

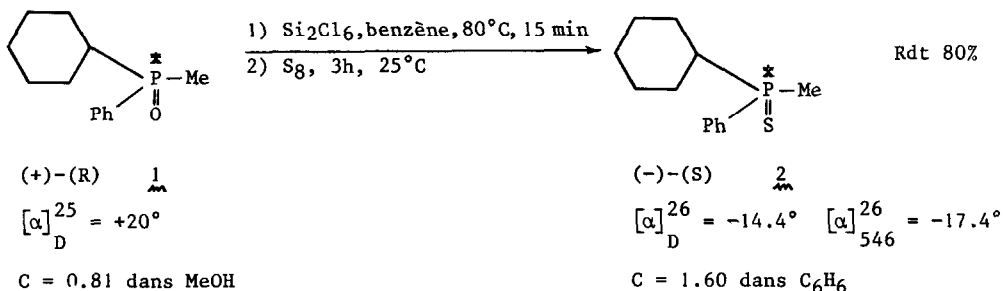
SUR UNE VOIE D'ACCES POTENTIELLEMENT GENERALE AUX PHOSPHINES
 FONCTIONNELLES A PHOSPHORE OPTIQUEMENT ACTIF

François MATHEY et François MERCIER

Equipe IRCHA-CNRS, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 THIAIS (France)

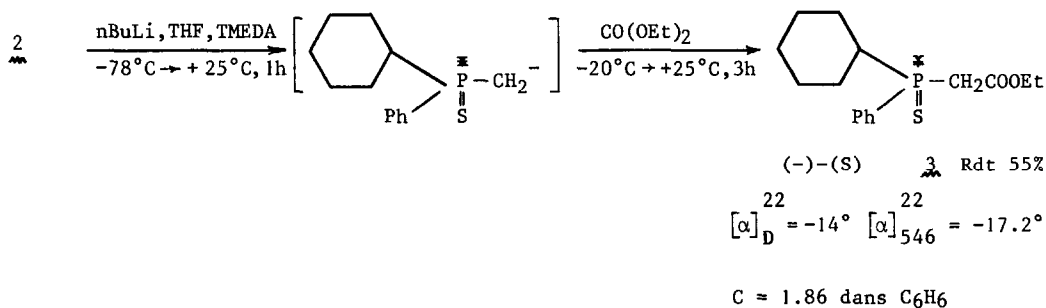
Summary : Optically active methyl-phenyl-cyclohexylphosphine sulfide is metalated by BuLi and reacted with ethyl carbonate to yield carbethoxymethyl-phenyl-cyclohexylphosphine sulfide with retention of the optical activity at phosphorus ; this sulfide is converted into the corresponding optically active functional phosphine through a nickelocene reduction-complexation.

Récemment il a été démontré que les phosphinoacétates R_2PCH_2COOR' pouvaient jouer le rôle de coordinats bidentes $P^{III}...C=O$ vis à vis du rhodium, la coordination par le carbonyle étant particulièrement labile [1]. Ce résultat présente un intérêt évident pour la catalyse homogène. Il nous a donc paru utile de mettre au point une préparation des phosphinoacétates à phosphore optiquement actif de façon à prévoir une application éventuelle en catalyse asymétrique. Plus généralement, nous avons recherché un schéma applicable à la préparation de phosphines fonctionnelles optiquement actives du type $RR'P^{III}-CH_2Z$ (où Z désigne une fonction quelconque). Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur la technique de réduction-complexation des sulfures de phosphines par le nickélocène [2-4] qui respecte à la fois les fonctions les plus courantes de la chimie organique et la configuration au niveau du phosphore. Nous avons donc tout d'abord préparé le sulfure de méthyl-phényl-cyclohexylphosphine optiquement actif à partir de l'oxyde correspondant [5] par réduction et sulfuration :



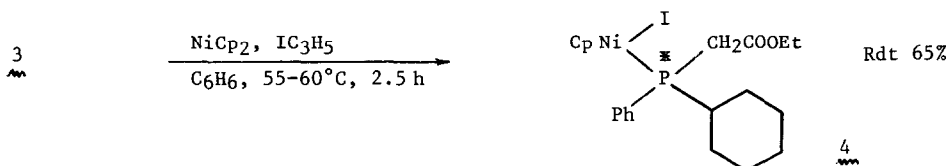
Cette conversion s'effectue avec inversion de configuration au niveau du phosphore [6]. La technique employée a déjà été décrite par Mislow pour la préparation d'autres sulfures optiquement actifs [7]. Les manipulations ont été conduites sur 2.8 g d'oxyde. Le sulfure a été purifié par chromatographie sur gel de silice 70-230 mesh MERCK (éluant $C_6H_6-CH_3COOEt$ 90 : 10). Ses caractéristiques sont les suivantes : $\underline{2}$: RMN 1H ($CDCl_3$) $\delta = 1.87$ (d, $^2J(H-P)$ 12 Hz, 3H, Me) ; 7.35 (m, 3H, Ph m.p.) ; 7.80 (m, 2H, Ph o.) ppm. RMN ^{31}P ($CDCl_3$, H_3PO_4 , δ positif à champ faible) : δ ($\underline{2}$) = 43.7 ppm. Analyse $C_{13}H_{19}PS$: calc : C 65.60, H 8.04 ; tr : C 65.28, H 8.12.

