

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>

### FORMATION DE P-TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYLE MONOPHOSPHAZENE PAR ACTION D'O-NUCLEOPHILES SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSPHAZONIUM NOUVELLE PREPARATION DE BISDICHLOROPHOSPHORYLIMIDE PUR

Par Joseph Heubel<sup>a</sup>; Yahia Hammoutou<sup>a</sup>; Roger De Jaeger<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman, (UPR 2631 L CNRS) Université des Sciences et Techniques de LILLE Flandres, Artois, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

**To cite this Article** Heubel, Par Joseph , Hammoutou, Yahia and De Jaeger, Roger(1991) 'FORMATION DE P-TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYLE MONOPHOSPHAZENE PAR ACTION D'O-NUCLEOPHILES SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSPHAZONIUM NOUVELLE PREPARATION DE BISDICHLOROPHOSPHORYLIMIDE PUR', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 63: 1, 19 – 31

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108029423

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108029423>

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.

# FORMATION DE P-TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYLE MONOPHOSHAZENE PAR ACTION D'O-NUCLEOPHILES SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSPHAZONIUM NOUVELLE PREPARATION DE BISDICHLOROPHOSPHORYLIMIDE PUR

Par JOSEPH HEUBEL\* YAHIA HAMMOUTOU\* et  
ROGER De JAEGER\*

*\*Laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman, (UPR 2631 L CNRS)  
Université des Sciences et Techniques de LILLE Flandres, Artois 59655  
Villeneuve d'Ascq Cedex France*

*(Received April 15, 1991; in final form June 13, 1991)*

A  $^{31}\text{P}$ -NMR investigation has been made of the action of  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  (I) and  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$  (II) first, on bisdichlorophosphorylimide  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  (III) and then on methanol and ethanol in dioxane at room temperature.

With (I) the main product, which can represent up to 100% total phosphorus, is  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (IV); with (II) it also forms  $\text{POCl}_3$ . In these reactions the intermediate  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  (V), which changes in a few hours into (IV), can be identified. The secondary products in weak proportion, are the monoalcoyl derivatives of (IV) and  $\text{POCl}_3$ . If the nucleophile is in excess  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  is obtained.

The preparation of  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ , which is only slightly soluble in nitromethane, is carried out by a simple hydrolysis of  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (IV) in this solvent with less than a stoichiometric quantity of liquid water. After filtering and washing, a pure product is obtained directly.

**Key words:** Phosphazenes; hexachlorodiphosphazonium salts; reactivity; bisdichlorophosphorylimide; alcohols; NMR.

Les auteurs étudient par RMN  $^{31}\text{P}$  l'action de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  (I) et  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$  (II) sur le bisdichlorophosphorylimide  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  (III) puis sur le méthanol et l'éthanol dans le dioxane à température ambiante.

Avec (I) le produit majoritaire pouvant représenter jusqu'à 100% du phosphore total est  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (IV); avec (II) il se forme aussi  $\text{POCl}_3$ .

Dans ces réactions on peut identifier le composé intermédiaire  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  (V) qui se transforme en quelques heures en (IV). Les produits secondaires -en faible proportion -sont les dérivés monoalcoylés de (IV) et de  $\text{POCl}_3$ .

Si l'o-nucléophile est en excès on obtient  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . La préparation de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  peu soluble dans le nitrométhane résulte d'une simple hydrolyse de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (IV) dans ce solvant avec une quantité d'eau liquide insuffisante par rapport à la stoechiométrie. Après filtration et lavage on obtient directement un produit pur.

## INTRODUCTION

Les composés  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  (I) et  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$  (II) ont été obtenus pour la première fois, semble-t-il, au début des années 60 par M. Becke-Goehring et Coll<sup>1-4</sup>. Le premier a été préparé par action de  $\text{PCl}_5$  sur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans un solvant de constante diélectrique élevée<sup>1</sup> le deuxième en faisant réagir le chlore sur  $\text{P}_2\text{NSCl}_5$  ou, encore  $\text{PCl}_5$  sur le chlorure d'hydroxylammonium.<sup>3</sup>

La structure ionique des deux a été prouvée.<sup>1,2</sup> En RMN de  $^{31}\text{P}$  le cation commun est caractérisé par un singulet à  $\delta = +21$  ppm (dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) alors que le déplacement chimique de l'anion  $\text{PCl}_6^-$  est  $\delta = -300$  ppm.<sup>1</sup>

La formation de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$  (II) et de phosphazènes cycliques et linéaires à partir de  $\text{PCl}_5$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a été interprétée par Emsley et Udy.<sup>5</sup> Par action de divers chlorures sur (II) et parfois (I) ou encore sur  $\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$  on a pu obtenir toute une série de combinaisons où  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+$  est associé à d'autres anions tels que  $\text{BCl}_4^-$ <sup>6,8</sup>;  $\text{SbCl}_6^-$ <sup>2,7</sup>;  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\text{FeCl}_4^-$ <sup>9</sup>;  $\text{MoCl}_6^-$ ;  $\text{WCl}_6^-$ ;  $\text{MoOCl}_4^-$ <sup>10</sup>;  $\text{WNOCl}_4^-$ <sup>11</sup>;  $\text{MoNOCl}_4^-$ .<sup>12</sup>

D'autres réactions ont été étudiées en particulier avec (I) mais aussi avec (II). On a ainsi envisagé l'action de  $\text{SO}_2$ ,<sup>1</sup> de  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ <sup>3</sup> de  $(\text{MeH}_3\text{N})\text{Cl} + \text{BCl}_3$ <sup>13</sup> de divers nitriles<sup>14-18</sup> et aussi l'ammonolyse.<sup>19</sup> Les réactions avec  $\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>20</sup> et  $\text{H}_2\text{O}$  liquide ou vapeur<sup>21</sup> ont été étudiées plus particulièrement avec (II).

