

REACTIONS DES COMPLEXES CHLORURE CUIVREUX - $\text{Ph}_n\text{P}(\text{OPh})_{3-n}$ ($n=0,1,2$)
AVEC DES COMPOSES A HALOGENE POSITIF : LES CYANO-3 BROMO-3 PYRROLIDINEDIONES-2,5.

Rachid KETARI et André FOUCAUD^x

Groupe de Chimie Structurale, associé au C.N.R.S.,
Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes. France.

Copper (I) complexes of phosphorus ligands react with 3-cyano 3-bromo pyrrolidine 2,5-diones to give phosphoranes and complexes of copper (I)-halogens.

Les réactions des composés à halogène positif avec les dérivés du phosphore trivalent sont bien connues, mais celles des composés à halogène positif avec les complexes ligand phosphoré - métal de transition n'ont pas été particulièrement étudiées ⁽¹⁾. Nous avons déjà montré que l'action d'une phosphine ou d'un phosphite sur les cyano-3 bromo-3 pyrrolidine diones-2,5 débute par l'attaque nucléophile du phosphore sur l'atome d'halogène pour conduire à une paire d'ions qui se réarrange par la création soit d'une liaison oxygène phosphore, soit d'une liaison azote phosphore ⁽²⁻⁴⁾. Nous montrons que les complexes ClCu , $\text{Ph}_n\text{P}(\text{OPh})_{3-n}$, ($n=0,1,2$) déplacent l'halogène des cyano-3 bromo-3 pyrrolidinediones-2,5 aussi bien que $\text{Ph}_n\text{P}(\text{OPh})_{3-n}$, mais l'évolution des réactions est notablement affectée par la présence du cation cuivreux.

On traite 1a dans le benzène anhydre, sous azote et à la température ambiante, par les composés $\text{Ph}_n\text{P}(\text{OPh})_{3-n}$ ou leurs complexes avec CuCl ⁽⁷⁾. Les résultats sont donnés dans le tableau I. Dans tous les cas, le complément à 100 % en produits formés représente le rendement en composé réduit 1c qui provient de l'hydrolyse du mélange réactionnel. Les composés 2a, 2b, 3a et 4a, $R = \text{Me}$ ont déjà été décrits (2b est préparé par action de $\text{P}(\text{OPh})_3$ sur 1b (Rdt 50 %) ⁽⁵⁾. La structure des composés 2a, 3a, 4a et 4b, $R = \text{H}$ est établie par spectroscopie IR (les spectres sont très voisins de ceux des composés correspondants avec $R = \text{Me}$ ⁽⁵⁾ et ils présentent, en outre, une bande $\nu_{\text{N-H}}$). La structure proposée pour les phosphoranes 5 et 6 est en accord avec les analyses centésimales et les propriétés spectroscopiques.

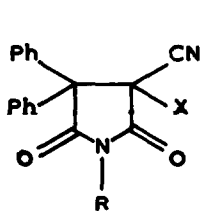
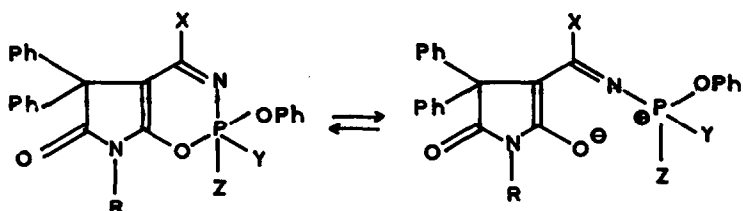
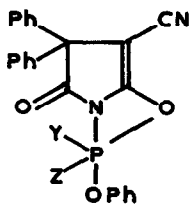
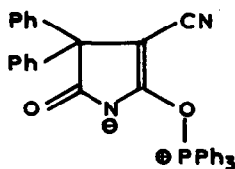
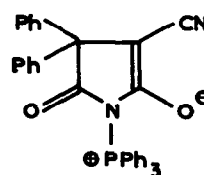
5, IR ν_{max} (Nujol) : 2200, 1798, 1650, 1583 cm^{-1} .

$\delta^{31}\text{P} = 20,3$ ppm (du côté des champs forts par rapport à H_3PO_4 à 85 %).

6, IR ν_{max} (Nujol) 2200, 1802, 1644, 1582 cm^{-1} .

