

This article was downloaded by:

On: 29 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>

PRECURSEURS DE POLYMERES ORGANO-MINERAUX. SUBSTITUTION D'UN CHLORE DU P-TRICHLORO-N- DICHLOROPHOSPHORYL-MONOPHOSPHAZENE $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ PAR UN RESTE INSATURE

Joseph Heubel^a; Ahmed Mazzah^b; Roger De Jaeger^b

^a Laboratoire de Chimie Minérale C.8 et Infrarouge et Raman (LP. 2641 CNRS), C.5., Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Villeneuve d'Ascq Cedex, France ^b Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LP. 2641 CNRS), C.5, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

To cite this Article Heubel, Joseph , Mazzah, Ahmed and De Jaeger, Roger(1988) 'PRECURSEURS DE POLYMERES ORGANO-MINERAUX. SUBSTITUTION D'UN CHLORE DU P-TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYL-MONOPHOSPHAZENE $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ PAR UN RESTE INSATURE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 40: 1, 53 — 62

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072893

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072893>

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.

PRECURSEURS DE POLYMERES ORGANO-MINERAUX. SUBSTITUTION D'UN CHLORE DU P-TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYL-MONOPHOSPHAZENE $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ PAR UN RESTE INSATURE

JOSEPH HEUBEL,[†] AHMED MAZZAH[‡] et ROGER DE JAEGER[‡]

[†] Laboratoire de Chimie Minérale, C.8 et [‡] Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LP. 2641 CNRS), C.5, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

(Received February 17, 1988; in final form May 17, 1988)

As part of a more general study of the synthesis of precursors of mixed polymers the reaction between P_2NOCl_5 and either $\text{Na O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ or $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ has been studied by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy. At room temperature the reaction yields small quantities of the nitrogen substituted derivative $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (I), in addition to the main product $\text{HN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$.

At low temperatures (-10°C , -20°C) in CH_2Cl_2 the main product is the oxygene substituted derivative $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}_2$ (II), which disappears rapidly at room temperature to give $\text{HN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ and (I).

The same reaction takes place in ether at low temperatures; however (II) also reacts with the solvent to give the allyl ethyl ether and the ethoxy derivative $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$. A mechanism is proposed which involves the allylic cation.

Dans le cadre d'une étude plus vaste concernant la synthèse de précurseurs de polymères organo-minéraux modulables les réactions entre P_2NOCl_5 et $\text{NaOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ d'une part, $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ de l'autre ont été étudiées par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

A température ambiante, il se forme de petites quantités du dérivé substitué sur l'azote $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (I) à côté de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ produit majoritaire.

A basse température (-10°C , -20°C) dans CH_2Cl_2 , le produit principal est le dérivé substitué sur l'oxygène $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}_2$ (II) qui disparaît rapidement à température ambiante pour donner $\text{HN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ et (I).

La même réaction a lieu dans l'éther à basse température mais (II) réagit aussi avec le solvant pour donner de l'allyl ethyl ether et le dérivé ethoxy $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$. Un mécanisme faisant intervenir le cation allylique est proposé.

Mots clés: Phosphazenes-précurseurs; polymères organo-minéraux.

1. INTRODUCTION

Si parmi les travaux consacrés à la réactivité du P-trichloro-N-dichlorophosphoryl-monophosphazène§ $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (en abrégé P_2NOCl_5), certains concernent la substitution des cinq atomes de chlore,^{1,2,3} d'autres sont consacrés à la

substitution d'un seul de ces atomes par des groupements variés, en particulier RNH , R_2N ,^{4,6} OAr ⁵ ou OR ⁷⁻¹⁶ où R représente un reste saturé.

Il semble, par contre, qu'il n'existe pas de travaux de même type pour lesquels R représente un reste organique insaturé encore que de telles substitutions aient été réalisées avec le dichlorophosphazène cyclique $(\text{NPCl}_2)_3$.^{17-19,32}

Or compte tenu de la facilité de polycondensation de P_2NOCl_5 ²⁰ et de dérivés tels que $\text{Na N}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ ²¹ ou $\text{NO N}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ ²² l'introduction d'un substituant insaturé devait permettre la polymérisation de la partie organique et la polycondensation de la chaîne phosphazénique (ou phosphazanique) indépendamment, donc de dominer la fabrication de polymères organominéraux aux propriétés modulables. L'objet du présent travail est de substituer un atome de chlore de P_2NOCl_5 par OR où R est le groupement allyle $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Il est vraisemblable que les résultats sont transposables au groupement vinyle, plus facile à polymériser.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'un des réactifs est toujours P_2NOCl_5 . L'autre est:

- soit l'alcoolate allylique $\text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; dans ce cas nous avons utilisé un rapport molaire $\text{P}_2\text{NOCl}_5/\text{Alcoolate} = 2$ et les essais ont été conduits à 20°C dans le benzène;
- soit l'allyloxytriméthylsilane $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Ce dernier étant moins réactif que l'alcoolate,¹⁴ nous avons choisi un rapport $\text{P}_2\text{NOCl}_5/\text{Me}_3\text{SiOR} = 1$. Le solvant était ici soit C_6H_6 , soit CH_2Cl_2 , soit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, la température de travail étant 20°C dans le premier cas, comprise entre -10 et -20°C dans les autres cas.

Les spectres ont été réalisés à partir des solutions ou après extraction du solvant par évaporation sous 1 torr.

II.1. Réaction de P_2NOCl_5 avec $\text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ à 20°C dans C_6H_6

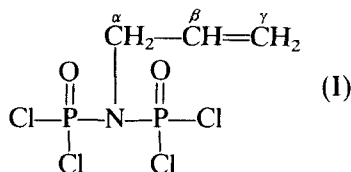
Dans les deux cas la solution se colore et le résidu, après extraction du benzène est un liquide visqueux noir.† Ce liquide est analysé par RMN^{31}P , ^1H et ^{13}C . Dans les deux cas (alcoolate et allyloxytriméthylsilane), les spectres sont pratiquement superposables.

$\text{RMN}^{31}\text{P}\ddagger$. A côté de 2 doublets à $\delta = -1$ ppm et $\delta = -13$ ppm ($J \approx 20$ Hz) dus à P_2NOCl_5 , on observe un singulet à $\delta = -6.8$ ppm (60-70%P) non affecté par le couplage phosphore proton. Il correspond à $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (méthode des ajouts et

† Ce liquide remis en contact avec un solvant (C_6H_6 ou CH_2Cl_2) se redissout apparemment, mais la solution forme à la longue un dépôt noir très ténu. Il s'agit très vraisemblablement d'une espèce polymérisée. Par dosage des éléments minéraux, on y décèle 2 P pour 1 N et du chlore. Les éléments non dosés (organiques) représentent environ 40% de la masse totale.

‡ Valeurs moyennes—Cf. Riesel et Coll. dans.¹⁴

séparation par cristallisation fractionnée). D'autre part on observe un singulet à $\delta = +8.3$ ppm ($\approx 10\%$ P) qui par couplage avec le proton donne un triplet de constante $J = 18.5$ Hz. En se basant sur les résultats de Abouchakra et coll.²⁴ pour $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}[(\text{CH}_2)_4\text{Cl}]-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ on peut suggérer que le signal à $\delta = 8.3$ ppm est dû à (I)



RMN¹H. Le spectre du proton (C_6D_6) comprend, en plus d'un singulet à $\delta = 13.7$ ppm dû au proton acide de $\text{HN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ trois groupes de signaux centrés respectivement sur $\delta = 5.7$ ppm (H_β) $\delta = 5.1$ ppm (H_γ) et $\delta = 4$ ppm (H_α). L'intégration de ces derniers montre qu'ils sont dans un rapport 1, 2, 2.

En raison du couplage avec le phosphore, le signal à $\delta = 4$ ppm apparaît comme un triplet de doublets

$$(^3J_{\text{P}(\text{N})\text{H}} = 18.5 \text{ Hz} - \text{Cf spectre } ^{31}\text{P})(J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 5.5 \text{ Hz}).$$

RMN¹³C. Le spectre comprend trois signaux—Par couplage avec le proton le premier à $\delta = 130.3$ ppm se transforme en un doublet ($J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz} - \text{C}_\beta$), le second à $\delta = 120.7$ ppm en un triplet ($J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz} - \text{C}_\gamma$) et le troisième à $\delta = 52.2$ ppm en un triplet ($J_{\text{CH}} = 149 \text{ Hz} - \text{C}_\alpha$).

Tous ces résultats sont en accord avec la formulation proposée pour le composé (I).

A 20°C les réactions de P_2NOCl_5 avec $\text{NaOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ d'une part, et $\text{Me}_3\text{Si O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ d'autre part, conduisent donc à (I) mais le produit largement majoritaire est le di(dichlorophosphoryle)imide.†

II.2. Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans le dichlorométhane.

