



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/12/20
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/07/03
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/10/11
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/06/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/004512
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/053981
(30) Priorité/Priority: 2001/12/21 (FR01/16734)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07F 5/02* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
VAULTIER, MICHEL, FR;
ALCARAZ, GILLES, FR;
DURIEZ, CHRISTOPHE, FR;
EUZENAT, LIENN, FR;
RIBOURDOUILLE, YANN, FR
(73) Propriétaires/Owners:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR;
UNIVERSITE DE RENNES 1, FR
(74) Agent: NORTON ROSE OR S.E.N.C.R.L., S.R.L./LLP

(54) Titre : COMPOSES (ARYL) (AMINO)BORANES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION
(54) Title: (ARYL) (AMINO) BORANE COMPOUNDS, METHOD FOR PREPARING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne des composés (aryl) (amino)boranes et un procédé pour leur préparation. Les composés ont la Formule A-BH-NR¹R² dans laquelle R¹ et R² sont choisis parmi les alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les arylalkyles, ou bien R¹ et R² forment ensemble un alkylène, et A représente un groupe aromatique ou hétéroaromatique éventuellement polycondensé, ou un groupe choisi parmi les groupes vinyloxy, diényles, polyényles et alcynyles, l'ensemble de ces groupes portant éventuellement au moins un substituant. Les composés sont obtenus par un procédé consistant à préparer un complexe amine-borane R¹-R²-NH.BH₃, à le transformer en aminoborane R¹R²NBH₂ par chauffage, puis à faire réagir avec un composé A-X dans lequel X est un groupe partant.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
3 juillet 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/053981 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 5/02

[FR/FR]; 11, rue de la Tour des Pêcheurs, F-67000 Strasbourg (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/04512

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoulch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :

20 décembre 2002 (20.12.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/16734 21 décembre 2001 (21.12.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE DE RENNES 1 [FR/FR]; 2, rue du Thabor, F-35065 Rennes (FR).(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
VAULTIER, Michel [FR/FR]; 15, rue des Carrières, F-35410 Châteaugiron (FR). ALCARAZ, Gilles [FR/FR]; 1, rue Robelin, F-35000 Rennes (FR). DURIEZ, Christophe [FR/FR]; Résidence Clos du Roi, 12, rue Maréchal de Lattre de Tassigny, F-78780 Maurecourt (FR). EUZENAT, Lisenn [FR/FR]; 7, rue Leconte de Lisle, F-35000 Rennes (FR). RIBOURDOUILLE, Yann

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: (ARYL) (AMINO) BORANE COMPOUNDS, METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : COMPOSES (ARYL) (AMINO)BORANES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns (aryl) (amino) borane compounds and a method for preparing same. Said compounds are of formula A-BH-NR¹R², wherein: R¹ and R² are selected among linear, branched or cyclic alkyl radicals, and arlyalkyl radicals, or R¹ and R² form together an alkylene; and A represents an aromatic or heteroaromatic group optionally polycondensed, or a group selected among the vinyl, dienyl, polyenyl and alkynyl groups, all said groups optionally bearing at least one substituent. The compounds are obtained by a method which consists in preparing an amine-borane R¹R²NH.BH₃ complex, in transforming it into aminoborane R¹R²NBH₂ by heating, then in reacting it with an A-X compound wherein X is a leaving group.(57) Abrégé : L'invention concerne des composés (aryl) (amino)boranes et un procédé pour leur préparation. Les composés ont la Formule A-BH-NR¹R² dans laquelle R¹ et R² sont choisis parmi les alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les arylalkyles, ou bien R¹ et R² forment ensemble un alkylène, et A représente un groupe aromatique ou hétéroaromatique éventuellement polycondensé, ou un groupe choisi parmi les groupes vinyles, diényles, polyényles et alcynyles, l'ensemble de ces groupes portant éventuellement au moins un substituant. Les composés sont obtenus par un procédé consistant à préparer un complexe amine-borane R¹-R²NH.BH₃, à le transformer en aminoborane R¹R²NBH₂ par chauffage, puis à faire réagir avec un composé A-X dans lequel X est un groupe partant.

WO 03/053981 A1

Composés (aryl) (amino)boranes, procédé pour leur préparation

La présente invention concerne des composés (aryl)-(amino)boranes, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

Les acides et esters arylboroniques sont généralement
5 préparés par borylation de dérivés organomagnésiens ou lithiens aromatiques. Ces méthodes sont coûteuses, nécessitent des conditions particulières et ne sont pas générales, ce qui les rend assez peu attractives. Ils ont également été préparés par réaction de composés tétraalkoxydibore avec des
10 dérivés aromatiques bromés ou iodés en présence de catalyseurs au palladium (T. Ishiyama et al., J. Org. Chem., 1995, 60, 7508). Cette méthode ne fait pas intervenir d'organomagnésiens ou lithiens, mais la préparation des composés tétraalkoxydibore nécessite l'utilisation de sodium ou de
15 potassium métallique fondu à haute température dans des solvants hautement inflammables, ce qui rend la méthode dangereuse. Le pinacolborane peut réagir avec des dérivés aromatiques bromés ou iodés en présence de catalyseurs au palladium pour donner des esters arylboroniques du pinacol
20 (M. Murata et al., J. Org. Chem., 1997, 62, 6458). Cependant, le pinacolborane, préparé à partir du complexe borane-diméthylsulfure ($\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$), est un produit volatil, utilisé en excès et peu réactif. Les esters boroniques obtenus sont très stables et ne permettent pas une refonctionnalisation
25 aisée autour de l'atome de bore.

Le but de la présente invention est de proposer des boranes utilisables notamment dans une réaction de couplage, c'est-à-dire une réaction de borylation de divers dérivés, qui peuvent être préparés par un procédé simple, qui
30 présentent une stabilité suffisante pour être stockés, et qui peuvent être refonctionnalisés aisément. C'est pourquoi la présente invention a pour objet des composés aminoboranes ainsi qu'un procédé pour les préparer.

Les composés de la présente invention répondent à la
35 formule $\text{A-BH-NR}^1\text{R}^2$ dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont des groupes identiques ou différents choisis parmi les groupes alkyles linéaires, les groupes

alkyles ramifiés, les groupes alkyles cycliques, les groupes arylalkyles, ou bien les deux groupes R^1 et R^2 forment ensemble un groupe alkylène, et

- A représente:

- 5 a) un groupe aromatique éventuellement polycondensé, portant éventuellement au moins un substituant
- b) un groupe hétéroaromatique éventuellement polycondensé, portant éventuellement au moins un substituant
- 10 c) un groupe choisi parmi les groupes vinyles, diényles, polyényles et alcynyles, portant éventuellement au moins un substituant

lesdits substituants éventuels des groupes définis en a), b) et c) étant choisis parmi les alkyles, les alkoxy, les amino, les dialkylamino, les halogènes, les groupements nitriles, 15 les groupements esters, les groupements amides, les groupements aldéhydes protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, les groupements cétones protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, les groupements trialkylsilyle et les groupements dialkoxyboryle.

20 Lorsqu'un substituant R^1 ou R^2 est un groupe alkyle, il est choisi de préférence parmi les alkyles linéaires ayant de 2 à 20 atomes de carbone, les alkyles ramifiés ayant de 3 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyles ayant de 3 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer l'isopropyle, le 25 cyclohexyle, l' α -méthylbenzyle. Les substituants R^1 et R^2 peuvent être des groupes chiraux.

Lorsqu'un substituant R^1 ou R^2 est choisi parmi les groupes arylalkyles, il peut être un groupe R^8 -Ph-CH(R^3) dans lequel Ph représente un groupe phényle, R^8 représente H ou un 30 substituant choisi parmi les halogènes, les alkyles, les alkoxy, les alkylthio, les groupements cétones protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, et les groupements trialkylsilyle, et R^3 est un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone. Le méthylbenzyle est particulièrement préféré.

35 Lorsque R^1 et R^2 forment un groupe alkylène, le groupe alkylène est de préférence un groupe $-CR^4R^5-(CH_2)_n-CR^6R^7-$ dans lequel $3 \leq n \leq 5$ et les substituants R^4 à R^7 sont choisis indépendamment les uns des autres parmi H et les radicaux

alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone. Le 1,1,5,5-tétraméthylpentylène est un biradical particulièrement préféré.

Comme exemple de substituant A, on peut citer en particulier le phényle, le tolyle et le méthoxyphényle.

Les composés de la présente invention peuvent être préparés par un procédé en deux étapes, dans lequel :

- Au cours de la première étape, on prépare un complexe amine-borane $R^1R^2NH.BH_3$, puis on le transforme en aminoborane $R^1R^2NBH_2$ par chauffage.
- Au cours de la deuxième étape, on fait réagir l'aminoborane $R^1R^2NBH_2$ avec un composé A-X dans lequel X est un groupe partant, en présence d'une quantité catalytique d'un complexe d'un métal de transition et d'une base, dans un solvant organique aprotique ou une amine puis on élimine le solvant et les réactifs excédentaires. De préférence, le solvant a un point d'ébullition entre 50°C et 250°C. Le groupe partant X peut être par exemple un atome d'halogène, ou un groupement triflate, tosylate, mésylate, diazonium ou phosphate.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un 2-aryl-5,5-diméthyl-1,3,2-dioxaborinane, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini précédemment avec le 2,2-diméthylpropane-1,3-diol.

La présente demande concerne également un procédé de préparation d'une acide arylboronique, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini précédemment avec du méthanol en excès pour obtenir un aryldiméthoxyborane, puis à hydrolyser l'aryldiméthoxy-borane.

La présente demande concerne aussi un procédé de préparation d'un composé (B,B-diaryl)aminoborane, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini précédemment avec un composé A-X en présence d'un catalyseur de Pd(0) et d'une base.

3a

La présente demande concerne également un procédé de préparation d'un composé A-A, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini précédemment avec un composé A-Z en présence d'un catalyseur de Pd(0), d'une base et d'eau.

Dans un premier mode de réalisation, pour préparer le complexe amine-borane lors de la première étape, on fait réagir sous atmosphère inerte, une amine R^1R^2NH avec une source de borane dans un solvant aprotique polaire à une température inférieure à $50^\circ C$, puis on élimine le solvant sous vide. La source de borane peut être un complexe commercial tel que $Me_2S.BH_3$ ou $THF.BH_3$. La durée de la réaction est au moins égale à 2 heures. Le solvant aprotique polaire utilisé dans cette étape est choisi de préférence parmi les éthers. On peut citer en particulier le THF, le dioxane, le DME ou diglyme, et le tertiobutylméthyléther (TBDME).

Dans un deuxième mode de réalisation, le complexe amine-borane peut être préparé au cours de la première étape par réaction du chlorhydrate de l'amine $R^1R^2NH.HCl$ avec $NaBH_4$ ou KBH_4 dans un solvant approprié tel que le THF ou un mélange éther/eau, selon un procédé décrit par Polivka et al. (Coll. Czech. Chem. Commun., 1969, 34, 3009). Le complexe amine-

25

30

borane $R^1R^2NH.BH_3$ est ensuite isolé par filtration et élimination du solvant sous vide.

Dans les deux cas, l'aminoborane $R^1R^2NBH_2$ est ensuite obtenu par chauffage du complexe amine-borane, suivi d'une
5 distillation. Le chauffage est effectué à une température qui dépend de la nature des groupements R^1 et R^2 . Elle est de $130^\circ C$ pour $R^1 = R^2 =$ isopropyle. L'aminoborane pur obtenu après distillation peut être stocké sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon.

10 Le solvant organique de la deuxième étape est choisi de préférence parmi les carbures aromatiques, les amines et les éthers. On peut citer en particulier le dioxane, le THF, le toluène et le xylène.

La base introduite dans le milieu réactionnel lors de la
15 deuxième étape du procédé est choisie parmi les trialkylamines cycliques ou linéaires, les amines secondaires cycliques ou linéaires, les amines aromatiques du type pyridine ou quinoléine.

