

CHLOROPHOSPHENIUMS. PRECURSEURS DE NOUVEAUX CATIONS DU PHOSPHORE DICOORDONNE

M. R. MAZIERES, C. ROQUES, M. SANCHEZ, J. P. MAJORAL ET R. WOLF

Laboratoire Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées
U.A. C.N.R.S. 454, Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cédex FRANCE

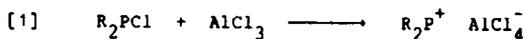
(Received in Belgium 11 December 1986)

Abstract : This paper reports the reaction of chlorophosphenium cations $R_2N-P^+-Cl AlCl_4^-$ ($R = iPr, Et$) with silyl reagents Me_3SiX ($X = -NMe_2, -C=N, -N=P(NMe_2)_3, -N=C=S, -N\equiv O$ and OCH_2t-Bu) leading to 10 new mixed phosphonium cations (3 to 12). Five of them (3 to 8) are stable, in particular with the phosphazanyl group : $iPr_2N-P^+-N=P(NMe_2)_3$ (7) the stability is due to the delocalization of the positive charge on the $[-P-N-P]^+$ system. Trimethylsilyl trifluoro methane sulfonate acts as a versatile reagent towards chlorophosphines ; it reacts with $(R_2N)_2PCl$ leading to the corresponding phosphonium cation with the triflate anion $CF_3SO_3^-$ as counter ion, but not with iPr_2NPCL_2 . Nevertheless the mixture $iPr_2NPCL_2, Me_3SiOSO_2CF_3$ generates the chlorophosphenium cation in presence of Me_3SiX giving rise to $iPr_2N-P^+-X CF_3SO_3^-$ in a one pot reaction. Surprisingly, the chlorophosphenium $(Me_2N)_3P=N-P^+-Cl$ undergoes a charge transfer with the transient generation of a functionalized dicoordinated phosphorus derivative $(Me_2N)_3P^+-N=PCl$ which dimerizes into the corresponding diazadiphosphetidine 21.

Résumé : Dans ce travail nous présentons une réaction de condensation de chlorophosphéniums $R_2N-P^+-Cl AlCl_4^-$ ($R = iPr, Et$) avec des réactifs silylés Me_3SiX . Dix nouveaux phosphéniums mixtes $R_2N-P^+-X AlCl_4^-$ (3 à 12) ont été préparés. Cinq d'entre eux (3 à 8) sont stables, en particulier dans le cas du composé $(Me_2N)_3P=N-P^+-NiPr_2$ (7) la stabilité résulte de la délocalisation de la charge positive sur le fragment moléculaire $[P-N-P]^+$. Le triflate de triméthylsilyle réagit sur les chlorophosphines pour conduire aux cations phosphéniums $(R_2N)_2P^+$ avec l'anion $CF_3SO_3^-$ comme contre ion. Cette réaction n'a pas lieu avec iPr_2NPCL_2 , par contre le mélange des deux réactifs : iPr_2NPCL_2 et $Me_3SiOSO_2CF_3$ se comporte comme précurseur du chlorophosphénium lorsqu'on ajoute Me_3SiX : le phosphénium iPr_2N-P^+-X est ainsi obtenu en une seule opération. Le chlorophosphénium $(Me_2N)_3P=N-P^+-Cl$ subit un transfert de la charge positive avec formation transitoire d'un dérivé du phosphore dicoordonné $(Me_2N)_3P^+-N=PCl$ qui se dimérise en diazadiphosphétidine 21.

L'intérêt dans l'étude des cations du phosphore dicoordonné - les ions phosphéniums - s'est considérablement développé ces dernières années comme le montre la récente monographie de Cowley et Kemp¹ consacrée à ces espèces.

A quelques rares exceptions² la préparation de ces cations relève d'une seule et même réaction : l'hétérolyse d'une liaison phosphore-halogène (en général P-Cl) par un acide de Lewis ($AlCl_3$).



Cette réaction présente deux inconvénients dus, d'une part à la difficulté d'arrachement de l'ion Cl^- suivant la nature des restes R sur la chlorophosphine, d'autre part à l'instabilité de l'anion tétrachloroaluminate qui participe, en libérant un ion Cl^- , à la formation de produits secondaires³.

Dans le but de trouver d'autres méthodes de synthèse qui conduiraient à des entités aussi diversifiées que possible et comportant un contre ion stable et peu réactif, nous avons exploité la réactivité des dérivés silylés.

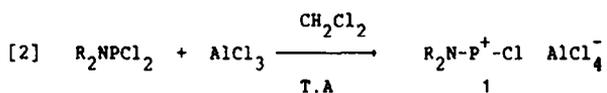
En effet les réactions d'échange entre des composés à liaison Si-N, Si-O, Si-S et des dérivés halogénés neutres du bore⁴, de l'arsenic et du phosphore⁵ ont été utilisées dans des réactions de substitution. Nous avons donc appliqué ces réactions aux chlorophosphéniums puis aux chlorophosphines.

Le but de cet article est de présenter et de discuter de nouvelles voies de synthèse des cations phosphénium mixtes de formule $(R_2N-P^+-X)(Y^-)$ dont l'originalité se caractérise tant par la grande diversité du substituant X que par la nature de l'anion Y^- .

