

Preliminary communication

CHIRALITE DES ORGANOMINERAUX. OXYDATION DES COMPLEXES CUIVREUX DU PHOSPHORE(III). DOSAGE ET STEREOSPECIFICITE

W. CHODKIEWICZ

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, ERA 390, E.N.S.C.P. 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris (France)

(Reçu le 17 octobre 1979)

Summary

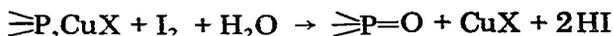
Cuprous complexes with tertiary phosphines can be titrated directly by iodine in a suitable solvent (DMF), in the presence of water. When a tertiary amine is used, in this reaction, chiral phosphine complexes are oxidised with inversion to the corresponding phosphine oxides, while cinchonine phosphinous esters are oxidised with prevalent retention.

Nous avons signalé un certain nombre de dérivés chiraux du phosphore trivalent complexés par des sels du cuivre(I) [1—3]. En vue de corrélations stéréochimiques ces dérivés ont été soumis, après décomplexation par du cyanure de potassium, à une oxydation avec retention [4] de configuration, par action de l'eau oxygénée en milieu benzénique. L'action d'iode moléculaire, en présence d'eau et en milieu THF/benzène*, sur des complexes de phosphine conduit à une oxydation racémisante.

Lorsqu'on introduit progressivement, sous agitation, une solution d'iode dans une solution de phosphine complexée, le diméthyl formamide humide étant utilisé comme solvant, le milieu réactionnel homogène reste incolore jusqu'à la première goutte en excès, une molécule d'iode est consommée pour une mole de phosphine. Il en résulte un procédé de dosage direct des complexes précédents; la coloration jaune-brun, persistante, servant d'indicateur. Ce procédé a été appliqué aux complexes de phosphine décrits [1,2] pour confirmer leur composition équimoléculaire ainsi que pour déterminer la teneur en phosphine de "complexes non stoechiométrique" insolubles à partir de CuI, CuCN etc., mais n'a pu être adapté aux complexes de phosphinites [2,3] dont l'insolubilité entraîne une très lente consommation d'iode, comparable à celle due aux ions Cu^+ présents. Ces dosages ont été faits sur des quantités de l'ordre de 2.5×10^{-4} mole dans 2.5 ml de DNF à 2% d'eau. L'iode a été employé en solution 0.4 N dans l'acétonitril

*K. Chodkiewicz et surtout D. Jore et E. Mathieu ont fait une série d'expériences dans des conditions semblables.

Le complexe de l'iodure cuivreux et de la méthyl phényl *o*-tolyl phosphine (*S*)* [2] a fourni dans les conditions du dosage des quantités théoriques de l'oxyde correspondant et d'iodure cuivreux. Ceci permet de proposer l'équation globale suivante:



Cet oxyde lévogyre, donc de configuration (*S*), résulte d'une oxydation avec inversion qui peut se justifier par la formation intermédiaire d'un phosphonium [4] pouvant provenir d'une attaque de l'iode sur la liaison phosphore cuivre, en l'occurrence I. L'attaque nucléophile de l'hydroxyle, la seule efficace, intervient à l'opposé de l'iode. Un intermédiaire pentacoordiné III dont la formation relève d'un tel principe a été admis pour la décomposition alcaline de phosphoniums quaternaires [5]. Cette attaque conduit, par départ d'acide iodhydrique, à l'oxyde d'inversion II, tandis que, celle de l'iodure I résulte en une racémisation.

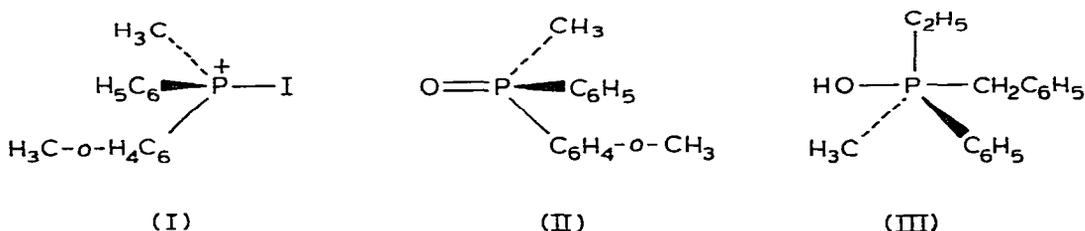


TABLEAU I

Ar	X	Solvant ^a	Amine ^b	Température (°C)	[α] _D ^c
CH ₃ - <i>o</i> -C ₆ H ₄	I	DMF	NMM ^f	20 ^d	-30.0
CH ₃ - <i>o</i> -C ₆ H ₄	I	AN ^e	NMP ^f	-20	-33.0
CH ₃ - <i>o</i> -C ₆ H ₄	I ^g	acétone	NMM	-40	-33.5
CH ₃ - <i>o</i> -C ₆ H ₄	CN	acétone	NMM	-40	-35.0
CH ₃ O- <i>o</i> -C ₆ H ₄	I	acétone	NMP	-40	-16.0
CH ₃ O- <i>o</i> -C ₆ H ₄	I	acétone	NMM	-40	-17.0