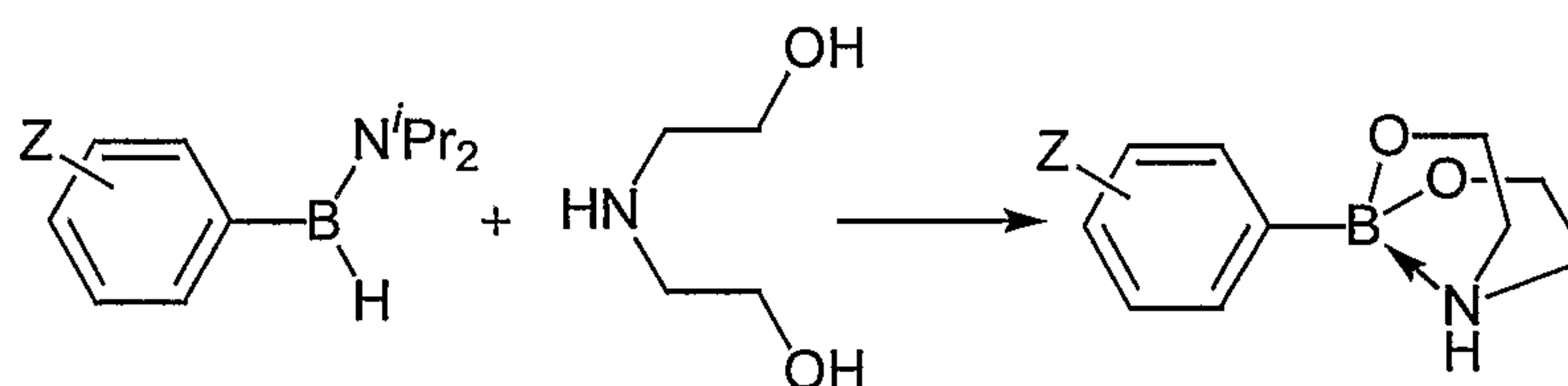
Le complexe d'un métal de transition est de préférence
20 un composé de palladium stabilisé par un ligand. Le composé de palladium peut être choisi parmi $PdCl_2$, le diacétylacéto-
nate de palladium $Pd(acac)_2$, l'acétate de palladium $Pd(OAc)_2$, le cyanure de palladium $Pd(CN)_2$, le chlorure d'allylpalladium
 $(CH_2=CHCH_2PdCl)_2$. Le ligand peut être une phosphine, choisie
25 par exemple parmi la triphénylphosphine PPh_3 , le triphényl-
phosphinetrisulfonate de sodium TPPTS. Le ligand peut en outre être un arsine tel que par exemple le triphénylarsine,
un nitrile aromatique ou non choisi par exemple parmi l'acé-
tonitrile ou le benzonitrile, un isonitrile choisi par exem-
30 ple parmi l'isonitrile de méthyle ou l'isonitrile de tertio-
butyle, une imine aromatique ou hétéroaromatique telle que par exemple la N-méthylbenzylimine, ou un imidazo-2-ylidène
tel que par exemple le N,N'-dibenzylimidazo-2-ylidène.

Un composé selon la présente invention peut être utilisé
35 comme réactif pour diverses réactions, et notamment pour des couplages de Suzuki-Miyaura.

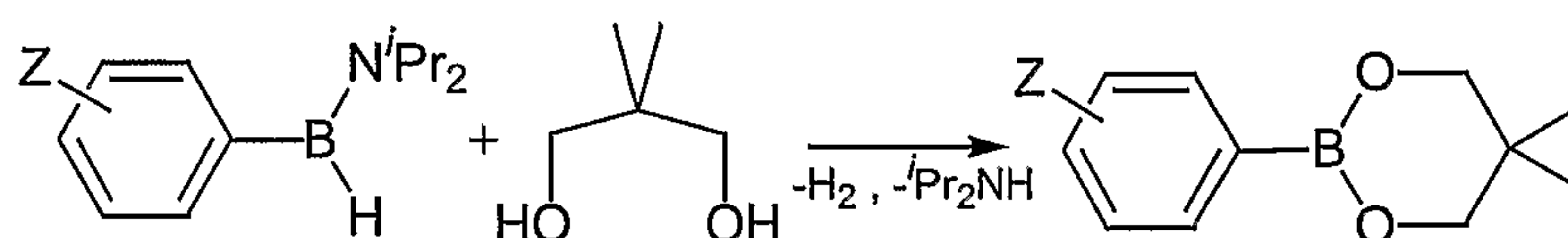
Quelques réactions particulières sont illustrées ci-
après à titre d'exemple par un schéma réactionnel, donné dans

chacun des cas pour un composé aminoborane dans lequel $R^1 = R^2 = iPr$ et A est un groupe phényle portant un substituant Z. Bien entendu, des réactions similaires peuvent être effectuées à l'aide de composés aminoborane obtenus à partir d'amines autres que la diisopropylamine.

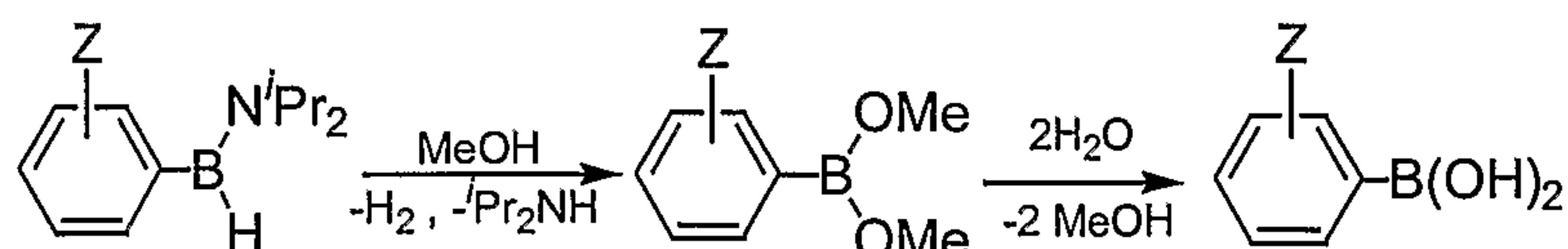
- La réaction d'un composé selon l'invention avec une diéthanolamine permet d'obtenir un arylboratane, selon le schéma réactionnel suivant :



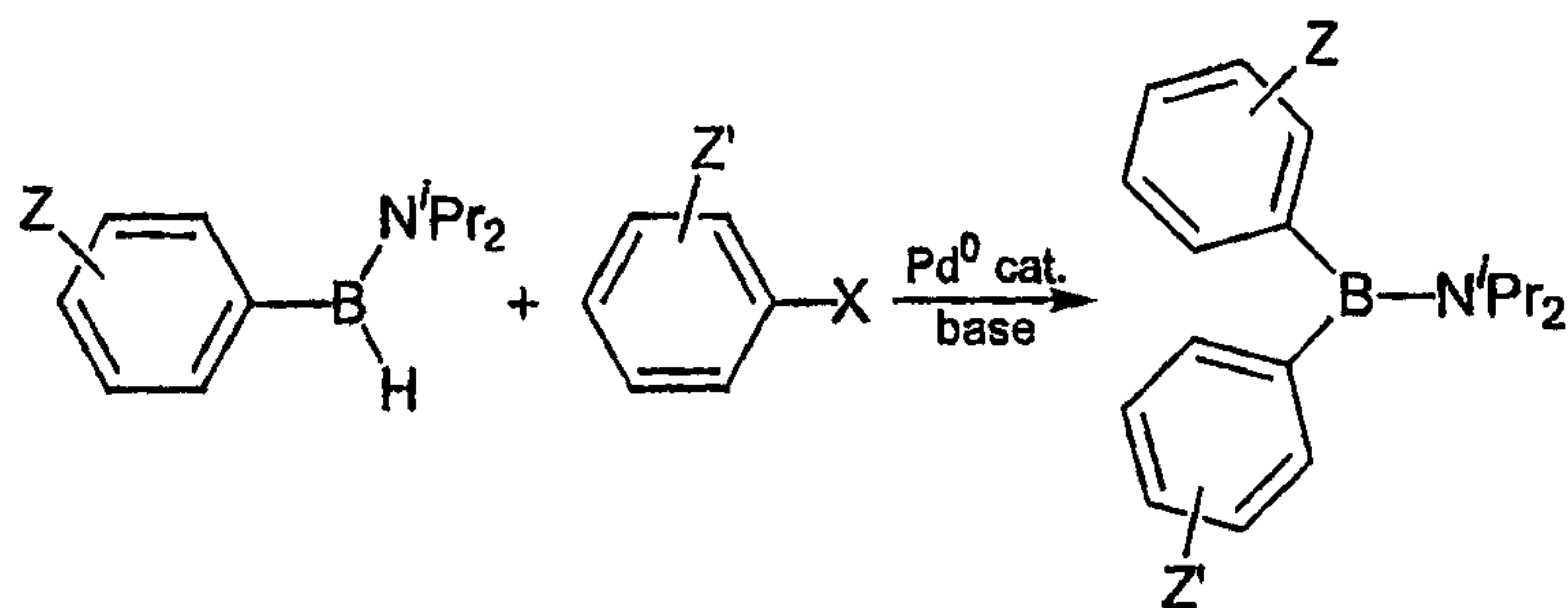
10 - La réaction d'un composé selon l'invention avec le 2,2-dimethylpropane-1,4-diol permet d'obtenir un un 2-aryl-5,5-diméthyl-1,3,2-dioxaborinane, selon le schéma réactionnel suivant :



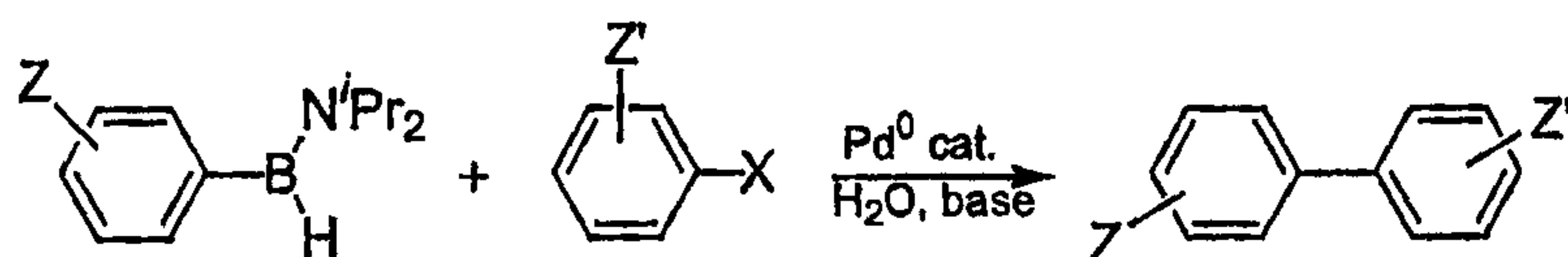
15 - La réaction d'un composé selon l'invention avec du méthanol en excès permet d'obtenir un aryldiméthoxyborane qui peut ensuite être hydrolysé en acide arylboronique, selon le schéma réactionnel suivant :



20 - La réaction d'un composé selon l'invention avec un composé A-X en présence d'un catalyseur de Pd(0) et d'une base permet d'obtenir un composé (B,B-diaryl)aminoborane, selon le schéma réactionnel suivant :



5 - la réaction d'un composé selon l'invention avec un composé A-X en présence d'un catalyseur de Pd(0), d'une base et d'eau permet d'obtenir un composé Ar-Ar, selon le schéma réactionnel suivant :



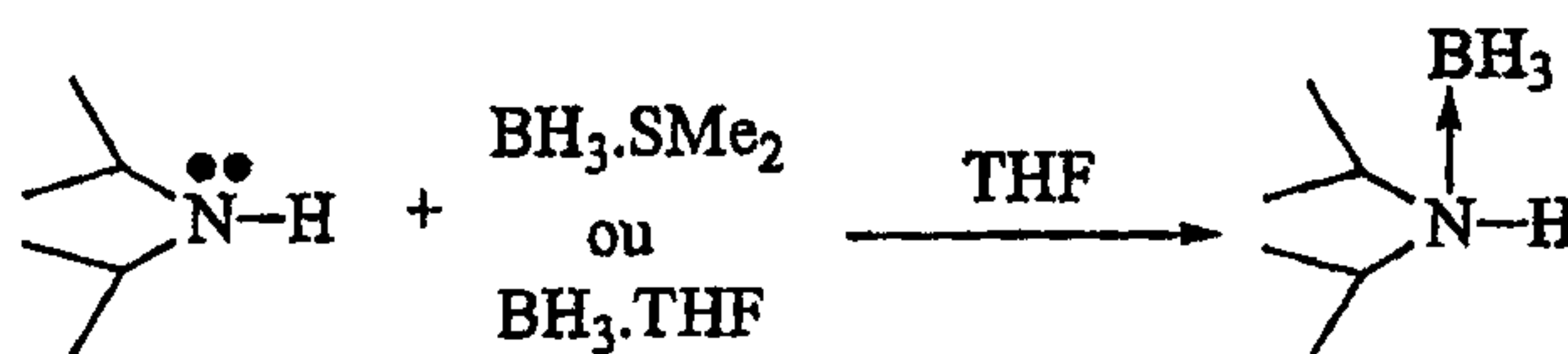
La présente invention est décrite ci-après plus en détail, à l'aide d'exemples auxquels elle n'est toutefois pas limitée.

