

Journal of Organometallic Chemistry, 149 (1978) C7—C9
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

SYNTHESE DIRECTE DES CHLOROPHOSPHINES ET PHOSPHINES TERTIAIRES CHIRALES

D. JORE, D. GUILLERM et W. CHODKIEWICZ*

*Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, 11, rue P. et M. Curie,
 Paris Vème (France)*

(Reçu le 23 décembre 1977)

Summary

Condensation of organocadmium compounds with dichlorophenylphosphine leads selectively to dissymmetrical chlorophosphines which are liberated by pyridine from the intermediate complex. However, chiral tertiary phosphines are obtained by direct treatment of the intermediate with another organometallic complex.

La préparation directe de chlorophosphine ou de phosphines tertiaires chirales par synthèse organométallique a été très peu développée [1]. En effet les dérivés polyhalogénés du phosphore trivalent réagissent de façon trop rapide avec les organométalliques classiques, lithiens ou magnésiens, pour conduire à une substitution ordonnée, à l'exception toutefois des magnésiens encombrés [2]. Il en est de même des cuprates: les homocuprates dissymétriques opposés à la dichlorophénylphosphine conduisent, même à très basse température, à un mélange des trois phosphines possibles où la teneur en phosphine chirale n'atteint même pas 50% [3]. Par contre, les complexes cuprocadmiens ($R_2Cd + 2CuI + 2R'Li$) permettent une introduction "simultanée" des deux groupes différents R et R' sur la dichlorophénylphosphine [3].

Il a paru intéressant d'examiner les organocadmiens eux-mêmes [4], organométalliques de faible réactivité et susceptibles de former des complexes relativement stables avec les dérivés du phosphore trivalent. D'ailleurs un travail relativement ancien, décrit la préparation d'alkyldichlorophosphines à partir du trichlorure de phosphore et de dialkylcadmiens [5].

Effectivement les organocadmiens s'avèrent capables de réaliser la substitution d'un seul atome de chlore de la dichlorophénylphosphine. Plusieurs chlorophosphines ont ainsi pu être préparées (éq. 1, Tableau 1).

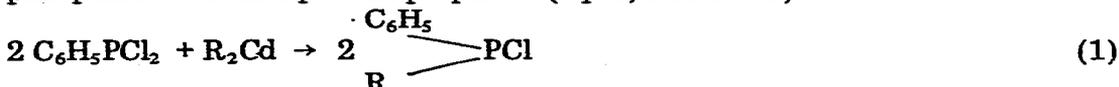


TABLEAU 1
LES CHLOROPHOSPHINES PREPAREES SELON L'EQ. 1

R	Solvant de l'organocadmien	Temps de décomplexation (h)	RMN (δ , ppm)	Eb. ($^{\circ}$ C/mmHg)	Rdt. (%)
CH ₃	Ether/THF 40/60	72	1.80 (J(P-H) 10 Hz)	110/30	58
C ₆ H ₁₁	Ether/THF 50/50	24	0.85-1.50 1.50-2.15 (2 massifs)	164/12	55
C ₆ H ₅ CH ₂	Ether/THF 50/50	24	3.3 (CH ₂ , d, J(P-H) 7 Hz)	130/10 ⁻¹	66
o-CH ₃ C ₆ H ₄	Ether ^a	48	CH ₃ 4.45 (CH ₃ , J(P-H) 3 Hz)	122/10 ⁻²	61

^a Solution 1 N.

Partie expérimental

Mode opératoire général

La solution N/2 de l'organocadmien (10⁻¹ mol) est ajoutée progressivement à la dichlorophénylphosphine (10⁻¹ mol) en solution dans 50 ml d'éther*, sous une agitation efficace. La température du milieu réactionnel doit rester inférieure à -60°C pendant toute la durée de l'introduction.

On laisse remonter la température jusqu'à 20°C**. On ajoute alors, 24 ml de pyridine et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que l'aspect du précipité ne semble plus évoluer. On essore le complexe métallique, le rince au benzène. La solution de chlorophosphine est concentrée et le résidu distillé sous vide. Toutes ces opérations sont effectuées avec des solvants anhydres, sous atmosphère d'argon et les transvasements réalisés par siphonnage.