RESULTATS ET DISCUSSION

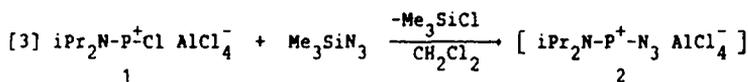
A - Réactions des cations chlorophosphéniums sur des dérivés silylés

Rappelons la réaction de synthèse classique [2] des chlorophosphéniums :

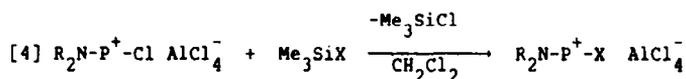


Dans cette famille, le diisopropylamino chlorophosphénium 1 (R = iPr) est stable à la température ambiante, en solution dans CH_2Cl_2 ; c'est pour cette raison que nous l'avons utilisé comme réactif de base.

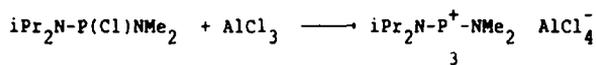
Dans un premier travail⁶, nous avons montré que le chlorophosphénium 1 réagissait facilement sur le triméthylsilyl azoture pour donner l'azido phosphénium 2 intermédiaire de réaction caractérisé en solution par RMN de ³¹P :



Cette réaction de substitution est à l'origine du développement de notre travail puisque nous avons cherché à l'étendre à d'autres substituants X suivant le schéma général [4] :



Pour tester cette nouvelle méthode d'obtention de cations phosphéniums, nous avons répété la synthèse du composé 3 déjà connu et préparé par la réaction classique :



La mise en oeuvre de la réaction [4] dans le cas où R=iPr et X=NMe₂ nous permet d'obtenir quantitativement le composé 3 $iPr_2N-P^+-NMe_2$ ($\delta^{31}P = 290$). De même, à partir du chlorophosphénium Et_2N-P^+-Cl , moins stable que 1, nous avons décelé en solution la formation du cation : $Et_2N-P^+-NMe_2$ 4 ($\delta^{31}P = 265,8$).

L'efficacité de la méthode étant ainsi prouvée, nous l'avons appliquée à d'autres réactifs silylés. Les résultats peuvent être classés en deux catégories: d'une part ceux qui conduisent à de nouveaux phosphéniums stables, bien isolés et caractérisés (tableau 1) et d'autre part, ceux pour lesquels les cations phosphéniums ont été uniquement décelés en solution car ils se décomposent rapidement en donnant des composés du phosphore tétracoordonné (tableau 2).

Parmi les résultats intéressants du tableau 1 nous présenterons ceux qui concernent les dérivés 5 et 7.

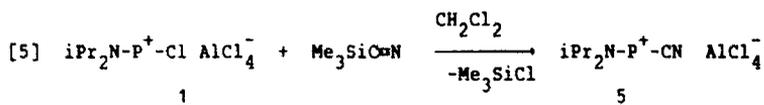
1) diisopropylamino, cyanophosphénium : $iPr_2N-P^+-C\equiv N \quad AlCl_4^-$ 5

Deux faits expérimentaux nous ont incités à préparer ce phosphénium mixte :

i - l'observation du pic de base correspondant à l'ion $(Me_2N-P-C\equiv N)^+$ dans le spectre de masse de $Me_2NP(CN)_2$ ⁷

ii - l'échec de la synthèse de $(NC)_2P^+$ ⁸ dû à la disproportionation des chlorophosphines $(NC)_nPCl_{3-n}$ à basse température.

Nous avons donc suivant le schéma [5] ajouté à une solution dans CH_2Cl_2 du chlorophosphénium 1, à la température ambiante, le cyanure de triméthylsilyle à l'état pur



Par RMN de ³¹P nous avons constaté sur le spectre du mélange brut, la disparition du signal correspondant au composé 1, remplacé par un singulet à $\delta = 78,2$. Cette valeur est la plus blindée que nous connaissons pour un phosphénium, mais elle est compatible avec l'effet de blindage connu du groupe C≡N. Par exemple dans la série des phosphoranures nous avons relevé les valeurs de $\delta^{31}P$ suivantes : PCl_4^- : - 209,5 ; PCl_3CN^- : 9,8 soit un $\Delta\delta$ de 218,8 ppm. De même dans notre cas nous observons une variation de δ comparable puisque le passage de iPr_2N-P^+-Cl (330) à $iPr_2N-P^+-C\equiv N$ (78,2) se traduit par un $\Delta\delta$ de 250,8 ppm.

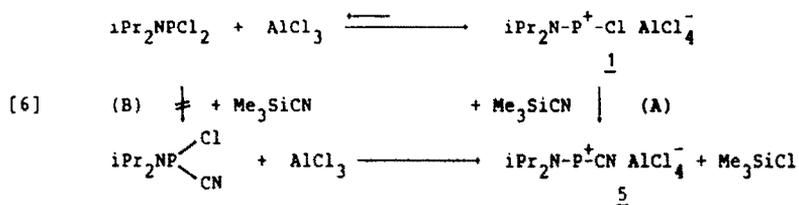
Le cation 5 a été isolé et analysé par les méthodes spectroscopiques classiques qui confirment notre attribution de structure.