10

Exemple 1

(p-tolyl) (diisopropylamino)borane

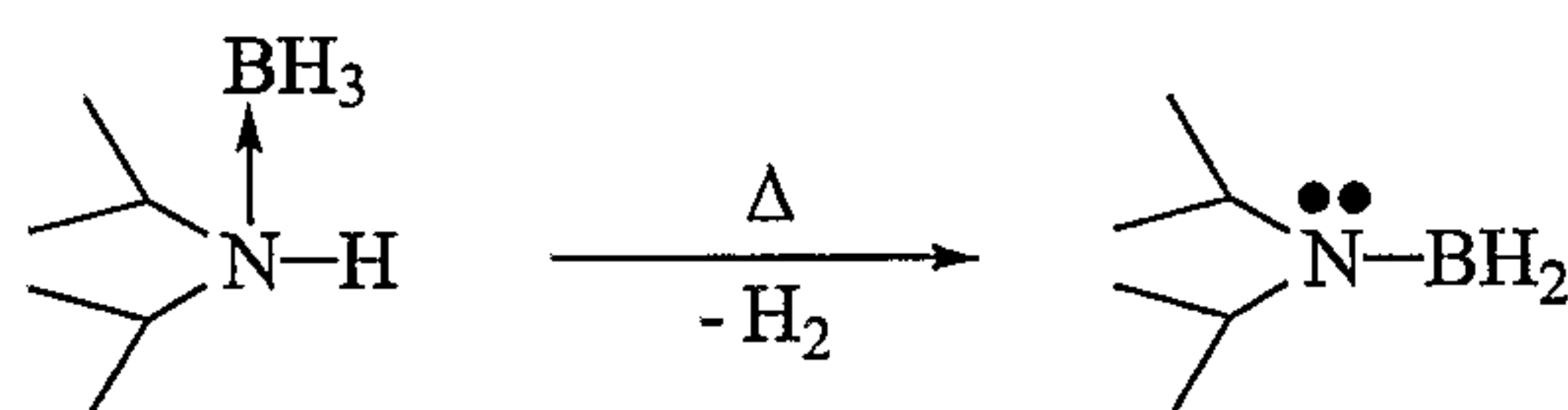
Préparation du complexe diisopropylamine-borane



15 Dans un Schlenk de 250 ml préalablement séché sous argon, on introduit sous agitation 50 ml (357 mmol) de diisopropylamine fraîchement distillée sur hydrure de calcium et 50 ml de THF anhydre. On refroidit le mélange réactionnel à -78°C à l'aide d'un bain froid éthanol/azote liquide et on instille 36,5 ml du complexe commercial BH₃.SMe₂ 9,77M
20 (357 mmol). On laisse remonter en 2h la température du milieu réactionnel jusqu'à l'ambiante. On évapore ensuite le THF à la pompe à palette sous un vide de 0,01 mmHg et l'on obtient 41 g du complexe diisopropylamine-borane sous la forme d'un liquide de consistance sirupeuse. Les caractéristiques
25 spectroscopiques du composés sont données ci-après.

	RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) :	1,25 (q, 3H, $^1J_{\text{BH}}=97\text{Hz}$, BH_3)
		1,26 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=2,6\text{Hz}$, CH_3)
		1,29 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=2,6\text{Hz}$, CH_3)
		3,10 (dhept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=2,6\text{Hz}$, CH)
5		3,45 (m, 1H, NH)
	RMN ^{11}B (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3}$) :	-21,4 (q, $^1J_{\text{BH}}=97\text{Hz}$, BH_3)
	RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$)	19,4 (s, 2C, CH_3)
		21,4 (s, 2C, CH_3)
		52,5 (s, 2C, CH)
10	Spectrométrie de masse :	calculée pour $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}^{11}\text{B}]^{\bullet+}$:114,1454
		trouvée (i.e.) : 114,1432 (19 ppp)

Préparation du diisopropylaminoborane :



A l'aide d'un bain de sable, un Schlenk de 250 ml
 15 contenant 41g (356,5 mmol) du complexe diisopropylamine-
 borane pur et surmonté d'une colonne à distiller munie d'un
 thermomètre rodé et connectée à un ballon récepteur ainsi
 qu'à un bulleur est porté à 160°C (température du sable). Un
 dégagement régulier de dihydrogène se produit et se maintient
 20 au cours de la montée en température. La température de
 distillation du diisopropylaminoborane en tête de colonne est
 de 91-93°C. Le diisopropylaminoborane distille sous la forme
 d'un liquide incolore. On récupère 36g (318,5 mmol) de
 composé, correspondant à un rendement de 89%.

25 Caractéristiques spectroscopiques :

	RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) :	1,3 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6,7\text{ Hz}$, CH_3)
		3,4 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6,7\text{ Hz}$, CH)
		5,0 (q, 2H, $^1J_{\text{BH}}=125,9\text{ Hz}$, BH_2)
	RMN ^{11}B (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3}$) :	35,4 (t, $^1J_{\text{BH}}=126\text{ Hz}$, BH_2)
30	RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$)	23,8 (s, 4C, CH_3)
		51,1 (s, 2C, CH)
	Infra-rouge	2488 et 2460 cm^{-1} (ν_{BH})
	Spectrométrie de masse :	calculée pour $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^{11}\text{B}]^{\bullet+}$:113,1376
		trouvée (i.e.) : 113,1371 (4 ppm)

Préparation du (p-tolyl) (diisopropylamino)borane

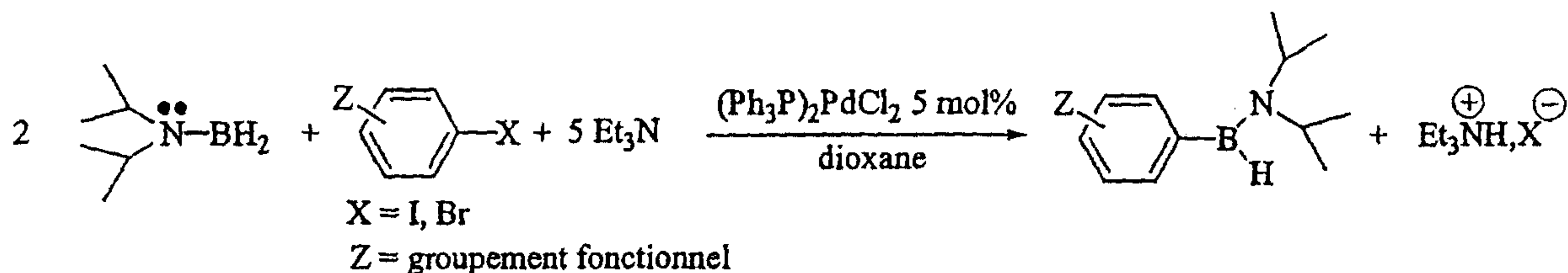
Dans un schlenk de 250 ml préalablement séché sous argon on a introduit 0,343 g (0,49 mmol) de catalyseur au palladium (Ph₃P)₂PdCl₂, 2,129 g (9,8 mmol) de p-iodotoluène, 6,8 ml (49 mmol) de triéthylamine, 30 ml de dioxane et 3 ml (19,5 mmol) de diisopropylaminoborane. Le schlenk a ensuite été muni d'un réfrigérant connecté par le haut à un bulleur. Le mélange réactionnel a été mis sous agitation magnétique et chauffé à 70°C pendant 15 h. On a ensuite laissé le mélange réactionnel revenir sous argon à la température ambiante. Le solvant et les excès de réactifs ont été évaporés sous le vide d'une pompe à palette. Le résidu obtenu a été repris dans de l'éther anhydre, puis filtré sous argon sur Celite® 545 sèche. Le filtrat a été à nouveau évaporé et le résidu distillé au Kugel-Rohr (T=30-35°C) sous un vide de 0,01 mm Hg. On a isolé 1,694 g (Rdt = 85%) d'une huile incolore. Les caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes :

	RMN ¹ H (CDCl ₃ , δppm/TMS)	1,22 (d, 6H, ³ J _{HH} =6,6 Hz, CH ₃ iPr)
		1,38 (d, 6H, ³ J _{HH} =6,6 Hz, CH ₃ iPr)
20		2,44 (s, 3H, CH ₃ Tolyl)
		3,45 (hept, 1H, ³ J _{HH} =6,6 Hz, CH iPr)
		4,33 (hept, 1H, ³ J _{HH} =6,6 Hz, CH iPr)
		7,23 (d, 2H, ³ J _{HH} =7,8 Hz, CH aryl)
		7,45 (d, 2H, ³ J _{HH} =7,8 Hz, CH aryl)
25	RMN ¹³ C (CDCl ₃ , δppm/TMS)	21,9 (s, 1C, CH ₃ Tolyl)
		22,7 (s, 2C, CH ₃ iPr)
		27,6 (s, 2C, CH ₃ iPr)
		45,0 (s, 1C, CH iPr)
		49,7 (s, 1C, CH iPr)
30		128,8 (s, 2C, CH aryl)
		133,6 (s, 2C, CH aryl)
		137,8 (s, 1C, C ^{IV} -CH ₃ aryl)
	RMN ¹¹ B (CDCl ₃ , δppm/Et ₂ O.BF ₃)	37,8 (d, ¹ J _{BH} =80,5 Hz, BH)
	Infra-rouge	2477 et 2443 cm ⁻¹ (ν _{BH})
35	Spectrométrie de masse	calculée pour C ₁₃ H ₂₂ BN] ⁺ : 203,18453
		Trouvée(i.e.): 203,1845 (0,2 ppm)

Exemple 2

On a préparé divers aryl(diisopropylamino)boranes à partir de diisopropylamine-borane obtenu conformément au mode opératoire décrit dans l'exemple 1, selon le procédé

5 suivant :

