

UN DERIVE A DOUBLE LIAISON PHOSPHORE-ARSENIC : LE PREMIER PHOSPHA-ARSENE STABLE

Jean ESCUDIE<sup>+</sup>, Claude COURET<sup>+</sup>, Henri RANAIVONJATOVO<sup>+</sup> et Jean-Gérard WOLF<sup>\*</sup>

Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France

<sup>+</sup> Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS

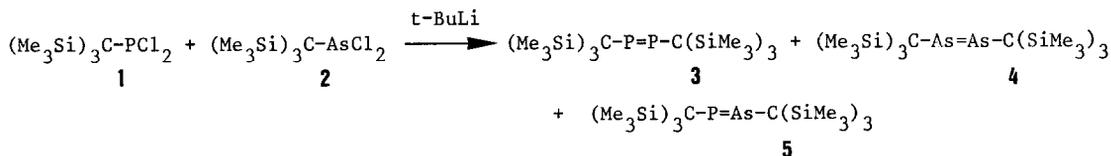
<sup>\*</sup> Synthèse et Physicochimie Organique, ERA n° 686 du CNRS

Summary : The first compound with a phosphorus-arsenic double bond, the phospho-arsene  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P=As-C}(\text{SiMe}_3)_3$  **5** has been isolated and characterized by its physico-chemical data ; it reacts with sulphur leading to a novel heterocycle, the phospho-arsathiran  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P} \begin{array}{l} \text{---} \text{As-C}(\text{SiMe}_3)_3 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$  **6**.

La chimie des dérivés du phosphore dicoordonné suscite actuellement un vif intérêt ; ainsi ces dernières années de nombreux composés à double liaison phosphore-carbone (phospha-alcènes)<sup>(1,2)</sup> et phosphore-azote (phospha-azènes)<sup>(2)</sup> ont été synthétisés. Plus récemment ont été décrits les premiers diphosphènes stables  $\text{RP=PR}$ <sup>(3)</sup>. Nous avons, pour notre part, isolé le diphosphène  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P=P-C}(\text{SiMe}_3)_3$  **3**<sup>(3d)</sup> et le premier diarsène stable  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-As=As-C}(\text{SiMe}_3)_3$  **4**<sup>(4)</sup>.

La méthode utilisée pour ces deux dernières synthèses nous a permis d'obtenir le premier dérivé mixte à double liaison phosphore-arsenic, le phospho-arsène **5**.

L'addition de tert-butyllithium à un mélange équimoléculaire de tris(triméthylsilyl)-méthyldichlorophosphine **1**<sup>(5)</sup> et de tris(triméthylsilyl)méthyldichloroarsine **2**<sup>(4)</sup> conduit au mélange attendu du diphosphène **3**, du diarsène **4** et du phospho-arsène **5** :



Les études de RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P montrent que **3**, **4** et **5** sont formés dans les proportions relatives d'environ 35 %, 35 % et 30 %.

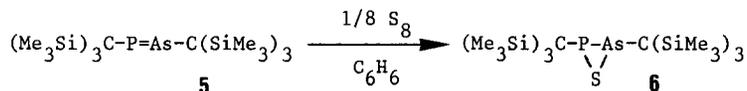
**3** et **4** ont été identifiés aux dérivés déjà décrits<sup>(3d,3e,4)</sup>. **5** a été purifié en plusieurs étapes ; tout d'abord par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane), un mélange de **3** et de **5** a pu être isolé ; par cristallisation fractionnée à -30°C dans le pentane, des cristaux rouges de **5** ont pu être séparés de **3**. **5** [PF : 150°C (déc)] a été caractérisé par spectrométrie de RMN <sup>1</sup>H [ $\delta_{\text{Me}_3\text{Si}}$  : 0,43 (pic large)] et de RMN <sup>31</sup>P [ $\delta_{\text{P}}$  : + 668 ppm/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]. Ce signal très fortement déblindé est caractéristique d'un atome de

phosphore dicoordonné doublement lié ; il constitue en outre le plus important déplacement chimique jamais observé en RMN  $^{31}\text{P}$ .

Le spectre de masse à 70 eV de **5** montre le pic moléculaire à  $m/z$  : 568 et des pics à 553, 495, 337 correspondant respectivement à la perte d'un méthyle, d'un groupe  $\text{Me}_3\text{Si}$  et d'un groupe  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$  ainsi que des signaux intenses à 306  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-As}^+]$  et à 262  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-P}^+]$ .

Dans le spectre UV (cyclohexane), on observe deux absorptions caractéristiques à  $\lambda_{\text{max}}$  : 361 nm ( $\epsilon$  : 7900) et 497 nm ( $\epsilon$  : 20).

Le soufre réagit facilement avec **5** au sein du benzène pour conduire quantitativement au phospho-arsathiirane **6** :



La structure de **6** a été établie par RMN  $^1\text{H}$  [(solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta_{\text{Me}_3\text{Si}}$  : 0.40 ppm (pic large)] par RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  : -34.6 ppm) et par spectrométrie de masse (pic moléculaire à  $m/z$  : 600).

### Bibliographie

- 1) R. APPEL, F. KNOLL et I. RUPPERT, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 731 (1981)
- 2) E. FLUCK, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 10, Ed. M. Grayson et E.J. Griffith (1980)
- 3) a- M. YOSHIFUJI, I. SHIMA, N. INAMOTO, K. HIROTSU et T. HIGUCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981)
- b- B. CETINKAYA, P.B. HITCHCOCK, M.F. LAPPERT, A.J. THORNE et H. GOLDWHITE, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 691 (1982)
- c- G. BERTRAND, C. COURET, J. ESCUDIE, S. MAJID et J.P. MAJORAL, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3567 (1982)
- d- C. COURET, J. ESCUDIE et J. SATGÉ, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4941 (1982)
- e- A.H. COWLEY, J.E. KILDUFF, T.M. NEWMAN et M. PAKULSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5820 (1982)
- f- E. NIECKE et R. RUGER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 155 (1983)
- g- A.H. COWLEY, J.E. KILDUFF, M. PAKULSKI et C.A. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 1655 (1983)
- h- A.H. COWLEY, J.E. KILDUFF, S.K. MEHROTRA, N.C. NORMAN et M. PAKULSKI, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 528 (1983)
- i- C.N. SMIT, T.A. VAN DER KNAAP et F. BICKELHAUPT, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2031 (1983)
- j- H. SCHMIDT, C. WIRKNER et K. ISSLEIB, *Z. Chem.*, **23**, 67 (1983)
- 4) C. COURET, J. ESCUDIE, Y. MADAULE, H. RANAIVONJATOVO et J.G. WOLF, *Tetrahedron Lett.* (1983) (sous presse)
- 5) K. ISSLEIB, H. SCHMIDT et C. WIRKNER, *Z. Chem.*, **20**, 153 (1980)

(Received in France 14 June 1983)