Tableau I

Composés de départ	Réactifs	Durées (h)	Composés obtenus	Rdt %	F°C
<u>1a</u> , R = Me	P(OPh) ₃	6	<u>2a</u> , R = Me	50	192
	ClCu, P(OPh) ₃	6	<u>2b</u> , R = Me	100	137
<u>1a</u> , R = H	P(OPh) ₃	3	<u>2a</u> , R = H	10	210
	ClCu, P(OPh) ₃	3	<u>5</u>	6	123
<u>1a</u> , R = H	PhP(OPh) ₂	20	<u>3a</u> , R = H	10	204
	ClCu, PhP(OPh) ₂	20	<u>3b</u> , R = H	7	212
<u>1a</u> , R = Me	Ph ₂ POPh	1	<u>4a</u> , R = Me	80	165
	ClCu, Ph ₂ POPh	1	<u>4b</u> , R = Me	50	191
<u>1a</u> , R = H	Ph ₂ POPh	20	<u>4a</u> , R = H	10	170
	ClCu, Ph ₂ POPh	20	<u>4b</u> , R = H	20	184

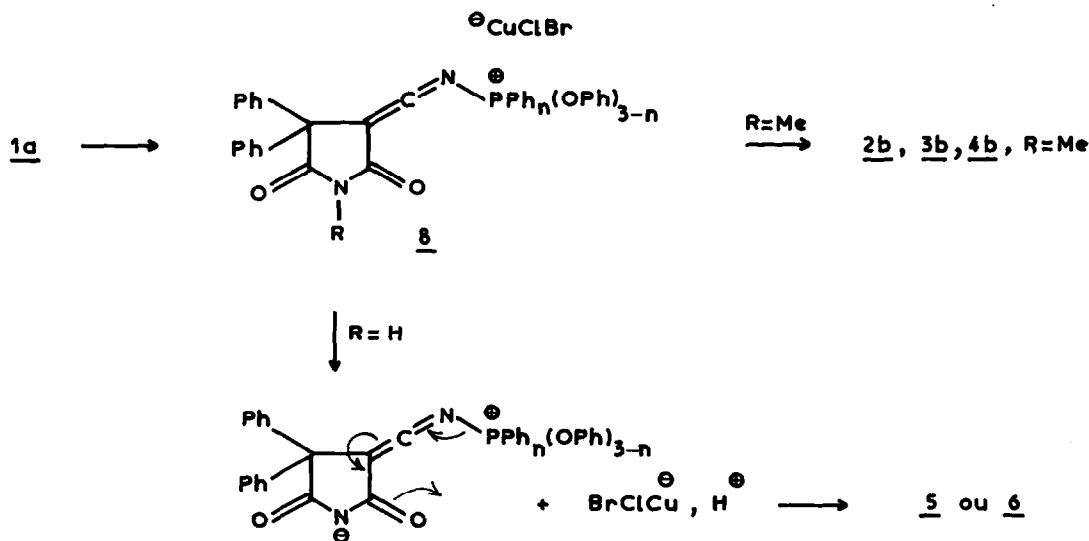
1a X = Br1b X = Cl1c X = H2a X=Br, Y=Z=OPh2b X=Cl, Y=Z=OPh3a X=Br, Y=Ph, Z=OPh3b X=Cl, Y=Ph, Z=OPh4a X=Br, Y=Z=Ph4b X=Cl, Y=Z=OPh5 Y=Z=OPh6 Y=Ph, Z=OPh7a7b

Bien que les composés 5 et 6 peuvent posséder un certain caractère bétainique, ils se distinguent des bétaines 7a ou 7b par les fréquences $\nu_{C\equiv N}$ ($\nu_{C\equiv N} = 2154 \text{ cm}^{-1}$ pour 7a et 2175 cm^{-1} pour 7b) (6). La présence des substituants phénoxy favorise mieux la pentavalence de l'atome de phosphore que les substituants phényle (9). Ceci peut expliquer la stabilisation d'un cycle à 4 chaînons inhabituel. L'utilisation des complexes de CuCl entraîne donc un échange quantitatif d'halogène et des modifications importantes des rendements.

