

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL] DIPHOSPHENE STRUCTURE ET REACTIVITE

J. Escudie^a; C. Couret^a; H. Ranaivonjatovo^a; J. Satge^a; J. Jaud^b

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS, Université P. Sabatier, Toulouse cedex, France ^b Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS, GITER, Toulouse, France

To cite this Article Escudie, J. , Couret, C. , Ranaivonjatovo, H. , Satge, J. and Jaud, J.(1983)
'BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL] DIPHOSPHENE STRUCTURE ET REACTIVITE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 17: 2, 221 – 235

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077542

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077542>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL] DIPHOSPHENE STRUCTURE ET REACTIVITE

J. ESCUDIE, C. COURET, H. RANAIVONJATOVO et J. SATGE*

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

J. JAUD

*GITER, Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS, 205 route de
Narbonne, 31400 Toulouse, France*

(Received June 14, 1983)

Some aspects of the reactivity of diphosphene $\text{RP}=\text{PR}$ **1** ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$) are described, particularly reduction (LiAlH_4), electrophilic additions (HCl , Cl_2), heterocyclisation reactions (S_8).

The very bulky $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ group well stabilizes the adducts $\text{RP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{R}$ **5**, $\text{RP}(\text{H})\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ **6**, $\text{RP}(\text{H})\text{Cl}$ **7**, $\text{RP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ **8**, $\text{RP}-\text{PR}$ **11** such compounds being often unstable.

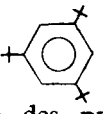
Structure of **1** was determined by single crystal X-ray diffraction. **1** crystallizes in the triclinic space group; two independent centro-symmetric molecules are present in the unit cell, one of them shows a disorder at the level of silicon atoms; the $\text{P}=\text{P}$ bond lengths are respectively 2.003(3) and 2.001(3) Å. Data are listed in Tables I to IV. All other crystallographic data are deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

Quelques aspects de la réactivité du diphosphène $\text{RP}=\text{PR}$ **1** ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$) sont présentés, en particulier des réactions de réduction (LiAlH_4), d'additions électrophiles (HCl , Cl_2) et d'hétérocyclisation (S_8).

Dans les adduits obtenus, $\text{RP}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{R}$ **5**, $\text{RP}(\text{H})\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ **6**, $\text{RP}(\text{H})\text{Cl}$ **7**, $\text{RP}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})\text{R}$ **8**, $\text{RP}-\text{PR}$ **11**, le substituant $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, très encombrant, stabilise remarquablement des structures habituellement peu stables.

La structure cristalline de **1** a été déterminée par diffraction de RX. **1** cristallise dans le système triclinique; deux molécules centrosymétriques indépendantes sont présentes dans la maille, l'une d'elles montre un désordre au niveau des atomes de silicium; les longueurs de liaison $\text{P}=\text{P}$ sont respectivement 2.003(3) et 2.001(3) Å.

INTRODUCTION

L'utilisation de substituants encombrants tels que $\text{R} =$  ¹⁻⁴, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ ^{4, 5a, 5c} ou $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ ⁶ a permis la synthèse récente des premiers diphosphènes stables $\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R}$.⁷ Toutefois, le fort encombrement de ces groupes abaisse considérablement la réactivité chimique de ces espèces.

Seules ont été décrites quelques réactions ponctuelles de diphosphènes avec le chlore,¹ le soufre et le cyclopentadiène,⁶ des peroxydes et des disulfures^{2b} et un peracide.⁸

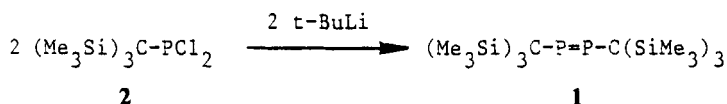
La réactivité du bis[tris(triméthylsilyl)méthyl]diphosphène **1** ($R = (Me_3Si)_3C$) dont la liaison phosphore-phosphore présente un caractère de double liaison nettement marqué comme l'ont montré des études de diffractométrie de RX^{5b} et S.P.E.,⁹ était encore totalement inexplorée.

Nous rapportons ici, outre une hypothèse sur le mécanisme de formation du diphosphène, l'étude de plusieurs réactions d'addition sur la double liaison phosphore-phosphore. Nous présentons aussi la structure cristalline complète de **1**, dont nous avons déjà donné les paramètres caractéristiques.^{5b}

RESULTATS ET DISCUSSION

Le diphosphène **1** est préparé par addition progressive d'une solution de tert-butyllithium dans l'hexane, à la tris(triméthylsilyl)méthylidichlorophosphine^{10a} **2**, dans le pentane; l'utilisation du pentane comme solvant, à la place de solvants donneurs de protons tels que le THF, empêche la formation de produits secondaires, notamment de la chlorophosphine **5** et de la chlorophosphine **7**.

Dans les conditions expérimentales initiales, seul est obtenu en plus de **1** un faible pourcentage de tert-butyl[tris(triméthylsilyl)méthyl]chlorophosphine ($(Me_3Si)_3C-P(t-Bu)Cl$)^{10b} (~ 10%):

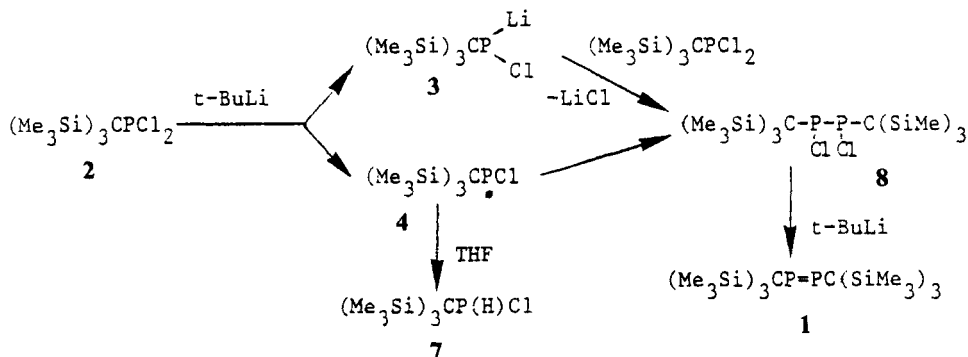


Le mécanisme de formation du diphosphène **1**, dans cette réaction, est difficile à établir avec certitude.

Il semble toutefois probable que le précurseur immédiat du diphosphène soit la dichlorodiphosphine **8**, dont la formation en large pourcentage est observée lorsqu'on utilise un défaut de tert-butyllithium.

Par ailleurs, nous avons vérifié (voir ci-après) que l'addition de tert-butyllithium à **8**, préparé indépendamment, conduit quantitativement à **1**.

