

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)

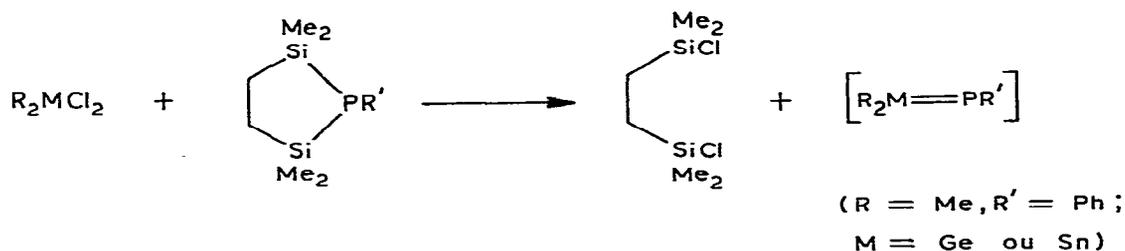
Summary

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 (C₆H₅P)_n après une étude par spectrométrie de RMN ³¹P [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].

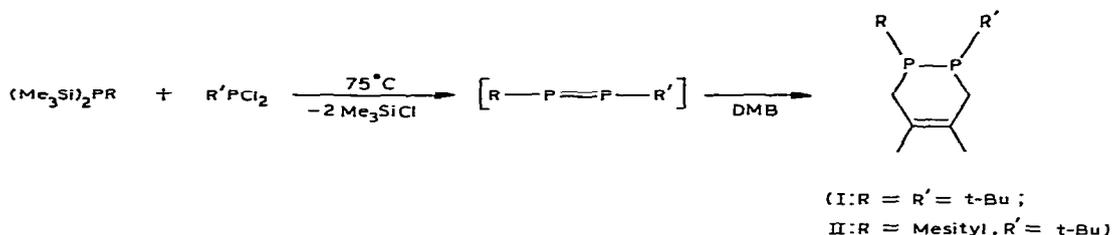
Nous rapportons ici une nouvelle source de diphosphènes.

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 R₂Ge=PR' [3] et les stannaphosphimines R₂Sn=PR' [4]:



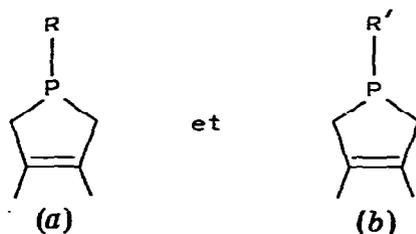
Des réactions d'échange du même type entre phosphines disiliciées et dihalo-phosphines conduisent aux diphosphènes correspondants qui, en l'absence de réactif de piégeage, évoluent rapidement vers les formes cyclopolyphosphines polymères.

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:

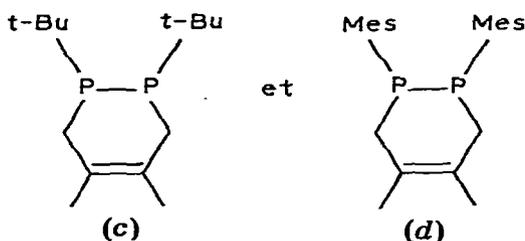


I. Eb.: 138–139°C/2 mmHg; RMN ^1H (solvant C_6D_6 , δ (ppm), J (Hz) (réf. int. TMS): t-Bu, 1.23 (pseudo triplet; système $\text{X}_9\text{AA}'\text{X}'_9$) $^3J + ^4J(\text{P}-\text{H})$ 12.2; CH_2-C , 2.07 à 2.40(m); Me-C, 1.77(s); RMN ^{31}P (réf. ext. H_3PO_4 à 85%): -11.4*.

II. Eb.: 165°C/3.5 mmHg; RMN ^1H : Mesityl: C_6H_2 6.75(s); Me_o 2.68(s); Me_p , 2.08(s); t-Bu, 1.12(d); $^3J(\text{P}-\text{t-Bu})$, 12.2; CH_2 , 2.20 à 2.53(m); Me-C, 1.63(s); RMN ^{31}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;