B(19)	122.4(3)	C(11)	B(19)	N(17)	117.1(3)
C(11)	C(12)	C(13)	121.8(3)	C(9)	B(20)	N(17)	122.4(2)
C(11)	C(12)	N(18)	117.7(2)	C(9)	B(20)	N(18)	120.9(3)
C(13)	C(12)	N(18)	120.5(3)	N(17)	B(20)	N(18)	116.7(3)

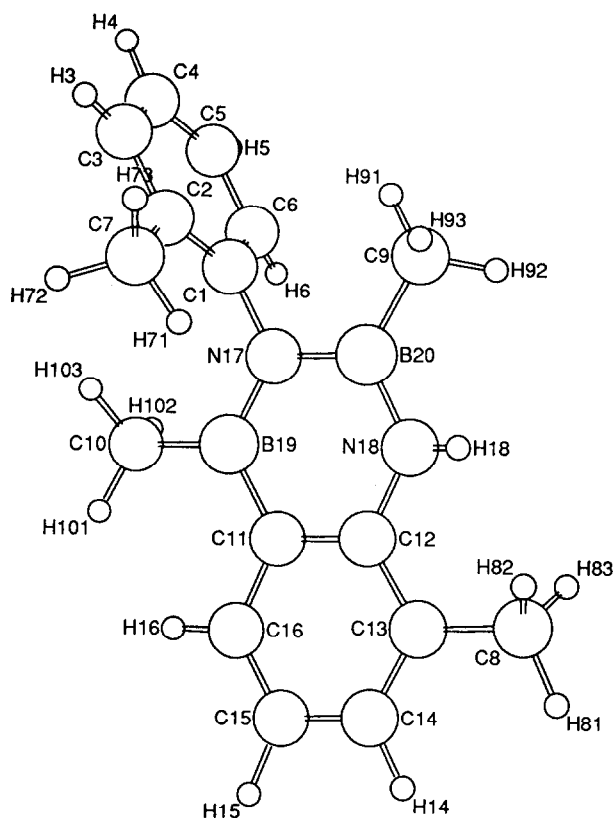


Fig. 1. Vue de la molécule perpendiculairement au plan organominéral.

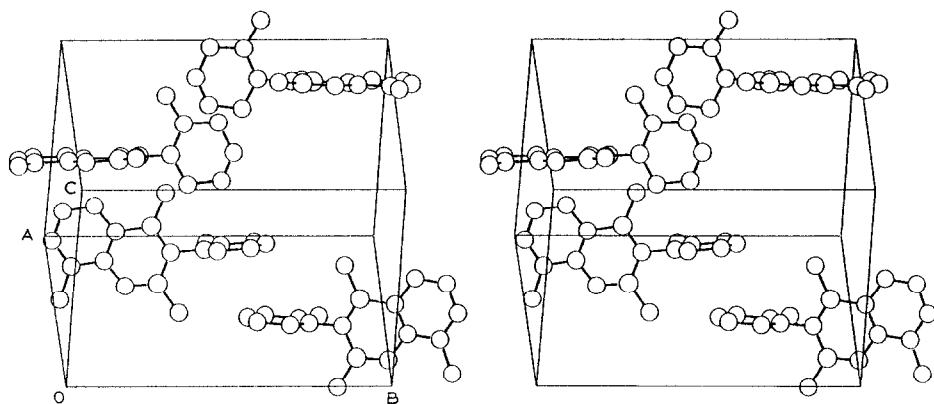


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure cristalline. Seuls les atomes non hydrogène sont représentés.

extracyclique et le plan moyen du cycle diboradiazaronaphtalène est de $89.7(1)^\circ$, soit une disposition pratiquement perpendiculaire comme on pouvait le prévoir. Par contre, le cycle diboradiazaronaphtalène n'est pas plan, la partie minérale adoptant une conformation de type bateau alors que la partie benzénique s'écarte peu de la planéité. C'est ainsi que les atomes N(18) et B(19) se trouvent au dessus du plan moyen du cycle diboradiazaronaphtalène alors que les atomes C(11) et B(20), C(12) et N(17) sont situés en dessous. Les écarts sont toutefois minimes puisque la distance calculée entre les atomes N(18) et B(19) est de $2.823(4)$ Å au lieu de $2.878(6)$ et $2.891(1)$ Å pour les couples C(11),B(20) et C(12),N(17) respectivement, valeurs très éloignées des 1.752 Å mesurés dans le borazine de type Dewar ($^t\text{BuNB}^i\text{Pr}$)₃ [22]. La Figure 2 montre une vue stéréoscopique de la structure cristalline du composé II. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals entre les molécules.