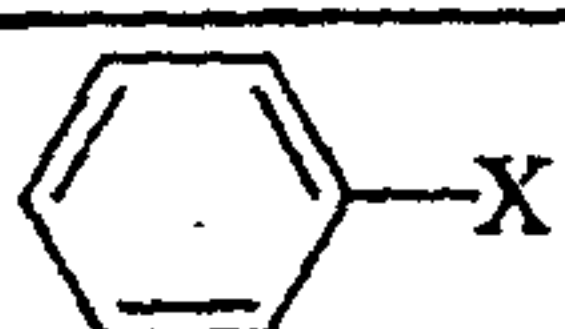
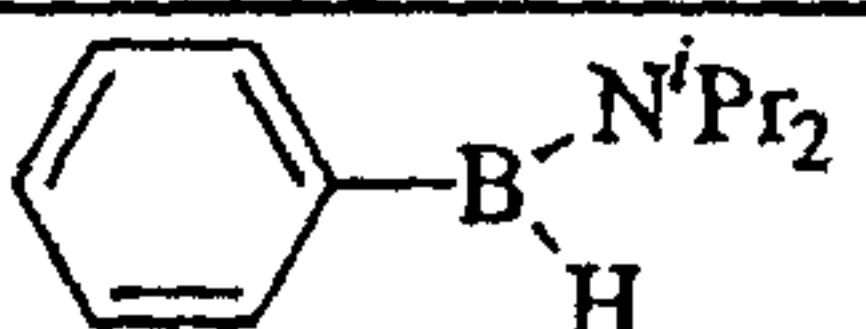
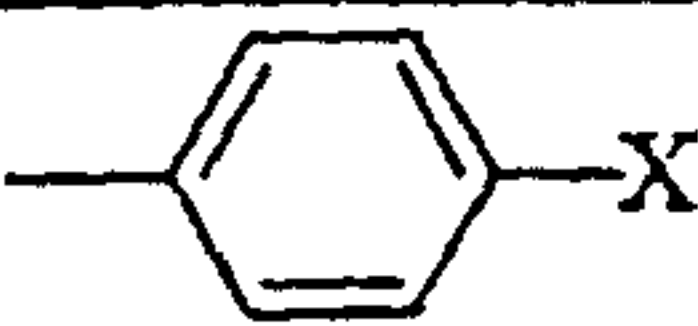
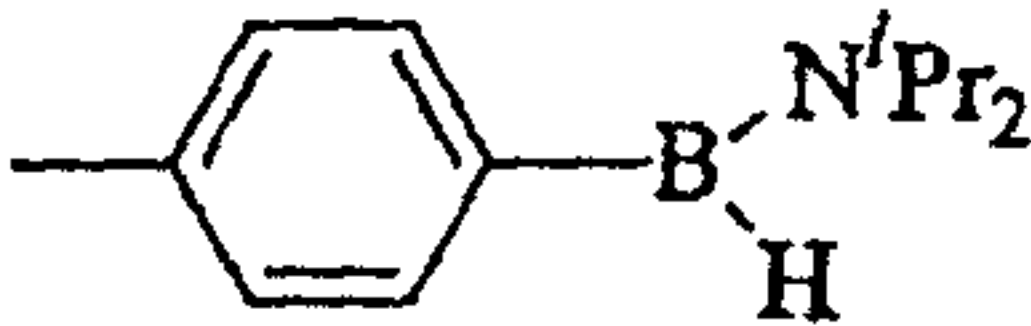

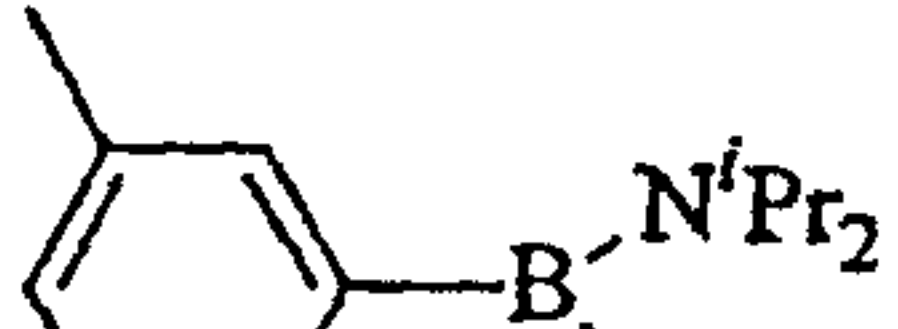
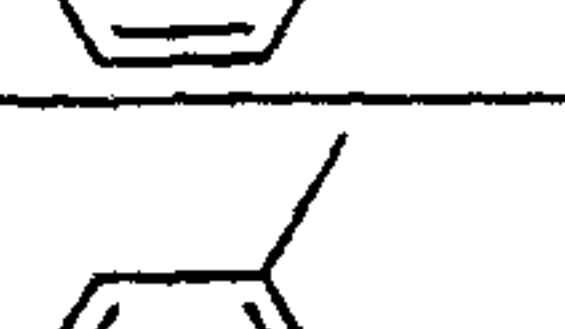
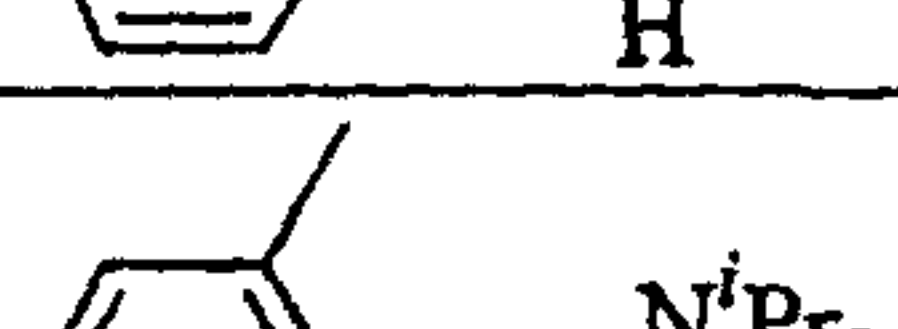


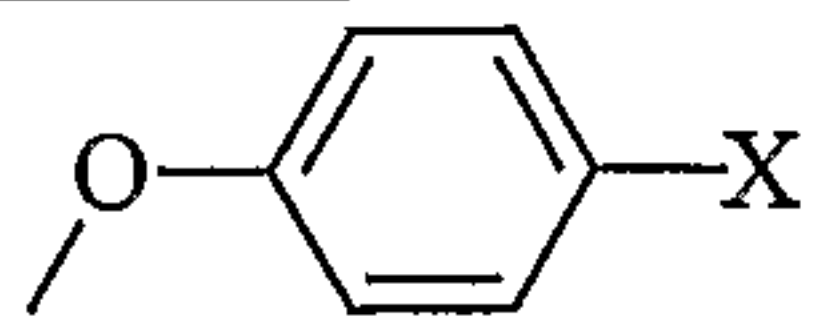
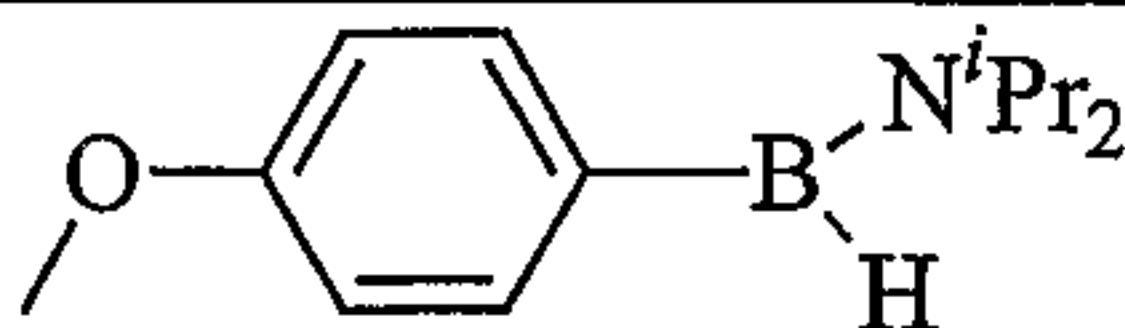
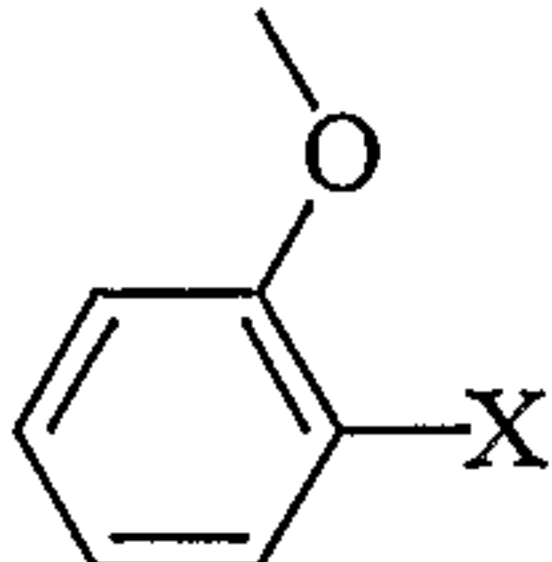
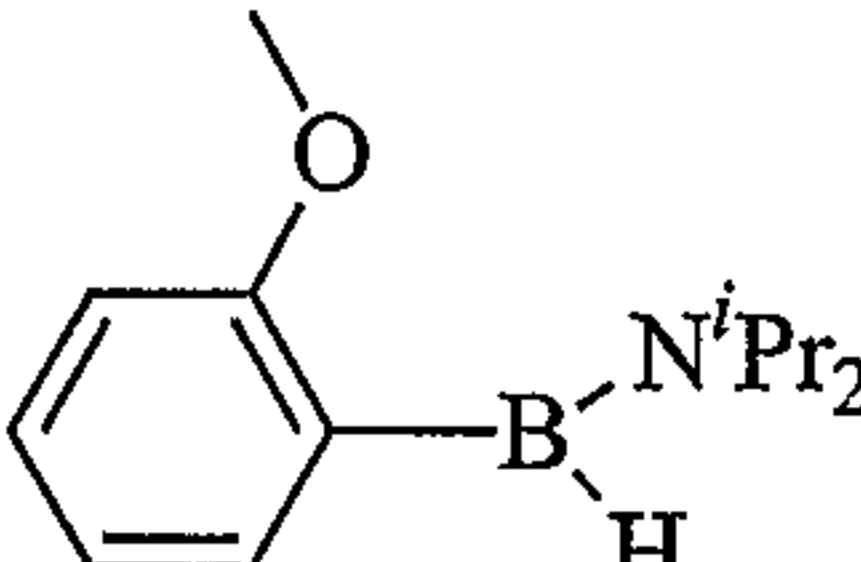
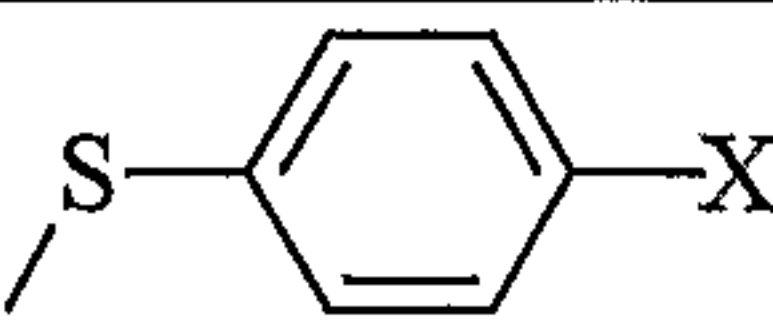
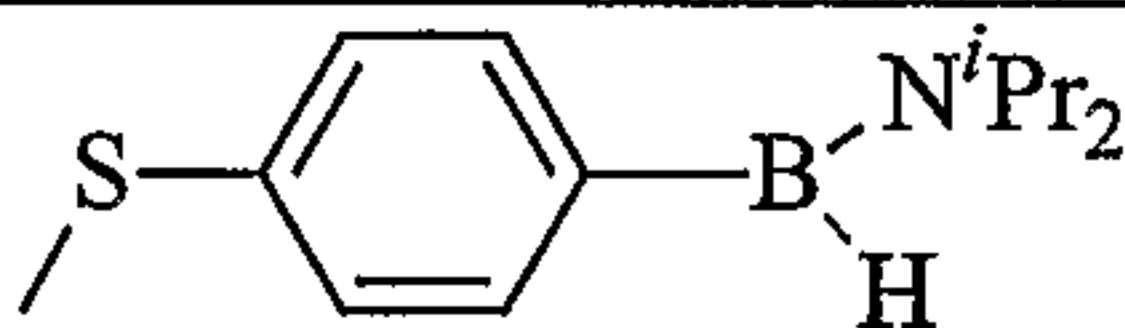
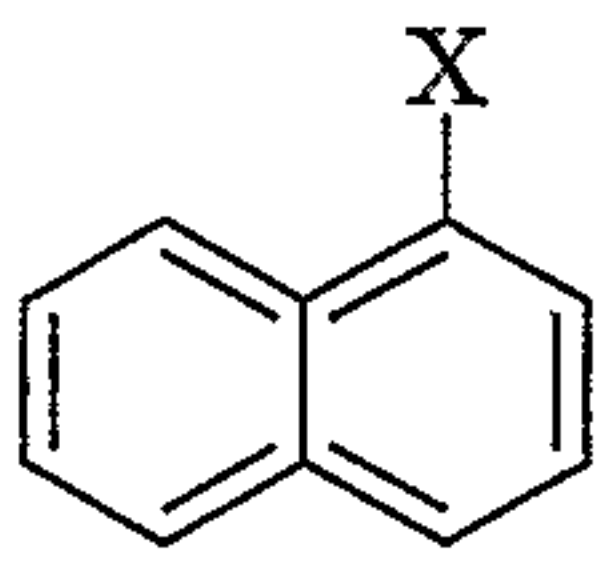
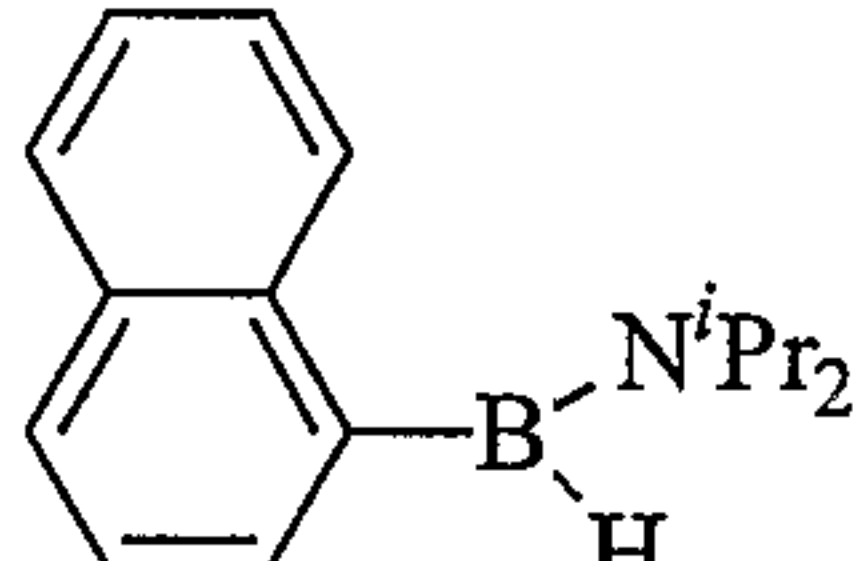
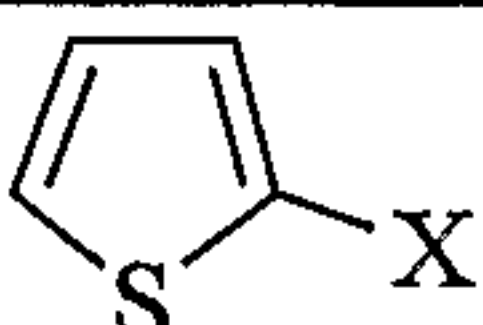
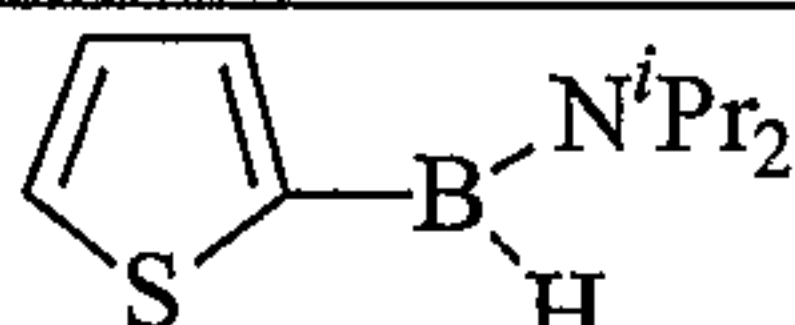
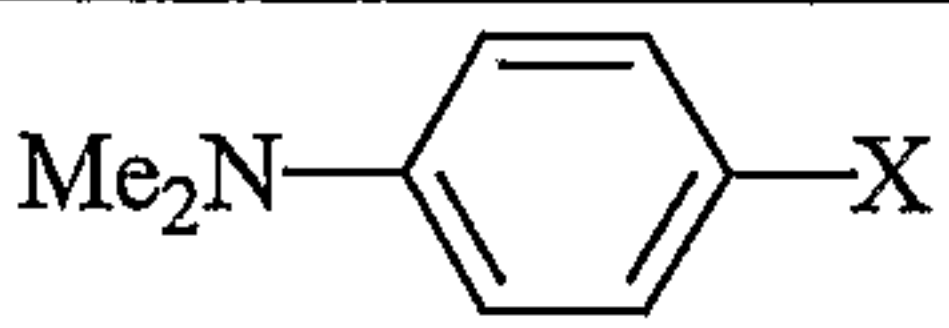
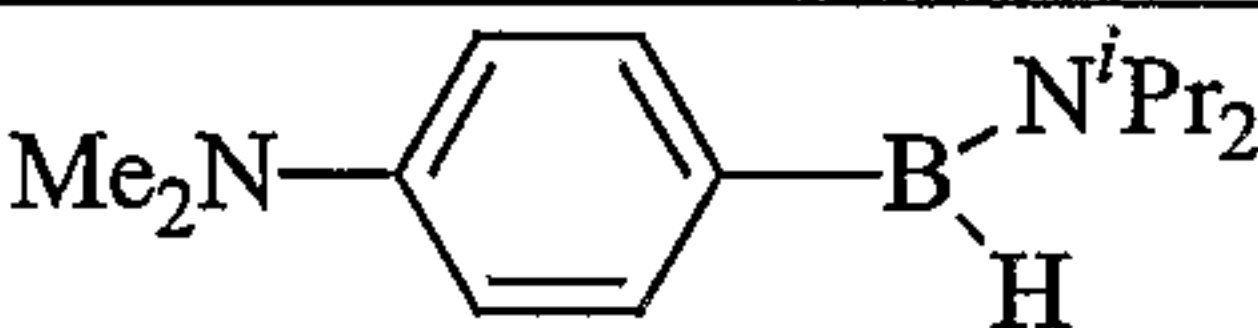
Dans un Schlenk de 250 ml préalablement séché sous argon on introduit 1 équivalent de catalyseur au palladium $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 20 équivalents d'halogénure d'aryle, 100 équiva-