Enfin la réaction de ce dernier avec  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$  est évoquée dans 3 brevets japonais concernant des précurseurs de molécules antitumorales.<sup>22</sup>

Les études physicochimiques ont concerné les constantes de forces et les ordres de liaison dans  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+$ <sup>23</sup> à partir des spectres de vibration de (I) et (II) ainsi que la structure cristalline de (II).<sup>24</sup> Des études conformationnelles ont aussi été réalisées.<sup>25,36</sup>

Dans cette littérature relativement abondante on ne trouve aucune mention de réactions de (I) ou (II) avec les alcools alors que pour des molécules parentes:  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  ou  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  toute une série de travaux ont été consacrés depuis une quinzaine d'années à leurs réactions avec les alcools -(L. Riesel et Coll).

Nous nous sommes proposés de combler cette lacune; mais pour des raisons qui apparaîtront dans la suite du texte nous nous sommes intéressés d'abord à la réaction entre  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{X}^-$  avec  $\text{X}=\text{Cl}$  ou  $\text{PCl}_6^-$  et  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ .

## RESULTATS

*Reactions De  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  (III)*

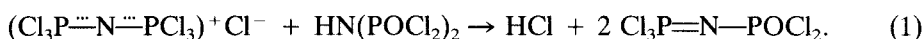
Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  (I). a) *Réactifs purs*. Les réactifs solides sont introduits dans un réacteur sous atmosphère d'azote sec -Après quelques minutes ils se liquéfient à température ambiante. Il se dégage  $\text{HCl}$ , entraîné par un courant d'azote et retenu sur deux colonnes à soude. En raison de la grande hygroscopicité de (I) on ne cherche pas à respecter la stoechiométrie. Après l'essai le résidu est dissous dans du benzène et analysé par RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Le spectre comporte 5 signaux: —Deux doublets respectivement à  $\delta = -0,4$  ppm et  $\delta = -13$  ppm  $J = 18,5$  Hz attribuables à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (IV) et le signal

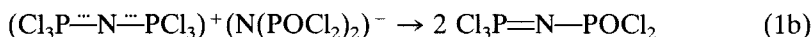
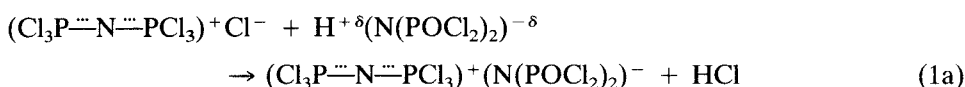
TABLE I

Réactifs (millimoles)	Rapport	Perte de masse(mg)		Composition du résidu en %P	
		Théor	Exp	Théor	Spectre <sup>31</sup> P
(III) 7,41	III/I = 1,65			(IV) 74,5	(IV) 70
(I) 4,49		164	170	(III) 24,5	(III) 30

du réactif en excès soit  $\delta = -2$  ppm pour (III) ou  $\delta = +22$  ppm pour (I). Ce résultat et les variations de masse enregistrées (TABLE I) permettent d'écrire



Compte tenu de la formulation de (I) il est possible d'envisager (1) comme une suite de



b) *En solution dans le dioxane.* En ajoutant lentement une solution de (III) dans le dioxane à une suspension d'une quantité équivalente de (I) dans le même solvant, on observe la formation de deux couches liquides que l'on analyse par RMN de <sup>31</sup>P.

Si la phase légère ne révèle que deux composés.  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  ( $\delta = -0,5$  ppm et  $\delta = -13,3$  ppm  $J = 17,9$  Hz) P% = 95,  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  ( $\delta = -2$  ppm) P% = 5.

Le spectre de la phase dense comporte 6 signaux soit (Figure 1). - Deux doublets ( $\delta = +1$  ppm et  $\delta = -13,7$  ppm.  $J = 17,9$  Hz) P% = 22, - Un singulet à  $\delta = +22$  ppm P% = 40, - Un singulet à  $\delta = -18$  ppm P% = 38.

Le singulet à  $\delta = +22$  ppm peut être attribué sans hésitation à  $(\text{Cl}_3\text{P} \equiv \text{N} \equiv \text{PCl}_3)^+$  qui est donc associé à un anion. Cet anion doit être responsable du signal à  $-18$  ppm et serait compatible avec la formulation  $(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ .

Nous avons déjà constaté que le déplacement chimique de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  dépendait fortement du solvant en particulier de sa basicité.

Si la valeur de  $\delta$  pour la substance pure est comprise généralement entre 0 et  $-3$  ppm le tableau suivant indique la position du signal dans différents cas. (TABLE II).

Alors que les signaux des autres dérivés phosphorés que nous avons rencontrés varient relativement peu bien que parfois de façon non négligeable.<sup>34</sup> (TABLE III).

Ces remarques concernant les valeurs de  $\delta$  pour  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  ou  $(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  doivent être présentes à l'esprit du lecteur pour tout ce travail.