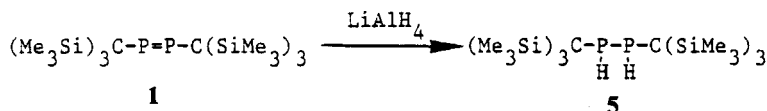
8 peut provenir soit de l'action de la dichlorophosphine **2** sur la P-lithio P-chlorophosphine intermédiaire **3**, soit du couplage du radical $(Me_3Si)_3C\dot{P}Cl$ **4**. Cette dernière hypothèse semble confortée par la présence, parmi les produits de la réaction effectuée au sein du THF, de la chlorophosphine **7**:




Plusieurs dérivés postulés dans l'hypothèse du mécanisme de formation du diphosphène ont été isolés lors de l'étude de la réactivité de ce diphosphène.

Nous avons exploré divers aspects de cette réactivité.

La réduction de **1** par LiAlH_4 dans l'éther conduit quantitativement à la diphosphine **5**:



5 est un solide blanc qui a été obtenu pur après recristallisation dans le pentane. Ce dérivé constitue une nouvelle dialkyl-1,2-diphosphine $\text{H(R)P}-\text{P(R)H}$ stable,

dont il n'existe que peu d'exemples: $\text{R} = \text{CF}_3$,¹¹ *t*-Bu,¹² ,⁴

Les diastéréoisomères de **5** (**5a**: 60%, **5b**: 40%) peuvent être entièrement analysés par RMN ^{31}P (système AA'XX').

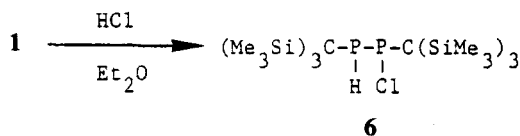
Le substituant tris(triméthylsilyl)méthyl, très encombrant, introduit de grandes différences dans les valeurs des constantes de couplage ($^1\text{J}(\text{PP})$ en particulier) de **5**, par rapport aux valeurs relevées dans la littérature pour d'autres diphosphines;^{12,13} de ce fait, il n'a pas été possible d'attribuer la configuration des diastéréoisomères.

Paramètres de RMN ^1H et ^{31}P de **5**

	5a (60%)	5b (40%)
$\delta^{31}\text{P}$	-73.6	-81.7
$^1\text{J}(\text{P}-\text{P})$	139.7	351.5
$^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$	188.4	192.0
$^2\text{J}(\text{H}-\text{P}-\text{P})$	16.1	8.0
$^3\text{J}(\text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{H})$	11.8	10.3
$\delta^1\text{H Me}_3\text{Si}$	0.10 (s)	0.23 (s)

Des réactifs électrophiles tels que HCl ou le chlore s'additionnent facilement à la double liaison phosphore-phosphore de **1**.

L'addition d'une quantité stoechiométrique de HCl en solution 1 N dans l'éther provoque la décoloration rapide du diphosphène. L'analyse du mélange réactionnel par RMN ^{31}P indique alors la formation quasi univoque de **6** sous ses deux formes diastéréoisomères: **6a**: 85%, **6b**: 15%.

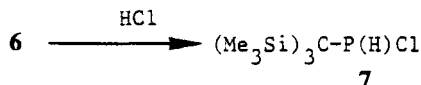


Par recristallisation dans le pentane, **6** a été isolé pur.

Paramètres de RMN ^1H et ^{31}P de **6**

	6a (85%)	6b (15%)
$\delta^{31}\text{P}$		
$\text{P(H)}:$	-38.3	-24.9
$\text{P(Cl)}:$	170.0	148.7
$^1\text{J}(\text{P}-\text{P})$	226.5	379.5
$^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$	203.0	211.8
$^2\text{J}(\text{P}-\text{H})$	26.5	26.5
$\delta^1\text{H Me}_3\text{Si}$	0.35 (s) et 0.43 (s)	0.23 (s) et 0.18 (s)
$\text{P}-\text{H}$	4.15 (d,d)	3.15 (d,d)

Un excès d'acide chlorhydrique provoque le clivage de la liaison phosphore–phosphore et la formation de la tris(triméthylsilyl)méthylchlorophosphine **7**:



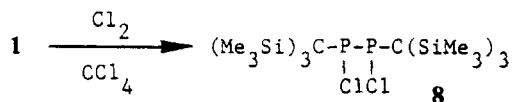
Les halophosphines $\text{RP}(\text{H})\text{X}$ (X = halogène) sont généralement instables et conduisent par perte de HX aux cyclopolyphosphines correspondantes $(\text{RP})_n$. Les trifluorométhylhalophosphines $\text{CF}_3\text{P}(\text{H})\text{X}$ (X = Cl, Br, I) constituent les seules exceptions connues.¹⁴ D'autres modèles ont cependant pu être stabilisés par complexation avec des métaux carbonyles.¹⁵

En raison du grand encombrement stérique du groupement $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, **7** présente une remarquable stabilité. Il a été isolé et caractérisé par RMN ($\delta^{31}\text{P}$: 69.5, $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$: 169 Hz); $\delta^1\text{H}$: Me_3Si : 0.32 (s), PH: 3.82 (d)) et par spectrométrie de masse (m/z : 298).

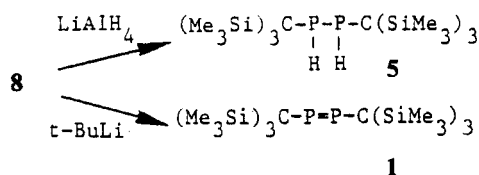
Il existe peu de dihalo-1,2 diphosphines-1,2 stables; seules ont été décrites $(\text{PhP})_2\text{I}_2$,¹⁶ $(\text{PhP})_2\text{Br}_2$ ¹⁷ et $(t\text{-BuP})_2\text{Cl}_2$.¹⁸

Le chlore gazeux s'additionne facilement à la double liaison phosphore–phosphore de **1** pour conduire à la dichloro-1,2 diphosphine-1,2 **8** stable.

A l'inverse du dérivé *t*-butylé correspondant,¹⁸ un seul diastéréoisomère a été observé, vraisemblablement la forme méso, obtenue par trans-addition électrophile sur la double liaison phosphore–phosphore de **1**; **1** existe en effet exclusivement sous la forme E comme l'a montré la détermination de sa structure cristalline (**5b** et l'étude ci-après):



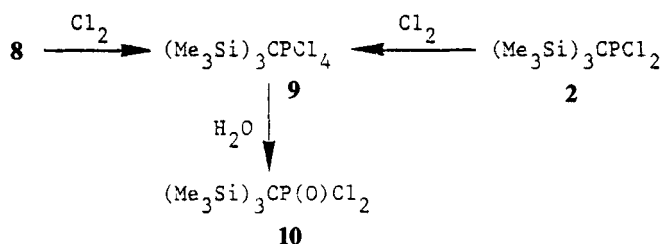
La dichloro-1,2 diphosphine-1,2 **8** a été recristallisée dans le pentane (PF: 145–147°C) et caractérisée par RMN ($\delta^{31}\text{P}$: +144.5; $\delta^1\text{H}$ Me_3Si : 0.62 (s)) et par voie chimique:



Réduit par LiAlH_4 , **8** donne quantitativement la diphosphine **5** et l'action du *t*-BuLi conduit exclusivement au diphosphène **1**.