10 lents de triéthylamine, 700 équivalents de dioxane et 40 équivalents de diisopropylaminoborane. Le Schlenk est ensuite muni d'un réfrigérant connecté par le haut à un bulleur. Le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique et chauffé à 70°C pendant 15 h. On laisse ensuite le mélange

15 réactionnel revenir sous argon à la température ambiante. Le solvant et les excès de réactifs sont évaporés sous le vide d'une pompe à palette. Le résidu obtenu est repris dans de l'éther anhydre puis filtré sous argon sur celite® 545 sèche. Le filtrat est à nouveau évaporé et le résidu est distillé au

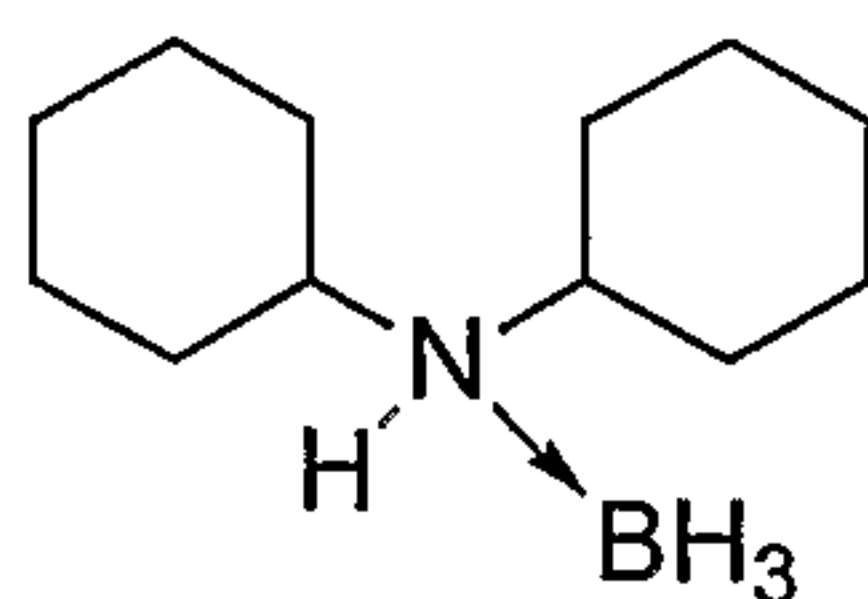
20 Kügel-Rohr sous le vide d'une pompe à palette. Le tableau suivant indique le produit obtenu à partir de divers halogénures, ainsi que le rendement du produit isolé.

Halogénure d'aryle	X	Arylamino-borane	Rdt (isolé)
	I Br		100% 75%
	I Br		85% 80%
	I Br		91% 73%
	I Br		94% 50%

	I Br		100% 93%
	I Br		86% 87%
	Br		90%
	I Br		80% 25%
	I		99%
	I		95%

Exemple 3**(p-méthoxyphényl) (N,N-dicyclohexylamino)borane**

Préparation du complexe N,N-dicyclohexylamine-borane



5 Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a préparé le complexe N,N-dicyclohexylamine-borane en utilisant la N,N-dicyclohexylamine à la place de la diisopropylamine. On a obtenu 9,52 g du complexe dicyclohexylamine-borane sous la forme d'un solide blanc (rendement : 97%). Les caractéristiques spectroscopiques du composés sont données ci-après.

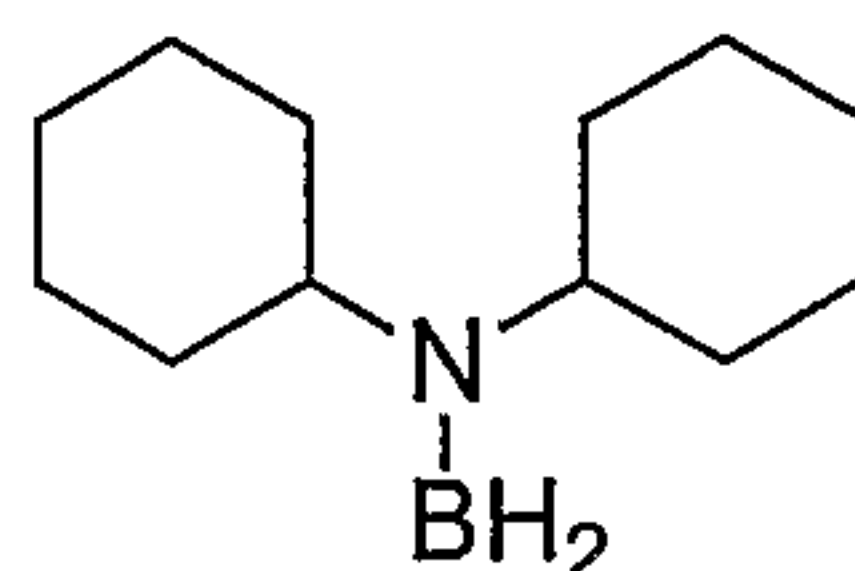
10 RMN ¹H (CDCl₃, δppm/TMS) :
 1,00-1,50 (m, 4 H, CH₂ cyclohexyl)
 1,50-2,05 (m, 16 H, CH₂ cyclohexyl)
 2,70-3,05 (m, 2 H, CH₂ cyclohexyl)

15 RMN ¹³C (CDCl₃, δppm/TMS) :
 25,7 (s, 2 C, CH₂ cyclohexyl)
 25,8 (s, 2 C, CH₂ cyclohexyl)
 26,1 (s, 2 C, CH₂ cyclohexyl)
 30,0 (s, 2 C, CH₂ cyclohexyl)
 31,3 (s, 2 C, CH₂ cyclohexyl)
 61,0 (s, 2 C, CH cyclohexyl)

20 RMN ¹¹B (CDCl₃, δppm/Et₂O.BF₃) : -20,5 (q, 1 B, ¹J_{BH} = 83 Hz, BH₃)

IR : 2305 et 2409 cm^{-1} (ν_{BH}).