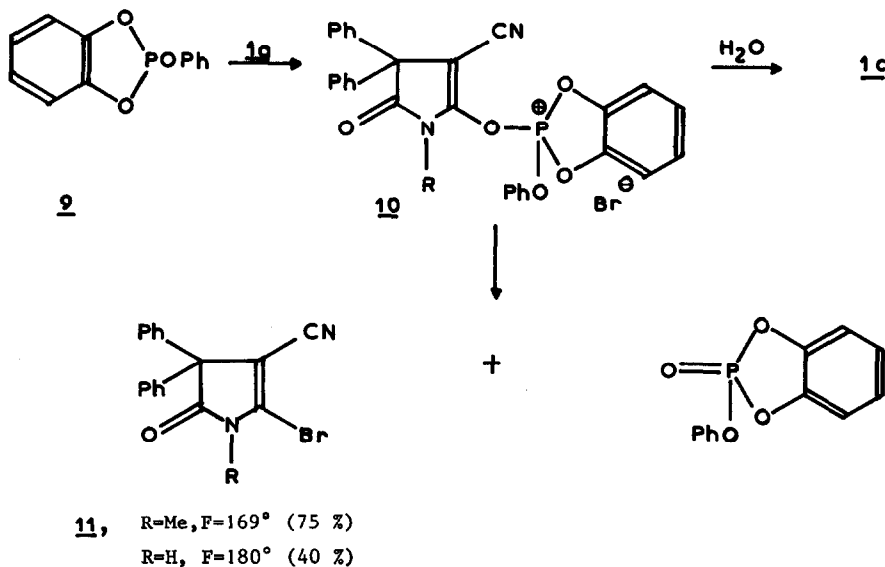
L'atome de cuivre de CuCl, autant que l'atome de phosphore des phosphites, est capable d'attaquer l'halogène de 1a. On vérifie aisément que, dans l'acétonitrile, 1a donne 1b lorsqu'il est traité par CuCl à la température ambiante. Il est donc difficile de préciser le site de l'attaque initiale (Cu ou P) du complexe par l'atome de brome de 1a. Il est possible que 1a, par son groupe nitrile, donne un nouveau complexe avec le cuivre. Toutefois, la formation d'un sel intermédiaire 8 analogue au sel formé lors de la réaction de $\text{Ph}_n\text{P}(\text{OPh})_{3-n}$ avec 1a explique bien les réactions observées.

La complexation des ions halogénures avec CuCl peut favoriser la formation (qui devient pratiquement irréversible) du sel 8. Cette aptitude du cation cuivreux à complexer les ions halogénures explique la formation du sel ClP^+Et_3 , Cl_2Cu^- par action de Cl_2PET_3 sur CuCl (8). Ceci permet d'expliquer l'amélioration des rendements et l'échange d'halogène lors des réactions 1a \rightarrow 2b, 3b ou 4b ($\text{R} = \text{Me}$).

L'importance de la fixation des ions halogénures par le sel cuivreux permet d'obtenir dans de bonnes conditions 5 ou 6 (schéma 1).



Elle peut expliquer aussi la réaction de 1a avec le complexe CuCl , 9. Le phénoxybenzodioxaphosphole-1,3,2 9 réagit sur 1a pour donner, vraisemblablement par l'intermédiaire des sels de phosphonium 10, les Δ_2 pyrrolines 11. En présence de CuCl , on n'isole que 1c, qui est le produit d'hydrolyse des sels de quasiphosphonium instables 10.



Bibliographie

- 1 - O. STELZER, Topics in Phosphorus Chemistry, Ed. E.J. GRIFFITH et M. GRAYSON, J. Wiley, New York, 9, 1 (1977).
- 2 - M.F. POMMERET-CHASLE, F. TONNARD, M. HASSAIRI et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 29, 4219 (1973).
- 3 - M.F. CHASLE-POMMERET, M. LEDUC, A. FOUCAUD, M. HASSAIRI et E. MARCHAND, Tetrahedron, 29, 1419 (1973).
- 4 - M.F. POMMERET-CHASLE, A. FOUCAUD, et M. HASSAIRI, Tetrahedron, 30, 4181 (1974).
- 5 - M.F. POMMERET-CHASLE, A. FOUCAUD, M. LEDUC et M. HASSAIRI, Tetrahedron, 31, 2775 (1975).
- 6 - D. LE GUERN, M.A. LE MOING, G. MOREL et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 33, 27 (1977).
- 7 - D.S. WULFMAN, N. VAN THINH, R.S. Mc DANIEL, B.W. PEACE, C.W. HEITSCH et M. TOM JONES jun. J.C.S. DALTON (C), 522 (1975).
- 8 - D.P. AXTELL et J.T. YOKE, Inorg. Chem., 12, 1265 (1973).
- 9 - F. RAMIREZ, A.V. PATWARDHAN, H.J. KUGLER et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6276 (1967).
- I.J. BOROWITZ, M. ANSHEL et P.D. READIO, J. Org. Chem., 36, 553 (1971).

(Received in France 16 July 1978)