L'addition d'un excès de chlore à **8** conduit au tris(triméthylsilyl)méthyltétrachlorophosphoranne **9** qui ne peut être isolé totalement exempt du dichlorophosphonate **10**, en raison de son extrême sensibilité à l'hydrolyse.

9 peut également être préparé par addition de chlore à la dichlorophosphine **2**:

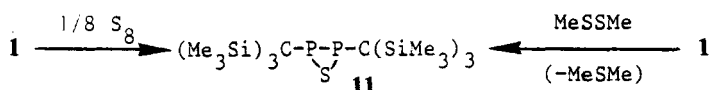


$$\mathbf{9}: \delta^{31}\text{P} = -20.2 \quad \delta^1\text{H Me}_3\text{Si}: 0.40 \text{ (s)}$$

$$\mathbf{10}: \delta^{31}\text{P} = +28.0 \quad \delta^1\text{H Me}_3\text{Si}: 0.32 \text{ (s)}$$

La spectrométrie de masse en particulier permet de caractériser **9** m/z : 402 et **10** m/z : 348.

Le diphosphène **1** réagit avec le soufre moléculaire après chauffage en tube scellé au sein du benzène. Il conduit quantitativement au diphosphathiiranne **11**:



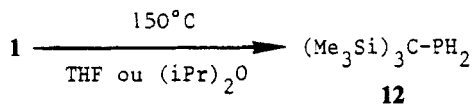
La structure de **11** est à rapprocher de celle d'autres diphosphathiirannes connus.^{6, 8, 19}

Signalons que **11** peut être également obtenu par chauffage du mélange de **1** et de disulfure de méthyle, réaction différente de celles décrites par Lappert *et al.* qui, à partir du bis(tri tert-butyl-2, 4, 6phényl)diphosphène et de disulfures plus encombrés, ont mis en évidence la formation de radicaux phosphorés stables.^{2b}

11 a été recristallisé dans le pentane (PF 252–262°C); il présente les caractéristiques suivantes:

$$\delta^{31}\text{P}: -53.9, \delta^1\text{H}(\text{Me}_3\text{Si}): 0.40 \text{ (s)} \text{ (masse } m/z: 556)$$

Un chauffage prolongé en tube scellé à 150°C dans un solvant tel que le THF ou l'éther isopropylique transforme totalement le diphosphène **1** en $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{PH}_2$ **12**:^(10a)



La formation de **12** peut s'expliquer par une abstraction d'hydrogène au solvant par la forme phosphinidène, comme cela a déjà été observé à partir d'un autre

diphosphène ($\text{R} = +\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$)⁽³⁾ et de nitrènes.⁽²⁰⁾

La réactivité chimique du diphosphène **1** établit clairement l'existence d'une double liaison phosphore–phosphore; cette observation est confirmée par l'étude cristallographique de la molécule et la détermination de sa structure.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Le cristal choisi se présente sous la forme d'un prisme dont la plus grande dimension est d'environ 0.3 mm. Une étude préliminaire a été effectuée sur chambre de précession (rayonnement MoK_α). L'étude radiocristallographique complète a été faite à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius de type CAD4. La mesure de l'intensité des réflexions hkl a été réalisée à la température ambiante; elle a été corrigée des facteurs de Lorentz et de la polarisation et remise systématiquement à l'échelle pour tenir compte d'une décroissance de 18% de l'intensité observée sur des réflexions choisies comme référence. Cette décroissance étant linéaire en fonction du temps d'irradiation, la correction appliquée est directement liée au temps de mesure.

Compte tenu de la faible valeur du coefficient d'absorption $\mu = 3.11 \text{ cm}^{-1}$, aucune correction n'a été effectuée; une justification a été également apportée expérimentalement par la mesure de l'intensité par rotation autour du vecteur diffusant, d'une dizaine de réflexions dans des domaines de Bragg différents, celle-ci n'étant pas affectée de manière significative.

L'ensemble des caractéristiques cristallographiques du composé et les conditions de mesurages définies dans une précédente publication²¹ sont regroupées dans le Tableau I.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80 à l'aide des programmes CAD4 CICT 10,²² MULTAN,²³ NUCLS,²⁴ FOURIER,²⁵ ORFFE²⁶ et ORTEP.²⁷ Les facteurs de diffusion de Cromer et Waber²⁸ ont été utilisés pour tous les atomes, à l'exception de ceux d'hydrogène (Stewart, Davidson et Simpson²⁹). Enfin la diffusion anormale a été introduite pour les atomes de phosphore et de silicium. La détermination de la structure et l'affinement ont été conduits de la manière suivante:

—Affinement avec contribution isotrope de l'agitation thermique des deux atomes de phosphore, des six atomes de silicium et de quatre atomes de carbone repérés directement après utilisation du programme MULTAN $R = 0.295$.

A ce stade de la résolution, il apparaît que la maille comporte deux molécules indépendantes, chacune d'entre elles étant centro-symétrique avec les centres de symétrie au milieu de la double liaison $\text{P}=\text{P}$.

—Localisation des atomes manquants à l'aide d'une série de Fourier.

—Affinement avec contribution isotrope de l'agitation thermique pour l'ensemble des atomes $R = 0.178$; le passage à une agitation thermique anisotrope de ces mêmes atomes conduisant à $R = 0.112$.

—Localisation sur série de Fourier différence des atomes d'hydrogène, calcul théorique afin d'affiner leurs positions.

—Introduction des atomes d'hydrogène dans le calcul avec une agitation thermique isotrope ($B_{\text{H}} = 1.2 B_{\text{C}}$ où B_{C} est l'agitation thermique isotrope équivalente du carbone portant l'hydrogène) et une position fixée. Les autres atomes sont affinés avec leur agitation thermique anisotrope

$$R = 0.092$$

—A ce stade de l'affinement, la série de Fourier différence montre trois pics (A, B, C), correspondant à environ deux électrons, se trouvant à 1.25 Å des atomes de silicium Si(51), Si(52) et Si(53) (voir Figure 1).

