

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>

SYNTHESES ET STRUCTURE CRISTALLINE DE NOUVEAUX BISDIALKYLAMINO-1,3,2-DIAZAPHOSPHOLENIUMS A PARTIR DE CATIONS PHOSPHENIUMS

Marie-Rose Mazieres^a; Tag Chong Kim^a; Robert Wolf^a; Michel Sanchez^a; Joel Jaud^b

^a Laboratoire Molécules Phosphorées, URA CNRS 454 Université, Toulouse, Cedex ^b Laboratoire Chimie de Coordination, Toulouse, Cedex

To cite this Article Mazieres, Marie-Rose , Kim, Tag Chong , Wolf, Robert , Sanchez, Michel and Jaud, Joel(1991) 'SYNTHESES ET STRUCTURE CRISTALLINE DE NOUVEAUX BISDIALKYLAMINO-1,3,2-DIAZAPHOSPHOLENIUMS A PARTIR DE CATIONS PHOSPHENIUMS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 147 — 158

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045934

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045934>

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.

SYNTHESES ET STRUCTURE CRISTALLINE DE NOUVEAUX BISDIALKYLAMINO-1,3- DIAZAPHOSPHOLENIUMS A PARTIR DE CATIONS PHOSPHENIUMS

MARIE-ROSE MAZIERES, TAG CHONG KIM, ROBERT WOLF,
 MICHEL SANCHEZ

*Laboratoire Molécules Phosphorées, URA CNRS 454 Université Paul Sabatier
 31062 Toulouse Cedex*

et

JOEL JAUD

Laboratoire Chimie de Coordination 31077 Toulouse Cedex

(Received January 8, 1990; in final form May 7, 1990)

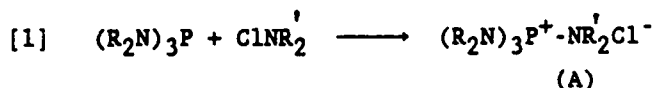
Dans le cadre de notre étude sur la réactivité spécifique des cations phosphéniums ($R_3P^+ : X^-$, $X = AlCl_4$, CF_3SO_3) nous montrons que les cations (**1** à **4**) réagissent sur les 1,3-diazadiènes **a** et **b** pour conduire, par une réaction de cycloaddition [1 + 4] aux diazaphospholéniums (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** et **4b**). La structure aux RX de **1a** est présentée et commentée en comparaison à celle d'autres mono et dications organophosphorés analogues.

In our study on the specific reactivity of phosphonium cations ($R_3P^+ : X^-$, $X = AlCl_4$, CF_3SO_3) we show that phosphonium cations (**1** to **4**) react easily with 1-3 diaza 1-3 dienes **a** and **b** leading to a [1 + 4] cycloaddition to the corresponding diazaphospholenium cations (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** and **4b**). The X-ray structure of **1a** is described with comments and compared with other analogous phosphorus mono and dications.

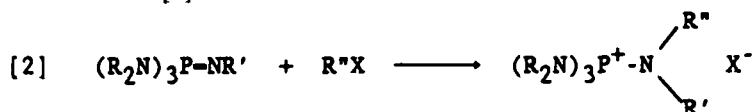
Key words: Phosphenium cations; 1,3 diaza 1,3 dienes; diazaphospholenium cations; X-Ray.

INTRODUCTION

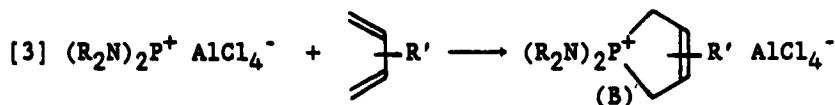
En règle générale les sels de phosphonium s'obtiennent par une réaction de quaternisation d'une phosphine par un halogénure d'alkyle.¹ Dans le cas des sels de tétraazaphosphonium (A) qui retiennent notre attention, le réactif de quaternisation est une chloroamine.²



Une deuxième méthode plus facile dans sa mise en oeuvre que la précédente consiste à alkyler l'atome d'azote d'une liaison phosphazène³ (polarisée en $P^{\delta+} - N^{\delta-}$) selon la réaction [2].

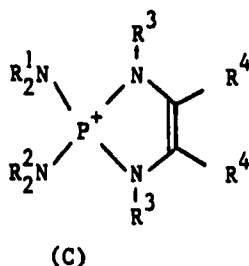


Enfin une troisième méthode plus originale utilise comme réactif de départ un cation du phosphore dicoordonné, les ions phosphéniums R_2P^+ ; ces entités aux propriétés carbénoïdes réagissent facilement sur des réactifs insaturés⁴ pour conduire par des réactions de cycloaddition à des sels de phosphonium. Dans le cas des diènes 1-3 les produits de la réaction de cycloaddition [1+4] sont des hétérocycles phospholénium (B)⁵



Notons que ce type de réaction a été appliqué par de nombreux auteurs dont Cowley, Baxter, Mathey *et al.* à d'autres réactifs insaturés comme les diènes 1,4⁶; le cycloocta-1,5-diène,⁷ le cyclooctatétrène,⁸ les alcynes,⁹ et les orthoquinones^{5c}; les produits de la réaction sont dans tous les cas des sels de phosphonium hétérocycliques.