- RMN de ²⁷Al : singulet : $\delta = 104$ ppm, caractéristique de l'anion $AlCl_4^-$.

- RMN de ¹³C : doublet à $\delta = 121,5$ ¹J_{C-P} = 149 Hz attribué au carbone du groupe C≡N.

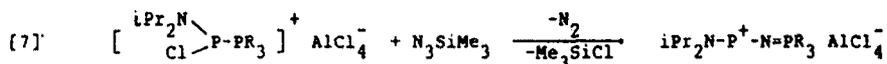
- Infrarouge $\nu_{CN} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{CN} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ dans Me_3SiCN).

Du point de vue chimique, il est intéressant de remarquer que Me_3SiCN ne réagit pas sur la dichlorophosphine dans les mêmes conditions de la réaction [5] (température ambiante, solution dans CH_2Cl_2). Cela montre bien que la synthèse de 5 relèverait du chemin réactionnel (A) et non (B), l'espèce réactive étant le chlorophosphénium 1 :

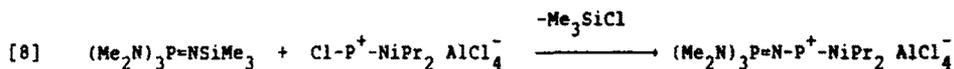


2 - Diisopropylamino, tris diméthylaminophosphazényl phosphénium $iPr_2N-P^+-N=P(NMe_2)_3$ 7

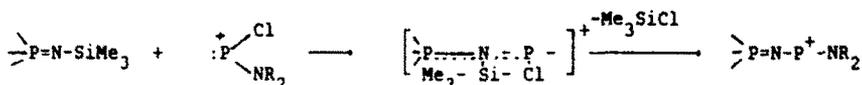
Ce composé appartient à la famille des cations phosphénium de type $R_2N-P^+N=PR_3$ que nous avons préparé pour la première fois ⁹ par action de N_3SiMe_3 sur l'adduit du chlorophosphénium avec la phosphine tertiaire :



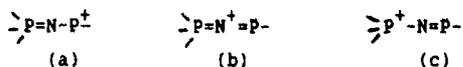
Cette réaction est simple dans le cas des adduits de triaryl et trialkyl phosphines, mais dans le cas de $P(NMe_2)_3$, des réactions de redistribution des groupes Cl et NR_2 interviennent et compliquent la synthèse de **7**. Celle-ci a été menée à bien suivant le schéma [8] :



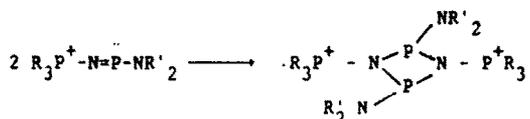
La réaction est instantanée ; la réactivité du chlorophosphénium est encore ici démontrée ; celle-ci peut s'expliquer d'une part par la polarisation de la liaison $P^{\delta+}-N^{\delta-}SiMe_3$ et d'autre part par l'électrophilie du cation phosphénium : P^+ ces deux facteurs contribuent à la formation de l'état de transition et à l'élimination aisée de Me_3SiCl :



Dans le tableau 1 figurent les paramètres de RMN du phosphore des composés **7** et **8**. Ces grandeurs sont les plus significatives dans l'attribution de structure. En effet, en considérant la localisation de la charge positive sur l'un des trois atomes de la chaîne P-N-P, trois formes limites peuvent être considérées :



Les déplacements chimiques du doublet à champ faible ($\delta = 304$ pour **7** et $\delta = 289,5$ pour **8**) peuvent correspondre à un atome de phosphore dicoordonné chargé tel que (a) ou neutre tel que (b) ou (c). Par ailleurs il est bien connu¹⁰ que les aminophosphazènes tels que (c) ont une tendance marquée à se dimériser en diazadiphosphétidine



Nous n'avons pas observé ce phénomène dans les composés **7** et **8** ; il est donc probable que la structure de ces composés est de type phosphénium (a) ou immonium (b) ; nous cherchons à lever cette indétermination à partir de la connaissance de la géométrie du fragment moléculaire $P^{IV}-N-P^{II}$ par une détermination de structure aux rayons X.

3 - Nouveaux cations phosphéniums instables, caractérisés uniquement en solution

Le tableau 2 présente l'ensemble de ces composés. Ils possèdent tous un substituant diiso-propylamino qui par effet donneur et stérique stabilise le cation phosphoré. Malgré cela les phosphéniums **9** à **12** sont peu stables, ils se décomposent rapidement en solution et il est difficile de les isoler à l'état pur.

Par exemple dans le cas de **9**, **10** et **11** la décomposition est initiée par une complexation de $AlCl_3$ sur les sites basiques tels que thiocarbonyle et éther.

Dans le cas de l'alcoxyphosphénium **12** en solution dans CH_2Cl_2 , la décomposition intervient rapidement avec formation de nombreux composés du phosphore tétracoordonné.