TABLEAU 1

1. Données physiques et cristallographiques		
formule: $P_2Si_6C_{20}H_{54}$	masse moléculaire: 525.12	
système cristallin: triclinique	groupe spatial: $P\bar{1}$	
$a = 9.137(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 68.53(4)$	$V = 1656.8(6) \text{ \AA}^3$
$b = 12.481(4) \text{ \AA}$	$\beta = 89.98(4)$	$Z = 2$
$c = 15.617(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 88.40(5)$	$F(000) = 576$
$\rho_{\text{exp}} = 1.10(5)$	$\rho_x = 1.053 \text{ g/cm}^3$	
coefficient d'absorption: $\mu_{(\lambda Mo)K_\alpha} = 3.11 \text{ cm}^{-1}$		
morphologie: forme prismatique $0.3 \times 0.1 \times 0.05$		
2. Conditions d'enregistrement		
température: 20°C		
radiation: molybdène K_α		
monochromatisation: lame de graphite orientée		
distance cristal-détecteur: 207 mm		
fenêtre du détecteur: hauteur: 4 mm; largeur = 4 mm		
angle de "take-off": 3.5°		
mode de balayage: $\theta/2\theta$		
angle de Bragg maximum: 24°		
amplitude de balayage: $(0.85 + 0.347 \text{ tg } \theta)$ sur omega		
valeurs déterminant la vitesse de balayage:		
SIGPRE = .750	SIGMA = .018	VPRE = $10^\circ/\text{mm}$ TMAX = 90 s
contrôles:	—d'intensité	—d'orientation
réflexions choisies:	211, 210, 006	611, 315, 303
périodicité:	toutes les heures	toutes les 100 taches
	d'irradiation	
3. Conditions d'affinement		
nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25		
nombre de réflexions enregistrées: 5412		
nombre de réflexions indépendantes: 5327		
nombre de réflexions utilisées: 3228 avec $I > 3\sigma(I)$		
nombre de variables affinées: 266		
facteurs de reliabilité: $R = \sum kF_0 - F_c / \sum kF_0 = 0.0562$		
$R_w = [\sum w^2(kF_0 - F_c)^2 / \sum w^2 k^2 F_0^2]^{1/2} = 0.0603$		

L'examen des angles P(51)—C(51)—A, P(51)—C(51)—B et P(51)—C(51)—C, et des longueurs C(51)—A, C(51)—B, C(51)—C indique assez clairement que ces trois pics correspondent à des positions statistiques. De plus, si l'agitation thermique des atomes de phosphore P(1) et P(51) ainsi que des atomes de carbone C(1) et C(51) sont très comparables, celles affectant les autres atomes sont sensiblement différentes de la molécule A à la molécule B.

Pour tenir compte de ce désordre, des atomes de silicium ont été introduits sur le couple de solutions correspondant aux sites cristallographiques Si(51), Si(52), Si(53) et Si(15), Si(25), Si(35) avec des taux d'occupation variables. L'affinement ainsi effectué, pour des taux d'occupation statistiques de:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si}(51): 0.834 \\ \text{Si}(52): 0.839 \\ \text{Si}(53): 0.832 \end{array} \right\} 83.5\% \quad \left. \begin{array}{l} \text{Si}(15): 0.166 \\ \text{Si}(25): 0.161 \\ \text{Si}(35): 0.168 \end{array} \right\} 16.5\%$$

conduit à un facteur de reliabilité $R = 0.066$.

Une partie de la molécule B est donc désordonnée, seuls n'étant pas affectés par ce désordre les atomes P(51) et C(51).

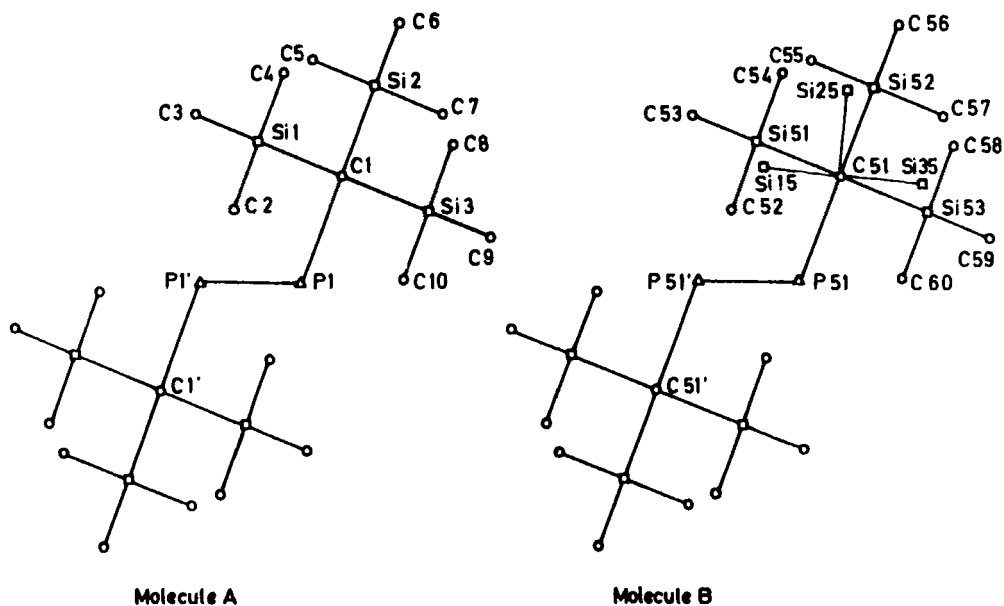


FIGURE 1

L'affinement final a donc été effectué en introduisant deux positions pour chacun des atomes de silicium, en laissant une agitation thermique isotrope pour les atomes de silicium sur les sites occupés seulement à 16.5%. Le facteur d'occupation de l'ensemble des atomes de la molécule B à l'exception des atomes P(51) et C(51) est laissé fixe et égal à 83.5%. Ce calcul a permis d'affiner la structure jusqu'à la valeur $R = 0.056$. L'ensemble des atomes de la molécule B possède alors une agitation thermique dont la valeur est très voisine de celle de la molécule A.

La série différence finale associée aux atomes de silicium Si(15), Si(25), Si(35) laisse apparaître autour des atomes de carbone terminaux, des pics faibles (0.9 électron) qui correspondent, raisonnablement, à 16.5% de la contribution d'un atome de carbone. Le calcul a été arrêté à ce stade, le désordre affectant la molécule B ayant été dûment établi.

Description de la structure

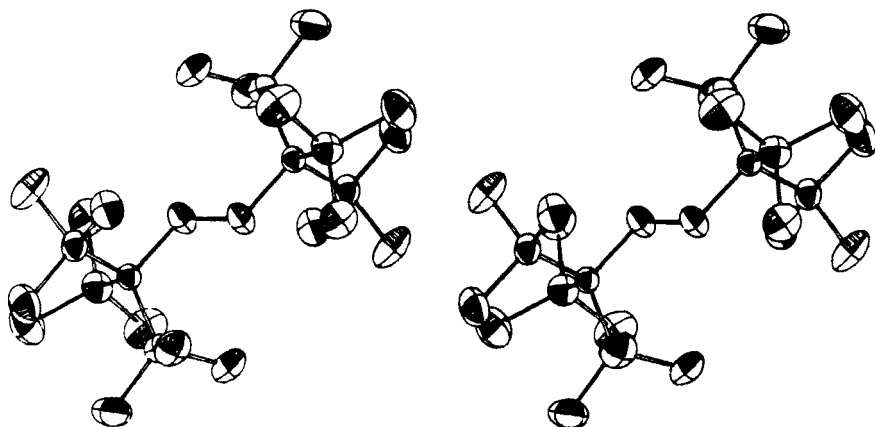
Le label des différents atomes est indiqué sur la Figure 1; la Figure 2 montre la conformation des deux molécules A et B sur une vue stéréoscopique avec une orientation choisie de manière à rendre plus aisée leur comparaison.