Préparation du N,N-dicyclohexylaminoborane



Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a
 5 préparé le N,N-dicyclohexylaminoborane en utilisant le
 complexe N,N-dicyclohexylamine-borane à la place du complexe
 diisopropylamine-borane. Le N,N-dicyclohexylaminoborane
 distille en tête de colonne vers 129°C sous 0,01 mm Hg. On
 récupère 3,644 g (18,9 mmol) de composé sous forme d'une
 10 huile incolore, correspondant à un rendement de 79 %.

Caractéristiques spectroscopiques :

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$): 1,00-2,00 (m, 20 H, $\underline{\text{CH}_2}$ cyclohexyl)
 2,75-3,00 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}$ cyclohexyl)

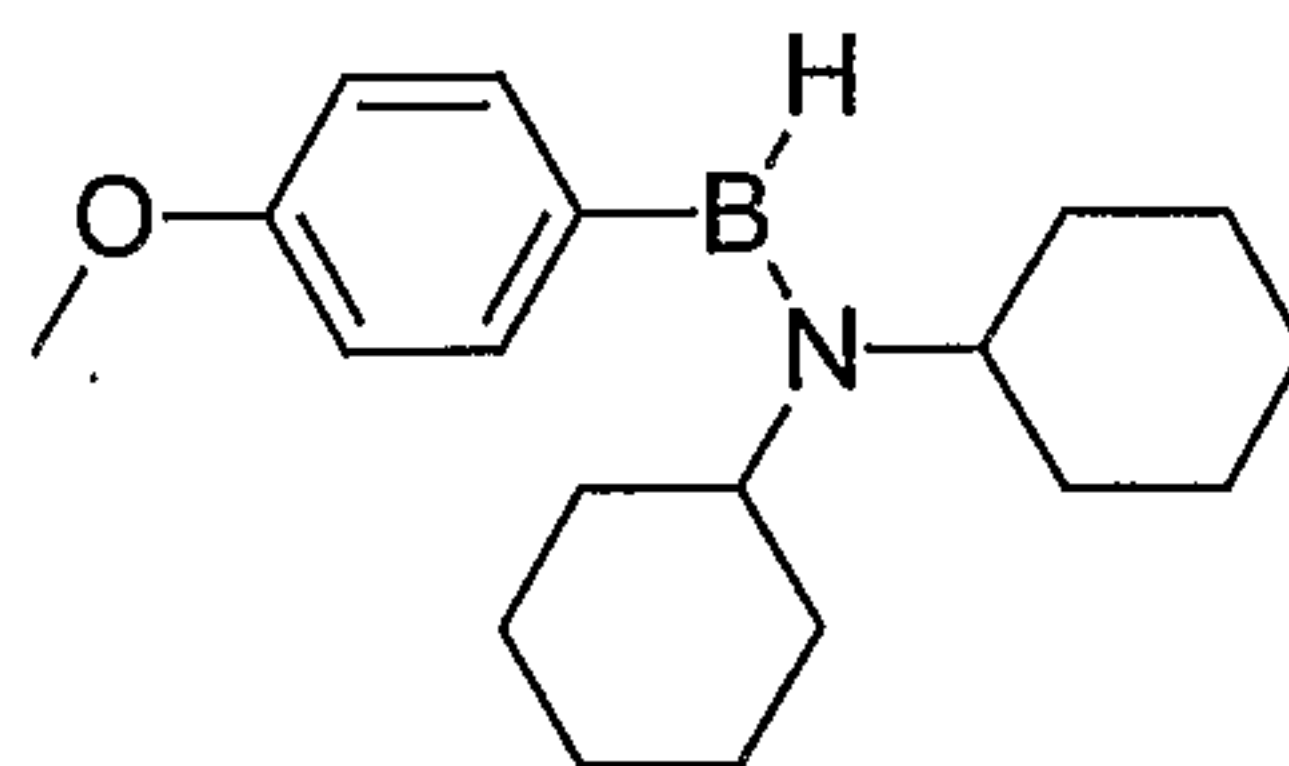
15 RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$): 25,7 (s, 2C, $\underline{\text{CH}_2}$ cyclohexyl)
 26,5 (s, 4C, $\underline{\text{CH}_2}$ cyclohexyl)
 36,0 (s, 4C, $\underline{\text{CH}_2}$ cyclohexyl)
 62,1 (s, 2C, $\underline{\text{C}}$ quater. cyclohexyl)

RMN ^{11}B (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/Et}_2\text{O.BF}_3}$): 35,2 (t, $\underline{\text{BH}_2}$, $^1J_{\text{BH}} = 118$ Hz)

20 Spectrométrie de masse : calculée pour $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BN}]^+$ 193,2018
 Trouvée (i.e.): 193,1961 (20 ppm)

IR : 2438, 2461 et 2527 cm^{-1} (ν_{BH}).

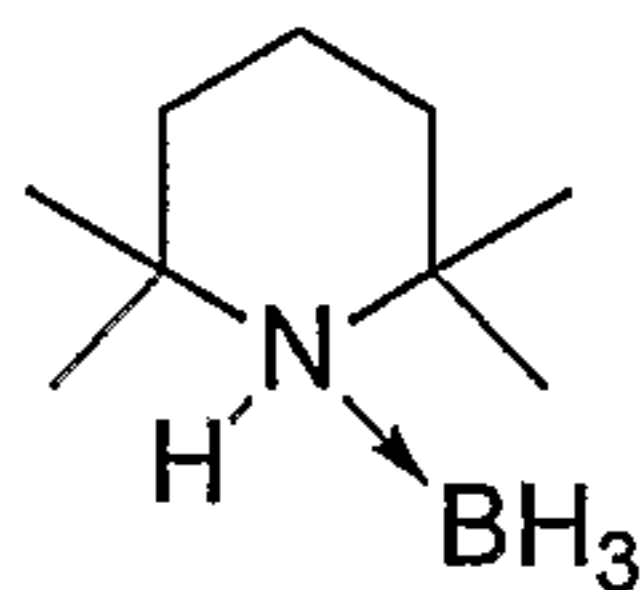
Préparation du (p-méthoxyphényl)(dicyclohexylamino)borane



25 Dans un Schlenk de 100 ml préalablement séché sous argon
 on a introduit 1,130 g (0,19 mmol) de catalyseur au palladium
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 0,868 g (3,7 mmol) de p-iodotoluène, 2,5 ml
 (18,5 mmol) de triéthylamine, 15 ml de dioxane et 0,708 g
 (3,7 mmol) de dicyclohexylaminoborane. Le Schlenk a ensuite
 été muni d'un réfrigérant connecté par le haut à un bulleur.

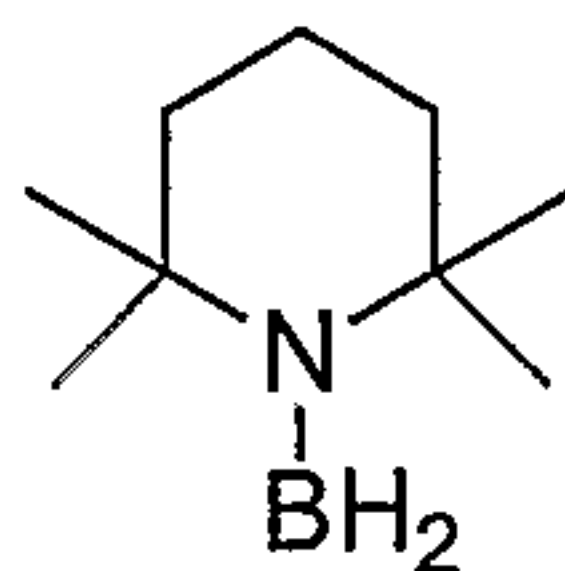
Le mélange réactionnel a été mis sous agitation magnétique et chauffé à 70°C pendant 15 h. On a ensuite laissé le mélange réactionnel revenir sous argon à la température ambiante. Le solvant et les excès de réactifs ont été évaporés sous le vide d'une pompe à palette. Le résidu obtenu a été repris dans de l'éther anhydre, puis filtré sous argon sur Celite® 545 sèche. Le filtrat a été à nouveau évaporé et le résidu distillé au Kugel-Rohr (T=40°C) sous un vide de 0,01 mm Hg. On a isolé 0,884 g (Rdt = 81%) d'un solide blanc. Les caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes :

	RMN ¹ H ((CDCl ₃ , δppm/TMS))	1,25 (m, 4H, CH ₂ cyclohexyl)
		1,70 (m, 16H, CH ₂ cyclohexyl)
		2,90 (m, 2H, CH cyclohexyl)
		3,87 (s, 3H, CH ₃ anisyl)
15		6,96 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,56 Hz, CH aryl)
		7,46 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,56 Hz, CH aryl)
	RMN ¹³ C ((CDCl ₃ , δppm/TMS))	25,7 (s, CH ₂ cyclohexyl)
		25,8 (s, CH ₂ cyclohexyl)
		25,9 (s, 2C, CH ₂ cyclohexyl)
20		26,8 (s, 2C, CH ₂ cyclohexyl)
		32,9 (s, 2C, CH ₂ cyclohexyl)
		37,7 (s, 2C, CH ₂ cyclohexyl)
		55,0 (s, CH ₃ anisyl)
		55,1 (s, CH cyclohexyl)
25		58,2 (s, CH cyclohexyl)
		113,2 (s, 2C, CH aryl)
		135,5 (s, 2C, CH aryl)
		159,5 (s, C ^{IV} -OCH ₃ aryl)
	RMN ¹¹ B (CDCl ₃ , δppm/Et ₂ O.BF ₃)	38,1 (s, ν _{1/2} : 577,8 Hz, BH)
30	Infra-rouge :	2433 et 2477 cm ⁻¹ (ν _{BH})
	Spectrométrie de masse	calculée pour C ₁₉ H ₃₀ BNO] ⁺ : 299,24205
		Trouvée (i.e.) : 299,24294 (2 ppm)

Exemple 4**(p-méthoxyphényl) (2,2,6,6-tétraméthylpiperidino)borane**Préparation du complexe 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-borane

5 Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a préparé le complexe 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-borane en utilisant la 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine à la place de la diisopropylamine. On a obtenu 9,41 g du complexe 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-borane sous la forme d'un solide blanc
10 (rendement quantitatif). Les caractéristiques spectroscopiques du composé sont données ci-après.

	RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) :	1,38 (s, 6 H, CH_3)
		1,44 (s, 6 H, CH_3)
		1,50-1,80 (m, 6 H, CH_2)
15	RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) :	17,0 (s, 1 C, CH_2)
		21,0 (s, 2 C, CH_3)
		34,3 (s, 2 C, CH_3)
		41,3 (s, 1 C, CH_2)
		59,0 (s, 2 C, C quaternaire)
20	RMN ^{11}B (CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3}$) :	-22,2 (q, 1 B, $^1J_{\text{BH}} = 96 \text{ Hz}$, BH_3).