En laissant évoluer le système on constate que les deux couches se transforment

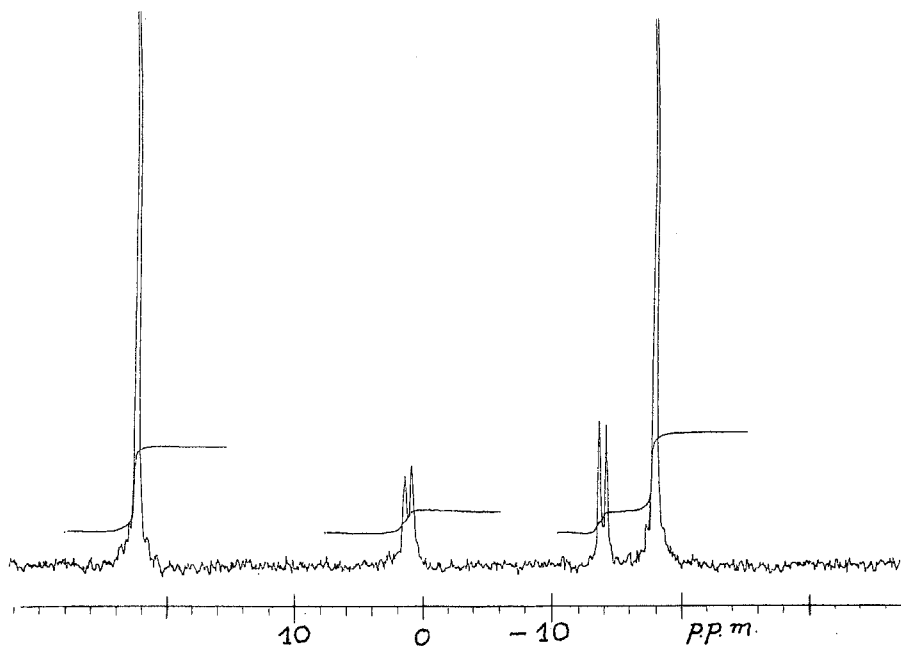
FIGURE 1 Réaction de  $(\text{Cl}_3\text{P}^{\text{---}}\text{N}^{\text{---}}\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  avec  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . Phase dense premier spectre.

TABLE II

Solution de	Solvant	Concentration moles/l	Valeurs observées ppm	Référence
$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{CCl}_4$		$0 \pm 0.5$	38
$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{CCl}_4 + \text{THF}$	$\text{THF}/(\text{III}) \ 0-3$	$+0.3 \text{ à } -7.4$	32
$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{Bu}(\text{OH}) \text{ Sec}$ $+ \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{BuOH}/\text{C}_6\text{H}_6$ $0 \text{ à } 0,2$	$+1 \text{ à } -8$	37
$\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{SOCl}_2 + (\text{IV})$	$0,007 \text{ à } 0,244$	$-1.3 \text{ à } -4.3$	26
$\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	$0.52 \text{ à } 8.10^{-3}$	$-8.7 \text{ à } -13.3$	33
$\text{M}(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)_3$	$\text{DMF}$		$\text{M} = \text{Al, Ga} \ -18.3$ $\text{M} = \text{In} \ -18.4$	27
$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{éther}$		-5	37
$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{éther} + \text{Et}_3\text{N}$		-14	37

TABLE III

Solution de	Solvant	Concentration moles/l	Valeurs observées	Référence
$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$			$\delta \text{ Pa} \quad \delta \text{ Pb} \quad \text{JPbPb}$ (ppm)      Hz	
			-2      -14      18	4 1
			-1,8      -12,9      18-19	40
			-1      -13      16-23	34

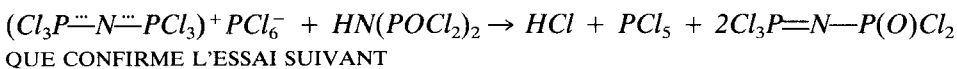
en une phase unique en même temps que les signaux à  $\delta = +22$  ppm et  $\delta = -18$  ppm diminuent simultanément d'intensité jusqu'à disparaître au profit de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  (P% = 95) et d'une faible quantité de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  ( $\delta = -2.1$  ppm P% = 5).

A noter que l'augmentation du % de P de (IV) est égale à deux fois la diminution du % de P de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)^+$  ou de  $(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ . Ces résultats justifient les réactions **1a** et **1b**.

Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)^+ \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2^-$  (II). A priori la réaction du cation doit être la même que ci dessus. La différence proviendra du comportement de l'anion.

Les essais ont été faits en utilisant des rapports molaires  $r = (\text{III})/(\text{II}) = 1$  et 2 respectivement.

a) *Rapport molaire = 1*. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la solution comporte 7 signaux soit, -un singulet large à  $\delta = +3,02$  ppm attribuable à  $\text{POCl}_3$  et concernant environ 5% du P total, -deux doublets à  $\delta = -0,2$  et  $\delta = -13,4$  ppm  $J = 17,8$  Hz caractéristique de (IV), -un singulet à  $\delta = -3$  ppm dû à (III), -un singulet à  $\delta = -79,8$  ppm dû à  $\text{PCl}_5$ , (IV) est majoritaire. Dès la fin de l'addition du réactif il représente de 50 à 60% du P total,  $\text{PCl}_5$  de 6 à 12% mais on en trouve dans le solide restant.  $\text{POCl}_3$ , en faible teneur reste sensiblement constant P%  $\sim 5$ .† La proportion de P due à  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  diminue d'abord rapidement (31% juste après mélange) puis lentement (9% après 4 Heures) pour tomber à 2% après 9 jours. Le résultat le plus clair de ces essais est que la réaction ne consomme qu'une mole de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  par mole de (II) ce qui justifie l'écriture.



b) *Rapport molaire = 2*. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  comporte encore 7 signaux mais l'obtention d'une solution limpide permet d'évaluer la répartition des espèces par intégration des signaux connaissant la composition de départ.

