

Preliminary communication

STRUCTURE CRISTALLINE DU BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL]-DIPHOSPHENE

J. JAUD

G.I.T.E.R., Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse (France)

C. COURET et J. ESCUDIE

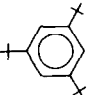
Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)

(Reçu le 21 Mars 1983)

Summary

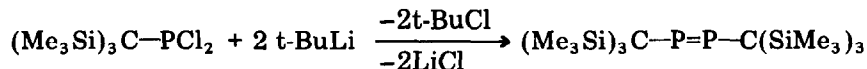
The crystal structure of bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphene has been investigated and the characteristic parameters determined.

Les diphosphenes $RP=PR$, molécules possédant 2 atomes de phosphore di-coordonnés doublement liés, sont l'objet d'un intérêt croissant depuis l'ob-

tention du premier dérivé stable de ce type ($R =$ ) par Yoshifuji

et al. en 1981 [1] et par d'autres auteurs ultérieurement [2,3].

Nous avons plus récemment [4] rapporté la synthèse d'un deuxième diphosphène stable, le bis[tris(triméthylsilyl)méthyl]diphosphène, à partir de la dichlorophosphine correspondante et du t-butyllithium:



La structure diphosphène a été clairement établie à l'état liquide par RMN, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P [4] et par spectroscopie photoélectronique [5].

Simultanément à nos travaux, Cowley et al. ont obtenu le même dérivé à partir de la tris(triméthylsilyl)méthylidichlorophosphine et du naphthalène-sodium [6].

La structure du bis[tris(triméthylsilylméthyl]diphosphène à l'état solide a été déterminée par diffraction des RX.

Le cristal choisi pour cette étude se présente sous la forme d'un prisme rose-orangé dont la plus grande dimension est d'environ 0.3 mm. La mesure de l'intensité des réflexions $h k l$ a été réalisée à la température ambiante au moyen d'un diffractomètre automatique Enraf—Nonius de type CAD 4 (radiation Mo- K_{α}). L'intensité de ces réflexions a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que d'une décroissance de 18% constatée sur l'intensité des réflexions de référence.

Compte tenu de la faible valeur du coefficient d'absorption (3.4 cm^{-1}) aucune correction n'a été effectuée.

3228 réflexions supérieures à $3\sigma(I)$ ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure (ceci pour 266 variables affinées).

Le diphosphène cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$; les paramètres sont: $a = 9.137(6)$, $b = 12.481(4)$, $c = 15.619(8) \text{ \AA}$; α , $68.53(4)$; β , $89.98(4)$; γ , $88.40(4)^\circ$; $V 1657 \text{ \AA}^3$.

La détermination de la structure a été effectuée par utilisation des méthodes directes (programme Multan) [7], et affinée par matrice complète (programme NUCLS) [8]. Les facteurs de reliabilités sont: $R = 0.0562$, $R_w = 0.0593$.

Deux molécules indépendantes sont présentes dans la maille, chacune d'elles étant centro-symétrique.

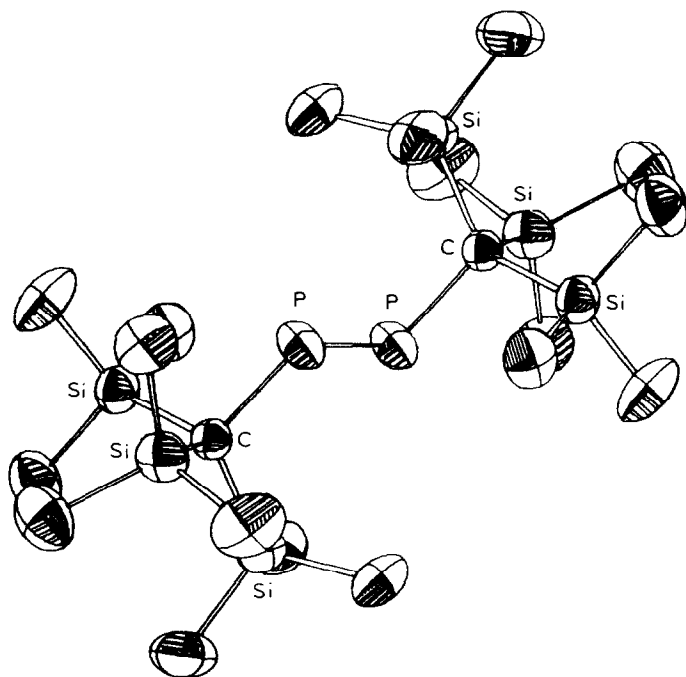


Fig. 1.

La conformation d'une des deux molécules indépendantes (A) est montrée sur la vue perspective (Fig. 1). L'autre molécule (B) présente un désordre, au niveau des atomes de silicium et des groupements méthyles, le squelette C—P—P—C restant toujours dans la même position cristallographique. La conformation de cette molécule, dans 83% des cas, est quasi identique à la précé-

dente. Dans les 17% restants, une rotation de 35° des 3 atomes de silicium autour de la direction de la liaison P—C a été mise en évidence.

Les paramètres caractéristiques sont les suivant:

	Molécule A	Molécule B
P—P (Å)	2.003(3)	2.001(3)
P—C (Å)	1.866(5)	1.855(5)
P—P—C ($^\circ$)	108.1(2)	108.9(2)
C—P—P—C ($^\circ$)	180.0	180.0

La structure cristalline détaillée de ce diphosphène, ainsi que divers aspects de sa réactivité seront publiés prochainement.

Bibliographie

- 1 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4587.
- 2 B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne et H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 69.
- 3 G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid et J.P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, **23** (1982) 3567.
- 4 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, **23** (1982) 4941.
- 5 D. Gombeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 6 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman et M. Pakulski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5820.
- 7 Multan 78, P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq et M.M. Woolfson, Université de York (Grande-Bretagne) et Louvain (Belgique).
- 8 NUCLS, J.A. Ibers à Brookhaven et R.J. Doendens à Wisconsin, version 78.