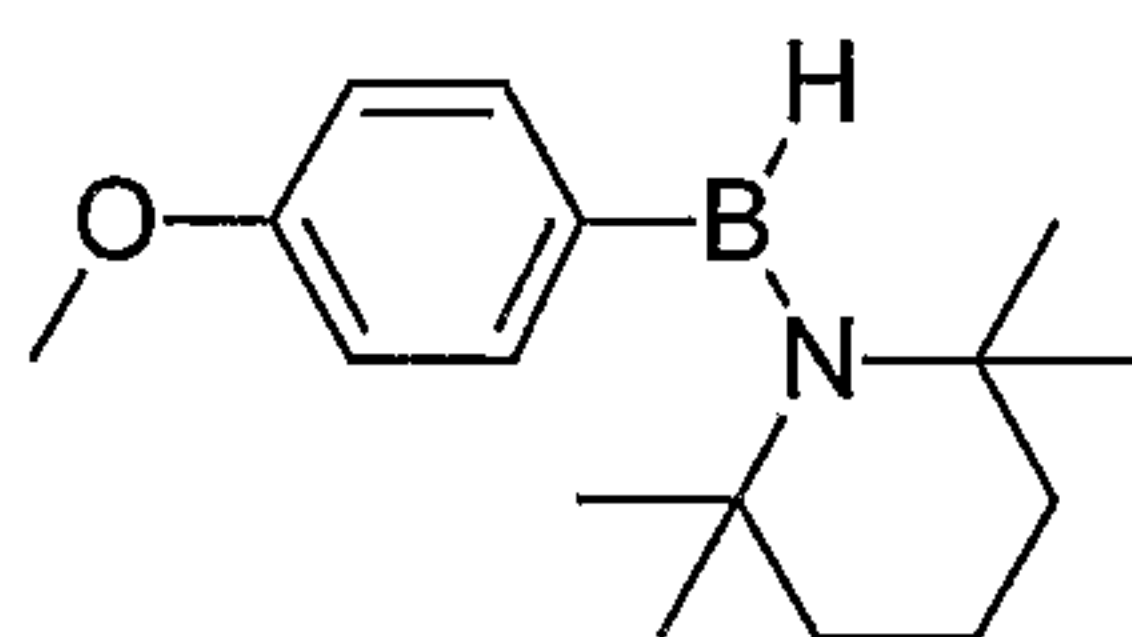
Préparation du 2,2,6,6-tétraméthylpiperidino-1-borane

25 Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a préparé le 2,2,6,6-tétraméthylpiperidino-1-borane en utilisant le complexe 2,2,6,6-tétraméthylpiperidino-1-borane à la place du complexe diisopropylamine-borane. Le 2,2,6,6-tétraméthylpiperidino-1-borane distille en tête de colonne à 50°C s/s 0.01 mm Hg. On récupère 1,842 g (12,1 mmol) d'une huile incolore, correspondant à un rendement de 81 %.

30 Caractéristiques spectroscopiques :

	RMN ¹ H (CDCl ₃ , δppm/TMS) :	1,25 (s, 12H, <u>CH</u> ₃)
		1,40-1,70 (m, 6H, <u>CH</u> ₂)
	RMN ¹³ C (CDCl ₃ , δppm/TMS) :	15, 7 (s, 2C, <u>CH</u> ₂)
		34,0 (s, 4C, <u>CH</u> ₃)
5		37,8 (s, 2C, <u>CH</u> ₂)
		54,2 (s, 1C, <u>C</u> ^{IV})
	RMN ¹¹ B (CDCl ₃ , δppm/Et ₂ O.BF ₃) :	δ = 35,7 (t, 1B, ¹ J _{BH} = 127 Hz, <u>BH</u> ₂)
	Spectrométrie de masse : [M-CH ₃]	calculée pour: C ₈ H ₁₇ BN] ⁺ : 138,1454
		Trouvée (i.e.) = 138,1432 (16 ppm)
10	IR :	2488, 2519 et 2564 cm ⁻¹ (ν _{BH}).

Préparation du (p-méthoxyphenyl)(2,2,6,6-tétraméthylpiperidino)borane



15 Par un procédé analogue à celui de l'exemple 3, on a préparé le borane ci-dessus en utilisant le (2,2,6,6-tétraméthylpiperidino)borane à la place du dicyclohexylamino-borane. On a isolé 1,562 g d'une huile incolore qui distille à 90°C sous 0,01 mm Hg. Les caractéristiques spectroscopiques

20 sont les suivantes :

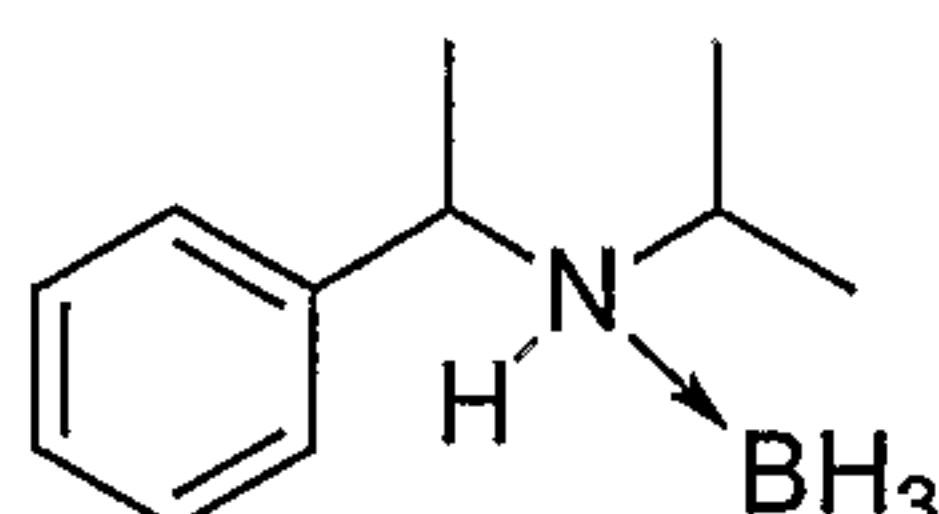
	RMN ¹ H (CDCl ₃ , δppm/TMS) :	1,44 (s large, 12 H, <u>CH</u> ₃ piperidine)
		1,76 (m, 6H, <u>CH</u> ₂ piperidine)
		3,87 (s, 3H, O- <u>CH</u> ₃)
		6,95 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,45Hz, <u>CH</u> aryl)
25		7,37 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,45Hz, <u>CH</u> aryl)
	RMN ¹³ C (CDCl ₃ , δppm/TMS) :	15,7 (s, 1C, <u>CH</u> ₂ piperidine)
		35,0 (s, 4C, <u>CH</u> ₃ piperidine)
		37,4 (s, 2C, <u>CH</u> ₂ piperidine)
		55,0 (s, 1C, O- <u>CH</u> ₃)
30		56,1 (s, 2C, <u>C</u> ^{IV} Piperidine)
		113,0 (s, 2C, <u>CH</u> aryl)
		132,0 (s, 2C, <u>CH</u> aryl)
		158,3 (s, 1C, <u>C</u> ^{IV} -OMe aryl)
	RMN ¹¹ B (CDCl ₃ , δppm/Et ₂ O.BF ₃) :	41,5 (s large, 1B, ν _{1/2} =491,1 Hz, <u>BH</u>)

Spectrométrie de masse : [M-CH₃]⁺ calculée pour C₁₅H₂₃BNO⁺:
244,18727
Trouvée (i.e.) 244,18764 (1 ppm)
Infra-rouge : 2414 et 2468 cm⁻¹ (ν_{BH})

5

Exemple 5**(p-méthoxyphényl) [(méthylbenzyl) (isopropyl) amino]borane**

Préparation du complexe [(méthylbenzyl) (isopropyl) amine]-borane

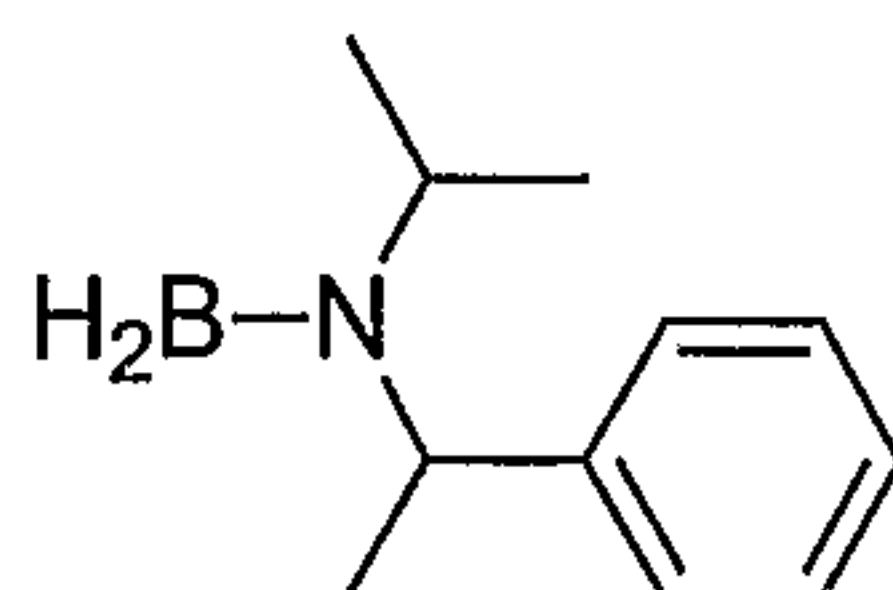


10 Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a préparé le complexe (méthylbenzyl) (isopropyl) amine-borane en utilisant la (méthylbenzyl) (isopropyl) amine à la place de la diisopropylamine. On a obtenu 16,33 g du complexe (méthylbenzyl) (isopropyl) amine-borane sous la forme d'un
15 solide blanc (rendement quantitatif). Les caractéristiques spectroscopiques du composés sont données ci-après.

RMN ¹H (CDCl₃, δppm/TMS):
1,18 (d, 3H, CH₃ isopropyl, ³J_{HH} = 6,7 Hz)
1,24 (d, 3H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, CH₃ isopropyl)
1,71 (d, 3H, ³J_{HH} = 6,8 Hz, Ph-CH-CH₃)
20 2,99 (hept d, 1H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, CH isopropyl)
3,41 (s large, 1H, N-H)
3,96 (q, 1H, ³J_{HH} = 6,8 Hz, CH benzyl)
7,39-7,61 (m, 5H, CH aryl)

25 RMN ¹³C (CDCl₃, δppm/TMS):
14,0 (s, 1C, Ar-CH-CH₃)
20,3 (s, 1C, CH₃ isopropyl)
20,5 (s, 1C, CH₃ isopropyl)
50,5 (s, 1C, CH benzyl)
61,3 (s, 1C, CH isopropyl)
30 125,4 (s, 2C, CH aryl)
127,4 (s, 1C, CH aryl)
128,3 (s, 2C CH aryl)
140,4 (s, 1C, C^{IV} aryl)

RMN ¹¹B (CDCl₃, δppm/Et₂O.BF₃): -21,0 (q, 1B, ¹J_{BH} = 90 Hz, BH₃).

Préparation du [(méthylbenzyl)(isopropyl)amino]borane

Par un procédé analogue à celui de l'exemple 1, on a préparé le [(méthylbenzyl)(isopropyl)amino]borane en utilisant le complexe (méthylbenzyl)(isopropyl)amine-borane à la place du complexe diisopropylamine-borane. Le [(méthylbenzyl)(isopropyl)]aminoborane distille en tête de colonne vers 74°C sous 0,01 mm Hg. On récupère 1,99 g (11,4 mmol) d'une huile incolore, correspondant à un rendement de 94 %.

