

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Nouveaux Cations Phosphores A Enchainement P—N—P<sup>N+</sup> (N = 1.2) Comportant Les Coordinences 2,3 Et 4 Du Phosphore

M. R. Mazieres<sup>a</sup>; M. Sanchez<sup>b</sup>; J. Bellan<sup>a</sup>; R. Wolf<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Moléculas Phosphorées du C.N.R.S., (unité 454) lié par convention à l'Université Paul Sabatier, Toulouse, Cédex

**To cite this Article** Mazieres, M. R. , Sanchez, M. , Bellan, J. and Wolf, R.(1986) 'Nouveaux Cations Phosphores A Enchainement P—N—P<sup>N+</sup> (N = 1.2) Comportant Les Coordinences 2,3 Et 4 Du Phosphore', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 1, 97 — 99

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648608084575

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084575>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## NOUVEAUX CATIONS PHOSPHORES A ENCHAINEMENT P—N—P<sup>n+</sup> (n = 1,2) COMPORTANT LES COORDINENCES 2, 3 ET 4 DU PHOSPHORE

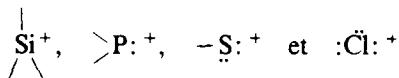
M. R. MAZIERES, M. SANCHEZ, J. BELLAN et R. WOLF

*Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées du  
C.N.R.S., (unité 454) lié par convention à l'Université Paul Sabatier, 31062  
Toulouse Cédex.*

Novel recent results with mono- and bisphosphocations of P—N—P compounds are reported.

L'étude du comportement chimique des cations phosphéniums ( $\text{>P:}^+$ ) présente un intérêt croissant car c'est un modèle situé au carrefour de deux séries d'espèces nouvelles, peu stables et très réactives:

celle des cations isoélectroniques:

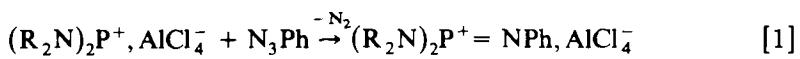


celle des entités électrophiles porteuses d'un doublet libre et d'une orbitale vacante comme:



Ainsi la réactivité de ces cations, à caractère acide et base de Lewis<sup>1</sup> peut permettre une meilleure connaissance de la spécificité des entités ci-dessus.

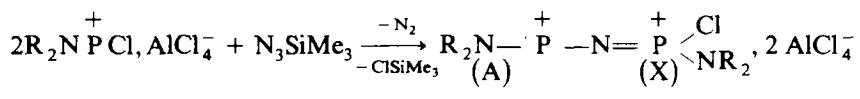
Dans le cadre de notre travail, nous avons montré que la réaction de Staudinger peut être appliquée aux cations phosphéniums I:



Nous avons ainsi obtenu une nouvelle famille de cations  $\lambda^4$  tricoordonnés: les iminophosphoniums II.

L'objet de cette communication est de présenter et de discuter les résultats récents obtenus sur de nouveaux bisphosphocations et monocations à enchaînement P—N—P.

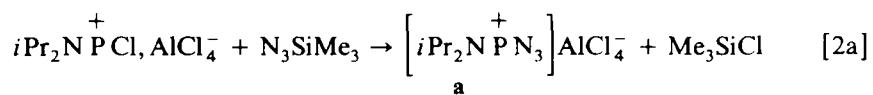
L'utilisation des deux réactifs  $\text{R}_2\text{NP}^+\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$  dans la mise en œuvre de la réaction [1] nous conduits à résultat inattendu: l'obtention d'un bisphosphocation: phosphénium-iminophosphonium:



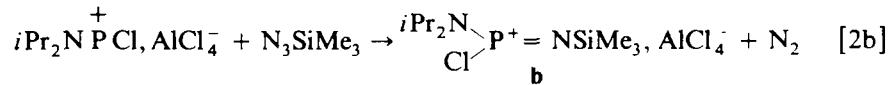
La structure attribuée au composé isolé résulte de l'analyse des paramètres spectroscopiques et en particulier de ceux de la RMN de  $^{31}\text{P}$ : le spectre de **1** (découplé de  $^1\text{H}$ ) est de type  $\text{AX}$ ; les deux doublets à  $\delta_{\text{A}} = 311.3$  et  $\delta_{\text{X}} = 27.0$  avec une constante de couplage  $^2J_{\text{P-P}} = 111.9$  Hz onto des déplacements chimiques en accord avec la nature phosphénium et iminophosphonium que nous avons attribuée aux phosphores A et X. De la même manière, les bisphosphocations ( $\text{R} = \text{Me}$  et  $\text{R} = \text{Et}$ ) ont été obtenus à partir des phosphéniums réagissant sur le tris-méthylsilylazide.

