

UN NOUVEAU DIPHOSPHÈNE STABLE LE BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)MÉTHYL]DIPHOSPHÈNE

Claude COURET, Jean ESCUDIÉ et Jacques SATGÉ

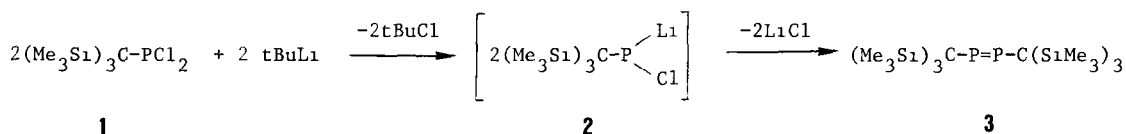
Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS
 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France

Summary A new stable diphosphene $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P=P-C}(\text{SiMe}_3)_3$ has been isolated and characterized particularly by its NMR data, the ^{31}P NMR chemical shift appears to be the largest ever observed

Les diphosphènes $\text{RP=PR}'$, molécules contenant deux atomes de phosphore dicoordonnés doublement liés, sont connus depuis peu, ainsi les di-tert-butyl- et tert-butylméthylsilyldiphosphènes ont été récemment caractérisés dans des réactions d'échange entre des phosphines disilylées et des dichlorophosphines ⁽¹⁾ et le bis(tri-tert-butylphényl-2,4,6)diphosphène, qui constituait à ce jour le seul exemple de diphosphène stable, a été décrit en 1981 par YOSHIFUJI et coll ⁽²⁾. Ce même dérivé vient d'être obtenu par d'autres voies ⁽³⁾

Nous rapportons ici la synthèse d'un nouveau diphosphène stable, le bis[tris(triméthylsilyl)méthyl]diphosphène **3**

La synthèse de **3** a été réalisée par action du tert-butyllithium sur la [tris(triméthylsilyl)méthyl]dichlorophosphine **1** ⁽⁴⁾, au sein du tétrahydrofurane à -78°C ⁽⁵⁾



Cette réaction semble débiter par un échange lithium/halogène, avec passage par une P-chloro, P-lithio phosphine intermédiaire **2**, suivi d'une élimination intra- ou inter-moléculaire de chlorure de lithium ⁽⁶⁾

Le diphosphène **3** recristallise dans le pentane sous la forme de minces plaquettes rose-orangé (P F 235-236°C)

Sa masse moléculaire a été déterminée par osmométrie dans le benzène 528 (théor 524)

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P confirment la structure de **3**, notamment les spectres ^{13}C et ^{29}Si du type $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$, RMN (solvant C_6H_6) ⁽⁷⁾ $^1\text{H} \delta = 0,34$ ppm (singulet),

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\} \cdot \text{CH}_3\text{-Si} \quad \delta = 4,66 \text{ ppm}$ (pseudo-triplet, système $X_9\text{AA}'X'_9$: $(^3\text{J} + ^4\text{J})\text{C-P} = 8,8 \text{ Hz}$ ⁽⁸⁾)
 $\text{C-P} = 0,40 \text{ ppm}$ (pseudo-triplet, système $X\text{AA}'X'$ $(^1\text{J} + ^2\text{J})\text{C-P} = 35,3 \text{ Hz}$), $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\} \cdot$
 $\delta = -0,93 \text{ ppm}$ (pseudo-triplet, système $X_3\text{AA}'X_3$ $(^2\text{J} + ^3\text{J})\text{Si-P} = 14,7 \text{ Hz}$), $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\} \cdot$
 $\delta = +598,6 \text{ ppm}$.

Le signal ^{31}P exceptionnellement déblindé ⁽³⁾ semble caractéristique d'une structure diphosphène ; c'est à notre connaissance le plus important déplacement chimique jamais observé ⁽⁹⁾.

La synthèse de nouveaux diphosphènes est en cours et la réactivité de **3** est étudiée intensivement

REFERENCES

- (1) J ESCUDIE, C. COURET, J D. ANDRIAMIZAKA et J SATGE, J. Organometal. Chem , 228, C76 (1982)
- (2) M. YOSHIFUJI, I SHIMA, N. INAMOTO, K HIROTSU et T HIGUCHI, J. Amer Chem. Soc., 103, 4587 (1981)
- (3) B. CETINKAYA, P B. HITCHCOCK, M F LAPPERT, A J THORNE et H GOLDWHITE, J Chem. Soc Chem Commun , 691 (1982)
G BERTRAND, C COURET, J ESCUDIE, S MAJID et J P. MAJORAL, Tetrahedron Lett. 23, 3567 (1982).
- (4) La [tris(triméthylsilyl)méthyl]dichlorophosphine **1** a été préparée selon la méthode décrite K. ISSLEIB, H SCHMIDT et C WIRKNER, Z. Chem , 20 (4), 153 (1980).
- (5) La méthode utilisée pour la synthèse du bis(tri-tert-butylphényl-2,4,6)diphosphène ⁽²⁾ n'est pas applicable en effet **1** ne réagit pas avec le magnésium, même après un chauffage prolongé au reflux au THF.
- (6) L'utilisation d'un lithien encombré tel que le tert-butyllithium semble essentielle ; en effet, l'action du méthyllithium sur la [tris(triméthylsilyl)méthyl]dichlorophosphine **1** conduit principalement au dérivé de monosubstitution $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P}(\text{Me})\text{Cl}$, avec le n-butyllithium, un faible pourcentage de diphosphène est obtenu à côté de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P}(\text{n-Bu})\text{Cl}$.
- (7) RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si référence interne TMS , RMN ^{31}P référence externe H_3PO_4 à 85 % , les signaux sont comptés positivement vers les champs faibles.
- (8) Lorsque les spectres du type $X_n\text{AA}'X'_n$ ($J_{XX'} = 0$) se réduisent à un pseudo-triplet, seule la somme des constantes de couplage $J_{AX} + J_{AX'}$ peut être déterminée R K. HARRIS, Can J Chem , 42, 2275 (1964)
- (9) Le signal le plus fortement déblindé connu était celui de l'ion phosphénium $\text{tBu}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}^+$ à + 513,2 ppm A H COWLEY, M LATTMAN et J C WILBURN, Inorg Chem , 20, 2916 (1981)

(Received in France 19 July 1982)