Les coordonnées atomiques avec les agitations thermiques sont regroupées dans le Tableau II et les distances et angles interatomiques dans les Tableaux III et IV.

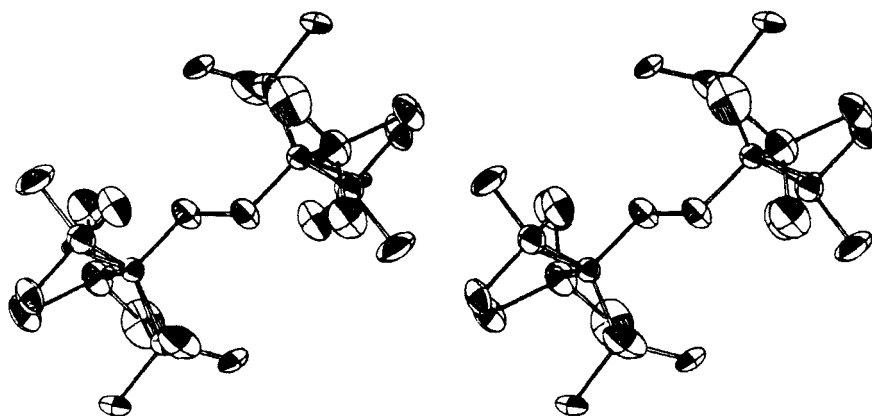
Le point absolument fondamental révélé par cette étude est la présence de la double liaison phosphore-phosphore:

$$P(1)-P(1) = 2.003(3) \text{ \AA}$$

$$P(51)-P(51) = 2.001(3) \text{ \AA}$$



Molécule A



Molécule B

FIGURE 2

Ces deux distances, presque identiques dans les deux molécules, ont une valeur très comparable à celle trouvée pour le bis(tri-*tert*-butyl-2,4,6-phényl)diphosphène¹ (2.034(2) Å); de même les distances P(1)—C(1) = 1.866(5) et P(51)—C(51) = 1.855(5) sont très proches de la valeur correspondante dans ce même composé: 1.862(2) Å.

La conformation des molécules A et B correspond bien à celle que laisse présager leur formule chimique, seuls les angles P—C—Si s'écartent de façon significative de 109°. Ce phénomène peut être raisonnablement lié à l'encombrement stérique des groupements méthyles puisque les deux molécules indépendantes se comportent de façon identique.

TABLEAU II
Coordonnées atomiques et facteurs de température pour les atomes de $P_2Si_6C_{20}H_{54}$

Atome	X	Y	Z	U_{11} or $B(A)$	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P(1)	0.4881(2)	0.9661(1)	0.5685(1)	6.9(1)	3.71(9)	4.28(9)	-0.86(8)	0.11(8)	-1.01(7)
P(51)	-0.0232(2)	0.0749(1)	1.0077(1)	6.9(1)	3.81(9)	3.90(9)	-0.17(8)	0.86(8)	-0.78(7)
Si(1)	0.2505(2)	0.7926(1)	0.5871(1)	4.0(1)	5.0(1)	5.0(1)	-0.61(8)	-0.17(8)	-1.42(8)
Si(2)	0.5704(2)	0.7326(2)	0.5386(1)	5.1(1)	5.0(1)	5.4(1)	0.39(8)	0.26(9)	-2.05(8)
Si(3)	0.5101(2)	0.7562(2)	0.7310(1)	5.8(1)	5.2(1)	4.08(9)	0.35(9)	-0.82(8)	-0.97(8)
Si(51)	0.2233(2)	0.2168(2)	0.8936(1)	3.8(1)	5.4(1)	5.1(1)	-0.53(10)	-0.10(10)	-0.7(1)
Si(15)	0.200(1)	0.1736(9)	0.8414(8)	4.2(2)					
Si(52)	-0.0516(3)	0.1701(2)	0.7909(1)	6.7(2)	4.9(1)	3.5(1)	-0.5(1)	-1.0(1)	-1.16(9)
Si(25)	-0.142(1)	0.220(1)	0.8134(9)	5.1(2)					
Si(53)	-0.0879(3)	0.3202(2)	0.9146(2)	6.4(2)	4.1(1)	6.1(1)	0.8(1)	0.9(1)	-1.8(1)
Si(35)	0.035(2)	0.3268(10)	0.9352(8)	4.5(2)					
C(1)	0.4556(6)	0.8092(4)	0.6024(3)	3.4(4)	3.4(3)	3.6(3)	-0.1(2)	-0.3(2)	-0.7(2)
C(2)	0.2062(8)	0.6410(6)	0.6009(5)	6.6(5)	6.1(5)	8.9(5)	-2.0(4)	-0.7(4)	-1.6(4)
C(3)	0.1762(7)	0.8874(6)	0.4725(5)	4.7(4)	7.1(5)	6.4(4)	-0.6(3)	-2.0(3)	-1.3(4)
C(4)	0.1377(8)	0.8308(8)	0.6721(5)	4.2(5)	13.2(7)	8.9(6)	0.3(4)	0.9(4)	-5.4(5)
C(5)	0.7600(8)	0.7870(7)	0.5141(5)	4.6(5)	8.6(5)	8.7(5)	0.7(4)	1.1(4)	-3.4(4)
C(6)	0.4899(8)	0.7476(6)	0.4241(5)	7.7(5)	8.0(5)	6.1(4)	-0.2(4)	0.6(4)	-4.0(4)
C(7)	0.5924(9)	0.5741(6)	0.6053(6)	9.1(6)	5.7(4)	9.5(6)	1.6(4)	-0.2(5)	-3.0(4)
C(8)	0.4455(8)	0.8557(6)	0.7892(5)	7.8(5)	8.4(5)	5.5(4)	0.0(4)	-0.6(4)	-3.1(4)
C(9)	0.4365(9)	0.6117(6)	0.8003(5)	11.0(7)	6.7(5)	5.2(4)	-0.8(5)	-0.2(4)	0.0(4)
C(10)	0.7136(8)	0.7487(8)	0.7439(5)	6.6(6)	11.7(7)	7.2(5)	1.9(5)	-3.2(4)	-3.4(5)
C(51)	0.0182(6)	0.1947(4)	0.8982(3)	3.4(4)	3.3(3)	3.3(3)	0.1(2)	-0.1(2)	-0.9(2)
C(52)	0.2818(8)	0.3218(6)	0.7781(5)	4.2(5)	4.9(4)	6.5(5)	-1.0(4)	1.8(4)	-0.2(4)
C(53)	0.3385(8)	0.0854(7)	0.9159(6)	2.0(4)	5.7(5)	9.6(6)	1.0(3)	1.2(4)	-0.1(4)
C(54)	0.277(1)	0.281(1)	0.9829(6)	8.2(7)	15(1)	6.3(6)	-5.9(7)	-2.2(5)	-2.8(6)
C(55)	-0.0803(9)	0.3108(6)	0.6907(5)	8.6(6)	5.5(5)	3.2(4)	-0.5(4)	-2.2(4)	0.1(3)
C(56)	0.088(1)	0.0815(7)	0.7522(5)	15.6(10)	5.7(5)	3.5(4)	1.5(6)	1.0(5)	-2.5(4)
C(57)	-0.2254(9)	0.0941(7)	0.8080(5)	6.1(6)	8.2(6)	5.4(5)	-2.7(5)	-3.2(4)	-1.0(4)
C(58)	-0.0235(10)	0.4655(6)	0.8361(5)	10.0(7)	2.6(4)	6.4(5)	1.1(4)	0.9(5)	-1.1(3)
C(59)	-0.077(1)	0.3204(7)	1.0336(6)	12.8(9)	6.4(5)	6.1(5)	0.4(5)	2.7(5)	-3.8(5)
C(60)	-0.2902(9)	0.3110(9)	0.8915(8)	3.6(6)	9.5(7)	15(1)	2.9(5)	1.3(6)	-2.3(7)
H(12)	0.243	0.589	0.660	5.5					
H(22)	0.252	0.622	0.552	5.5					
H(32)	0.101	0.635	0.598	5.5					
H(13)	0.230	0.872	0.425	5.1					
H(23)	0.186	0.967	0.465	5.1					
H(33)	0.074	0.872	0.468	5.1					
H(14)	0.171	0.784	0.734	6.1					
H(24)	0.036	0.816	0.664	6.1					
H(34)	0.148	0.912	0.661	6.1					
H(15)	0.807	0.781	0.571	5.7					
H(25)	0.756	0.866	0.472	5.7					

