

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>

CATIONS PHOSPHORES A BASSE COORDINATION: LES IMINOPHOSPHENIUMS N-p-N=NR

M. Sanchez^a; M. R. Marre^a; J. F. Brazier^a; J. Bellan Et^a; R. Wolf^a

^a Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 926, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex

To cite this Article Sanchez, M. , Marre, M. R. , Brazier, J. F. , Et, J. Bellan and Wolf, R.(1983) 'CATIONS PHOSPHORES A BASSE COORDINATION: LES IMINOPHOSPHENIUMS N-p-N=NR', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 3, 331 — 334

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073264

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073264>

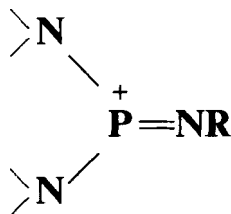
PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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.

CATIONS PHOSPHORES A BASSE COORDINATION: LES IMINOPHOSPHENIUMS



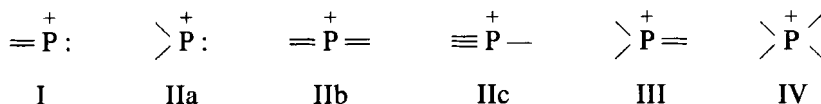
M. SANCHEZ, M. R. MARRE, J. F. BRAZIER, J. BELLAN et R. WOLF

*Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 926, Laboratoire des
Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 31062
Toulouse Cedex*

(Received September 24, 1982)

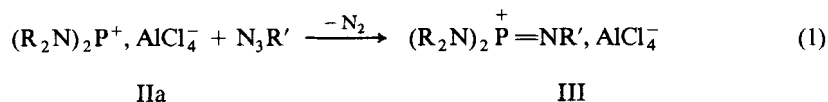
The novel iminophosphenium, $[(CH_3)_2N]_2P^+=NC_6H_5$, has been prepared by a modified Staudinger reaction. The mechanism of this process is discussed on the basis of spectroscopic studies of various derivatives of this ion.

Dans la famille des cations phosphorés à couche complète, en suivant l'ordre des coordinances du phosphore et du nombre d'électrons de liaison, six entités peuvent être envisagées:



Pour les coordinances inférieures à quatre, seules les entités IIa¹ et IIb² ont donné lieu à des études systématiques. Les cations III ont été envisagés comme intermédiaires de réaction,³ caractérisés en solution,⁴ mais leur synthèse et leurs propriétés n'ont pas été véritablement explorées.

Dans cette direction de recherche, nous avons montré récemment⁵ que la réaction de Staudinger⁶ appliquée aux cations phosphénium IIa, permettait l'accès aux iminophosphéniums III:

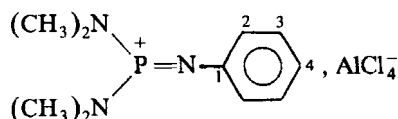


L'objet de cette communication est de présenter les progrès récents réalisés:

- synthèse de nouveaux termes de la série
- discussion sur la nature des entités réactives

—généralisation de la réaction (1) en vue de l'obtention de cations de type III:
 $\text{P}=\text{X}$

Suivant le schéma (1), nous avons préparé le nouvel iminophosphénium **1**



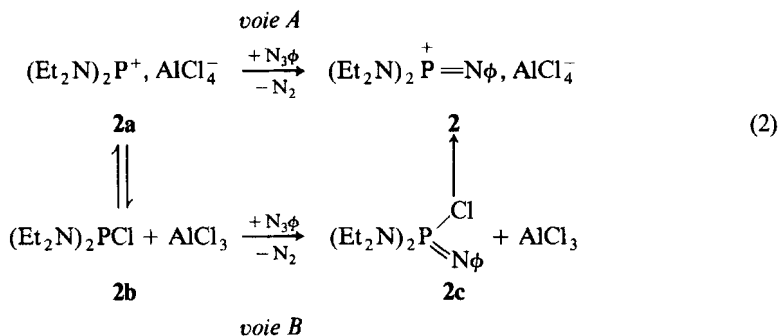
$$\delta^{31}\text{P} = 41,8 \quad \delta^{27}\text{Al} = +103 \text{ (caractéristique de l'anion } \text{AlCl}_4^- \text{)}^7$$