Le rendement en (I) augmentant par abaissement de température, nous avons travaillé à -13°C dans le dichlorométhane. Les essais duraient en moyenne 6 jours.

Après évaporation du solvant à -20°C sous 1 Torr, il reste un liquide légèrement coloré en brun, qui se conserve relativement bien à -36°C . C'est sur ce liquide qu'ont porté les examens. (RMN³¹P et ¹³C et évolution des produits en fonction du temps).

RMN³¹P. L'échantillon prélevé à -36°C (en boîte sèche) est additionné de CDCl_3 , puis analysé en RMN³¹P.

† Nous avons obtenu qualitativement et quantitativement les mêmes résultats en faisant réagir $\text{NO}-\text{N}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ sur $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$ après élimination de I_2 et NO formés.

L'évolution est alors suivie à température ambiante par une série d'enregistrements à des intervalles de temps compris entre 6 et 10 minutes.

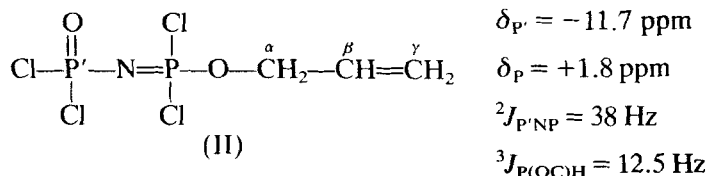
Le premier spectre réalisé 5 minutes après le prélèvement, est caractérisé [à part les deux doublets de P_2NOCl_5 non transformé ($\delta = -1$ et $\delta = -12.9$ ppm $J = 21.3$ Hz)], par la présence de deux doublets à $\delta = +1.8$ et $\delta = -11.7$ ppm (56%P) ($J = 38$ Hz) et deux singulets à $\delta = +9$ (6%P) et $\delta = -10.6$ ppm (25%P).

D'après les travaux de Abouchakra,²⁴ De Jaeger,²⁵ Heubel,²² on peut attribuer le dernier à $N[P(O)Cl_2]_2^-$.

Par couplage phosphore-proton, le singulet à $\delta = -10.6$ ppm et le doublet à $\delta = -11.7$ ppm restent inchangés, par contre, le doublet à $\delta = +1.8$ ppm se transforme en deux triplets, ($J = 12.5$ Hz), et le singulet à $\delta = +9$ ppm en un triplet ($J = 18.5$ Hz).

Si ce dernier est attribuable au phosphore de la forme phosphazane (I) les deux doublets ne peuvent être attribués qu'aux deux phosphores de la forme phosphazène. En effet, Riesel et Coll.¹⁴ indiquent pour le dérivé $(RO)Cl_2P=N-P'(O)Cl_2$ où $R = C_2H_5$ des déplacements chimiques $\delta_P = +1$ ppm et $\delta_{P'} = -11$ ppm; $36 \text{ Hz} < J_{PNP'} < 42 \text{ Hz}$. Par ailleurs, De Jaeger et Coll.²⁶ observent dans le cas où $R = -(CH_2)_4Cl$ les déplacements $\delta_{P'} = -11$ ppm, $\delta_P = +4.3$ ppm, $^2J_{PNP'} = 36 \text{ Hz}$, $^3J_{P(OC)H} = 10 \text{ Hz}$.

Ces deux données permettent de conclure à la présence de la forme phosphazène (II).



L'évolution des divers produits à 20°C en fonction du temps, a été reproduite sur la Figure 1. On voit que II disparaît rapidement au profit de I et surtout de $HN[P(O)Cl_2]_2$.†

RMN¹³C. Le premier spectre (Figure 2) a été fait en présence de $CDCl_3$ à -10°C . En dehors de trois pics qui lui correspondent ($\delta = 79.5$, $\delta = 77.8$ et $\delta = 76.2$ ppm), on relève 11 signaux dont deux doublets.

Les singulets à $\delta = 134.4$, $\delta = 116.2$, $\delta = 70.4$ et $\delta = 0$ ppm sont attribuables à l'allyloxytriméthylsilane qui n'a pas réagi, la méthode des ajouts le prouve.

Les trois singulets d'intensités faibles à $\delta = 130.2$, $\delta = 120.7$ et $\delta = 52.2$ ppm correspondent, comme nous l'avons déjà vu, au groupement allylique de la forme phosphazane (I).

