

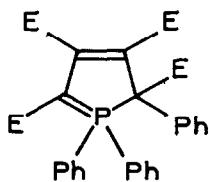
REACTION D'UN COMPLEXE TRIPHENYLPHOSPHINE-CHLORURE CUIVREUX
AVEC L'ACÉTYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE

Rachid KETARI et André FOUCAUD

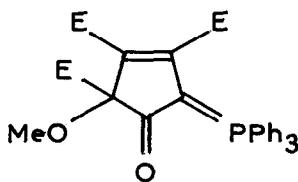
Groupe de Physicochimie Structurale, Equipe associée au C.N.R.S.,
Université de Rennes, 35042 Rennes, FRANCE.

(Received in France 20 March 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

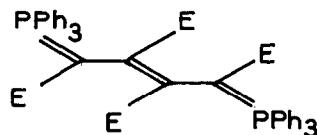
La réaction de la triphénylphosphine avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADM) a donné lieu à de nombreuses études. A -50° , dans l'éther, PPh_3 donne, avec deux équivalents d'ADM, un adduit 1:2, instable, qui est transformé, à la température ambiante, en un mélange des deux phosphoranes 1 et 2 (1,2). Le diphosphorane 3 a été obtenu par décarbo-



1



2



3

$E = \text{CO}_2\text{Me}$

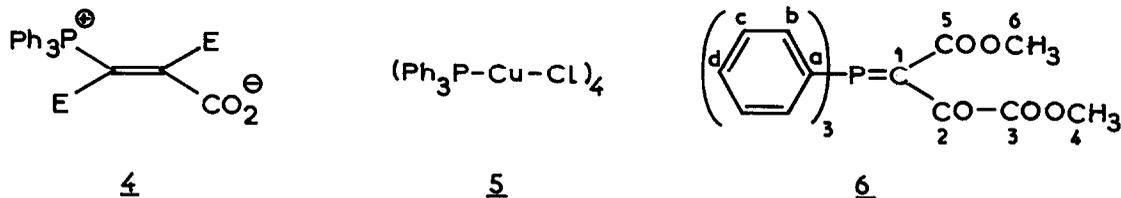
xylation de la bêtaïne 4 (2,3). Le diphosphorane 9 a été préparé par action d'un excès de triphénylphosphine sur l'ADM (4).

Nous montrons que la complexation de la triphénylphosphine avec le chlorure cuivreux, sous forme d'un complexe stable 5 (5), conserve des propriétés nucléophiles appréciables à l'atome de phosphore, mais modifie notablement le déroulement de la réaction de la triphénylphosphine avec l'ADM.

Un équivalent de complexe 5 réagit avec deux équivalents d'ADM, dans le benzène sec, à l'ébullition, sous azote, et donne trois composés :

1° - Le phosphorane 3 (48 %), peu soluble dans le benzène, est séparé de CuCl par recristallisation dans CH_2Cl_2 et identifié par RMN, infrarouge et par son spectre de masse (1). En présence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, il donne un sel dont le spectre de RMN est identique à celui qui est décrit dans la littérature (3).

2° - Le phosphorane 6 (49 %) est isolé par évaporation à l'air du benzène. Il est recristallisé dans le benzène, $F = 183^\circ$; RMN (1H) (CDCl_3) $\delta = 3,32$ (s, 3H) 3,88 (s, 3H) 7,3 (m, 15 H). $\delta^{31}\text{P} = +16\text{ppm}$ (H_3PO_4 à 85 %). $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3/TMS) : 50,2 ; 51,8 (C_4 et C_6) ; 68,0 ($J_{\text{P-C}} = 111$ Hz) (C_1) ; 124,1 ($J_{\text{P-C}} = 93$ Hz) (Ca) 128,8 ($J_{\text{P-C}} = 13$ Hz) (Cc) 132,6 ($J_{\text{P-C}} = 2$ Hz) (Cd) 133,6 ($J_{\text{P-C}} = 9$ Hz) (Cb) 167,4 ($J_{\text{P-C}} = 4$ Hz) et 168,1 ($J_{\text{P-C}} = 6$ Hz) (C_3 et C_5) 184,5 ($J_{\text{P-C}} = 5$ Hz) (C_2).
Ce spectre de RMN (^{13}C) est tout à fait en accord avec la structure proposée (9).



IR (Nujol) 1564, 1668 et 1739 cm^{-1} .

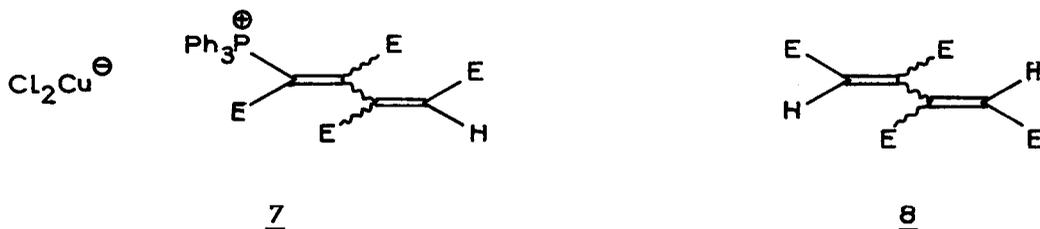
Spectre de masse $m/e = 420$ (M^+) 361 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$) 301, 293, 277 et 262.

Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{PO}_5$: théorie C 68,57 %, H 5,04 %, P 7,37 % ; trouvé : C 68,30 %, H 4,97 %, P 7,58 %.