La Figure 2 montre l'évolution des espèces en fonction du temps pour un essai réalisé avec 9,35 millimoles de (II) et 18,70 millimoles de (III).

†Il augmente cependant au détriment de  $\text{PCl}_5$  en toutes circonstances pouvant favoriser l'hydrolyse (contact avec l'atmosphère, prolongation des temps d'essais. . . etc). Nous avions déjà constaté l'extrême sensibilité à l'eau de  $\text{PCl}_5$  dans (II)<sup>21</sup> se transformant en (I) +  $\text{POCl}_3$ .

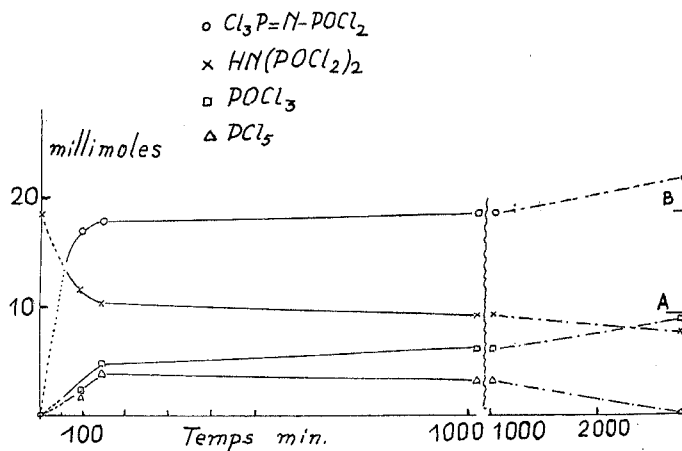


FIGURE 2 Réaction de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+ \text{PCl}_6^-$  avec  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . Evolution des espèces en fonction du temps.

Après un temps de l'ordre de 1 Heure les teneurs en (IV) et (III) ont presque atteint leurs valeurs définitives alors que seule la moitié de (III) a été consommée.

On voit d'autre part qu'après 17 heures (1020 min) le total des moles  $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$  représente la moitié de celles de (IV). Ce qui justifie (compte tenu de la remarque concernant l'hydrolyse) l'équation (2). Lorsque le temps de réaction se prolonge on constate une faible dérive (accentuée volontairement par un rétrécissement d'abscisse) des courbes représentant (III) et (IV). Sur cette portion de Figure A et B représentent le nombre de moles théoriques de III et IV respectivement en faisant intervenir la réaction (2) seule. Cette dérive observée pour des temps plus longs est due à la réaction:



qui a lieu à  $50^\circ\text{C}^{30}$  mais qui, en fait, intervient très faiblement à température ambiante. Il est logique de penser que (III) se forme ici encore en passant par  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+ (\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  c.a.d par (1b) bien que nous n'ayons pas réussi à mettre en évidence les signaux correspondants.

Par contre avec une solution plus concentrée de (III) il a été possible -en début d'essai -d'observer le signal à  $\delta = +22$  ppm associé à un signal à  $\delta = -6$  ppm disparaissant rapidement et simultanément pour faire place à ceux de (IV).

### Reaction du Methanol

Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+ \text{Cl}^-$  (I). Les essais sont faits avec un rapport molaire = 1. Comme avec  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  on forme ici encore 2 couches liquides qui redonnent au cours du temps une phase unique.

Le premier spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la phase dense enregistré quelques minutes après l'addition de la totalité de l'alcool présente 6 signaux soit: - Deux doublets ( $\delta = -0,1$  ppm et  $\delta = -13,6$  ppm  $J = 17,8$  Hz) dus à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{O})\text{Cl}_2$  P% = 57 - Deux singulets l'un à  $\delta = +22,3$  ppm (P% = 20) l'autre à  $\delta = -18$  ppm (P% = 20).

La phase dense comporte donc les mêmes signaux que dans le cas (I) +  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . Elle évolue aussi de la même manière : les signaux à  $\delta = +22$  ppm et  $\delta = -18$  ppm disparaissant simultanément au profit de ceux de (IV).

Nous avons donc ici aussi la formation transitoire de (V), puis de (IV) à près de 100%. Pour la phase légère, on a encore les mêmes signaux et la même évolution à la différence près que le singulet dû à l'anion  $\text{N}(\text{POCl}_2)_2^-$  apparaît à  $\delta = -15$  ppm.