Le signal à $\delta = 53.7$ ppm est dû à CH_2Cl_2 .

Les trois signaux restants, soit deux doublets et un singulet, sont d'intensité

† Le déplacement chimique du phosphore, attribué à $HN[P(O)Cl_2]_2$ varie de 0.8 ppm pendant les soixante quinze dernières minutes de l'essai alors qu'une forte discontinuité apparaît en début de réaction où δ varie de -10.6 à -6.6 ppm en quelques minutes. Cette valeur initiale de -10.6 ppm est voisine de celle trouvée pour l'ion $N[P(O)Cl_2]_2^-$.

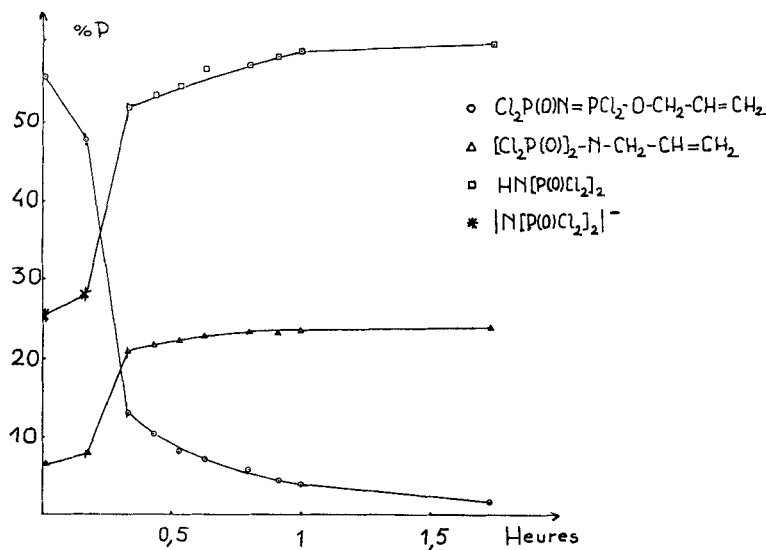


FIGURE 1 Evolution à température ambiante (en % P) des produits de la réaction: $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ effectuée dans CH_2Cl_2 à -13°C .

égale. Ils correspondent au composé majoritaire en début d'évolution. On peut donc les attribuer d'une façon certaine à (II) avec $\delta_{\text{C}_\alpha} = 74.1$ ppm, $\delta_{\text{C}_\beta} = 128.8$ ppm, $\delta_{\text{C}_\gamma} = 122.2$ ppm. et $^2J_{\text{P}(\text{O})\text{C}_\alpha} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{P}(\text{O})\text{C}_\beta} = 9.8$ Hz.

En dessous de 20°C , l'évolution des produits de réaction est peu sensible. Par contre, elle est rapide à 20°C . Le spectre (Figure 3) fait après une évolution de 1.9 h. à cette température montre par comparaison avec celui de la Figure 2, la

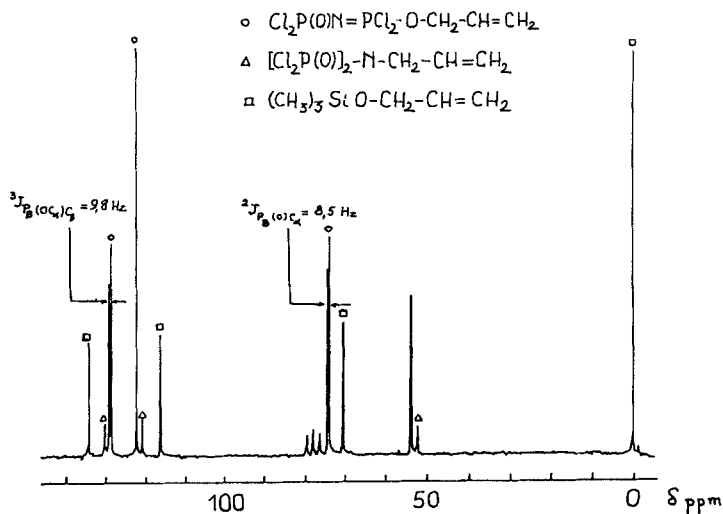


FIGURE 2 RMN ^{13}C $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ dans CH_2Cl_2 à -13°C (enregistrement à -10°C).