Notre intérêt dans l'étude des cations phosphéniums¹⁰ et des composés à liaison phosphore-azote neutre¹¹ et des composés cationiques¹² nous a amenés à étendre la réaction [3] à des hétérodiènes comme les 1,3-diaza 1,3-diènes dans le but de synthétiser des hétérocycles de type (C)

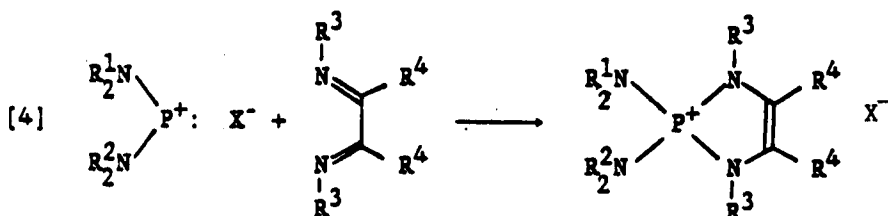


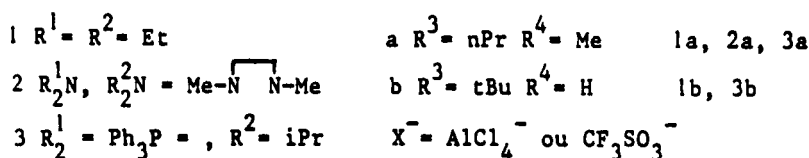
Les composés appartenant à cette famille sont peu nombreux et peu étudiés; notre contribution dans ce domaine concerne donc, une nouvelle voie d'accès aux tétra-azaphospholéniums, de plus la structure cristalline de l'un des dérivés obtenus, le sel du 2,2-bis diéthylamino 1,3,2-diazaphospholénium **1a** ($R^1=R^2=Et$, $R^3=nPr$, $R^4=Me$) est présentée.

RESULTATS ET DISCUSSION

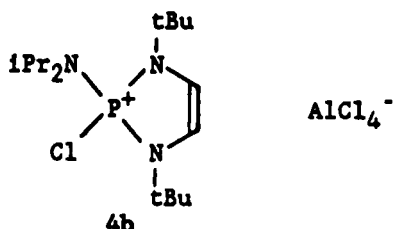
1. Synthèse des 1,3,2 diazaphospholéniums (C)

Les cations phosphénium 1,2,3 réagissent facilement sur les α -diimines (a et b) pour conduire aux 1,3,2-diazaphospholéniums correspondants (réaction [4])





Selon la même réaction [4] à partir du chlorophosphénium 4 ($\text{Cl}-\text{P}^+-\text{NiPr}_2$) nous avons préparé le composé 4b



La réaction [4] est menée à 0°C, par addition lente de l' α diimine (a, b) sur le cation phosphoré (1 à 4) en solution dans CH_2Cl_2 . Après retour à la température ambiante, (temps de réaction $\sim 1\text{h}$) l'analyse par RMN de ^{31}P du mélange réactionnel montre la disparition totale du phosphénium ($236 < \delta < 312$) transformé en phosphonium ($25 < \delta < 39$). On obtient quantitativement un produit phosphoré unique qui est séparé par addition de pentane. Ces composés (1a à 4b) sont soit des huiles ou un solide blanc (dans le cas de 1a) que nous avons recristallisé.

Le caractère ionique de ces dérivés est démontré d'une part par 1a RMN de ^{27}Al , le δ du signal observé ($\delta = 103$) et sa largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu^{1/2} = 15\text{ Hz}$) sont caractéristiques de l'anion AlCl_4^{13} ; d'autre part par RMN du ^{13}C dans le cas de l'anion CF_3SO_3^- ($\delta\text{C} = 121$, q, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 321\text{ Hz}$) pour lequel on n'a pas observé de couplage $^3\text{J}_{\text{CP}}$ dû à l'établissement d'une liaison $\text{P}-\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3$, dans le cas où le composé neutre à phosphore pentacoordiné se serait formé; ce phosphorane n'a d'ailleurs jamais été caractérisé par RMN de ^{31}P dans le domaine des déplacements chimiques attendus ($-70, 1 < \delta < -34, 1$).¹⁴

Les paramètres de RMN de ^{31}P et du ^{13}C sont donnés dans le Tableau I.

Les $\delta^{31}\text{P}$ sont en accord avec les quelques valeurs connues dans la littérature.¹⁴ Relevons le cas particulier du composé 3a pour lequel les deux atomes de phosphore bien que très différents du point de vue de leur environnement atomique ont des δ très voisins ($\delta\text{P}_\text{A} = 17,9$ $\delta\text{P}_\text{B} = 15,3$ $\text{J}_{\text{PP}} = 14\text{ Hz}$)

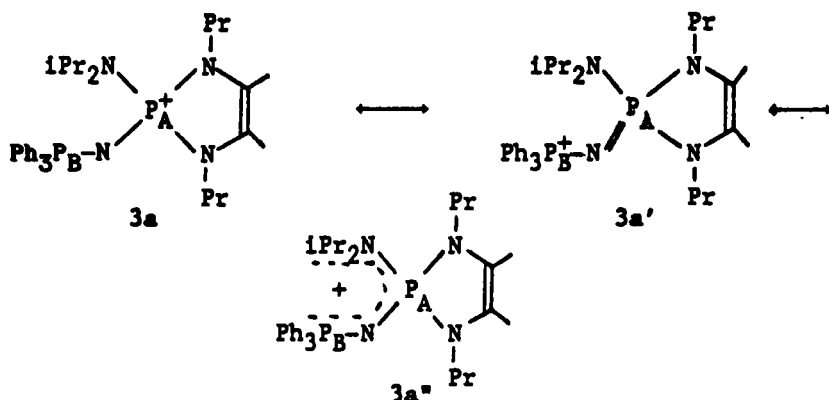


TABLEAU I

Paramètres de RMN de ^{31}P et ^{13}C (solvant CDCl_3) de cinq 1,3,2-diazaphospholéniums. a) les paramètres du cycle insaturé sont identiques à ceux de **1a**. b) les carbones des groupes Et_2N ont les mêmes paramètres que dans **1a**. c) les paramètres de RMN protonique sont donnés dans la partie expérimentale.