Mais on observe en plus deux doublets l'un à  $\delta = +2,9$  ppm donnant par couplage avec le proton un quadruplet, l'autre à  $\delta = -11$  ppm ( $J = 43$  Hz) (Figure 3). Nous les avons attribués à  $(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  ( $\delta = +4,2$  ppm et  $\delta = -11,6$  ppm  $J = 42$  Hz).<sup>28</sup>

Sur certains spectres, en particulier après un certain temps on distingue un signal très faible à  $\delta = +9$  ppm dû au dérivé Nméthylé  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  résultat d'une transformation spontanée du dérivé Ométhylé.<sup>28</sup>

Mais le pourcentage en atomes de P correspondant aux dérivés monométhylés reste faible (<10) (IV) étant largement majoritaire. De plus la phase légère est environ 10 fois moins concentrée que la phase dense. Avec le méthanolate, lui aussi très peu soluble dans le dioxane la réaction a été réalisée en ajoutant une suspension très fine de l'alcoolate à (I). Si le résultat final est le même qu'avec l'alcool- 94 à 96% de P sous forme  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -l'étape intermédiaire (V) n'a pas pu être observée.

Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)^+ \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2^-$  (II). Les essais ont été réalisés avec des rapports molaires  $\text{MeOH}/(\text{II}) = 2$  et 3 Compte tenu de la quasi insolubilité de (II) dans le dioxane la reproductibilité quantitative d'un essai particulier est aléatoire mais les résultats suivants sont valables qualitativement.

a) Rapport molaire = 2. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  comprend 12 signaux soit: - Un singulet à  $\delta = +9$  ppm se transformant par couplage avec le proton en un quadruplet avec  $J = 14,1$  Hz; on peut l'attribuer au dérivé N-méthylé  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  ( $\delta = 8,9$  ppm  $J = 13,9$  Hz).<sup>28</sup> - Un singulet à  $\delta = +6,8$  ppm donnant par couplage un quadruplet  $J = 10$  Hz, par comparaison avec

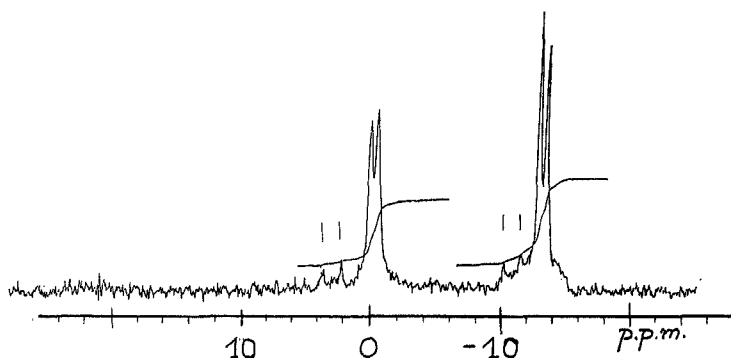


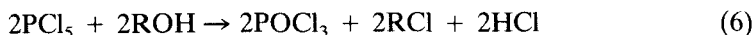
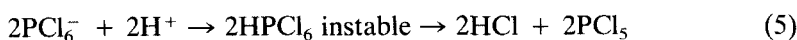
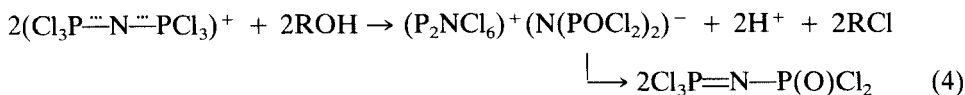
FIGURE 3 Réaction de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)^+ \text{Cl}^-$  avec MeOH. Spectre de la phase légère.



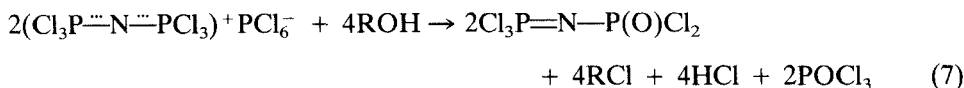
un produit pur nous l'avons attribué à  $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2\text{OCH}_3$ , $\ddagger$  – un singulet  $\delta = +3$  ppm dû à  $\text{POCl}_3$ , $\ddagger$  – deux doublets l'un à  $\delta = +2,8$  ppm interférant avec le signal précédent, l'autre à  $\delta = -11$  ppm,  $J = 44$  Hz – Nous les avons déjà attribués au dérivé O-méthylé de (IV). – Deux doublets dus à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  majoritaire (Figure 4), – Un singulet à  $\delta = -2,5$  ppm  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ , – Nous n' avons pu mettre en évidence ici l'espèce (V).

Par contre nous avons pu l'identifier transitoirement en travaillant dans le nitrométhane. En fin d'essai le nombre de moles de  $\text{POCl}_3$  est sensiblement égal à celui de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  contrairement à la réaction de (II) +  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  où sa présence est due essentiellement à l'hydrolyse,  $\text{POCl}_3$  est dû ici à l'action de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur  $\text{PCl}_5$  (issu de  $\text{PCl}_6^-$ ).