Formules	N°	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P-P}}$
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{NMe}_2$	<u>3</u>	290	
$\text{Et}_2\text{N-P}^+-\text{NMe}_2$	<u>4</u>	265,8	
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{C}\equiv\text{N}$	<u>5</u>	78,2	
$\text{Et}_2\text{N-P}^+-\text{C}\equiv\text{N}$	<u>6</u>	75,4	
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	<u>7</u>	35,7 et 304	73 Hz
$\text{Me}_2\text{N-P}^+-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	<u>8</u>	34,2 et 289,5	60 Hz

Tableau 1 : Phosphéniums stables $\text{P}^+ \text{AlCl}_4^-$

Formules	N°	$\delta^{31}\text{P}$
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	<u>9</u>	246
$\text{Et}_2\text{N-P}^+-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	<u>10</u>	265
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{N}$ 	<u>11</u>	271
$i\text{Pr}_2\text{N-P}^+-\text{OCH}_2\text{tBu}$	<u>12</u>	297

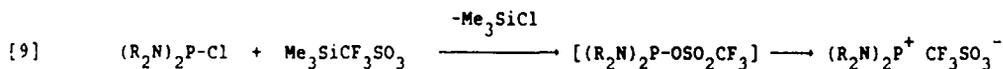
Tableau 2 : Phosphéniums identifiés uniquement en solution (anion AlCl_4^-)

3 - Action de chlorophosphines sur les dérivés silylés.

1 - Trifluorométhane sulfonate de triméthylsilyle : accès aux phosphéniums avec l'anion CF_3SO_3^-

L'existence de cations phosphéniums comportant un anion trifluorométhane sulfonate a été décrite par Dahl ² ; de plus Nöth et coll. ¹¹ utilisent le triflate d'argent dans la synthèse d'ions boriniums. Ces deux faits nous ont amené à penser que le sulfonate de triméthylsilyle était un réactif approprié à la synthèse de cations phosphéniums présentant l'anion CF_3SO_3^- comme contre ion.

La réaction mise en oeuvre est la suivante :



L'étude de cette réaction par RMN du phosphore à différentes températures a montré sur un exemple $\text{MeN}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2})\text{N}(\text{Me})\text{P-Cl}$ que la forme covalente n'est pas favorisée à basse température. De plus, si l'addition de Me_3SiCl modifie le déplacement chimique de ^{31}P , cette variation ($\Delta\delta \sim 25$) ne traduit pas la réversibilité de la réaction [9] ; ce qui est bien démontré par des expériences de RMN du ^1H . (voir partie expérimentale).

Selon le schéma [9], nous avons donc préparé les cations bis(dialkylamino)phosphénium du tableau 3 dont les caractéristiques spectroscopiques sont les mêmes que celles des cations préparés par la méthode classique (schéma [1]) avec AlCl_4^- comme anion.

Dans le même esprit nous avons tenté sans succès d'obtenir les chlorophosphéniums à partir du schéma :

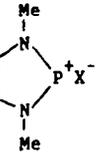
Formules	N ^{OS}	$\delta^{31}\text{P}$	
		$\text{X}^- = \text{AlCl}_4^-$	$\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}^+\text{X}^-$	<u>13</u>	313	302
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}^+\text{X}^-$	<u>14</u>	263	263
	<u>15</u>	264	264

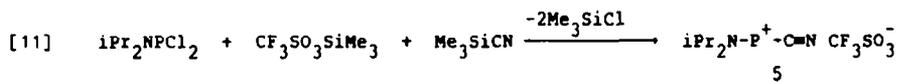
Tableau 3 : Comparaison des $\delta^{31}\text{P}$ des phosphéniums selon la nature du contre ion : $\text{X}^- = \text{AlCl}_4^-$ et $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Formules	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$J_{\text{P-P}}$ (Hz)	RMN ^1H
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NMe}_2 \end{matrix}$ <u>16</u>	28,2 196,7	75	$\delta = 2,48$ $^3J_{\text{HH}} = 11,5\text{Hz}$ ($\text{Me}_2\text{N}-\text{P}^{\leftarrow}$) $\delta = 2,60$ $^3J_{\text{HH}} = 10,2\text{Hz}$ ($\text{Me}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}$)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NiPr}_2 \end{matrix}$ <u>17</u>	27,9 199	87	$\delta = 1,3$ $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{Hz}$ (MeiPr) $\delta = 2,6$ $^3J_{\text{HP}} = 11\text{Hz}$ (NMe_2) $\delta = 3,8$ $^3J_{\text{HP}} = 12\text{Hz}$ (N-CH)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{tBu} \end{matrix}$ <u>18</u>	33,1 186,7	60	$\delta = 1,0$ $^3J_{\text{HP}} = 12\text{Hz}$ (tBu) $\delta = 2,6$ $^3J_{\text{HP}} = 10\text{Hz}$ (NMe_2)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ <u>19</u>	24,4 145,9	77	$\delta = 2,7$ $^3J_{\text{HP}} = 10\text{Hz}$ (NMe_2)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ <u>20</u>	15,6 166,8	73,5	$7,7 < \delta < 7,2$ (m)

Tableau 4 : Paramètres RMN des chlorophosphines.