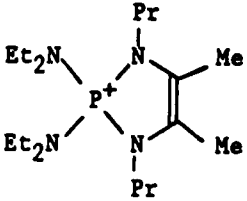
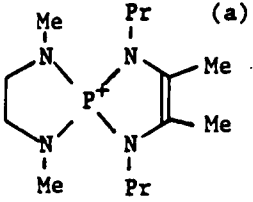
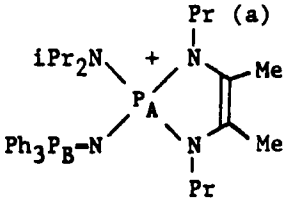
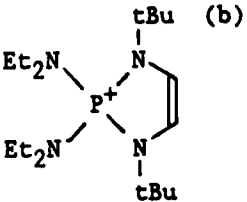
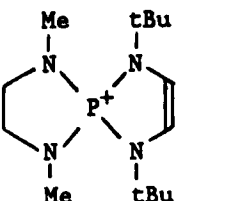
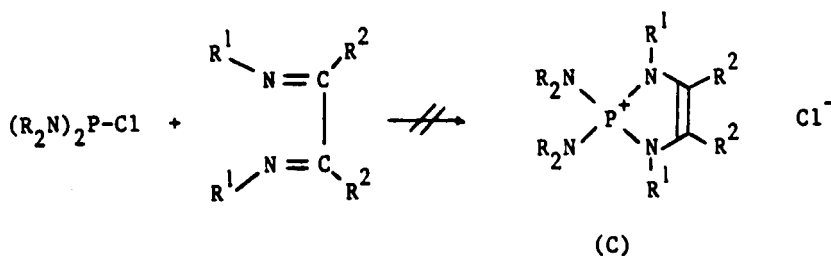
Composés	^{31}P δ , (J_{PP})	^{13}C , [^1H], δ , ($^nJ_{\text{CP}}$ = Hz) (°)
 <p>1a CF_3SO_3^-</p>	39	$-\text{CH}_2-(\text{Pr})$: 9,9 (d, $^3J=6,9$) ^a $\text{CH}_3(\text{Pr})$: 11,0 (s) ^a $\text{CH}_3(\text{Et})$: 13,2 (d, $^3J=4$) ^b $=\text{C}-\text{CH}_3$: 24,6 $\text{N}-\text{CH}_2(\text{Et})$: 40 (d, $^2J=3,2$) ^b $\text{N}-\text{CH}_2(\text{Pr})$: 43,9 (d, $^2J=2,8$) ^a $=\text{C}$: 116,2 (d, $^2J=14,7$) ^a CF_3SO_3 : 121,3 (q, $^1J_{\text{CF}}=321,6$)
 <p>2a CF_3SO_3^-</p>	35,4	$\text{N}-\text{CH}_3$: 30,0 (d, $^2J=5,9$) $\text{N}-\text{CH}_2$: 45,3 (d, $^2J=15,6$)
 <p>3a AlCl_4^-</p>	$\delta \text{ A}=17,9$ $\delta \text{ B}=15,3$ $^2J=14$	$\text{CH}_3(\text{iPr})$: 22,9, 24,3 $\text{CH}(\text{iPr})$: 43,4 (d, $^2J=4,6$) $=\text{C}$: 47,0 (s) $\text{C}=\text{C}$: 115,3 (d, $^2J=14,1$) C arom. C_1 : 127,4 (d,d $^1J=105,8$, $^3J=5,4$) C_2 : 132,3 (d, $^2J=11,3$) C_3 : 129,4 (d, $^3J=13$) C_4 : 133,8 (d, $^4J=4$)
 <p>1b CF_3SO_3^-</p>	32,1	$\text{CH}_3(\text{tBu})$: 28,9 (d, $^3J=2,6$) $\text{N}-\text{C}(\text{tBu})$: 55,9 (d, $^2J=2,8$) $=\text{C}$: 111,7 (d, $^2J=16,3$)
 <p>3b CF_3SO_3^-</p>	29,6	$\text{CH}_3(\text{tBu})$: 28,6 (d, $^3J=2,8$) $\text{N}-\text{CH}_3$: 30,8 (d, $^2J=16,5$) $\text{N}-\text{CH}_2$: 43,3 (d, $^2J=17,5$) $\text{N}-\text{C}(\text{tBu})$: 55,8 (d, $^2J=2,8$) $\text{C}=\text{C}$: 110,6 (d, $^2J=18,1$)

TABLEAU I (Continued)

	25,44	$\text{CH}_3(\text{iPr}): 21,6 \text{ (d, } ^3J=3,6)$ $\text{CH}_3(\text{tBu}): 28,3 \text{ (d, } ^3J=3,8)$ $\text{CH}(\text{iPr}): 52,5 \text{ (d, } ^2J=4,6)$ $\text{C}(\text{tBu}): 58,8$ $\text{C}=\text{C}: 113,4, \text{ (d, } ^2J=18,5)$
4b CF_3SO_3^-		

Par rapport aux autres dérivés (**1a**, **1b**, **2a**) ne contenant pas le groupe phosphazényle, l'atome de phosphore P_A engagé dans le cycle subit un déblindage important ($\Delta\delta = 17$). Cette observation est cohérente avec les δ observés en passant de $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}^+ \text{SbCl}_6^-$ ($\delta = 43,3$) à $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$ ($\delta = 33,6$)¹⁵ indiquant ainsi une contribution notable de la forme limite **3a'**; en fait une représentation en accord avec les paramètres de RMN de ^{31}P correspondrait à la délocalisation des électrons π sur le fragment moléculaire plan des quatre atomes $[\text{P}_B\cdots\text{N}\cdots\text{P}_A\cdots\text{N}]^+$. La nature du cycle diazaphospholène 1,3,2 est bien démontrée par RMN du ^{13}C . Les atomes de carbone du cycle forment un doublet par couplage avec P ($\delta = 116,2$, $^2J_{\text{CP}} = 14,7 \text{ Hz}$ pour **1a**). De plus la structure 2,2-bis(dialkylamino) 1,3,2-diazaphospholénium est définitivement établie par diffraction de rayons X dans le cas du composé **1a** (vide infra).