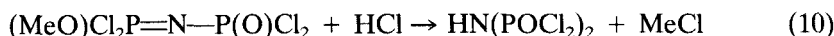
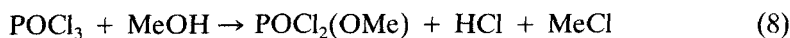
Nous proposons donc les schémas suivants



Soit



Les espèces produites par (7) réagissent aussi avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  suivant les réactions connues<sup>29</sup>:



Ces réactions interviennent assez peu si l'on ne dépasse pas la stoechiométrie de (7)

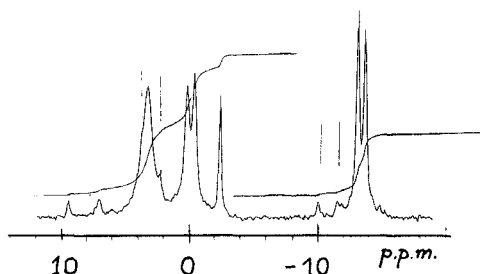
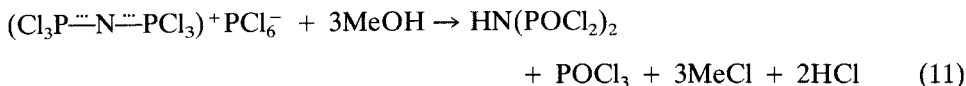


FIGURE 4 Réaction de  $(\text{Cl}_3\text{P}^{\text{---}}\text{N}^{\text{---}}\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$  avec MeOH. Spectre  $^{31}\text{P}$ .

‡Ces deux signaux sont observés dans le produit de la réaction de  $\text{CH}_3\text{OH}$  avec  $\text{PCl}_5$ .

b) *Rapport molaire* = 3. Les espèces identifiées sont les mêmes que ci dessus mais on note une forte augmentation de la teneur en  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . Ainsi dans l'un de nos essais le % de P correspondant avoisine 66% celui de  $\text{POCl}_3$  représentant le reste - A la limite on peut donc écrire



### Reaction de L'ethanol

Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$ . En travaillant avec un rapport molaire = 1 on observe encore la formation de 2 couches liquides.

Le premier spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la phase dense comporte encore six signaux, - deux doublets dûs à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , - deux singulets l'un à  $\delta = +22,2$  ppm l'autre à  $\delta = -17,9$  ppm, attribués à  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ .

La teneur en phosphore correspondant à ces deux singulets peut atteindre des valeurs supérieure à 90%. Au cours du temps ce pourcentage diminue jusqu'à s'annuler au profit de celui de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ . Le spectre de la phase légère présente en plus des signaux ci-dessus deux doublets faibles l'un à  $\delta = -0,31$  ppm donnant par couplage avec le proton deux triplets avec  $J = 9,7$  Hz l'autre à  $\delta = -10,4$  ppm  $J = 45$  Hz (Figure 5).

Or pour le dérivé  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  Riesel et al.<sup>34</sup> donnent les valeurs  $\delta = +1$  ppm et  $\delta = -11$  ppm  $J = 36 - 42$  Hz.

Nous pensons donc pouvoir conclure à la présence de ce dérivé mono éthylé. —Il concerne dans cette phase moins de 10% du P total.

Après quelques heures d'agitation il reste une seule phase dans laquelle on identifie  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  (90-95% P)  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  représentant le reste.

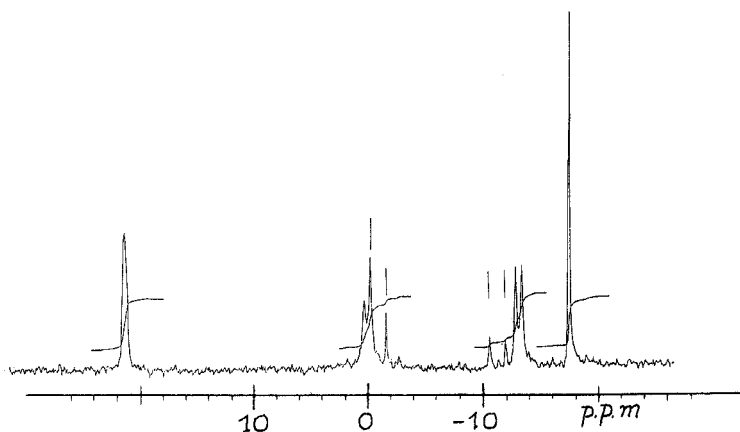


FIGURE 5 Réaction de  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$  avec Et OH. Spectre  $^{31}\text{P}$  de la phase légère.

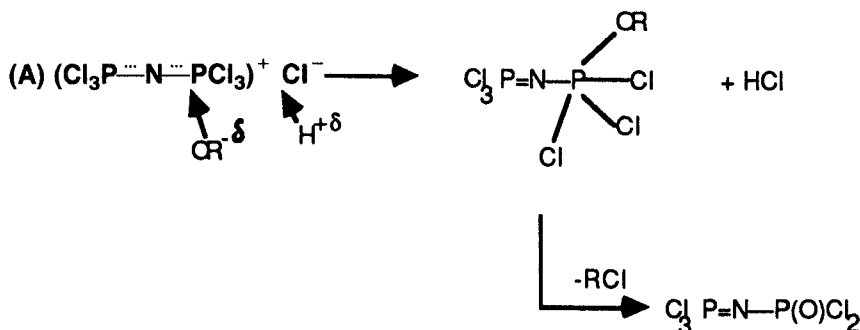
Le résultat final est le même si l'on utilise EtONa avec les mêmes restrictions que pour MeONa quant à l'étape intermédiaire.