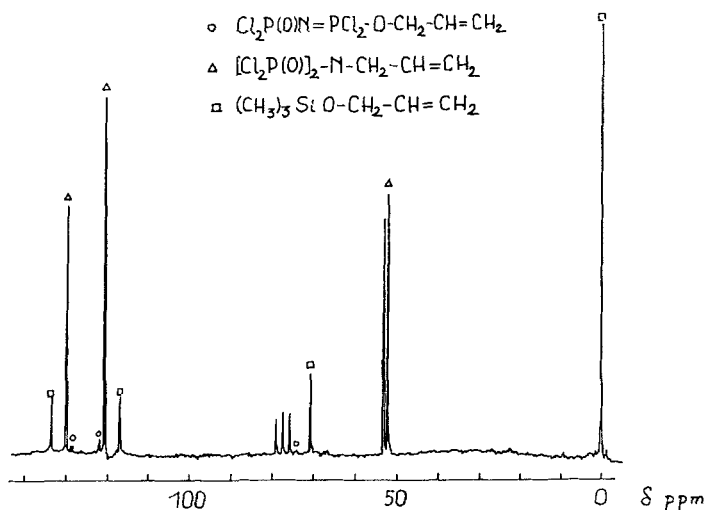


FIGURE 3 $P_2NOCl_5 + (CH_3)_3SiO-CH_2-CH=CH_2$ dans CH_2Cl_2 à $-13^\circ C$ (après 1.9 h. à $20^\circ C$).

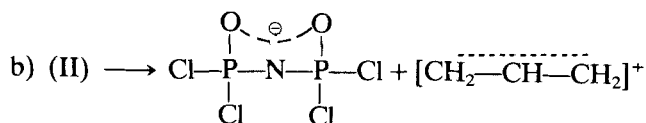
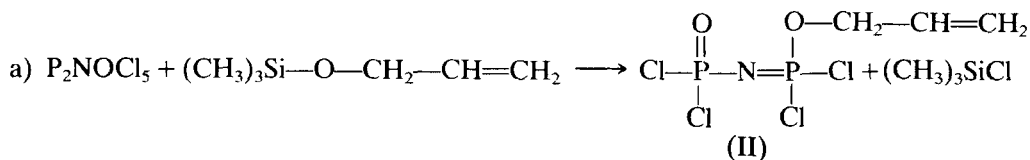
disparition quasi totale de la forme phosphazène (II) et la formation de l'espèce phosphazane (I), en accord avec les résultats obtenus à partir des spectres RMN ^{31}P .

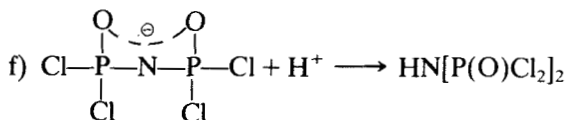
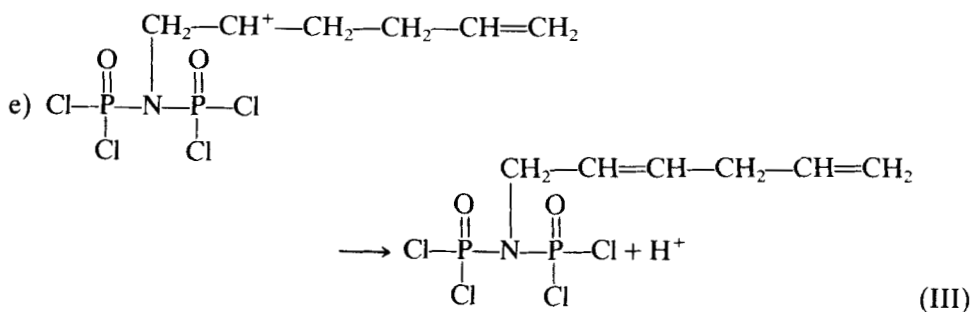
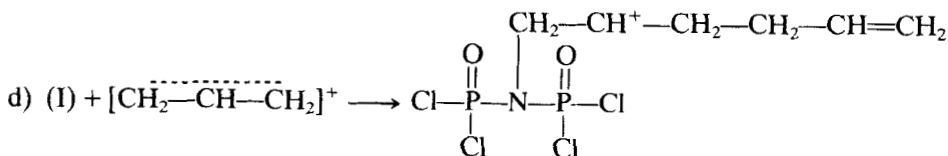
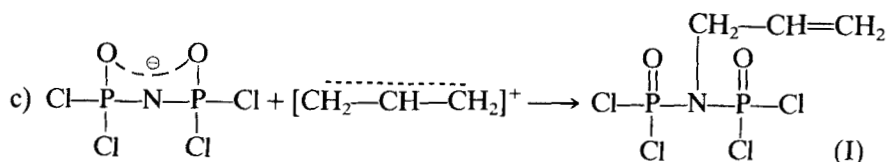
Le passage de la forme phosphazène à la forme phosphazane constitue une transposition classique (plus ou moins facile) largement illustrée dans le cas de $Cl_2(O)P-N=PCl_2OR$ où R est un groupement alkyle.^{8,10,12} Dans ce cas s'il y a formation de $HN[P(O)Cl_2]_2$, celle-ci s'accompagne de la libération d'un hydrocarbure éthylénique.^{9,10,11,13} En raisonnant par analogie, on devrait donc observer pour $R = -CH_2-CH=CH_2$ un dégagement d'allène.