$$\text{RMN } ^{13}\text{C}: \text{CH}_3: \delta = 37,6 \text{ (d)} \quad ^2\text{J}_{\text{C}-\text{P}} = 4,6 \text{ Hz}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5, \delta_{\text{C}_1} = 136,3 \text{ (s)} \quad \delta_{\text{C}_2} = 120,4 \text{ (d)} \quad ^3\text{J}_{\text{C}-\text{P}} = 7,6 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{C}_3} = 129,7 \text{ (s)} \quad \delta_{\text{C}_4} = 125,1 \text{ (s)}$$

Dans l'étude de la réaction de synthèse du composé **2** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) déjà décrit,⁵ nous avons progressé en démontrant que la réaction de Staudinger a bien lieu sur le cation phosphénium **2a** (*voie A*) et non pas sur le chlorophosphane **2b** (*voie B*) qui peut être envisagé dans le cas d'un équilibre entre les deux formes **2a** et **2b**:

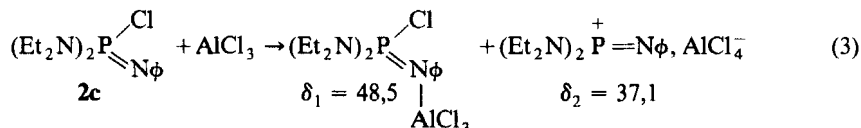


Notre démonstration s'appuie sur les faits et observations suivants:

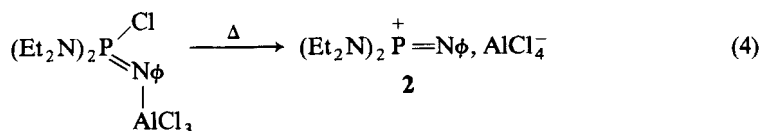
(1) Addition mole à mole de AlCl_3 sur le chloroiminophosphane **2c** préparé par ailleurs, en solution dans CH_2Cl_2 : la RMN de ^{31}P montre la formation de deux espèces phosphorées à $\delta_1 = 48,5$ (90%, signal large) et $\delta_2 = 37,1$ (10%).

Le maintien de cette solution à 50°C provoque la disparition progressive de l'entité $[\delta_1]$ au profit de $[\delta_2]$. La réaction est totale après 15 jours de chauffage et le retour à la température ambiante n'apporte aucun changement.

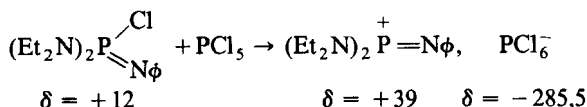
Nous interprétons ces résultats par la formation prépondérante d'un produit d'addition [**2c**, AlCl_3], dans lequel l'atome d'azote imino est complexé par l'aluminium ($\delta^{31}\text{P} = 48,5$, $\delta^{27}\text{Al} = +100$, signal large)



Cet adduit évolue irréversiblement par chauffage vers l'iminophosphénium **2**:

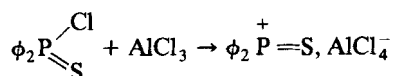


(2) Utilisation dans la réaction (3) ci-dessus de PCl_5 , qui, en permettant d'éviter la réaction de complexation, conduit au seul iminophosphénium **3**:



3 possède des paramètres spectroscopiques (RMN ^1H et ^{13}C) identiques à ceux de **2**, dont il se distingue uniquement par la nature de l'anion.

C'est par une réaction semblable que Maier⁸ a préparé l'un des premiers cations thiophosphénium:

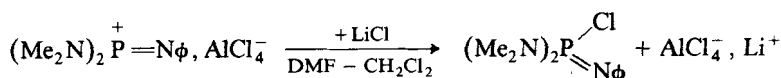


(3) Rappelons⁵ que, lors de l'addition de $\text{N}_3\phi$ sur **2a** (voie A), **2** est le produit majoritaire de la réaction (90%), alors que l'adduit [**2c**, AlCl_3] n'est qu'un produit secondaire se formant par la voie B.