H(35)	0.815	0.740	0.486	5.7
H(16)	0.391	0.721	0.432	5.4
H(26)	0.549	0.702	0.397	5.4
H(36)	0.490	0.828	0.383	5.4
H(17)	0.497	0.541	0.620	6.2
H(27)	0.647	0.561	0.661	6.2
H(37)	0.645	0.538	0.568	6.2
H(18)	0.340	0.863	0.785	5.7
H(28)	0.488	0.930	0.759	5.7
H(38)	0.476	0.824	0.853	5.7
H(19)	0.467	0.557	0.773	6.5
H(29)	0.331	0.618	0.801	6.5
H(39)	0.474	0.588	0.863	6.5
H(110)	0.754	0.698	0.715	6.4
H(210)	0.739	0.719	0.809	6.4
H(310)	0.751	0.825	0.715	6.4
H(152)	0.319	0.390	0.786	4.5
H(252)	0.198	0.343	0.737	4.5
H(352)	0.358	0.285	0.754	4.5
H(153)	0.364	0.022	0.896	5.2
H(253)	0.303	0.056	0.978	5.2
H(353)	0.424	0.131	0.913	5.2
H(154)	0.378	0.260	1.001	5.5
H(254)	0.215	0.251	1.036	5.5
H(354)	0.265	0.364	0.956	5.5
H(155)	-0.015	0.312	0.642	4.9
H(255)	-0.060	0.374	0.710	4.9
H(355)	-0.181	0.317	0.669	4.9
H(156)	0.039	0.044	0.716	6.0
H(256)	0.134	0.023	0.806	6.0
H(356)	0.162	0.131	0.716	6.0
H(157)	-0.328	0.095	0.825	5.5
H(257)	-0.176	0.026	0.850	5.5
H(357)	-0.219	0.095	0.746	5.5
H(158)	-0.103	0.506	0.795	5.2
H(258)	0.059	0.454	0.801	5.2
H(358)	0.005	0.509	0.873	5.2
H(159)	-0.014	0.324	1.082	6.1
H(259)	-0.129	0.249	1.055	6.1
H(359)	-0.147	0.385	1.015	6.1
H(160)	-0.347	0.349	0.925	6.5
H(260)	-0.316	0.230	0.912	6.5
H(360)	-0.310	0.348	0.826	6.5

Les écarts standards, indiqués entre parenthèses affectent les derniers chiffres, dans ce tableau et les suivants. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp - 2\pi i (U_{11}H A^2 + U_{22}K B^2 + U_{33}L C^2 + 2U_{12}HKA B + 2U_{13}HLA C + 2U_{23}KLB C)$. Les valeurs dans ce tableau sont les composantes du facteur de température 10.

TABLEAU III
Longueurs de liaisons en Å

Molécule A	Molécule B
P(1)—P(1'): 2.003 (3)	P(51)—P(51'): 2.001 (3)
P(1)—C(1): 1.866 (5)	P(51)—C(51): 1.855 (5)
C(1)—Si(1): 1.924 (5)	C(51)—Si(51): 1.900 (6)
C(1)—Si(2): 1.893 (5)	C(51)—Si(52): 1.937 (5)
C(1)—Si(3): 1.942 (5)	C(51)—Si(53): 1.906 (8)
	C(51)—Si(15): 1.92 (1)
	C(51)—Si(25): 1.93 (1)
	C(51)—Si(35): 1.95 (1)
Si(1)—C(2): 1.883 (7)	Si(51)—C(52): 1.880 (7)
Si(1)—C(3): 1.874 (6)	Si(51)—C(53): 1.842 (7)
Si(1)—C(4): 1.849 (7)	Si(51)—C(54): 1.928 (9)
Si(2)—C(5): 1.864 (7)	Si(52)—C(55): 1.890 (7)
Si(2)—C(6): 1.892 (7)	Si(52)—C(56): 1.888 (9)
Si(2)—C(7): 1.874 (7)	Si(52)—C(57): 1.844 (8)
Si(3)—C(8): 1.863 (7)	Si(53)—C(58): 1.885 (7)
Si(3)—C(9): 1.871 (7)	Si(53)—C(59): 1.864 (8)
Si(3)—C(10): 1.871 (7)	Si(53)—C(60): 1.907 (9)