En fait, aucun dégagement gazeux n'est observable. Par contre, nous avons détecté surtout en début de décomposition et de façon fugace deux signaux: l'un à $\delta = 202.5$ ppm, l'autre à $\delta = 85.3$ ppm. Ces deux signaux pourraient être attribués au carbocation allylique $|CH_2-CH-CH_2|^+$, d'autant plus que l'allène donne deux signaux respectivement à $\delta = 213.5$ et $\delta = 74.8$ ppm.³³

Un tel carbocation est d'autant plus probable qu'il se trouve associé à l'anion $N[P(O)Cl_2]_2^-$.

Compte-tenu de ces résultats, nous proposons le mécanisme suivant:





On peut imaginer que la réaction d continue avec III et qu'on libère un nouveau proton par une étape e, etc. . .

La polymérisation, à partir de cations allyliques, a été signalée par un certain nombre d'auteurs entre autres²⁸⁻³¹. Elle est favorisée par élévation de température. Un mécanisme faisant intervenir un carbocation pourrait peut être aussi expliquer d'une façon simple la formation d'alcènes dans la réaction de P_2NOCl_5 avec des alcools à chaîne longue ou ramifiée,^{9,10,11,13} compte-tenu du fait que les carbocations correspondants sont relativement stables.

II.3. Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans l'éther

Pour confirmer les résultats précédents, les essais ont été repris dans l'éther soit à 0°C pendant 6 jours, soit à -17°C pendant 14 jours. Après extraction de la phase volatile sous 1 Torr il reste un liquide brun clair légèrement visqueux.

RMN^{31}P . Le spectre découplé phosphore-proton comporte deux singulets et quatre doublets dont deux dus à P_2NOCl_5 . L'un des singulets à $\delta = -7.6$ ppm

n'est pas affecté par le couplage phosphore proton. Il est dû à $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (20.2% P à 0°C – 17.2% P à –17°C).

Par couplage, le deuxième à $\delta = +8.5$ ppm se transforme en un triplet avec $J = 18.5$ Hz. Il est dû à (I) (46.5% P à 0°C – 63% P à –17°C).

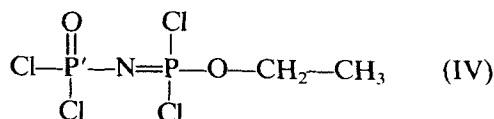
Parmi les deux doublets restants $\delta = +0.8$ ppm, $\delta = -12$ ppm, $J = 38$ Hz le premier se transforme par couplage phosphore-proton en un double triplet avec $J = 11.5$ Hz, le deuxième restant inchangé. On serait tenté d'attribuer ces deux doublets à (II), si le pourcentage de phosphore correspondant (12%) ne restait constant dans le temps. Il ne s'agit donc pas de (II).

RMN¹³C. Le spectre comporte quatre singulets et deux doublets. Trois des quatre singulets à $\delta = 130.4$, $\delta = 120.8$ et $\delta = 52.4$ ppm sont comme précédemment attribuables respectivement aux carbones C_β , C_γ et C_α de l'allyl di(dichlorophosphoryle)imide (I).