Avec  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+(\text{PCl}_6)^-$ . Les essais ont été réalisés avec des rapports  $\text{EtOH}/(\text{II}) = 2$  et 3 respectivement. Les résultats sont tout à fait comparables avec ceux obtenus pour le méthanol. Pour un rapport = 2 les signaux observés sont les suivants, – un singulet très faible à  $\delta = +8,34$  ppm attribué à  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NEt}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , – un singulet à  $\delta = 4,7$  ppm donnant par couplage avec le proton un multiplet  $J = 12$  Hz dû à  $\text{POCl}_2(\text{OEt})$ , – un singulet à  $\delta = +3,02$  ppm ( $\text{POCl}_3$ ), – deux doublets à  $\delta = -0,3$  ppm et  $\delta = -11$  ppm respectivement  $J = 43$  Hz que l'on peut attribuer à  $(\text{EtO})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ,<sup>34</sup> – deux doublets dûs à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , – un singulet faible à  $\delta = -3$  ppm dû à  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ .

Les produits majoritaires sont ici encore (IV) et  $\text{POCl}_3$ . Ils représentent 90% environ des atomes de phosphore -le nombre de moles de (IV) étant sensiblement le même que celui de  $\text{POCl}_3$ . Lorsque le rapport  $\text{EtOH}/(\text{II}) = 3$   $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  disparaît en totalité au profit de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  dont le nombre de moles est sensiblement égal à celui de  $\text{POCl}_3$ . L'ensemble couvre 90% du P total.

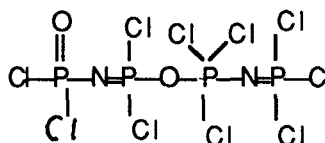
## DISCUSSION

La formation de l'espèce  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  quand on fait réagir  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{PCl}_6$ ) avec ROH suggère celle transitoire de  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . On peut imaginer une première étape.

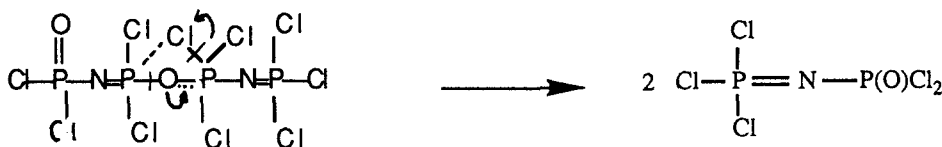


Les données bibliographiques<sup>29</sup> confirmées par notre propre expérience montrent que (IV) réagit avec ROH pour former  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  selon (9) et (10). Ceci est d'autant plus vraisemblable qu'en raison de la faible solubilité de (I) ou (II) l'alcool se trouve localement en excès.

L'inconvénient de cette interprétation est qu'elle admet la formation primaire de (IV) qui disparaît pour se reformer en fin de compte. Mais en tablant sur des différences de cinétique, cette objection pourrait être levée. Dès lors on se trouve ramené à (1a). Le passage de (V) à  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  peut s'interpréter par le transfert d'un oxygène de la base  $(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$  sur le cation acide  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+$  avec formation d'un complexe fugace



analogue au composé (stable)  $\text{SbCl}_5 \text{ POCl}_3$  étudié par Lindqvist et Branden,<sup>35</sup> la formation de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  serait consecutive au réarrangement:



## DONNEES EXPERIMENTALES

### Réactifs

(II) est obtenu par réaction de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur  $\text{PCl}_5$  suivant Becke Goehring et al.<sup>1,2,3</sup> (I) est préparé à partir de (II) et  $\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>20</sup> suivi d'un passage de chlore.<sup>2</sup> Méthanol et éthanol purs du commerce sont utilisés après distillation simple et séchage sur tamis moléculaire 3 Å. Il en est de même du dioxane, qui est conservé sur tamis moléculaire 4 Å.  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  est obtenu par le procédé suivant.

### Préparation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

Contrairement aux assertions de Becke Goehring et al.<sup>31</sup> et Heubel et al.<sup>21</sup> ont montré qu'en ajoutant 1 mole d'eau liquide à une mole de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  dissoute dans le nitrométhane on formait quantitativement  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ . Grâce à sa faible solubilité dans ce solvant il est facile de l'obtenir pur, cristallisé en une seule opération. Un exemple de préparation est donné ci-après: Le réacteur est un tube de verre avec une pastille frittée reliée dans sa partie inférieure à un ballon au moyen d'un rodage et coiffé dans sa partie supérieure d'un rodage avec microburette.

A une solution de 56,6 g (0,21 moles) de  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  dans 100 g de nitrométhane pur maintenu par un courant d'azote sur la pastille frittée on ajoute goutte à goutte 3,4 g d'eau liquide (0,19 moles) sous agitation magnétique - On règle l'écoulement de façon à éviter tout échauffement et emballement de la réaction (2-3 heures) - la solution se trouble et en arrêtant l'agitation on observe la formation de deux couches liquides. — On laisse la suspension sous brassage d'azote pendant au moins 15 heures.  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$  cristallise. Il suffit alors d'inverser le courant d'azote pour provoquer la filtration. — Le solide est lavé 4 fois avec 20 ml de nitrométhane puis séché sous courant d'azote. On recueille 24,4 g de cristaux fins (51,5% de la théorie). En augmentant le temps de repos on peut augmenter le rendement. L'analyse donne les résultats suivants (en g. pour 100 g.):

trouvé P 25; N 5,7; Cl 56,1      théor P 24,7; N 5,86; Cl 56,6

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ne comporte qu'un singulet à  $\delta = 0,25$  ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Celui de  $^1\text{H}$  un signal unique à  $\delta = 13,3$  ppm ( $\text{CCl}_4$ ). Le spectre IR est superposable à celui d'un produit obtenu selon les indications de Riesel.<sup>38</sup>

## MANIPULATION

Les réactifs solubles:  $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ , MeOH, EtOH sont dissous à raison de quelques dizaines de millimoles (2-4) dans 30 à 80 ml de dioxane (ou de nitrométhane).