Remarques sur les organocadmiens utilisés

(1) Ils sont généralement préparés à partir des magnésiens mixtes et d'une quantité stoechiométrique de chlorure de cadmium. Leur formation est plus rapide en présence de THF; ceci est très important pour R = C₆H₅CH₂, dont le cadmien se décompose à une température supérieure à +10°C.

(2) Le diméthylcadmium est préparé à partir du méthyllithium, distillé sous pression réduite et recueilli dans un récipient refroidi à -70°C.

Discussion des résultats

Cette substitution est hautement sélective, toutefois la qualité des résultats dépend de la stricte observation de la stoechiométrie, l'excès de cadmien provoque la formation de phosphine tertiaire.

La réaction procède vraisemblablement par la formation d'un complexe du type (C₆H₅PCl₂)₂, CdR₂ conduisant à un complexe $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{PCl} \right)_2$, CdCl₂ qui précipite dans le milieu réactionnel. Par échange de ligands, la pyridine expulse la chlorophosphine de ce complexe [6].

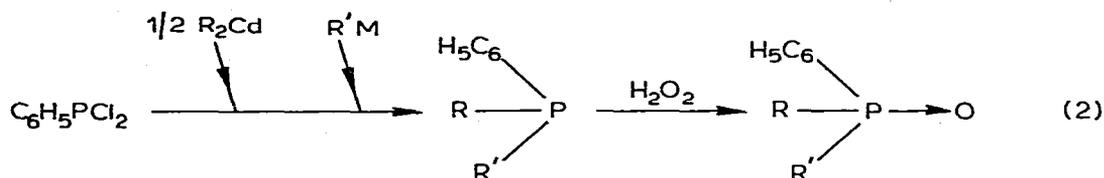
*Pour R = CH₃, éther/THF 40/60.

**Pour R = CH₃, -10°C.

Ce phénomène est lent et de faibles rendements ont été constatés lors de mauvaises décomplexations. Les rendements du Tableau 1 sont eux-mêmes certainement inférieurs au taux réel de formation des chlorophosphines.

Phosphines tertiaires chirales

Les phosphines tertiaires peuvent être préparées à partir de la dichlorophénylphosphine par addition d'un organocadmien à basse température, suivie, après retour à température ambiante de l'addition d'un autre organométallique. Le produit est isolé après oxydation avec des rendements supérieurs à 80% (éq. 2).



R = CH ₃ , R' = C ₆ H ₅ CH ₂	F 144 °C
R = C ₆ H ₅ CH ₂ , R' = CH ₃	F 144 °C
R = CH ₃ , R' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	F 133 °C

La condensation des organocadmiens avec les dichlorophosphines peut constituer une excellente voie générale d'accès direct aux chlorophosphines et phosphines tertiaires chirales. Les chlorophosphines dissymétriques elles-mêmes, peuvent être un point de départ pour la synthèse de composés optiquement actifs du phosphore [8]. D'autre part, une élégante méthode de dédoublement de phosphines tertiaires vient d'être rapportée [7].

Bibliographie

- 1 Topics in stereochemistry, Wiley and Sons, New-York, Vol. 3, 1968, p. 8-19.
- 2 W. Voskuil et J.F. Arens, Rec. Trav. Chim., 82 (1963) 302.
- 3 Travaux non publiés du laboratoire.
- 4 H. Gilman et J.F. Nelson, Rec. Trav. Chim., 55 (1936) 518.
- 5 R.B. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 4147.
- 6 Gmeiins Handbuch der anorganischen Chemie, 8^o Edition, system no. 33, Cadmium, 1959, p. 756 et 789.
- 7 K. Tani, L.D. Brown, J. Ahmed, J.A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura et S. Otsuka, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7876.
- 8 D. Jore, D. Guillerm et W. Chodkiewicz, Travaux en cours.