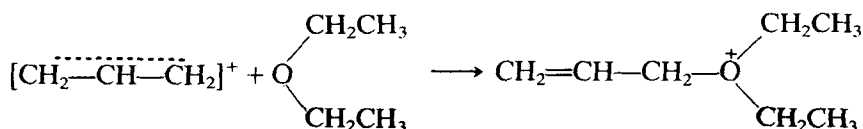
Le quatrième singulet à $\delta = 0$ ppm est dû à $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ résiduel. Restent les deux doublets à $\delta = 71.6$ ppm ($J = 9.8$ Hz) et $\delta = 15.4$ ppm ($J = 8.5$ Hz). Ils sont dus au couplage carbone-phosphore dans un composé à deux atomes de carbone, qui d'après le spectre du phosphore, a une structure phosphazène, soit: $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$.

Or ce monoester éthylique est connu. Il a été étudié par Riesel et Coll.¹⁴ qui trouvent pour ce composé, dans le spectre RMN³¹P deux doublets, l'un à $\delta_P = +1$ ppm, l'autre à $\delta_P' = -11$ ppm avec $J_{\text{PNP'}}$ compris entre 36 et 41 Hz. L'ayant préparé, nous avons non seulement confirmé ces données mais trouvé qu'il était caractérisé dans le spectre ¹³C par deux doublets à $\delta = 72.1$ ppm ($J = 9.8$ Hz) et $\delta = 16.1$ ($J = 8.5$ Hz).

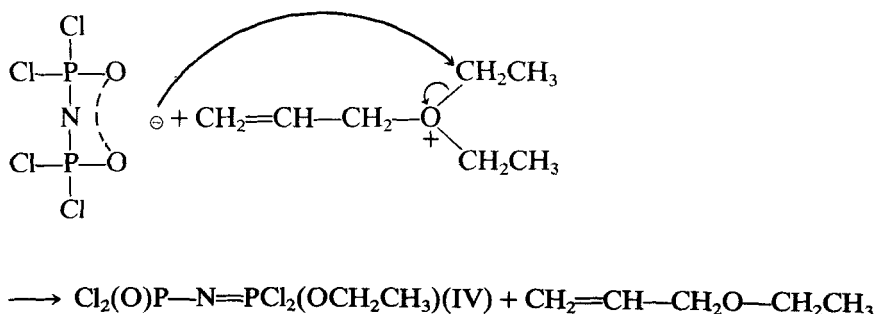
Il se forme donc, lorsque l'on effectue la réaction de P_2NOCl_5 avec $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ dans l'éther le P-dichloroethoxy-N-dichlorophosphoryl-monophosphazène (IV).



On constate d'ailleurs aussi, en ajoutant de l'éther au produit préparé selon II.2 la disparition de (II) au profit de (IV) qui peut être caractérisé dans le spectre ¹H par un triplet d'intensité faible à $\delta = 0.9$ ppm dû au groupement CH_3 de IV. En fin de compte, le carbocation qui se forme par dissociation de (II) doit être solvate par l'éther nettement plus nucléophile que CH_2Cl_2 .



L'attaque de ce cation se fait alors suivant:



Contrairement à (II) la transposition de (IV) en forme phosphazane ne se fait que lentement et au-dessus de la température ambiante.⁸

Dans le solvant résiduel nous avons pu, après distillation fractionnée, caractériser sans ambiguïté, par spectrométrie de masse, la présence d'allyléthyléther.

DONNEES EXPERIMENTALES

Produits

Les solvants utilisés sont des produits du commerce, qualité pour analyses, redistillés puis conservés sur tamis moléculaire. P_2NOCl_5 est préparé selon la méthode de Seglin,³⁴ et sa pureté est contrôlée par analyse. L'alcool allylique et l'allyloxytriméthylsilane sont des produits "Aldrich", l'alcoolate allylique est préparé suivant la méthode classique dans le benzène.

Manipulations

Les solutions sont faites en boîte sèche. Celles de P_2NOCl_5 sont introduites dans un ballon à 3 tubulures, celles des réactifs antagonistes dans une burette rodée.

Les deux parties sont alors ajustées. Un faible courant d'azote séché sur P_2O_5 traverse le ballon dont l'atmosphère est en contact avec la solution contenue dans la burette.

Le réactif est introduit goutte à goutte sous agitation magnétique dans le ballon maintenu à température constante. Cette opération dure quelques heures et permet l'homogénéisation des températures.

En cas de formation de précipité, le résidu est filtré sous azote sec. L'extraction du solvant a lieu à l'évaporateur rotatif sous pression réduite (1 Torr).

Appareils

Les spectres RMN sont réalisés sur un spectromètre BRUKER WP.80. Les références utilisées sont TMS pour ^1H et ^{13}C , H_3PO_4 85% pour ^{31}P . Convention: champ faible, δ positif.