TABLEAU IV
Angles de liaisons en degrés

Molécule A	Molécule B
P(1')—P(1)—C(1): 108.1 (2)	P(1)—C(1)—Si(1): 107.5 (2)
P(1)—C(1)—Si(2): 115.5 (3)	P(1)—C(1)—Si(3): 99.6 (2)
Si(1)—C(1)—Si(2): 110.5 (3)	Si(1)—C(1)—Si(3): 110.9 (3)
Si(2)—C(1)—Si(3): 112.3 (3)	C(1)—Si(1)—C(2): 112.3 (3)
C(1)—Si(1)—C(3): 114.5 (3)	C(1)—Si(1)—C(4): 111.4 (3)
C(2)—Si(1)—C(3): 106.0 (3)	C(2)—Si(1)—C(4): 107.3 (4)
C(3)—Si(1)—C(4): 104.8 (3)	C(1)—Si(2)—C(5): 112.5 (3)
C(1)—Si(2)—C(6): 112.9 (3)	C(1)—Si(2)—C(7): 112.6 (3)
C(5)—Si(2)—C(6): 106.6 (3)	C(5)—Si(2)—C(7): 105.5 (3)
C(6)—Si(2)—C(7): 106.1 (3)	C(1)—Si(3)—C(8): 113.2 (3)
C(1)—Si(3)—C(9): 112.8 (3)	C(1)—Si(3)—C(10): 111.2 (3)
C(8)—Si(3)—C(9): 106.4 (4)	C(8)—Si(3)—C(10): 104.1 (3)
C(9)—Si(3)—C(10): 108.5 (4)	
Molécule B	
P(51')—P(51)—C(51): 108.9 (2)	P(51)—C(51)—Si(51): 107.5 (2)
P(51)—C(51)—Si(15): 113.9 (4)	P(51)—C(51)—Si(52): 113.1 (3)
P(51)—C(51)—Si(25): 110.1 (4)	P(51)—C(51)—Si(53): 101.5 (2)
P(51)—C(51)—Si(35): 103.6 (4)	Si(51)—C(51)—Si(52): 112.7 (3)
Si(51)—C(51)—Si(53): 111.2 (3)	Si(52)—C(51)—Si(53): 110.2 (3)
Si(15)—C(51)—Si(25): 110.4 (6)	Si(15)—C(51)—Si(35): 108.1 (6)
Si(25)—C(51)—Si(35): 110.5 (6)	C(51)—Si(51)—C(52): 111.2 (3)
C(51)—Si(51)—C(53): 115.1 (3)	C(51)—Si(51)—C(54): 110.5 (4)
C(52)—Si(51)—C(53): 106.5 (3)	C(52)—Si(51)—C(54): 106.4 (4)
C(53)—Si(51)—C(54): 106.6 (5)	C(51)—Si(52)—C(55): 111.5 (3)
C(51)—Si(52)—C(56): 110.1 (3)	C(51)—Si(52)—C(57): 115.0 (3)
C(55)—Si(52)—C(56): 106.8 (4)	C(55)—Si(52)—C(57): 106.4 (4)
C(56)—Si(52)—C(57): 106.4 (4)	C(51)—Si(53)—C(58): 113.3 (3)
C(51)—Si(53)—C(59): 113.5 (3)	C(51)—Si(53)—C(60): 108.3 (4)
C(58)—Si(53)—C(59): 105.7 (4)	C(58)—Si(53)—C(60): 108.1 (4)
C(59)—Si(53)—C(60): 106.6 (5)	

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètre VARIAN EM 360A à 60 MHz et les spectres de RMN ^{13}C sur BRUKER WH 90 à 22.63 MHz; dans les deux cas, les valeurs des déplacements chimiques ($\delta \cdot 10^{-6}$) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de RMN ^{31}P ont été réalisés sur spectromètre BRUKER WH 90 à 36.44 MHz; les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H_3PO_4 pris comme référence externe et comptés positivement vers les champs faibles. Le solvant est le benzène.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre VARIAN MAT 311A par impact électronique à 70 eV.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire central de microanalyse du CNRS à Vernaison. Les analyses du phosphore, parfois variables en présence de silicium, n'ont pas été rapportées.

Toutes les manipulations ont été conduites en atmosphère rigoureusement inerte; les solvants ont été distillés sur sodium et dégazés avant utilisation.

Synthèse de 1. Une solution 1.6 N de tert-butyllithium dans l'hexane: (8.7 ml, 14.0 mmoles) est ajoutée goutte à goutte à une solution de tris(triméthylsilyl)méthylchlorophosphine **2** (4.20 g: 12.6 mmoles) dans 10 ml de pentane, à la température ambiante.

Le mélange réactionnel se colore rapidement en rose-orangé en même temps qu'apparaît un précipité de LiCl. Une analyse de RMN ^{31}P montre la formation de **1** et d'un faible pourcentage ($\sim 10\%$) de tris(triméthylsilyl)méthyl tert-butylchlorophosphine ($\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{P}(\text{t-Bu})\text{Cl}$ identifiée par ses données de la littérature.⁽¹⁰⁾ **1** est purifié par lavage au méthanol puis chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane) et recristallisé dans le pentane. 2.02 g (Rdt. 61%) de cristaux se présentant sous la forme de plaquettes rose-orangé sont ainsi obtenus. PF: 235–236°C. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_6$. Calc.: C, 45.74; H, 10.37. Tr.: C, 46.02; H, 10.48.

Réduction de 1 par LiAlH_4 ; synthèse de 5. Un mélange de 580 mg de **1** (1.11 mmole), d'un large excès d'aluminohydruure de lithium (200 mg, 5.3 mmoles) et de 20 ml d'éther éthylique est porté au reflux du solvant jusqu'à décoloration du milieu réactionnel initialement rose-orangé (environ 3 h). Le mélange est ensuite hydrolysé, extrait à l'éther et la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 . L'élimination du solvant sous pression réduite conduit à 411 mg (Rdt.: 71%) de **5**, un solide blanc qui peut être recristallisé dans le pentane. Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Si}_6$. Calc.: C, 45.57; H, 10.71. Tr.: C, 45.78; H, 11.01.

Action de l'acide chlorhydrique sur 1

(a) **Synthèse de 6.** 1.20 ml d'une solution 1 N d'acide chlorhydrique dans l'éther (1.20 mmole) est ajouté à une solution de 628 mg de **1** (1.20 mmole) dans 10 ml du même solvant. La coloration rose-orangé initiale du mélange réactionnel disparaît rapidement. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu recristallisé dans le pentane, conduisant à 424 mg de cristaux blancs identifiés à **6** (Rdt. 64%). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{ClP}_2\text{Si}_6$. Calc.: C, 42.77; H, 9.87; Cl, 6.31. Tr.: C, 43.02; H, 10.08; Cl, 6.71.