10 Caractéristiques spectroscopiques :

RMN ¹H (CDCl₃, δppm/TMS):

- 1,13 (d, 3H, ³J_{HH}=6,7 Hz, CH₃ isopropyl)
- 1,28 (d, 3H, ³J_{HH}=6,7 Hz, CH₃ isopropyl)
- 1,68 (d, 3H, ³J_{HH}=7 Hz, Ar-CH-CH₃)
- 3,26 (hept,, 1H, ³J_{HH}=6,7 Hz, CH isopropyl)

15

- 4,64 (q, 1H, ³J_{HH}=7 Hz, Ar-CH-CH₃)
- 7,40 (m, 5H, CH aryl)

RMN ¹³C (CDCl₃, δppm/TMS):

- 23,7 (s, 1C, Ar-CH-CH₃)
- 25,8 (s, 1C, CH₃ isopropyl)
- 26,2 (s, 1C, CH₃ isopropyl)
- 52,0 (s, 1C, CH isopropyl)
- 62,8 (s, 1C, Ar-CH-CH₃)
- 127,4 (s, C, CH aryl)
- 127,5 (s, 2C, CH aryl)
- 128,7 (s, 1C, CH aryl)
- 144,6 (s, 1C, C^{IV} aryl)

20

25

RMN ¹¹B (CDCl₃, δppm/Et₂O.BF₃): 35,8 (t, 1B, ¹J_{BH}=114,9 Hz, BH₂)

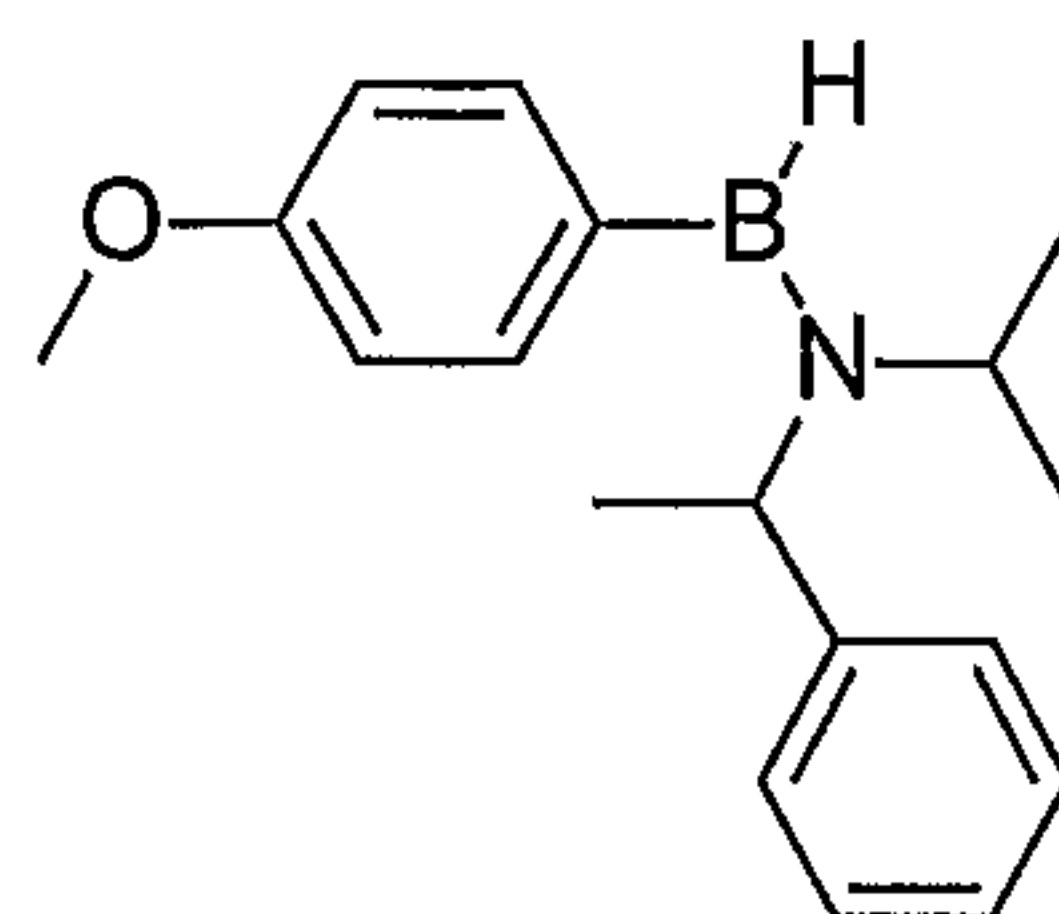
Spectrométrie de masse : calculée pour C₁₁H₁₈BN]⁺: 175,15323

Trouvée (i.e.): 175,1493 (22 ppm)

Infra-rouge:

2461, 2496 et 2542 cm⁻¹ (ν_{BH}).

Préparation du (p-méthoxyphényl) [(méthylbenzyl) -
(isopropyl) amino] borane



Par un procédé analogue à celui de l'exemple 3, on a
5 préparé le borane ci-dessus en utilisant le [(méthylbenzyl) -
(isopropyl) amino] borane à la place du dicyclohexylamino-
borane. On a isolé 1,546 g (Rdt = 51%) d'une huile incolore,
par distillation à 125°C sous une pression de 0,01 mm Hg. Les
caractéristiques spectroscopiques sont les suivantes :

10	RMN ¹ H (CDCl ₃ , δppm/TMS):	1,06 (d, 3H, ³ J _{HH} =6,63Hz, CH ₃ isopropyl)
		1,42 (d, 3H, ³ J _{HH} =6,63Hz, CH ₃ isopropyl)
		1,74 (d, 3H, ³ J _{HH} =6,99Hz, Ph-CH-CH ₃)
		3,18 (hept, 1H, ³ J _{HH} =6,63Hz, CH isopropyl)
		3,92 (s, 3H, O-CH ₃)
15		5,50 (q, 1H, ³ J _{HH} =6,99Hz, Ph-CH-CH ₃)
		7,05 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,70Hz, CH aryl)
		7,42 (m, 5H, CH phenyl)
		7,67 (d, 2H, ³ J _{HH} =8,70Hz, CH aryl)
	RMN ¹³ C (CDCl ₃ , δppm/TMS):	19,2 (s, 1C, Ph-CH-CH ₃)
20		26,0 (s, 1C, CH ₃ isopropyl)
		28,0 (s, 1C, CH ₃ isopropyl)
		47,0 (s, 1C, CH isopropyl)
		55,1 (s, 1C, O-CH ₃)
		55,9 (s, 1C, Ph-CH-CH ₃)
25		113,6 (s, 2C, CH aryl)
		127,1 (s, 2C, CH phenyl)
		127,9 (s, 2C, CH phenyl)
		128,7 (s, 1C, CH phenyl)
		135,4 (s, 2C, CH aryl)
30		142,5 (s, 1C, C ^{IV} phenyl)
		160,1 (s, 1C, C ^{IV} -OMe aryl)
	RMN ¹¹ B (CDCl ₃ , δppm/Et ₂ O.BF ₃):	39,2 (s large, 1B, ν _{1/2} = 674,0 Hz, BH)
	Infra-rouge:	2414 et 2464 cm ⁻¹ (ν _{BH})

Spectrométrie de masse : calculée pour $C_{18}H_{24}NOB]^+$: 281,19509
trouvée (i.e.): 281.19474 (1 ppm).

Revendications

1. Composé répondant à la formule $A-BH-NR^1R^2$ dans laquelle :

- R^1 et R^2 sont des groupes identiques ou différents choisis parmi les groupes alkyles linéaires, les groupes alkyles ramifiés, les groupes alkyles cycliques, les groupes arylalkyles, ou les deux groupes R^1 et R^2 forment ensemble un groupe alkylène, et
- A représente :
 - a) un groupe aromatique éventuellement polycondensé, portant éventuellement au moins un substituant;
 - b) un groupe hétéroaromatique éventuellement polycondensé, portant éventuellement au moins un substituant; ou
 - c) un groupe choisi parmi les groupes vinyles, diényles, polyényles et alcynyles, portant éventuellement au moins un substituant;

lesdits substituants éventuels des groupes définis en a), b) et c) étant choisis parmi les alkyles, les alkoxy, les amino, les dialkylamino, les halogènes, les groupements nitriles, les groupements esters, les groupements amides, les groupements aldéhydes protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, les groupements cétones protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, les groupements trialkylsilyle et les groupements dialkoxyboryle, caractérisé en ce que :

- les alkyles comprennent de 2 à 20 atomes de carbone;
- les groupes arylalkyles sont un groupe $R^8-Ph-CH(R^3)$ dans lequel Ph représente un groupe phényle, R^8 représente H ou un substituant choisi parmi les halogènes, les alkyles, les alkoxy, les alkylthio, les groupements cétones protégés sous forme d'acétal ou de thioacétal, et les groupements trialkylsilyle, et R^3 est un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone;

- le groupe alkylène est un groupe $-CR^4R^5-(CH_2)_nCR^6R^7-$ dans lequel $3 \leq n \leq 5$ et les substituants R^4 à R^7 sont choisis indépendamment les uns des autres parmi H et les radicaux alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone; et

- les alkoxy comprennent de 1 à 20 atomes de carbone.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un substituant R^1 ou R^2 est choisi parmi les alkyles linéaires ayant de 2 à 20 atomes de carbone, les alkyles ramifiés ayant de 3 à 20 atomes de carbone et les cycloalkyles ayant de 3 à 20 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les substituants R^1 et R^2 sont des groupes chiraux.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un substituant R^1 ou R^2 est un groupe $R^8\text{-Ph-CH}(R^3)$.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substituant A est un phényle, un tolyle ou un méthoxyphényle.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 et R^2 forment un groupe alkylène répondant à la formule $-CR^4R^5-(CH_2)_n-CR^6R^7-$.

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le groupe alkylène est le 1,1,5,5-tétraméthylpentylène.

8. Procédé de préparation d'un composé tel que défini dans la revendication 1, comprenant deux étapes, dans lequel :

- au cours de la première étape, on prépare un complexe amine-borane $R^1R^2NH \cdot BH_3$, puis on le transforme en aminoborane $R^1R^2NBH_2$ par chauffage; et

- au cours de la deuxième étape, on fait réagir l'aminoborane $R^1R^2NBH_2$ avec un composé A-X dans lequel X est un groupe partant, en présence d'une quantité catalytique d'un complexe d'un métal de transition et d'une base, dans un solvant organique aprotique ou une base, puis on élimine sous vide le solvant et les réactifs excédentaires.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, pour préparer le complexe amine-borane lors de la première étape, on fait réagir sous atmosphère inerte, une amine R^1R^2NH avec une source de borane dans un solvant aprotique polaire à une température inférieure à $50^\circ C$, puis on élimine le solvant sous vide.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la source de borane est un complexe commercial.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le complexe commercial est $Me_2S \cdot BH_3$ ou $THF \cdot BH_3$.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant aprotique polaire utilisé dans la première étape est choisi parmi les éthers.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le solvant aprotique polaire est le THF, le dioxane, le DME ou diglyme, ou le tertiobutylméthyléther (TBDME).

14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, au cours de la première étape, le complexe amine-borane est préparé par réaction du chlorhydrate de l'amine R^1R^2NH , HCl avec $NaBH_4$ ou KBH_4 , puis le complexe amine-borane $R^1R^2NH \cdot BH_3$ est isolé par filtration et élimination du solvant.

15. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'aminoborane $R^1R^2NBH_2$ obtenu par chauffage du complexe amine-borane est récupéré par distillation.

16. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique de la deuxième étape est choisi parmi les carbures aromatiques, les amines et les éthers.

17. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la base introduite dans le milieu réactionnel lors de la deuxième étape du procédé est choisie parmi les trialkyl-amines cycliques ou linéaires, les amines secondaires cycliques ou linéaires, et les amines aromatiques.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que les amines aromatiques sont une pyridine ou une quinoléine.

19. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le complexe d'un métal de transition est un composé de palladium stabilisé par un ligand.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé de palladium est choisi parmi $PdCl_2$, le diacétylacétonate de palladium $Pd(acac)_2$, l'acétate de palladium $Pd(OAc)_2$, le cyanure de palladium $Pd(CN)_2$ et le chlorure d'allylpalladium $(CH_2=CHCH_2PdCl)_2$.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le ligand est une phosphine, un arsine, un nitrile aromatique ou non, un isonitrile, une imine aromatique ou hétéroaromatique, ou un imidazo-2-ylidène.

22. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupe partant est un atome d'halogène ou un groupement triflate, tosylate, mésylate, diazonium ou phosphate.

23. Procédé de préparation d'un arylboratrane, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini dans la revendication 1 avec une dihydroxyéthylamine.

24. Procédé de préparation d'un 2-aryl-5,5-diméthyl-1,3,2-dioxaborinane, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini dans la revendication 1 avec le 2,2-diméthylpropane-1,3-diol.

25. Procédé de préparation d'une acide arylboronique, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini dans la revendication 1 avec du méthanol en excès pour obtenir un aryldiméthoxyborane, puis à hydrolyser l'aryldiméthoxyborane.

26. Procédé de préparation d'un composé (B,B-diaryl) aminoborane, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini dans la revendication 1 avec un composé A-X, X étant un groupe partant tel que défini dans la revendication 22 et A étant tel que défini dans la revendication 1, le groupe A dudit composé de la revendication 1 et le groupe A de A-X étant identiques ou différents, en présence d'un catalyseur de Pd (0) et d'une base.

27. Procédé de préparation d'un composé A-A, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé tel que défini dans la revendication 1 avec un composé A-X, X étant un groupe partant tel que défini dans la revendication 22 et A étant tel que défini dans la revendication 1, le groupe A dudit composé de la revendication 1 et le groupe A de A-X étant identiques ou différents, en présence d'un catalyseur de Pd (0), d'une base et d'eau.