Les spectres découplés en ^{31}P et ^{13}C ont été obtenus par découplage en large bande (Broad-Band). Pour le signal du Lock, nous avons utilisé, soit un capillaire concentrique (8 mm pour ^{31}P et ^{13}C , 3 mm pour ^1H) contenant D_2O , ou un solvant deutérié.

Analyses

Après hydrolyse acide à reflux pendant plusieurs heures, on dose

- l'azote par la méthode de Kjeldahl
- le phosphore par précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien puis calcination et pesée
- le chlore par les sels mercuriques en présence de diphenyl carbazone.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. V. Kireev, G. S. Kolesnikov et S. S. Titov, *Zhur. Obschch. Khim.* **40**, (9) 2015 (1970).
2. A. A. Volodin, S. N. Zelenetskii, V. V. Kireev et V. V. Korshak, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **227**, (2) 355 (1976).
3. A. A. Khodak, V. A. Gilyarov, I. I. Shcherbina et M. I. Kabachnik, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim* 1884 (1979).
4. G. Bulloch et R. Keat, *Inorg. Chim. Acta* **33**, 245 (1979).
5. A. A. Khodak, V. A. Gilyarov et M. I. Kabachnik, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim* 2379 (1980).
6. A. Ouassini, *Thèse Etat*, Lille, 10 Juillet 1986.
7. L. Riesel, G. Pich et C. Ruby, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 227 (1977).
8. L. Riesel, M. Willfahrt, W. Grosse, P. Kindscherowski, A. A. Khodak, V. A. Gilyarov et M. I. Kabachnik *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 61 (1977).
9. L. Riesel, Colloque sur la Chimie des composés phosphorés—100ème anniversaire de la naissance de A. E. Arbusov, Kiev, Déc. 1977.
10. L. Riesel, *Z. Chem.* **19**, 161 (1979).
11. L. Riesel et A. Pfützner, *Z. Chem.* **20**, 98 (1980).
12. L. Riesel, E. Herrmann, A. Pfützner, J. Steinbach et B. Thomas, *A.C.S. Symp. Series Int. Conf. Durham* US 297–300 (1981).
13. L. Riesel, A. Pfützner et E. Herrmann, *Z. Chem.* **23**, 344 (1983).
14. L. Riesel, A. Pfützner et E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **511**, 33 (1984).
15. A. John, B. Thomas, A. Pfützner, A. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **511**, 7 (1984).
16. A. Ouassini, R. De Jaeger, J. Heubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 188 (1985).
17. F. Yamada, M. Yokoyama, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **18**, 839 (1982).
18. K. Ramachandran, C. W. Allen, *Inorg. Chem.* **22**, 1445 (1983).
19. C. W. Allen, K. Ramachandran, R. P. Bright, J. C. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **64**, L, 109 (1982).
20. M. Helioui, R. De Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel *Makromol. Chem.* **183**, 1137 (1982).
21. J. Belky, *Thèse 3ème Cycle*, Lille, Juin 1983.
22. J. Heubel, R. De Jaeger, A. Mazzah, *Rev. Chim. Minér.*, **23**, 264 (1986).
23. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, *Chem. Rev.* **62**, 247 (1962).
24. T. Abouchakra, R. De Jaeger et J. Heubel., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **501**, 191 (1983).
25. R. De Jaeger, J. Belky, T. Abouchakra et J. Heubel, *Rev. Chim. Minér.* **20**, 463 (1983).
26. R. De Jaeger, T. Abouchakra, A. Ouassini et J. Heubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 204 (1982).
27. L. Riesel, M. Mauk, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 109 (1974).
28. G. A. Olah et M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5682 (1964).
29. N. C. Deno, H. G. Richey, N. Friedmann, J. D. Hodge, J. J. Houser et C. U. Dittman Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2991 (1963).
30. N. C. Deno, J. Bollinger, N. Friedman, K. Hafer, J. D. Hodge et J. J. Houser, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2998 (1963).
31. G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 5031 (1961).
32. G. A. Olah et G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6434 (1972).
33. H. R. Allcock, P. S. Forgiione et H. J. Valan, *J. Org. Chem.* **30**, 947 (1965).
34. J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie et R. Steur *Tetrah. Letters* **16**, 1371 (1973).
35. L. Seglin, M. Lutz et H. Stange, *US Pat.* 3.231–32725 (1966).