(b) **Synthèse de 7.** Un mélange de 803 mg de **1** (1.53 mmole) et de 3.10 ml d'une solution 1 N d'acide chlorhydrique dans l'éther (3.10 mmoles) est chauffé en tube scellé à 60°C pendant 20 minutes. Après évaporation du solvant, 548 mg de cristaux blancs de **7** sont obtenus (Rdt.: 62%); PF: 128–135 (déc). Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{ClP}_2\text{Si}_3$. Calc.: C, 40.17; H, 9.44; Cl, 11.86. Tr.: C, 39.77; H, 9.20; Cl, 12.01.

Action du chlore sur 1

(a) **Synthèse de 8.** Une solution de 930 mg de **1** (1.77 mmole) dans 10 ml d'éther est placée dans un ballon sous agitation magnétique et traversée par un faible courant de chlore gazeux, préalablement séché par passage dans des flacons à acide sulfurique. La réaction est poursuivie jusqu'à disparition de la coloration initiale rose-orangé. L'analyse du mélange réactionnel par RMN ^{31}P montre alors la formation prépondérante de **8**, et d'une faible quantité de **9**. La présence de ce dernier peut être évitée en utilisant un large défaut de chlore. **8** est séparé de **9** par cristallisation fractionnée dans le pentane; 406 mg de cristaux de **8** sont ainsi obtenus (Rdt.: 38%). Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Si}_6$. Calc.: C, 40.30; H, 9.13; Cl, 11.90. Tr.: C, 40.71; H, 9.03; Cl, 12.02.

(b) **Synthèse de 9.** On fait barboter un excès de chlore dans une solution de 880 mg de **1** (1.68 mmole) dans 10 ml d'éther. La réaction est légèrement exothermique. L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit ensuite à un résidu cristallisé blanc, identifié à **9** par RMN ^1H et ^{31}P et spectrométrie de masse. Dans tous les cas, un faible pourcentage de **10** (5 à 10%) est présent.

Synthèse de 9 par action du chlore sur $(Me_3Si)_3CPCl_2$. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on fait barboter du chlore dans une solution de tris(triméthylsilyl)méthylchlorophosphine **2** (1.20 g, 3.60 mmoles) dans l'éther. La réaction est très exothermique. L'analyse de RMN 1H et ^{31}P montre à la fin de la réaction la formation d'un mélange de **9** et de **10** dans les proportions relatives 90/10.

Réduction de 8 par l'aluminohydru de lithium. Une solution de 520 mg de **8** (1.00 mmole) dans 10 ml d'éther est ajoutée progressivement à une suspension de 106 mg d'aluminohydru de lithium (2.8 mmoles) dans 10 ml du même solvant. Le mélange réactionnel est ensuite porté au reflux de l'éther pendant 2 h, puis hydrolysé. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et évaporée, conduisant à 320 mg de **5** (Rdt.: 62%).

Action du tert-butyllithium sur 8. 1.4 ml d'une solution 1.6 N de tert-butyllithium dans l'hexane (2.25 mmoles) est ajouté à une solution de 106 mg de **8** (2.02 mmoles, 10% de défaut) dans 3 ml du même solvant. Une coloration rose-orangé apparaît instantanément, en même temps qu'un précipité de LiCl. L'analyse du mélange réactionnel par RMN ^{31}P montre la formation quantitative de **1**.

Action du soufre sur 1: synthèse de 11. Un mélange de 720 mg (1.37 mmole) de **1**, de 200 mg de soufre S_8 (0.78 mmole, large excès) et de 3 ml de benzène est chauffé en tube scellé à 130°C pendant 3 h. L'analyse du mélange réactionnel par RMN ^{31}P montre la formation quasi exclusive de **11**. Ce dernier est purifié par chromatographie sur silice (éluant pentane) et recristallisé dans le pentane sous la forme de gros cristaux translucides. Nous obtenons ainsi 617 mg de **11** (Rdt: 81%). Analyse: $C_{20}H_{54}P_2SSi_6$. Calc.: C, 43.11; H, 9.77; S, 5.75. Tr.: C, 43.90; H, 9.62; S, 5.50.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Jean Galy pour ses commentaires scientifiques et le CNRS, la DESR, la DGRST qui ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
2. (a) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne et H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 691 (1982); (b) B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert et H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 609 (1982).
3. G. Bertrand, C. Couret, J. Escudie, S. Majid et J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3567 (1982).
4. A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. M. Newman et M. Pakulski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5820 (1982).
5. (a) C. Couret, J. Escudie et J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4941 (1982); (b) J. Jaud, C. Couret et J. Escudie, *J. Organometal. Chem.*, (1983) **249**, C25 (1983); (c) H. Schmidt, C. Wirkner et K. Issleib, *Z. Chem.*, **23**, 67 (1983).
6. E. Niecke et R. Ruger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 155 (1983).
7. Récemment ont été décrits des diphosphènes dissymétriques $RP=PR'$: A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski et C. A. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 1655 (1983); A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman et M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 528 (1983); C. N. Smit, Th. A. Van Der Knaap et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2031 (1983).
8. M. Yoshifuji, K. Ando, K. Toyota, I. Shima et N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 419 (1983).
9. D. Gombeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Escudie, C. Couret et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **247**, C17 (1983).
10. (a) K. Issleib, H. Schmidt et C. Wirkner, *Z. Chem.*, **20** (4), 153 (1980); (b) K. Issleib, H. Schmidt et C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 85 (1981).
11. W. Mahler et A. B. Burg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6161 (1958).
12. M. Baudler, C. Gruner, H. Tschaburn et J. Hahn, *Chem. Ber.*, **115**, 1739 (1982).
13. J. P. Albrand et C. Taieb, *A.C.S. Symposium Series*, **171**, 577 (1981).
14. R. C. Dobbie, P. D. Gosling et B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2368 (1975).
15. A. Marinetti et F. Mathey, *Organometallics*, **1**, 1488 (1982).
16. H. Hoffmann et R. Grünwald, *Chem. Ber.*, **94**, 186 (1961).

17. M. Baudler, O. Gehlen, K. Kipker et P. Backes, *Z. Naturforsch.*, **B22**, 1354 (1967).
18. M. Baudler, J. Hellmann et J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **489**, 11 (1982).
19. M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg et U. Schings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 1044 (1981).
20. W. Lwowski, "Nitrenes," Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, 5 (1970).
21. A. Mosset, J. J. Bonnet, et J. Galy, *Acta. Cryst.*, **B33**, 2639 (1977).
22. J. Aussoleil et J. P. Legros: CAD 4, CICT 10, Communication privée (1978).
23. S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson: Multan 78, University of York, England.
24. J. A. Ibers et R. J. Doedens: NUCLS, version modifiée de ORNL-TM-306.
25. J. A. Ibers et R. J. Doedens: FOURIER, version modifiée de ORNL-TM-306.
26. W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy: ORFFE, Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Library, Tennessee (1964).
27. C. K. Johnson: ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Library, Tennessee (1965).
28. D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta. Cryst.*, **18**, 104 (1965).
29. R. F. Stewart, E. R. Davidson et W. K. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3175 (1965).