L'écart à la planéité observé pour la partie minérale de cet hétérocycle, même s'il reste faible, est tout à fait inattendu d'autant plus que les hétérocycles du type diboradiazaronaphtalène II se forment de préférence aux borazines I qui eux adoptent généralement des structures planes. C'est ainsi que le borazine (HNBH)₃ est généralement considéré comme plan [23], avec une distance B–N de 1.435 Å, ainsi que la plupart de ses dérivés. Toutefois, cette planéité disparaît par formation de complexes comme c'est le cas pour (MeNBMe)₃ · AlBr_3 [24] et (MeNBMe)₃ · GaCl_3 [25]: dans les deux cas, le cycle borazine adopte une structure de type chaise plus ou moins déformée, le ligande étant relié à l'un des atomes d'azote. Une conformation de type chaise est également observée dans le cas du complexe $\pi\text{-(EtNBet)}_3 \cdot \text{Cr(CO)}_3$ [26]. Le cycle borazine peut également être déformé pour des raisons d'ordre stérique; c'est ainsi que le N,B:N',B':N'',B'' tris-(*o,o'*-biphénylène)borazine adopte une légère forme chaise [27] par suite de l'interaction entre les atomes d'hydrogène des groupements biphényles qui se traduit par une perte d'aromaticité du cycle borazine. C'est également pour des raisons d'ordre stérique que le borazine ($^t\text{BuNB}^i\text{Pr}$)₃ précédemment décrit présente l'une des rares conformations de type bateau connues pour un dérivé du borazine [22]. Quoiqu'il en soit, dans le cas qui nous concerne, la déformation observée ne peut pas être due à l'encombrement stérique du substituant *o*-tolyle puisque le cycle correspondant se

place perpendiculairement au plan moyen du cycle diboradiazaronaphtalène; par contre cette forme bateau peut résulter de la structure initiale de l'*ortho*-toluidine dans laquelle l'atome d'azote se trouve en dehors du plan du cycle benzénique.

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. La préparation des dérivés chlorés, bromés et fluorés des borazines a déjà été décrite dans des mémoires antérieurs [1,3].

Reaction de BI₃ avec la méthyl-2 aniline

Dans 40 ml de chlorobenzène saturé d'azote, on dissout 4.6 g (0.0117 mol) d'iodure de bore préparé et purifié selon une méthode classique [28] et l'on ajoute à cette solution très lentement 1.26 g (0.0117 mol) de méthyl-2 aniline dans 5 ml du même solvant, à 0 °C, en agitant énergiquement. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute 0.014 mol de CH₃MgI dans 50 ml d'éther diéthylique préparé sous azote. Après reflux d'une heure, le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, puis le solvant est éliminé sous pression réduite pour donner 1.2 g de dérivé II (X = Me; Y = Me) identifié, après recristallisation, par son point de fusion $F = 78^{\circ}\text{C}$ ($F = 76-77^{\circ}\text{C}$ [1]) et son spectre de RMN ¹H (Rdt = 78.4%). Le même mode opératoire a été appliqué à la bromo-2, chloro-2 et fluoro-2 aniline ainsi qu'à la méthyl-2 chloro-3 et méthyl-2 chloro-4 aniline avec des rendements respectifs de 72, 66, 60, 65 et 74% [29].

Bibliographie

- 1 S. Allaoud, M. El Mouhtadi et B. Frange, *Nouv. J. Chim.*, 9 (1985) 499.
- 2 S. Allaoud et B. Frange, *Phosphorus Sulfur*, 28 (1986) 129.
- 3 S. Allaoud, T. Zaïr, A. Karim et B. Frange, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1447.
- 4 R. Köster et K. Iwasaki, *Adv. Chem. Ser.*, 42 (1964) 148.
- 5 J. Cueilleron et B. Frange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 107; *idem, ibid.*, (1972) 584.
- 6 J.J. Harris et B. Rudner, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1258.
- 7 J.R. Blackborow et J.C. Lockhart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1303.
- 8 R.K. Bartlett, H.S. Turner, R.J. Warne, M.A. Young et I.J. Lawrenson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 479.
- 9 J.R. Blackborow et J.C. Lockhart, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1343.
- 10 B. Saville, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 966.
- 11 W. Siebert, F.R. Rittig et M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 305.
- 12 W. Siebert, R. Full, J. Edwin et K. Kinberger, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 823.
- 13 B.A. Frenz, *Structure Determination Package 1982*, College Station, Texas 77840 and Enraf-Nonius, Delft, Netherlands.
- 14 P. Main, S.E. Fiske, S.L. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq et M.M. Woolfson, *MULTAN 80. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Data*, 1980.
- 15 G. Sheldrick, *SHELX76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 16 W.D. Motherwell et W. Clegg, *PLUTO78*, Program for Plotting Molecular and Crystals Structures, University of Cambridge, England, 1978.
- 17 W. Schwarz, D. Lux et H. Hess, *Cryst. Struct. Comm.*, 6 (1977) 431.
- 18 M.A. Viswamitra et S.N. Vaidya, *Z. Kristallogr.*, 119 (1964) 468.
- 19 D. Lux, W. Schwarz et H. Hess, *Cryst. Struct. Comm.*, 8 (1979) 33.
- 20 D.L. Coursen et J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1742.
- 21 S. Allaoud, H. Bitar, M. El Mouhtadi et B. Frange, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 123.

- 22 P. Paetzold, C. von Plath, G. Schmid et R. Boese, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1069.
- 23 W. Harshbarger, G.H. Lee, R.F. Porter et S.H. Bauer, Inorg. Chem., 8 (1969) 1683.
- 24 K. Anton, H. Fusstetter et H. Nöth, Chem. Ber., 114 (1981) 2723.
- 25 K. Anton et H. Nöth, Chem. Ber., 115 (1982) 2668.
- 26 B. Huttner et B. Krieg, Chem. Ber., 105 (1972) 3437.
- 27 P.J. Roberts, D.J. Brauer, Y.H. Tsay et C. Krüger, Acta Crystallogr., B30 (1974) 2673.
- 28 J. Cuelleron et H. Mongeot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 76.
- 29 S. Allaoud, Thèse d'Etat, Marrakech, juin 1990.