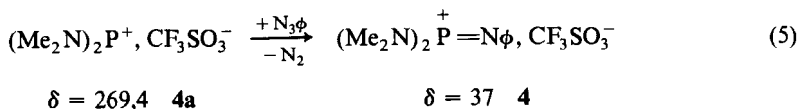
Le composé **2** a été isolé par recristallisation: un échantillon remis en solution, ne montre pas la formation de l'adduit [**2c**, AlCl_3], ce qui exclut la réversibilité de la réaction (4).

L'addition mole à mole de AlCl_3 sur **2** en solution dans CH_2Cl_2 , ne conduit ni à l'adduit [**2c**, AlCl_3] $\delta_1 = 48,5$ ni à l'adduit [**2**, AlCl_3] puisqu'on n'observe pas de variations importantes du $\delta^{31}\text{P}$ ($37 < \delta < 39$).

L'action mole à mole de LiCl sur **1** conduit exclusivement à **1c**, confirmant ainsi la seule présence de **1** en solution:

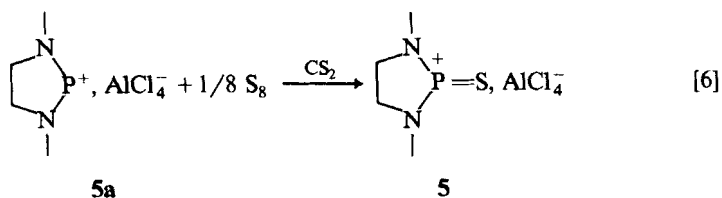


(4) Pour confirmer la réactivité du cation phosphénium (IIa) sur l'azoture, nous avons appliqué la réaction (1) au cation **4a** préparé par Dahl,⁹ pour obtenir l'iminophosphénium **4**, à l'exclusion de toute autre entité phosphorée:



Il est ainsi possible d'éliminer les produits secondaires obtenus dans la réaction (1) par suite de l'utilisation de AlCl_3 .

Dans le but d'étendre la réactivité du cation phosphénium IIa comme entité nucléophile, à l'obtention de composés III, nous avons mis en oeuvre la réaction (6). Comme dans le cas des azotures (réaction (1)), le soufre réagit sur **5a** pour donner un produit majoritaire ayant $\delta^{31}\text{P} = +79,1$. La purification de ce dernier pose quelques



difficultés mais nous pensons qu'il s'agit bien de **5** puisque Light et Paine⁴ attribuent un δ identique à ce cation, préparé par une méthode différente.¹⁰

REMERCIEMENTS¹⁰

REFERENCES

1. S. Fleming, M. K. Lupton et K. Jekot, *Inorg. Chem.*, **11**, 2534 (1972); A. H. Cowley, M. C. Cushner, M. Lattmann, M. L. McKee, J. S. Szobota et J. C. Wilburn, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 789 (1980).
2. K. Dimroth et P. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **3**, 384 (1964); K. Dimroth et P. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1325 (1966).
3. P. Haake et P. S. Ossip, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6919 (1971); J. Michalski, Cz. Radziejewski, Z. Skryzpczynski et W. Dabkorowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 7974 (1980); Th. A. Van der Knaap et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters*, **23**, 2037 (1982); R. Keat et R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2215, 2223 (1965).
4. R. W. Light et T. Paine, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 255 (1980).
5. M. R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 327 (1982).
6. H. Staudinger et J. Meyer, *Helvetica Chimica Acta*, **2**, 635 (1919).
7. J. W. Akitt, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **5**, 465 (1972); A. H. Cowley, R. A. Kemp et J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **20**, 4289 (1981).
8. L. Maier, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **345**, 29 (1966).
9. O. Dahl, *Tetrahedron Letters*, **23**, 1493 (1982).
10. Les auteurs remercient vivement M. M. Markowski, Romanenko, *et al.*, pour les intéressantes discussions (Kiev, 1981) qui les ont aidés à concevoir la réaction (1).