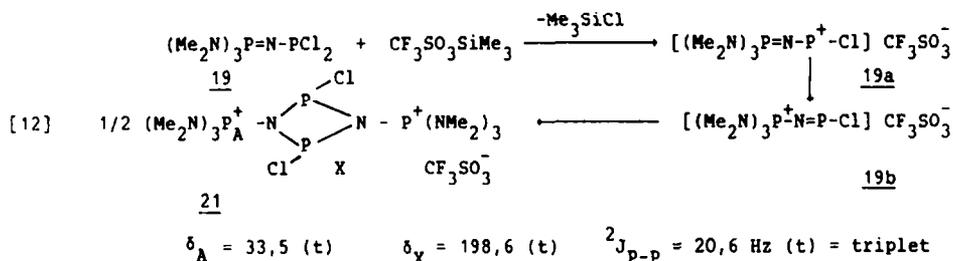


Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons jamais décelé par RMN de ^{31}P l'existence du chlorophosphénium avec l'anion triflate $CF_3SO_3^-$. Cependant potentiellement le mélange des deux réactifs " $R_2N\text{P}Cl_2 + CF_3SO_3SiMe_3$ " peut être considéré comme précurseur du chlorophosphénium, entité extrêmement réactive qui peut être alors utilisée dans une deuxième réaction. C'est ainsi que nous avons préparé le cation 5 suivant la réaction [11] :



Cette synthèse est menée en une seule fois à la température ambiante (voir partie expérimentale).

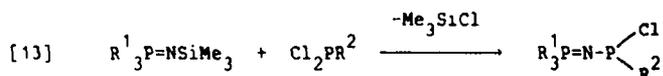
La nature du substituant sur l'atome de phosphore joue un rôle décisif. En effet lorsque la réaction [10] est réalisée avec $(Me_2N)_3P=N\text{P}Cl_2$ 19 on observe la formation de Me_3SiCl , ce qui laisserait supposer l'existence du chlorophosphénium 19a ; en fait celui-ci n'est qu'un intermédiaire à courte durée de vie qui par transfert de la charge positive évolue vers la chlorophosphamine 19b qui se dimérise en diazadiphosphétidine 21 :



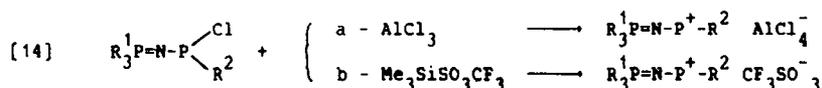
Nous avons tenté, sans succès, de caractériser les formes chlorophosphéniums 19a ou chlorophosphamine 19b par RMN du phosphore à basse température (-80°C). Le schéma [12] postule l'existence de la forme phosphamine (19b) et sa grande réactivité expliquant par là même l'absence de données dans la littérature sur de tels dérivés du phosphore dicoordonné à double liaison $P=N$ alors que l'homologue double liaison $-P=C$ est bien connu ¹².

2 - Action des dichlorophosphines sur les N-triméthylsilyliminophosphoranes : $R_3P=NSiMe_3$

Dans une première étape nous avons utilisé le schéma réactionnel [13] décrit par plusieurs auteurs ¹³ :



Par cette méthode les chlorophosphines, 16 à 20 du tableau 4 comportant un groupe phosphazé-nyl ont été synthétisées. Ces chlorophosphines ont été ensuite traitées selon les réactions [14] soit par le trichlorure d'aluminium soit par le triflate de triméthylsilyle dans le but d'obtenir les cations phosphénium correspondants :



Nous avons ainsi préparé à nouveau les composés **1** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{NiPr}_2$) et **2** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{NMe}_2$) suivant la réaction [14b], mais à l'exception des cas où le substituant R^2 est un groupe dialkylamino, ces réactions s'avèrent très complexes et nous n'avons pas pu isoler le phosphénium attendu ; en particulier dans le cas du dérivé **18** ($R^2 = t\text{-Bu}$) où le groupe $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-}$ considéré comme un électrodonneur puissant aurait pu stabiliser le cation $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-P}^+-t\text{-Bu}$.

CONCLUSION

En conclusion, ce travail met en évidence la réactivité particulière des chlorophosphéniums vis-à-vis des dérivés silylés, permettant par une réaction de condensation, l'accès à de nouveaux cations mixtes du phosphore dicoordonné $\text{R}_2\text{N-P}^+-\text{X AlCl}_4^-$. Le mélange des réactifs "dichlorophosphine et triflate de triméthylsilyle" s'est avéré un bon précurseur de chlorophosphéniums et a permis l'obtention en une seule étape de nouveaux cations du phosphore dicoordonné comportant l'anion CF_3SO_3^- . Celui-ci est stable, peu nucléophile et permet d'éviter les réactions secondaires observées à partir de AlCl_4^- . L'étude des phosphéniums ($\text{R}_3\text{P=N-P}^+-\text{R}^2$) portant un groupe phosphazényl a mis l'accent sur un intéressant problème de structure entre des formes phosphénium ($\text{R}_3\text{P=N-P}^+-\text{R}^2$), immonium ($\text{R}_3\text{P=N}^+-\text{PR}^2$) et phosphonium phosphimine ($\text{R}_3\text{P}^+-\text{N=P-R}^2$). Dans le cas où $R^1 = \text{NMe}_2$ et $R^2 = \text{Cl}$, nous avons postulé l'existence d'une forme originale phosphonium-phosphimine $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+-\text{N=P-Cl}$ pour interpréter la formation de la dichlorodiazadiphosphétidine **21**.