Il est important de noter que les sels de phosphonium (C) produits de la réaction [4] ne sont pas accessibles dans les mêmes conditions opératoires à partir des bis(dialkylamino)chlorophosphanes précurseurs des cations phosphéniums:

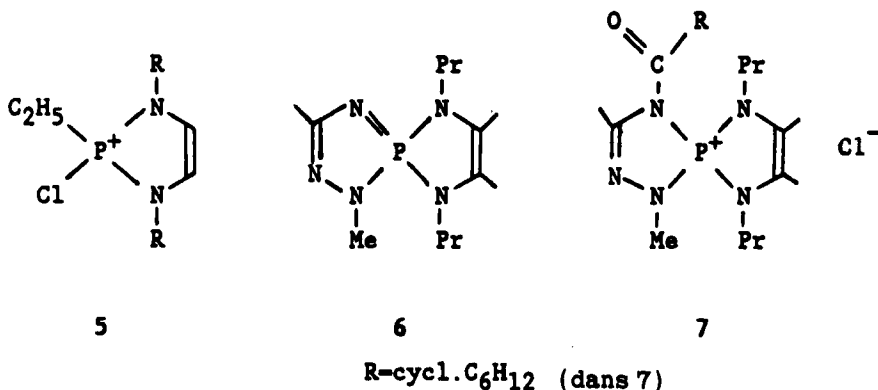


Ce résultat s'interprète à partir du caractère carbénoïde marqué des cations phosphéniums qui favorise l'attaque de l'atome d'azote imino dans une réaction de cycloaddition [1+4] telle que Cowley et al. l'ont décrit dans le cas des 1,3-diènes.^{5a}

Cette réaction de cycloaddition stéréospécifique dans le cas des 1,3-diènes ne l'est pas dans le cas des 1,3-diaza, 1,3-diènes; cette stéréosélectivité est inobservable car les atomes d'azote liés à P ont une configuration moyenne plane et non tétraédrique comme pour les atomes de carbone des 1,3-diènes après cyclisation.

Du point de vue de la réactivité les α -diimines sont plus réactives vis-à-vis des cations phosphéniums que les α diènes: temps de réaction nettement plus court, température de réaction plus basse (0°C); de plus l'encombrement stérique sur l'atome d'azote (cas de l' α diimine **b**) n'a pas d'effet notable sur l'avancement de

la réaction. Enfin soulignons dans la réactivité des 1,3-diaza, 1,3-diènes sur les composés phosphorés conduisant aux sels de phosphonium, les travaux de Kibardin *et al.*¹⁶ et ceux de Diallo *et al.*¹⁷; dans le premier cas l'éthyle dichlorophosphine réagit facilement sur une α diimine pour former le sel diazaphospholénium **5**; dans le second cas à partir d'un dérivé du phosphore dicoordiné neutre (1,4,2,3 triazaphosphole), Diallo a obtenu le dérivé spirannique tétracoordiné **6** puis le sel de phosphonium **7**



2. Structure cristalline de **1a**, par diffraction de rayons X

Cette détermination de structure est, à notre connaissance, la première concernant un cycle 1,3,2-diazaphospholénium.

Dans les Tableaux II et III sont présentées les données cristallographiques importantes, les longueurs de liaison et les angles entre ces liaisons; la liste des coordonnées atomiques avec les déviations standards, ainsi que les documents cristallographiques complémentaires (angles de torsion, angles dièdres etc..) sont gardées en archives.¹⁸ La Figure 1 correspond au tracé ORTEP de la molécule **1a** avec la numérotation des atomes. Le Tableau IV donne à titre comparatif les longueurs de liaisons P—N et les angles NPN de quelques cations phosphorés présentant pour deux composés (**9** et **11**) un environnement atomique N₄P.

TABLEAU II
Principales longueurs de liaison (Å) et écart
type ()

Atomes	Distances	Atomes	Distances
P ₁ N ₁	1,641(4)	C ₁ C ₂	1,342(9)
P ₁ N ₂	1,634(5)	C ₂ C ₃	1,499(8)
P ₁ N ₃	1,623(5)	C ₁ C ₄	1,49 (2)
P ₁ N ₄	1,621(4)	C ₅ C ₆	1,518(8)
N ₁ C ₂	1,397(8)	C ₆ C ₇	1,54 (2)
N ₁ C ₅	1,473(9)	C ₈ C ₉	1,540(9)
N ₂ C ₁	1,449(7)	C ₉ C ₁₀	1,52 (1)
N ₂ C ₈	1,465(7)	C ₁₁ C ₁₂	1,51 (1)
N ₃ C ₁₁	1,478(8)	C ₁₃ C ₁₄	1,53 (2)
N ₃ C ₁₃	1,499(7)	C ₁₅ C ₁₆	1,522(9)
N ₄ C ₁₅	1,485(9)	C ₁₇ C ₁₈	1,54 (1)
N ₄ C ₁₇	1,488(8)		

TABLEAU III
Angles entre liaisons (°) et écart type ()

