

Preliminary communication

NOUVEAUX DIPHOSPHENES: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

J. ESCUDIE, C. COURET, J.D. ANDRIAMIZAKA et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex (France)*

(Reçu le 22 décembre 1981)

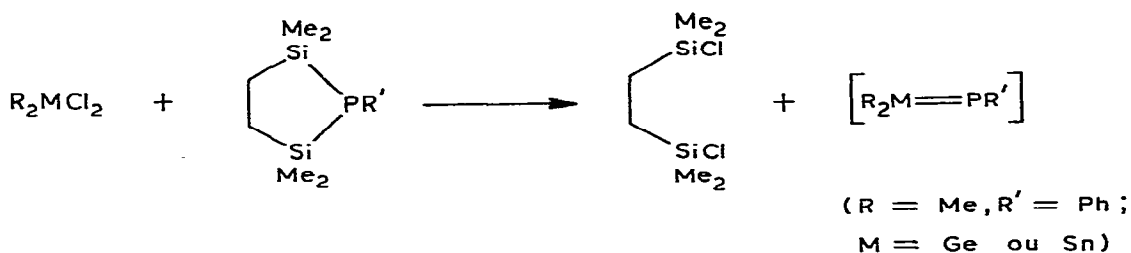
Summary

Two new diphosphenes (RP=PR') are obtained quantitatively in exchange reactions between disilylated phosphines and dichlorophosphines; the products are characterized by their cycloadducts on 2,3-dimethylbutadiene.

Les diphosphènes RP=PR', molécules contenant deux atomes de phosphore dicoordonnés doublement liés, étaient inconnus jusqu'à une date très récente. La présence de telles espèces avait été seulement évoquée dans des cyclopolyposphines liquides (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> après une étude par spectrométrie de RMN <sup>31</sup>P [1]; la synthèse du bis(tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl)diphosphène et sa caractérisation par diffractométrie de RX a levé le doute sur la possibilité d'existence de telles molécules [2].

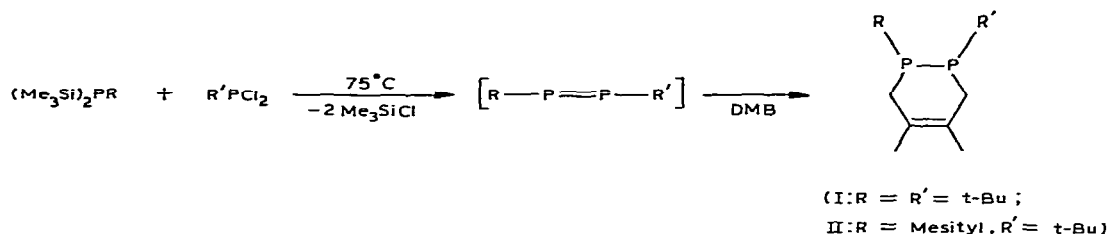
Nous rapportons ici une nouvelle source de diphosphènes.

Les réactions d'échange entre phosphines disiliciées et dérivés organométalliques dihalogénés ont déjà permis la synthèse d'espèces à phosphore dicoordonné telles que les germaphosphimines R<sub>2</sub>Ge=PR' [3] et les stannaphosphimines R<sub>2</sub>Sn=PR' [4]:



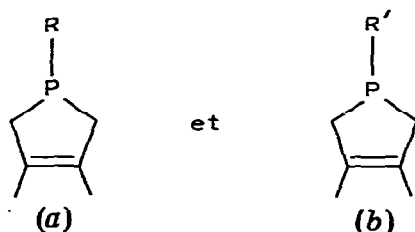
Des réactions d'échange du même type entre phosphines disiliciées et dihalo-phosphines conduisent aux diphosphènes correspondants qui, en l'absence de réactif de piégeage, évoluent rapidement vers les formes cyclopolyphosphines polymères.

En présence d'un diène conjugué tel que le diméthyl-2,3 butadiène (DMB), ces espèces donnent des réactions de cycloaddition quantitatives avec formation des hétérocycles à 6 chaînons:

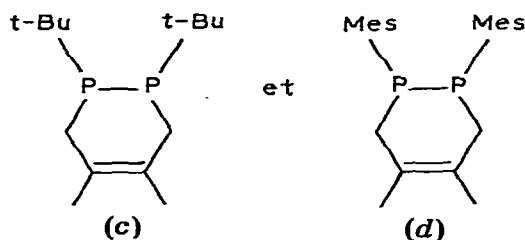


I. Eb.: 138–139°C/2 mmHg; RMN  $^1\text{H}$  (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz) (réf. int. TMS): t-Bu, 1.23 (pseudo triplet; système  $\text{X}_9\text{AA}'\text{X}'_9$ )  $^3J + ^4J(\text{P}-\text{H})$  12.2;  $\text{CH}_2-\text{C}$ , 2.07 à 2.40(m); Me-C, 1.77(s); RMN  $^{31}\text{P}$  (réf. ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%): -11.4\*.

II. Eb.: 165°C/3.5 mmHg; RMN  $^1\text{H}$ : Mesityl:  $\text{C}_6\text{H}_2$  6.75(s);  $\text{Me}_o$  2.68(s);  $\text{Me}_p$ , 2.08(s); t-Bu, 1.12(d);  $^3J(\text{P}-\text{t-Bu})$ , 12.2;  $\text{CH}_2$ , 2.20 à 2.53(m); Me-C, 1.63(s); RMN  $^{31}\text{P}$ : MesP, -58.8(d);  $^1J(\text{P}-\text{P})$ , 229.4 Hz; t-BuP, -12.5(d).



L'absence dans tous les cas, parmi les produits de la réaction, des phosphinènes *a* et *b* et dans la synthèse de II, des diphosphorinènes symétriques *c* et *d* exclut la participation des formes phosphinidènes.



L'étude de la synthèse et de la réactivité de plusieurs diphosphènes de structure nouvelle est actuellement en cours.

\*Les déplacements chimiques sont comptés positifs vers les champs faibles.

## Bibliographie

- 1 E. Fluck et K. Issleib, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 736.
- 2 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587
- 3 C. Couret, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) C35.
- 4 C. Couret, J.D. Andriamizaka, J. Escudié et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) C3;