Ces résultats inattendus peuvent néanmoins s'expliquer si on poursuit l'analogie de réactivité entre les phosphanes et les cations phosphéniums, en effet les deux réactions suivantes sont envisageables:

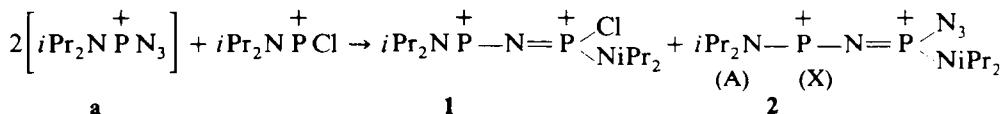
substitution du chlore par le groupe  $\text{N}_3$  avec formation d'un azidophosphénium **a**



addition avec formation de la liaison  $\text{P}^+ = \text{NSiMe}_3$



Nous avons démontré que l'entité réactive est bien l'azidophosphénium **a**:  $[i\text{Pr}_2\text{N}^+\text{P}^-\text{N}_3]$  (et non l'iminophosphonium **b**) agissant sur le chlorophosphénium  $\text{ClP}^+\text{NiPr}_2$  ou sur lui-même pour donner les deux bisphosphocations **1** et **2**.



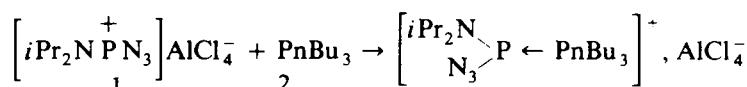
anion  $\text{AlCl}_4^- \quad \delta_{\text{A}} = 310 \quad \delta_{\text{X}} = 20 \quad ^2J_{\text{P-P}} = 90$  Hz

Paramètres de **2**  $\nu(\text{N}_3) = 2190 \text{ cm}^{-1}$

En modifiant les conditions expérimentales, nous avons pu préparer chacun des deux bisphosphocations à l'état pur. L'addition de 0.5 mole de  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$  à une mole de chlorophosphénium donne le composé **1** seul, alors que l'addition de 2 moles de  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$  conduit au bisphosphocation **2** seul.

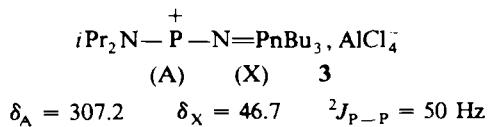
L'intervention de l'intermédiaire azidophosphénium **a** est démontrée par RMN de  $^{31}\text{P}$  à basse température ( $\delta^{31}\text{P} = 280$ ) mais aussi par sa réactivité chimique:

l'addition de phosphanes tertiaires ( $\text{R}_3\text{P}$ ) stabilise l'azidophosphénium **a** par complexation:



**a**  $\delta_1 = 102.3 \quad \delta_2 = 20 \quad ^1J_{\text{P-P}} = 327$  Hz

cet adduit évolue ensuite vers un phosphénium **3** de type nouveau possédant un reste phosphazène

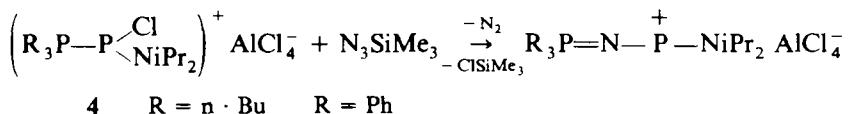


$\delta_{\text{A}} = 307.2 \quad \delta_{\text{X}} = 46.7 \quad ^2J_{\text{P-P}} = 50$  Hz

Ces exemples illustrent le caractère de double fonctionnalité de l'intermédiaire **a**, puisque nous avons décrit différents types de réactions dans lesquelles sont impliquées soit les fonctions phosphénium et azide soit les deux simultanément.

En résumé, au cours de ce travail nous avons démontré l'existence de trois nouvelles familles de cations phosphorés à basse coordinence: les iminophosphoniums, les bisphosphocations et les phosphéniums à reste phosphazène.

Ces derniers composés ont été également obtenus à partir de l'adduit **4** qui réagit sur  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$ :



#### BIBLIOGRAPHIE

1. A. H. Cowley et R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, sous presse, (1985).
2. M. R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 327, (1982); M. Sanchez, M. R. Marre, J. F. Brazier, J. Bellan et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 331, (1983); M. R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 566, (1984).