Mislow [8] ayant signalé que la métallation de $\underline{1}$ respectait l'activité optique du P, nous avons décidé d'introduire le groupement ester sur $\underline{2}$ par cette technique :



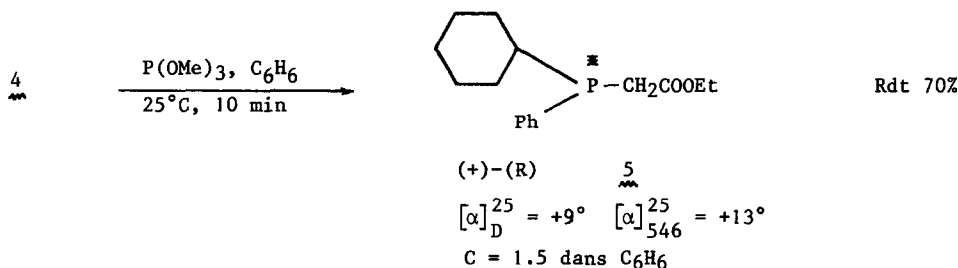
L'observation de Mislow sur les oxydes, reste vraie pour les sulfures et nous avons donc, par métallation, la possibilité de préparer toute une gamme de sulfures fonctionnels optiquement actifs de formule générale $RR'P(S)(CH_2Z)$. Le sulfure $\underline{3}$ a été purifié par chromatographie (éluant C_6H_6 -pentane 80-20) et recristallisé dans le pentane : F = $70^\circ C$. Ses caractéristiques sont les suivantes : $\underline{3}$: RMN 1H : δ 1.05 (t, 3H, OCH_2-CH_3) ; 3.25 (2d, $^2J(H-P)$ 13.7 Hz, 2H légèrement inéquivalents, P- CH_2) ; 3.96 (q, 2H, OCH_2CH_3) ; 7.40-7.80 (m, 5H, Ph) ppm. $\delta^{31}P(\underline{3}) = 46.1$ ppm ($CDCl_3$). IR (C_6H_6) : $\nu_{CO} = 1725$ cm^{-1} . Analyse $C_{16}H_{23}O_2PS$: calc : C 61.91, H 7.47 ; tr : C 61.64, H 7.17.

Le sulfure fonctionnel $\underline{3}$ a ensuite été soumis à une réduction-complexation par le nickelocène et l'iodure d'allyle (pour les conditions opératoires voir [2]) :



Ce complexe rouge-vin est trop coloré pour que l'on puisse mesurer son activité optique. Il a été purifié par chromatographie (éluant C_6H_6) : $F = 116^\circ C$ ($EtOH - C_6H_6$) Il a été caractérisé comme suit : $\underline{4}$: RMN 1H (C_6D_6) : $\delta = 1.92$ (t, 3H, OCH_2-CH_3) ; 3.18 (d, $^2J(H-P)$ 9.3 Hz, 2H, P- CH_2) ; 3.85 (q, 2H, OCH_2-CH_3) ; 5.10 (s, 5H, Cp) ; 7.10-7.60 (m, 5H, Ph) ppm. $\delta^{31}P$ ($\underline{4}$) = +34.8 ppm (C_6D_6). Spectre de masse (70 eV, $100^\circ C$) m/e (I%) : 528-530 (M, 7%) ; 401-403 (M-I, 44%) ; 278 (M-CpNiI, 100%). IR ($CHCl_3$) : $\nu_{CO} = 1715\text{ cm}^{-1}$.

Le complexe a été détruit par le triméthylphosphite à la température ambiante pour fournir finalement la phosphine recherchée :



La phosphine $\underline{5}$ a été purifiée par chromatographie (éluant C_6H_6) et caractérisée comme suit : RMN 1H (C_6D_6) : $\delta = 1.88$ (t, 3H, OCH_2-CH_3) ; 2.66 (s, 2H, P- CH_2) ; 3.80 (q, 2H, OCH_2-CH_3) ; 7.14-7.60 (m, 5H, Ph) ppm. $\delta^{31}P$ ($\underline{5}$) = -15.2 ppm (C_6D_6). IR (C_6D_6) : $\nu_{CO} = 1725\text{ cm}^{-1}$. La sulfuration de $\underline{5}$ dans le benzène à température ordinaire redonne le sulfure de départ $\underline{3}$; la rotation du nouvel échantillon est pratiquement la même que celle du produit de départ. Comme la sulfuration d'une phosphine s'effectue avec rétention de configuration au niveau du phosphore [9] on en déduit que la phosphine $\underline{5}$ a la même configuration que le sulfure $\underline{3}$ et pratiquement la même pureté optique.

Compte tenu de la versatilité de la méthode de fonctionnalisation utilisée, les expériences décrites montrent que nous disposons d'un schéma général de synthèse des phosphines fonctionnelles à phosphore optiquement actif.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] P. BRAUNSTEIN, D. MATT, F. MATHEY et D. THAVARD, J. Chem. Research, (S) 232 ; (M) 3041 (1978).
- [2] F. MATHEY, J. Organometal. Chem., 87, 371 (1975).
- [3] F. MATHEY et G. SENNYEY, J. Organometal. Chem., 105, 73 (1976).
- [4] F. MATHEY et F. MERCIER, J. Organometal. Chem., (1979) sous presse.
- [5] O. KORPIUM, R.A. LEWIS, J. CHICKOS et K. MISLOW, J. Am. Chem. Soc., 90, 4842 (1968).
- [6] K. NAUMANN, G. ZON et K. MISLOW, J. Am. Chem. Soc., 91, 7012 (1969).
- [7] G. ZON, K.E. de BRUIN, K. NAUMANN et K. MISLOW, J. Am. Chem. Soc., 91, 7023 (1969).
- [8] voir référence [5], note 18, p 4843.
- [9] L. HORNBER et H. WINKLER, Tetrahedron Letters (1964) 175.

(Received in France 17 May 1979)