Liaisons	Angle° ()	Liaisons	Angles° ()
N ₁ P ₁ N ₂	93,3(2)	P ₁ N ₂ C ₁	111,6(4)
N ₁ P ₁ N ₃	109,0(3)	P ₁ N ₂ C ₈	124,7(4)
N ₁ P ₁ N ₄	120,0(2)	C ₁ N ₂ C ₈	122,8(5)
N ₂ P ₁ N ₃	119,8(2)	P ₁ N ₃ C ₁₁	121,7(4)
N ₂ P ₁ N ₄	109,1(3)	P ₁ N ₃ C ₁₃	120,2(4)
N ₃ P ₁ N ₄	106,2(2)	P ₁ N ₃ C ₁₃	115,3(5)
P ₁ N ₁ C ₂	112,3(4)	P ₁ N ₄ C ₁₅	120,3(4)
P ₁ N ₁ C ₅	122,9(4)	P ₁ N ₄ C ₁₇	120,3(4)
C ₂ N ₁ C ₅	114,6(4)	C ₁₅ N ₄ C ₁₇	115,6(4)
N ₂ C ₁ C ₂	110,1(5)	N ₁ C ₂ C ₁	112,8(5)
N ₂ C ₁ C ₄	119,4(6)	N ₁ C ₂ C ₃	121,1(6)
C ₂ C ₁ C ₄	130,4(5)	C ₁ C ₂ C ₃	126,1(6)

Tableau III: Angles entre liaisons (°) et écart type ().

L'atome de phosphore P₁ est au centre d'un tétraèdre déformé; quatre des six angles NPN, sont égaux deux à deux: N₁P₁N₃ = N₂P₁N₄ = 109,0°; N₁P₁N₄ = N₂P₁N₃ = 120,0°. La contrainte du cycle diazaphospholène se traduit par la fermeture de l'angle N₁P₁N₂ = 93,3° (2) alors que les liaisons exocycliques forment un angle plus ouvert de 106,2° (2).

Le cycle pentagonal diaza-1,3-phospholène $\overline{P_1N_1C_2C_1N_2}$ est pratiquement plan, celui-ci est plan de symétrie de la molécule. Cette planéité du cycle résulte de la configuration plane des deux atomes d'azote N₁ ($\Sigma N_1 \sim 359,8^\circ$) et N₂ ($\Sigma N_2 = 359,0^\circ$). Les atomes de carbone tricoordonné C₁ et C₂ sont plans comme attendus, les angles intracycliques N₂C₁C₂ et N₁C₂C₁ sont respectivement égaux à 110,05 (5) et 112,8 (5)°, l'écart avec la valeur théorique (120°) se retrouve reporté sur les angles exocycliques: C₄C₁C₂: 130,4 (5) et C₃C₂C₁ = 126,1 (6)°. La double liaison C=C est bien localisée (1,342 (9) Å) alors que dans le cycle phospholénium de **8** elle est plus courte (1,319(5) Å). Enfin les distances N₁C₂ (1,397(8) Å) et N₂C₁ (1,449(7) Å) montrent que le cycle pentagonal n'est pas régulier mais déformé.

Les atomes d'azote N₃ et N₄ situés hors du cycle s'écartent légèrement de la planéité ($\Sigma N_3 = 357,2^\circ$, $\Sigma N_4 = 356,2^\circ$) cette caractéristique est quasi générale dans les composés neutres¹⁹ ou cationiques²⁰ pour lesquels l'atome de phosphore tétracoordonné est directement lié à trois ou quatre atomes d'azote. Les longueurs de liaison P—N sont de deux types 1,623 (5) Å pour les liaisons hors du cycle, 1,634 (4) et 1,641 (5) Å pour les liaisons intracycliques. Il est intéressant de remarquer que la fermeture de l'angle N₁PN₂ (93, 3°) provoque en contre partie l'allongement des liaisons P—N du cycle ($\Delta P—N = 0,02$ Å); cela est encore plus vrai dans le cas d'un cycle à quatre chaînons²¹ plus contraint tel que le composé **9** (N₁PN₂ = 84,7°). La comparaison des distances P—N dans **1a** et **9** (voir tableau 4) confirme le phénomène, à savoir que l'allongement des liaisons P—N intracycliques (1,64 Å pour **1a**, 1,68 Å pour **9**) s'accompagne d'un raccourcissement des liaisons hors du cycle (1,62 Å pour **1a**, 1,60 Å pour **9**).

S'il est communément admis que ces longueurs de liaison P—N (1,58 < d < 1,65 Å) traduisent un caractère partiel de double liaison dû à l'interaction pπ-dπ

TABLEAU IV
Longueurs de liaison P—N et angles entre ces liaisons de six phosphoniums (8–13)
comparés au composé 1a