^a Quantité et teneur en eau comme pour les dosages, fraction molaire: 10⁻³ mole. ^b Un demi-volume par rapport au solvant. ^c Concentration ~2.5%, dans CHCl₃ pour Ar = *o*-tolyle, dans CH₃OH pour Ar = *o*-anisyle. ^d Réacteur ouvert. ^e Acétonitrile. ^f NMM = *N*-méthylmorpholine. NMP = *N*-méthylpyrrolidine. ^g Les complexes comportent de faibles quantités d'oxyde dextrogyre par suite d'une lente oxydation à l'air.

On peut en déduire que le taux de l'inversion sera fonction du rapport: activité de l'hydroxyle/activité de l'anion I⁻. Cette hypothèse de travail se trouve renforcée par comparaison des résultats obtenus dans le milieu THF/benzène** et dans le DMF, bon accepteur du proton.

A cet égard des amines aliphatiques tertiaires sont incomparablement plus efficaces et conduisent à des oxydations stéréosélectives. Ceci est illustré par le Tableau 1 groupant les résultats obtenus pour deux phosphines diarylées de configuration (*S*) à partir des complexes C₆H₅(Ar)(CH₃)P,CuX.

Ces oxydations paraissent aussi rapides que les titrages précédentes, et peuvent servir de dosage, tout excès d'iode provoque une coloration jaune-brun. Il semble

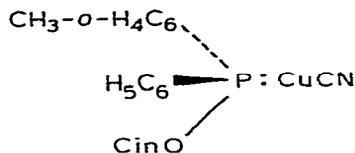
* L'oxyde de rétention correspondant (*R*) est dextrogyre.

** En effet seule l'hydrolyse est envisageable dans ce milieu.

préférable de les mener à basse température et en atmosphère inerte. Après oxydation la solution est évaporée sous vide, au bain d'eau; le résidu additionné de 0.1 ml d'eau est extrait par du chloroforme. Avant décantation on ajoute, encore sous agitation, deux volumes de pentane. Sa solution est lavée à l'ammoniaque et évaporée à sec. Les rendements en produit cristallisé, après lavage au pentane, sont sensiblement quantitatifs.

Les pouvoirs rotatoires des oxydes de référence (*R*) obtenus à partir des complexes "iodés" (CuI), par décomplexation et oxydation à l'eau oxygénée, sont respectivement: pour Ar = *o*-tolyle + 31.8°; pour Ar = *o*-anisyle +16.1°. Ainsi l'oxydation proposée est au moins aussi stéréosélective que celle à l'eau oxygénée. La stéréosélectivité semble pratiquement totale dans le cas du complexe "cyané", la pureté optique de l'oxyde de référence, $[\alpha]_D +31.8^\circ$. a été estimée à environ 90% [6].

La *N*-méthylpyrrolidine, en tant qu'amine, semble moins intéressante que la *N*-méthylmorpholine. Des amines fortement complexantes telles que la pyridine et la tétraméthyléthylènediamine conduisent à une rétention prépondérante; notons que ces amines favorisent l'oxydation du cuivre(I).



(IV)

L'oxydation en présence de la *N*-méthylmorpholine, de l'ester IV* et de son énantiomère a fourni des produits de rétention avec une sélectivité de l'ordre de 90%. Ceci pourrait s'expliquer par le rôle spécifique de l'amine présente dans le substrat en état de ligand.

Remerciements

Je remercie le Professeur P. Cadiot de son hospitalité et le Professeur et Madame Casadevall de la possibilité qu'ils m'ont donnée de réaliser les mesures RMN.

Bibliographie

- 1 W. Chodkiewicz, D. Jore et W. Wodzki, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 1069.
- 2 W. Chodkiewicz, D. Jore, A. Pierrat et W. Wodzki, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C21.
- 3 W. Chodkiewicz et D. Guillerm, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3573.
- 4 R. Luckenbach et G. Herweg, *Ann. Chem.*, (1976) 2305.
- 5 W.E. McEwen, K.F. Kumli, A. Blade Font, M. Zanger and C.A. VanderWerf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2378.
- 6 M.P. Simonnin, travail de RMN en cours.

*CinOH = cinchonine