Les réactifs moins solubles ( $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ )<sup>+</sup>  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{PCl}_5$  sont mis en suspension dans 40 à 80 ml de dioxane (ou 200 ml de nitrométhane) en respectant la stoechiométrie. — L'addition des premiers est faite goutte à goutte à température ambiante et dure en général 1 heure.

Sauf exception les premiers spectres sont enregistrés dès la fin de l'addition prise comme origine des temps, les autres après des temps variables suivant les essais.

## APPAREILLAGE

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  sont enregistrés sur un spectromètre Bruker WP80-la référence utilisée est  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur Robert Wolf, Directeur de Recherches (ERA 926) Université Paul Sabatier à Toulouse de les avoir fait profiter de ses conseils, remarques et suggestions à propos de ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. Becke-Goehring et W. Lehr, *Chem. Ber.*, **94**, 1591 (1961).
2. M. Becke-Goehring et W. Lehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **325**, 287 (1963).
3. M. Becke-Goehring, W. Gehrman et W. Goetze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **326**, 127 (1963).
4. M. Becke-Goehring et E. Fluck, *Inorg. Synth.*, **8**, 94 (1966).
5. J. W. Emsley et P. B. Udy, *J. Chem. Soc. A*, 3025 (1970).
6. K. Niedenzu et G. Magin, *Z. Naturforsch.*, **20B**, 604 (1965); et K. Niedenzu, I. A. Boenig et E. B. Bradley, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **393**, 88 (1972).
7. A. Schmidpeter et K. Dull, *Chem. Ber.*, **100**, 1116 (1967).
8. H. Binder et E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **381**, 21 (1971).
9. H. Vollmer et M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **382**, 281 (1971).
10. U. Müller, E. Conradi, U. Patt Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou et K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 93 (1988).
11. U. Müller, U. Patt-Siebel, A. Khabou, K. Dehnicke et E. Fluck, *Chem. Ztg.*, **111**, 371 (1987).
12. U. Patt Siebel, A. Khabou, U. Müller et K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **569**, 91 (1989).
13. M. Becke-Goehring et H. J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **362**, 51 (1968).
14. E. Fluck et E. Schmid, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 209 (1977).
15. E. Fluck, E. Schmid et W. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433**, 229 (1977).
16. E. Fluck, E. Schmid et W. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **434**, 95 (1977).
17. E. Fluck et R. Hoesle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **458**, 103 (1979).
18. E. Fluck, E. Schmid et W. Haubold, *Z. Naturforsch.*, **30B**, 808 (1975).
19. M. Kouril, L. Mezlik et L. Dlabaja, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 1239 (1988).
20. A. A. Khodak et V. A. Gilyarov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **4**, 924 (1979) D'après CA 91,32092b (1979).
21. M. Helioui, T. Abou Chakra, R. de Jaeger et J. Heubel, *Rev. Chim. Miné.*, **20**, 45 (1983).
22. Otsuka Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 724 (1982); Otsuka Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 721 (1982); Otsuka Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 722 (1983).
23. R. Baumgartner, W. Sawodny et J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **340**, 246 (1965).
24. R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer et J. Tyrer, *Acta Cryst.*, **B36**, 1014 (1980).
25. Ch. Glidewell, *J. Mol. Struct.*, **69**, 265 (1980).
26. R. de Jaeger, J. Belky, T. Abou Chakra et J. Heubel, *Rev. Chim. Miné.*, **20**, 463 (1983).
27. A. Mazzah, H. Jgosink, J. Libermann et H. W. Roesky, *Chem. Ber.*, **124**, 753 (1991).
28. L. Riesel, M. Willfarth, W. Grosse, A. A. Kindscherowski, A. A. Khodak, V. A. Gilyarov et M. I. Kabatchnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 61 (1977).
29. L. Riesel et A. Pfützner, *Z. Chem.*, **20**, 98 (1980).
30. L. Riesel, M. Mauk et E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **405**, 109 (1974).
31. W. Haubold et M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 113 (1967).
32. T. Abou Chakra, R. de Jaeger et J. Heubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **501**, 191 (1983).
33. J. Belky, These 3<sup>e</sup> Cycle, Lille, Juin 1983.
34. L. Riesel, A. Pfützner et E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **511**, 33 (1984).
35. I. Lindqvist et C. I. Branden, *Acta Cryst.*, **12**, 142 (1959).
36. Y. Lemouchi, Thèse Doctorat, Lille, Février 1991.

- 37. A. Lacherai, Commun pers.
- 38. L. Riesel, Pätzmann et Bartich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **404**, 219 (1974).
- 39. L. Riesel, A. Pfützner et E. Herrmann, *Z. Chem.*, **23**, 344 (1983).
- 40. E. Herrmann, J. Prihoda et G. Ohms, *Z. Chem.*, **27**, 5 (1987).
- 41. A. John, B. Thomas, A. Pfützner et G. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **511**, 7 (1984).