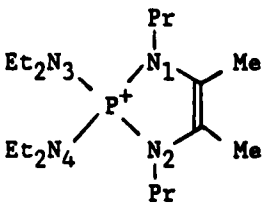
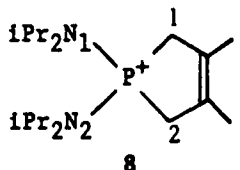
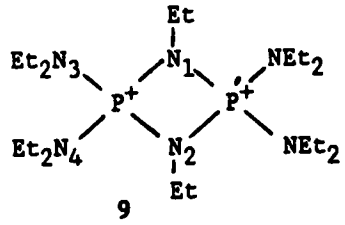
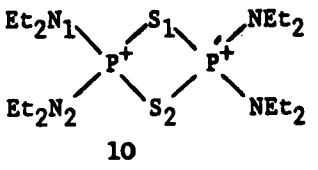
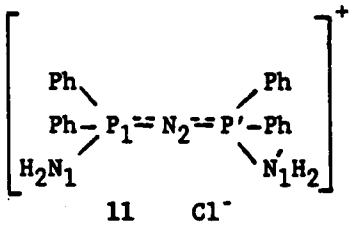
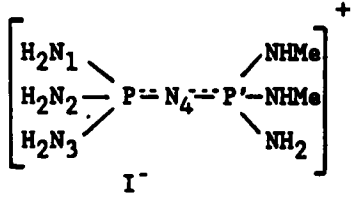
Composés	Longueur P—N Å ()	Angles ° XPX	Réf.
<div> 1a</div>	PN ₁ = 1,641(4) PN ₂ = 1,634(5) PN ₃ = 1,623(5) PN ₄ = 1,621(4)	N ₁ PN ₂ = 93,3(2) N ₃ PN ₄ = 106,2(2) N ₁ PN ₃ = 109,0(3) N ₂ PN ₄ = 119,8(2)	ce travail
<div> 8</div>	PN ₁ = 1,624(3) PN ₂ = 1,627(3)	N ₁ PN ₂ = 116,1(2) C ₁ PC ₂ = 95,9(3) N ₁ PC ₁ = 110,6(2) N ₂ PC ₂ = 113,0(2)	5a
<div> 9</div>	PN ₂ = 1,601(2) PN ₄ = 1,600(2) PN ₁ = 1,680(2) P'N ₂ = 1,672(2)	N ₁ PN ₂ = 84,7(1) N ₃ PN ₄ = 110,5(1) N ₃ PN ₁ = 110,2(1) PN ₁ P' = 95,3(1)	21
<div> 10</div>	PN ₁ = 1,601(5) PN ₂ = 1,607(5)	S ₁ PS ₂ = 96,0 PS ₁ P' = 84,0 N ₁ PN ₂ = 112,0 N ₁ PS ₁ = 113,1 N ₂ PS ₂ = 108,8	22
<div> 11 Cl⁻</div>	P ₁ N ₁ = 1,64 P'N ₁ ' = 1,66 P ₁ N ₂ = 1,58 P'N ₂ = 1,57	N ₁ PN ₂ = 122 PN ₂ P' = 136	23
<div> 12 I⁻</div>	P—N ₄ = 1,56(0,02) P—N ₁ = 1,63(0,02)	PN ₄ P' = 129,2(2)	24

TABLEAU IV (Continued)

Composés	Longueur P—N Å ()	Angles ° XPX	Réf.
$ \begin{array}{c} \text{Et}_2\text{N}_2 \quad \text{N}_3\text{Et}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph-N}_1 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \text{AlCl}_3 \end{array} $ <p>13</p>	P—N ₁ = 1,596(2) P—N ₂ = 1,608(2) P—N ₃ = 1,603(2)	N ₁ PN ₂ = 109,4(1) N ₁ PN ₃ = 114,8(1) N ₂ PN ₃ = 112,9(1)	25

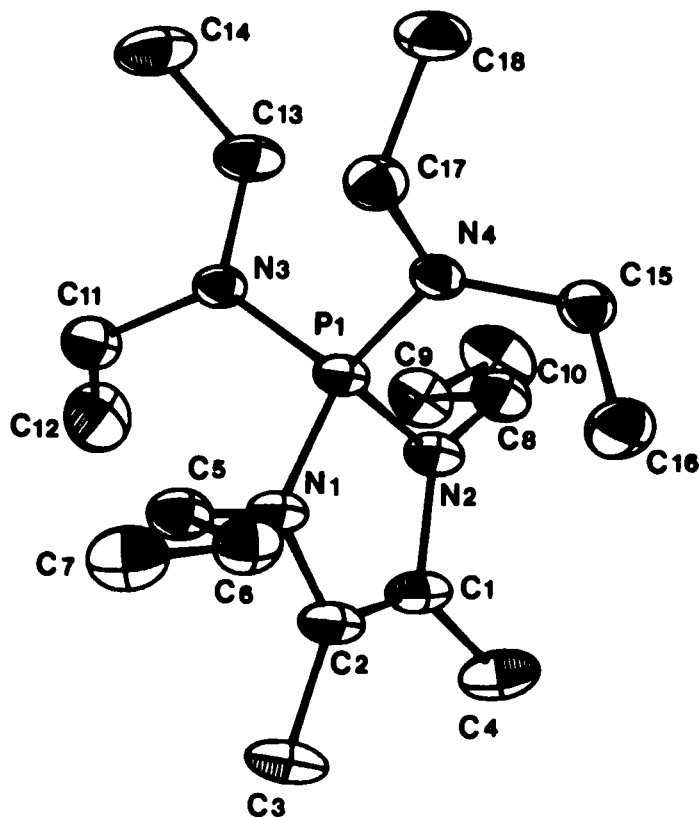


FIGURE 1 Tracé ORTEP de la et numérotation des atomes.

entre les paires libres des atomes d'azote et les orbitales d vacantes du phosphore; il apparaît néanmoins que cette interprétation est insuffisante pour expliquer le fait que dans les dérivés cycliques tels que **1a** et **8** d'une part **9** et **10** d'autre part les liaisons P—N soient de même longueur (voir Tableau IV). La seule analogie entre ces composés réside dans la nature du cycle phospholénium pour **1a** et **8** phosphétane pour **9** et **10**. Des considérations de mécanique moléculaire doivent aussi régir ces caractéristiques structurales qui se retrouvent de manière régulière si ce n'est encore systématique.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. *Détermination de la structure cristalline de 1a.* Le composé étudié instable à l'air a été introduit en capillaire de Lindeman de 0,5 mm de diamètre. Le cristal sélectionné est un bloc de forme non défini, et assimilable grossièrement à une sphère.

La mesure a été effectuée à température ambiante, sur un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius.

Le composé cristallise dans le système triclinique, groupe spatial PT, l'affinement des positions angulaires de 25 réflexions réparties aléatoirement dans l'espace réciproque conduit aux paramètres de la maille cristalline suivant:

$$\begin{aligned} a &= 9,143 (4) \text{ \AA} & \alpha &= 85,7 (2)^\circ \\ b &= 10,704 (5) \text{ \AA} & \beta &= 78,2 (2)^\circ \\ c &= 13,610 (8) \text{ \AA} & \gamma &= 83,3 (2)^\circ \\ V &= 1293 (3) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

L'intensité des réflexions h,k,l a été corrigée du facteur de Lorentz et de la polarisation. Des mesures azimutales pour une dizaine de réflexions n'ont pas montré de variation d'intensité significative, si bien que nous n'avons pas effectué de correction d'absorption, de même aucune correction de décroissance ne s'est révélée nécessaire. L'ensemble des calculs a été effectué sur un ordinateur Digital de type Vax 730, en utilisant la chaîne SDP (Structure détermination Package Enraf Nonius). La détermination de la structure a été effectuée par utilisation des méthodes directes,²⁶ suivi de calcul de facteur de structure et série de Fourier.