Remerciements

Nous remercions le Dr. R. Bartsch pour la mise au point des réactions avec le triflate de triméthylsilyle et M.G. Pelletier pour la réalisation des spectres de RMN. L'Université P. Sabatier et le CNRS (GRECO, bas degrés de coordination) ont apporté leur soutien financier à ce travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Réactifs

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

Les solvants usuels sont séchés sur sodium, l'acétonitrile et le dichlorométhane sont séchés, distillés sur P_2O_5 et conservés sous argon en présence de tamis moléculaire.

Les réactifs phosphorés ont été préparés selon les méthodes mises au point dans la littérature : $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P-Cl}$, $\text{R}_2\text{N-PCl}_2$ et $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=NSiMe}_3$.

Les réactifs silylés sont commerciaux et ont été utilisés tels quels.

2 - Mesures spectroscopiques

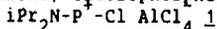
Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur des appareils multinucléaires à Transformée de Fourier : Perkin Elmer 32 (36,46 MHz pour ^{31}P), Bruker WH 90 (36,46 MHz pour ^{13}P , 52,13 MHz pour ^{27}Al) et Bruker AC 80 (80 MHz pour ^1H , 32,44 MHz pour ^{31}P et 20,15 MHz pour ^{13}C).

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 ^{13}C et $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ pour ^{27}Al .

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin Elmer modèle 125.

3 - Préparation des cations pour lesquels l'anion est AlCl_4^- .

Synthèse du diisopropylamino, chlorophosphénium tétrachloroaluminate :



A une solution de 1,6 g ($7,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de N-diisopropylaminodichlorophosphane dans 10 ml de dichlorométhane, nous ajoutons à la température ambiante 1,05g ($7,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de trichlorure d'aluminium à l'état solide. Nous observons la dissolution instantanée d' AlCl_3 ; l'analyse par RMN de ^{31}P du produit révèle un seul singulet à $\delta^{31}\text{P} = +327$ (CH_2Cl_2) ; littérature : $\delta^{31}\text{P} = 313$. Le chlorophosphénium n'est pas isolé. En solution dans CH_2Cl_2 il est utilisé dès sa préparation dans la mise en oeuvre des réactions suivantes.

- Synthèse du diisopropylamino cyanophosphénium tétrachloroaluminate
 $iPr_2N-P-CN AlCl_4$ 5

A une solution de 2,51g ($7,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de chlorophosphénium 1 dans 10 ml de dichlorométhane, placée à 0 °C, nous ajoutons goutte à goutte une solution de 0,75 g ($7,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de cyanure de triméthylsilyle dans 5 ml de dichlorométhane. On laisse ensuite sous agitation pendant 2 heures à la température ambiante et l'analyse par RMN de ^{31}P du produit montre un seul singulet à $\delta^{31}P = +78$ (CH_2Cl_2). Après extraction du solvant le composé se présente sous la forme d'une huile.

$\delta^{31}P = 78,2$, $\delta^{13}C = 104$ s, $\delta^1H : \delta = 23,40$, d, $J_{C-P} = 9,32$ Hz (CH_3iPr), $\delta = 52,2$, d, $J_{C-P} = 62,3$ Hz ($CH-iPr$), $\delta = 121,9$, d, $J_{C-P} = 149$ Hz ($C=N$).
 $\nu_{C=N} = 2100$ cm⁻¹ (pur).

- Synthèse du diisopropylamino tris(diméthylamino) phosphazényl tétrachloroaluminate
 $iPr_2N-P-N=P(NMe_2)_3 AlCl_4$ 7

La préparation de ce dérivé a été réalisée par la mise en oeuvre des réactions [8] et [14].

Dans la première réaction nous avons préalablement préparé une solution de 2,55 g ($7,6 \cdot 10^{-3}$ mole) de chlorophosphénium 1 $Cl-P-NiPr_2 AlCl_4$ dans 10 ml de dichlorométhane, placée, à -50 °C puis nous ajoutons goutte à goutte une solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 de 1,9 g ($7,6 \cdot 10^{-3}$ mole) de l'imino phosphane $(Me_2N)_2P=N-SiMe_3$. On laisse sous agitation pendant 2 heures à la température ambiante ; l'analyse par RMN de ^{31}P du produit brut révèle un produit principal qui est le phosphénium attendu caractérisé par deux doublets ($\delta = 304$ et $\delta = 35,7$ $J_{PP} = 73$ Hz). Dans le mélange il s'est formé également un produit phosphoré secondaire (10 %) caractérisé par un singulet à $\delta^{31}P = 38$. La purification de ce mélange par extraction du produit secondaire en utilisant des solvants tels que benzène, toluène, acétonitrile, pentane, THF, a échoué.