3° - Le sel de phosphonium 7 (3 %) est séparé du phosphorane 3 par recristallisations fractionnées dans CH_2Cl_2 ; $F = 150^\circ$; RMN (CDCl_3) $\delta = 3,26$ (s, 3H) 3,36 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,95 (s, 3H) 6,96 (d, 1H, $=\text{CH}-$, $J_{\text{P-H}} = 1,5$ Hz) 7,5 (m, 15 H). IR (Nujol) 1643 (C=C), 1716, 1737 cm^{-1} (C=O). Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{PCl}_2\text{O}_8\text{Cu}$: théorie C 52,82 %, H 4,10 %, trouvé C 52,55%, H 4,09 %.

La structure du composé 7 est confirmée par une réaction d'hydrolyse. Traité à froid par une solution aqueuse de Na_2CO_3 M, le sel 7 donne l'oxyde cuivreux, l'oxyde de triphénylphosphine et l'ester 8 (un seul isomère). RMN (CDCl_3/TMS) $\delta = 3,70$ (s, 3H) 3,76 (s, 3H) (CO_2CH_3), 6,99 (s, 1H, $=\text{CH}-$).

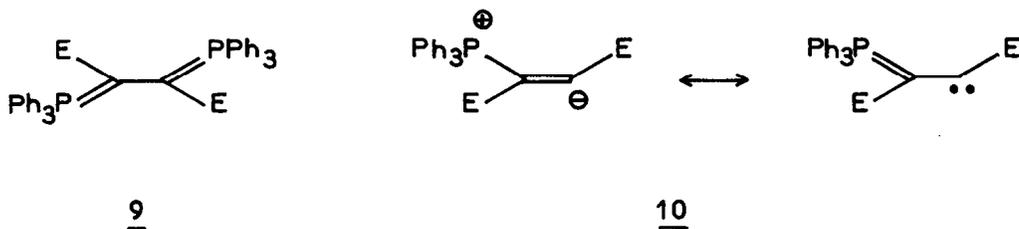
Spectre de masse m/e : M^+ trouvé 286,0682, théorie ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$) 286,068857 ; 255 ($\text{M}^+ - \text{MeO}$) 227 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$).



En utilisant CH_2Cl_2 comme solvant, on obtient 6 avec un rendement de 70 % et 3 avec un rendement de 10 %.

L'utilisation du complexe 5 fournit donc un accès très simple au diphosphorane 3 dont la préparation était assez compliquée ⁽²⁾. Il faut remarquer que si on utilise PPh_3 pur dans les conditions de réaction du complexe 5, on obtient essentiellement le phosphorane 1.

L'addition de PPh_3 sur l'ADM donne vraisemblablement un composé primaire 10 qui présente un caractère de carbène nucléophile et qui est piégé par PPh_3 pour donner 9 ⁽⁴⁾, par l'ADM ⁽²⁾, par CO_2 ⁽³⁾, par le méthanol ⁽⁶⁾ ou par le benzaldéhyde ⁽⁷⁾. Ce composé 10 est comparable au carbène qui résulte de l'addition d'un isonitrile sur un composé acétylélectrophile ⁽⁸⁾.



Lorsque le réactif est le complexe 5, la première étape de la réaction est probablement la formation d'un complexe entre 5 et l'ADM. L'évolution de ce complexe peut conduire au composé 10, mais 10 est alors complexé avec le cuivre sous forme d'un carbenoïde qui peut s'oxyder ⁽¹⁰⁾ en donnant le phosphorane 6. Il peut aussi se dimériser pour donner le phosphorane 3 ^(11,12).

Bibliographie

- 1 - A.W. JOHNSON et J.C. TEBBY, J. Chem. Soc., 2126 (1961).
J.B. HENDRICKSON, R.E. SPENGER et J.J. SIMS, Tetrahedron, 19, 707, (1963).
N.E. WAITE, J.C. TEBBY, R.S. WARD et D.H. WILLIAMS, J. Chem. Soc.(C), 1100 (1969).
N.E. WAITE, J.C. TEBBY, R.S. WARD, M.A. SHAW et D.H. WILLIAMS, J. Chem. Soc., (C), 1620 (1971).
- 2 - N.E. WAITE, D.W. ALLEN et J.C. TEBBY, Phosphorus, 1, 139 (1971).
- 3 - M.A. SHAW, J.C. TEBBY, J. RONAYNE et D.H. WILLIAMS, J. Chem. Soc., (C), 944 (1967).
- 4 - M.A. SHAW, J.C. TEBBY, R.S. WARD et D.H. WILLIAMS, J. Chem. Soc., (C), 2442 (1967).
- 5 - F.H. JARDINE, L. RULE et A.G. VOHRA, J. Chem. Soc., (A), 238 (1970).
- 6 - I.F. WILSON et J.C. TEBBY, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 2831 (1972).
- 7 - E. WINTERFELDT et H.J. DILLINGER, Chem. Ber., 99, 1558 (1966).
- 8 - E. WINTERFELDT, D. SCHUMANN et H.J. DILLINGER, Chem. Ber. 102, 1656 (1969).
T.R. OAKES, H.G. DAVID et F.J. NAGEL, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4761 (1969).
- 9 - T.A. ALBRIGHT, M.D. GORDON, W.J. FREEMAN et E.E. SCHWEIZER, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6249 (1976).
G.A. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 95, 7736 (1973).
- 10 - W. KIRMSE, L. HORNER et H. HOFFMANN, Ann. Chem., 614, 19 (1958).
N.J. TURRO et R.M. SOUTHAM, Tetrahedron Letters, 545 (1967).
- 11 - D.S. WULFMAN, Tetrahedron, 32, 1231 (1976).
- 12 - D.S. WULFMAN, B.L. PEACE et R.S. Mc DANIEL Jr, Tetrahedron, 32, 1251 (1976).
W.R. MOSER, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1135, 1141 (1969).