L'ensemble des atomes non hydrogène ainsi affinés nous conduit à un facteur de reliabilité $R=0,142$ en isotrope, puis le passage à l'agitation thermique anisotrope à $R=0,103$, enfin l'introduction des atomes d'hydrogène repérés sur des séries de Fourier différence, puis recalculé théoriquement donne un facteur de reliabilité $R=0,077$ (0,081).

2. *Mesures spectroscopiques.* Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur des appareils multinoyaux à transformée de Fourier: Bruker AC 80 (80 MHz pour ^1H , 32,44 MHz pour ^{31}P et 20,15 MHz pour ^{13}C), Bruker 300 MHz (121,49 MHz pour ^{31}P et 75,47 MHz pour ^{13}C), Bruker WH 90 pour ^{27}Al (52,13 MHz pour ^{27}Al).

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles. Les références sont H_3PO_4 (solution à 85%) pour ^{31}P , le tétraméthylsilane pour la résonance de ^1H et de ^{13}C et $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ pour ^{27}Al .

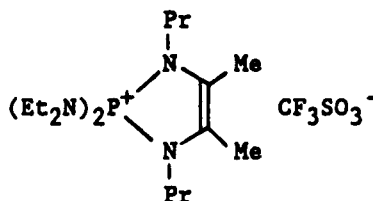
Réactifs

La plupart des réactifs employés étant très sensibles à l'hydrolyse, nous avons réalisé toutes nos expériences sous atmosphère d'argon sec, en rampe à vide.

Les solvants usuels sont séchés sur sodium, le dichlorométhane est séché et distillé sur P_2O_5 et conservés sous argon en présence de tamis moléculaire.

Les réactifs phosphorés $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PCl}$ et R_2NPCl_2 et les cations phosphéniums ont été préparés selon les méthodes mises au point dans la littérature.²⁷

Les diimines (a) et (b) ont été préparées selon la méthode relevée dans la littérature.²⁸

3. *Synthèse du phosphonium 1a:*

Dans un tube de Schlenk préalablement mis sous argon, on introduit 0,97 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) de triflate de bis diéthylaminophosphénium en solution dans 10 cm^3 de dichlorométhane. La solution est maintenue à 0°C et on ajoute goutte à goutte 0,50 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) de diimine (a). Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à la température ambiante. Après extraction du solvant, on isole le phosphonium sous forme d'un solide (Rdt = 90%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm) +39,0. RMN ^1H

(CDCl₃) δ (ppm): 1,17 [t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Pr})$]; 1,24 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et})$]; 2,0 (s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 3,1 [q, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 8H, $\text{CH}_2(\text{Et})$]; 3,25 [m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Pr})$]. Anal. $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ $M = 492$. Cal. C, 46,34; H, 8,13; N, 11,38. Trouvé: C, 45,95; H, 8,07; N, 11,04.

4. Synthèse des autres phosphoniums: **2a**, **3a**, **1b**, **2b**, **4b**. Le mode opératoire décrit pour le composé **1a** est généralisable aux autres phosphoniums: **2a**, **3a**, **1b**, **2b**, **4b**.

a. Caractéristiques de **2a**

Le composé est un solide (Rdt: 80%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm) + 35,4. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0,95 [t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Pr})$]; 1,4 (m, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 2,4 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10$ Hz, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3 [m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Pr})$]; 3,4 [d, 4H, $^3J_{\text{HP}} = 10$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2$ (cycle)]. Anal. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ $M = 434$. Calc. C, 41, 47; H, 6,91; N, 12,90; P, 7,14. Trouvé: C, 41,45; H, 7,1; N, 12,5; P, 6,68.

b. Caractéristiques de **3a**

Le produit est obtenu sous forme d'une huile incolore. (Rdt. 90%) RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm): 17,9 et 15,3 $^3J_{\text{PP}} = 14,0$ Hz. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,3 [t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{Pr})$]; 1,53 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{iPr})$]; 1,9 [s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$]; 2,4 [m, 8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{Pr})$]; 3,5 [h, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$]; 7,6 [m, 15H, C_6H_5].

c. Caractéristiques de **1b**

Le phosphonium est isolé sous forme d'un solide. (Rdt: 80%) RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm): 32,1 RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,2 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{Et})$]; 1,4 [s, 18H, $\text{CH}_3(\text{t-Bu})$]; 3,1 [dq, $^3J_{\text{HP}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 8H, $\text{N}-\text{CH}_2(\text{Et})$]; 6,3 [d, $^3J_{\text{HP}} = 22,4$ Hz, 2H, = CH].

d. Caractéristiques de **2b**

Le composé est obtenu sous forme d'un solide (Rdt: 85%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm): 29,6. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,4 [s, 18H, $\text{CH}_3(\text{tBu})$]; 2,6 [d, $^3J_{\text{HP}} = 10,9$ Hz, 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$]; 3,4 [d, $^3J_{\text{HP}} = 9,3$ Hz; 4H, $\text{N}-\text{CH}_2$ (cycle)]; 6,2 [d, $^3J_{\text{HP}} = 23,2$ Hz, 2H, = CH]. Anal. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ $M = 434$. Calc. C, 41,47; H, 6,91; N, 12,90; P, 7,14. Trouvé: C, 40,83; H, 7,01; N, 12,36; P, 7,39.

e. Caractéristiques de **4b**

Le composé est obtenu sous forme d'un solide (Rdt. 80%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ (ppm): 25,4. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,4 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$]; 1,53 [s, 18H, $\text{CH}_3(\text{tBu})$]; 4,1 [h, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$]; 6,5 [d, $^3J_{\text{HP}} = 28$ Hz, 2H, = CH]. Anal. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{N}_3\text{ClO}_3\text{PS}$ $M = 483,5$. Calc. C, 42,19; H, 7,08; N, 8,68; P, 6,4; Cl, 7,33. Trouvé: C, 41,41; H, 7,21; N, 8,43; P, 6,05; Cl, 7,12.