Dans la deuxième méthode de synthèse du cation phosphénium 7, selon la réaction [14a] nous avons commencé par préparer la chlorophosphine : $iPr_2N-P(Cl)-N=P(NMe_2)_3$ 16. Pour cela à une solution de 2g ($8 \cdot 10^{-3}$ mole) de $(Me_2N)_2P=N-SiMe_3$ dans 10 ml de CH_2Cl_2 , on ajoute lentement à la température ambiante 1,62 g ($8 \cdot 10^{-3}$ mole) de $iPr_2N-P-Cl_2$ pur. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 2 heures. Après évaporation du solvant le résidu solide est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 puis on extrait le composé phosphoré par addition de pentane. Après évaporation de la solution de pentane, on obtient une poudre blanche (Rdt 80%) qui correspond au composé $iPr_2N-P(Cl)-N=P(NMe_2)_3$ 16. RMN ^{31}P : (système AX) $\delta_P = 186$ $\delta_P = 27$ $J_{PP} = 89$ Hz. RMN 1H : $\delta = 3,8$; s, (2H, $CH-iPr$), $\delta = 2,6$; d, $J_{H-P} = 11$ Hz ($18^1H-(Me_2N)_2P$), $\delta = 1,3$; d, $J_{H-P} = 7$ Hz (12 H, $CH_3 iPr_2N$).

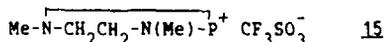
Dans la préparation du cation phosphénium 7, nous avons utilisé 0,254 g ($1 \cdot 10^{-3}$ mole) de la chlorophosphine précédente 16, mise en solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 . On ajoute à l'état solide 0,133 g ($1 \cdot 10^{-3}$ mole) de $AlCl_3$. La solution est laissée une heure à la température ambiante sous agitation. Après extraction du solvant on obtient une huile (Rdt quantitatif) dont les caractéristiques spectroscopiques sont celles du phosphénium 7 : $iPr_2N-P-N=P(NMe_2)_3 AlCl_4$

RMN ^{31}P : (syst. A X) $\delta_P = 303,9$ $\delta_P = 35$ $J_{PP} = 71$ Hz

RMN 1H : $\delta = 2,75$; d, $J_{H-P} = 11$ Hz (18 H, $(Me_2N)_3$) ; $\delta = 2,8$; m, (2H, $CH-iPr$) ; $\delta = 1,44$ et $\delta = 1,37$ deux doublets $J_{HH} = 7$ Hz (12 H, Me de iPr_2N).

4 - Synthèse des cations pour lesquels l'anion est $CF_3SO_3^-$

Préparation du N,N diméthyl diazaphospholénium trifluorométhanesulfonate



Selon la réaction [9] à une solution de 0,92 g ($6,03 \cdot 10^{-3}$) du N,N diméthyl diazachlorophospholane dans 5 ml de CH_2Cl_2 , nous ajoutons à la température ambiante 1,34 g ($6,03 \cdot 10^{-3}$ mole) de triflate de triméthylsilylé. Le mélange est maintenu sous agitation pendant une heure. Un spectre de RMN du mélange brut donne un signal à $\delta = 245$, valeur différente de celle attendue pour ce composé. Après extraction du solvant et évaporation de Me_3SiCl formé, le résidu huileux est remis en solution dans CH_2Cl_2 . Le $\delta^{31}P$ égal à 269 est bien celui obtenu dans le cas où l'anion est $AlCl_4^-$.

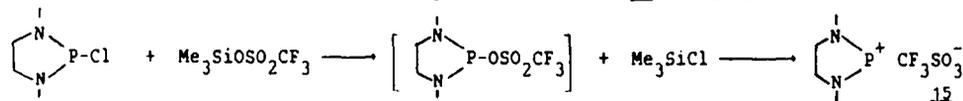
RMN 1H : $\delta = 3,46$ (4H, CH_2 , cycle) $\delta = 2,76$, d, $J_{H-P} = 11,5$ Hz (6H, $N-CH_3$).

RMN ^{19}F : $\delta F = -0,3$ ppm (réf. CF_3COOH)

RMN ^{13}C : $\delta = 34,38$, d, $J_{C-P} = 20,5$ Hz (2C, $N-CH_3$) $\delta = 55,8$, d, $J_{C-P} = 8,79$ Hz (2C, $N-CH_2$)
 $\delta = 121,6$; q, $J_{C-F} = 320,3$ Hz (1C, CF_3SO_3).

- Etude de la réaction de synthèse du phosphénium 15

Le schéma réactionnel [9] appliqué à la synthèse du cation 15 est le suivant :



Pour étudier cette réaction, nous avons réalisé deux types d'expériences sur une solution dans CH_2Cl_2 du phosphénium pur : un cycle de température (+30, -60, +30) suivi par RMN de ^{31}P et une addition de Me_3SiCl suivie par RMN de ^{31}P et 1H .

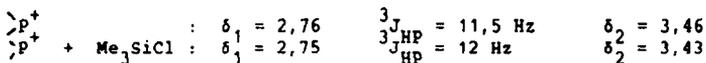
1) Dans le premier cas on constate que le $\delta^{31}P$ de 15 ne varie pas avec la température comme le montre le tableau suivant :

t °C	30	0	-20	-40	-60	+30
$\delta^{31}\text{P}$	266,4 ₈	266,5 ₈	266,6 ₀	266,5 ₉	266,5 ₅	266,5 ₀

ii) Dans la deuxième expérience, l'addition de quantités croissantes de Me_3SiCl provoque une variation de $\delta^{31}\text{P}$ de l'ordre de 10%.

$[\text{Me}_3\text{SiCl}]/[\text{P}^+]$	0	0,35	0,9	1,3
$\delta^{31}\text{P}$	266,6	255,3	245,0	241,0

Cependant en résonance de ^1H , l'addition d'une mole de Me_3SiCl ne change pas les paramètres des protons $\text{CH}_3\text{-N}$ (δ_1) et $\text{CH}_2\text{-N}$ (δ_2) de 15 :



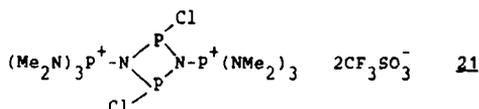
Ces expériences montrent d'une part qu'aux basses températures la forme phosphite covalente est thermodynamiquement défavorisée, d'autre part que les réactions [9] ne constituent pas une suite d'équilibres chimiques. Nous interprétons la variation de $\delta^{31}\text{P}$ lors de l'addition de Me_3SiCl comme résultant d'une modification du milieu jouant sur la séparation des paires d'ions.

D'autres expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

- Synthèse du diisopropylamino cyanophosphénium triflate : $\text{iPr}_2\text{N-P}^+\text{-C}\equiv\text{N CF}_3\text{SO}_3^-$ 5

La réaction est réalisée en une seule fois par addition successive des réactifs ; dans un ballon mis sous argon, nous plaçons 2,07 g ($1,02 \cdot 10^{-2}$ mole) de iPr_2NPCl , dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 . A l'aide d'une seringue, on ajoute goutte à goutte à la température ambiante 2,27 g de $\text{Me}_3\text{SiSO}_2\text{CF}_3$ ($1,02 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 3 ml de CH_2Cl_2 , puis toujours à l'ambiante on ajoute 1,01 g de Me_3SiCN ($1,02 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 3 ml de CH_2Cl_2 . Évaporation du solvant et de Me_3SiCl . Purification du produit brut par extraction des composés neutres avec du toluène. Le composé est une huile très soluble dans CH_2Cl_2 et CH_3CN . Les caractéristiques spectroscopiques sont identiques à celles trouvées dans la préparation de ce produit avec AlCl_4 comme anion.

- Préparation du tris(diméthylamino)phosphonium 1,3 dichloro 2,4 diazadiphosphétidine, triflate : 21 :



On dissout dans CH_2Cl_2 , 1,60 g ($5,73 \cdot 10^{-3}$ mole) de la dichlorophosphine $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl}_2$, préalablement préparée selon Marchenko et coll. A cette solution placée à 0°C , nous ajoutons goutte à goutte une solution de 1,27 g ($5,73 \cdot 10^{-3}$ mole) de triflate de triméthylsilyle dans 4 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange est laissé sous agitation jusqu'au retour à la température ambiante (2 h). Extraction du solvant et de Me_3SiCl . Le produit est un solide blanc très hygroscopique (Rdt. quantitatif).

RMN de ^{31}P : (système AX) : $\delta_A = 198,5$ (t) ; $\delta_X = 35,5$ (t), ${}^2\text{J}_{\text{PP}} = 20,6$ Hz

Analyses : $\text{C}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_2$

Calc. : C : 21,42 H : 4,62 N : 14,27 P : 15,78
Tr. : 22,09 4,88 13,98 15,63

REFERENCES

- 1 - A.H. Cowley et R.A. Kemp, *Chem. Rev.*, **85**, 367, (1985).
- 2 - O. Dahl, *Tetrahedron Letters*, **23**, 1493, (1982).
- 3 - M.R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 327, (1982).
- 4 - H. Noth et W. Storch, *Chem. Ber.*, **110**, 2607, (1977).
- 5 - E.W. Abel, D.A. Armitage et G.R. Willey, *J. Chem. Soc.*, **57**, (1965).
- 6 - M.R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *J.C.S., Chem. Comm.*, 566, (1984).
- 7 - C.E. Jones et K.J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **10**, 1536, (1971).
- 8 - C.A. Wilkie et R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, **19**, 1499, (1980).
- 9 - M.R. Marre-Mazieres, M. Sanchez, R. Wolf et J. Bellan, *Nouv. Journal de Chimie*, **2**, (10), 605, (1985).
- 10 - O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **28**, (6), 392, (1980).
- 11 - P. Kölle et H. Nöth, *Chem. Rev.*, **85**, 399, (1985).
- 12 - R. Appel et A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 213, (1980).
- 13 - W. Wolfberger, H.H. Pickel et H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **26b**, 979, (1971).
R. Bartsch, thèse de Doctorat (Ph. D), Université de Braunschweig, (1980).
A.P. Marchenko, G.H. Koidan, A.M. Pintchuk et A.V. Kirsanov, *Zh. Obsh. khim.*, **54**, (8), 1774, (1985).
- 14 - F. Ramirez, A.V. Pathwardhan, H.J. Kugler et C.P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6276, (1967).
- 15 - Yu. G. Gololobov, I.N. Zhurova et L.F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **37**, 437, (1981).