Remerciements: Ce travail a été financé par le CNRS (URA 454) et l'Université Paul Sabatier.

Nous remercions le Professeur R. Poilblanc et Monsieur le Directeur I. Tkatchenko pour leur accueil au laboratoire de Chimie de Coordination où ce travail a été réalisé.

Nos remerciements vont également aux Drs B. Chaudret, H. Lavyssière et G. Dousse pour l'intérêt qu'ils ont manifesté dans ce travail.

REFERENCES

1. G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, vol. 2, chap. IV p. 189, Wiley Interscience Edit. 1972.
2. W. A. Hart et H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **3**, 617 (1964). *Ibid*, *Inorg. Chem.*, **9**, 862 (1970). J. Gloede et S. Schramm, *Phosphorus and Sulfur*, **22**, 369 (1985). J. Gloede et R. Waschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 184 (1987).
3. E. W. Abel et S. A. Muckeljohn, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 235 (1981) et références incluses.
4. A. H. Cowley et R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **85**, 367 (1985) et références incluses.
M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé et R. Wolf, Monograph "Multiple bonds and low coordination in Phosphorus Chemistry" Ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme-Verlag (sous presse).
5. a) C. K. Soo Hoo et S. G. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7443 (1983). b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman et C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7444 (1983), *ibid*, *Inorg. Chem.*, **25**, 740 (1986). c) M. R. Mazières, T. C. Kim, R. Wolf et M. Sanchez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **127**, 79 (1990).
6. A. H. Cowley, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey et T. C. Wright, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 815 (1984).

- A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey et T. C. Wright, *Inorg. Chem.*, **25**, 740 (1986).
7. S. A. Weismann, S. G. Baxter, A. M. Arif et A. H. Cowley, *Chem. Comm.*, 1081 (1986).
8. S. A. Weismann, S. G. Baxter, A. M. Arif et A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 529 (1986).
9. K. S. Fongers, H. Hogeveen et R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 643 (1984). S. Loschmidt, F. Mathey et A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.*, 2635 (1986). J. M. Vural, S. A. Weismann, S. G. Baxter, A. H. Cowley et C. M. Nunn, *Chem. Comm.*, 462 (1988).
10. C. Roques, M. R. Mazières, J. P. Majoral et M. Sanchez, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4547 (1988). *Ibid*, *Inorg. Chem.* **28**, (21), 3931 (1989); *J. Org. Chem.* **54**, (23), 5535 (1989). M. R. Mazières, C. Roques, T. C. Kim, J. P. Majoral, R. Wolf et M. Sanchez, *Phosphorus and Sulfur*, XI ICPC, Tallinn 2-7 Juillet 1989. Sous presse.
11. D. Gonbeau, G. Pfister Guillouzo, M. R. Mazières et M. Sanchez, *Canad. J. Chem.*, **63**, 3242 (1985). M. R. Marre, M. Sanchez, J. F. Brazier et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **60**, 456 (1982).
12. M. R. Mazières, M. Sanchez, J. Bellan et R. Wolf, *Nouveau J. Chem.*, **9**, 605 (1985). R. Bartsch, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 89 (1988).
13. J. W. Akitt, *Annual Rep. NMR Spectros.*, **5A**, 465 (1972).
14. J. C. Tebby, Handbook of Phosphorus 31 Nuclear Magnetic Resonance Data, CRC Press Publishers, sous presse. A. Schmidpeter et K. Schumann, *Z. Naturforsch.*, **25b**, (12), 1364 (1970).
15. Von K. D. Pressl et A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **434**, 175 (1977).
16. A. M. Kibardin, Yu B. Mikhailov, T. V. Guyaznova et A. N. Pudovik; *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (7), 1684 (1986). Traduction anglaise p. 1533.
17. O. Diallo, M. T. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **27**, (26), 2974 (1986).
18. Crystallographic data centre, University chemical laboratory, Lensfield Road, Cambridge (CBE 1EW).
19. C. Rømming et J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **A33**, 187 (1979).
20. A. Aaberg, T. Gramstad et S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 717 (1980). C. Rømming et J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 631 (1980).
21. A. P. Marchenko, V. V. Mironitchenko, V. A. Kovenya, A. M. Pinchuk, A. N. Chernoga, M. Yu Antipin et Yu T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.*, **58**, (8), 1758 (1988).
22. N. Burford, R. E. H. Spence et R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, (13) 5006 (1989).
23. J. W. Cox et E. R. Corey, *Chem. Comm.*, 205 (1969).
24. M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Chem.*, **362**, 257 (1968).
25. M. R. Mazières, T. C. Kim, R. Wolf, M. Sanchez et J. Jaud, *Z. für Kristallographie*, **184**, 147 (1988).
26. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq et M. M. Woolfson: Multan a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures, from X-ray diffraction data. Universities of York and Louvain (1982).
27. M. R. Mazières, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral et R. Wolf, *Tetrahedron*, **43**, (9), 2118 (1988) et références incluses.
28. J. M. Kliegman et R. K. Barnes, *Tetrahedron*, **26**, 2556 (1970).