

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>

STRUCTURE CRISTALLINE DU BIS[C,C-DIMETHYL-HYDROXY-ACETOXY-(2-)]-SPIROPHOSPHORANO-DITHIOFORMIATE DE TRIETHYLAMMONIUM—UN EXEMPLE D'ACTIVATION DU DISULFURE DE CARBONE PAR LES PHOSPHORANURES

A. Dubourg^a; R. Roques^b; G. Germain^c; J. P. Declercq^c; A. Munoz^d; A. Klaébé^d; B. Garrigues^d; Et R. Wolf^d

^a Faculté des Sciences, Université d'Abidjan, Côte, D'Ivoire ^b Laboratoire de Structure et Vie, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France ^c Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de, Belgique ^d ERA CNRS N° 926 Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France

To cite this Article Dubourg, A. , Roques, R. , Germain, G. , Declercq, J. P. , Munoz, A. , Klaébé, A. , Garrigues, B. and Wolf, Et R.(1982) 'STRUCTURE CRISTALLINE DU BIS[C,C-DIMETHYL-HYDROXY-ACETOXY-(2-)]-SPIROPHOSPHORANO-DITHIOFORMIATE DE TRIETHYLAMMONIUM—UN EXEMPLE D'ACTIVATION DU DISULFURE DE CARBONE PAR LES PHOSPHORANURES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 1, 121 — 129

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208073117

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073117>

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.

STRUCTURE CRISTALLINE DU BIS[C,C-DIMETHYL-HYDROXY-ACETOXY-(2-)]-SPIROPHOSPHORANO-DITHIOFORMIATE DE TRIETHYLAMMONIUM—UN EXEMPLE D'ACTIVATION DU DISULFURE DE CARBONE PAR LES PHOSPHORANURES

A. DUBOURG,^a R. ROQUES,^b G. GERMAIN,^c J. P. DECLERCQ,^c
A. MUNOZ,^d A. KLAÉBÉ,^d B. GARRIGUES^d et R. WOLF^d

^aFaculté des Sciences, Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire; ^bLaboratoire de Structure et Vie, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex; ^cLaboratoire de Chimie—Physique et de Cristallographie de Louvain—1348—Louvain—la—Neuve—Belgique; ^dERA CNRS N° 926—Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote—Université Paul Sabatier—118 route de Narbonne—31062—Toulouse Cedex—France.

(Received March 31, 1982; in final form June 23, 1982)

The crystal structure of salt formed from reaction between triethylammonium bis[C,C-dimethyl-hydroxy-acetoxy-(2-)]-spiroposphorane and carbon disulfide, has been determined from X-ray diffraction data. This compound crystallizes in the orthorhombic system space group Pn2₁a with a = 12,239(2), b = 11,169(2), c = 15,424(3) Å. V = 2108,4(6) Å³, Z = 4. It is a spiroposphorane bearing as exocyclic grouping a delocalized dithiocarboxylic anion. The phosphorus atom is at center of an almost perfect trigonal bipyramid. The carbon-sulfur bonds average is 1,66 Å and the S—C—S angle is 129,3°.

La structure cristalline du composé d'addition entre le bis[C,C-diméthyl-hydroxy-acétoxy-(2-)]-spiroposphoranure de triéthylammonium et le disulfure de carbone a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pn2₁a, avec a = 12,239(2), b = 11,169(2), c = 15,424(3) Å. V = 2108,4(6) Å³, Z = 4. C'est un spiroposphorane ayant comme groupement exocyclique un anion dithiocarboxylate délocalisé. L'atome de phosphore occupe le centre d'une bipyramide trigonale presque parfaite. La longueur moyenne des liaisons carbone-soufre est de 1,66 Å et l'angle S—C—S est de 129,3°.

I. INTRODUCTION

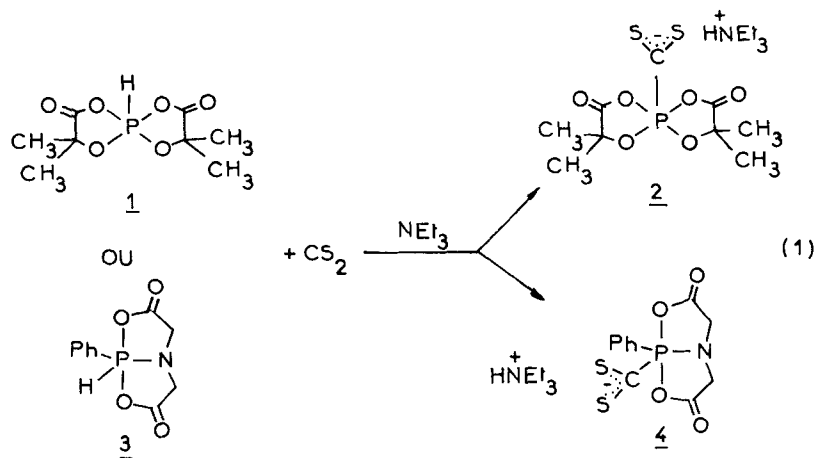
Les réactions des phosphines tertiaires avec le disulfure de carbone sont connues depuis plus d'un siècle.¹ Les composés d'addition obtenus répondent à une structure

bipolaire $R_3\dot{P}-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix}$, postulée par Jensen² et confirmée par diffraction des rayons X³. Ils ont été par la suite étudiés systématiquement par Jensen *et coll.*⁴ La

préparation de phosphinothioformiates, $R_2P-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix} H\dot{N}Et_3$, par action des phos-

phines secondaires sur le disulfure de carbone est une acquisition plus récente.⁵ Ces composés, peuvent être considérés comme des analogues des dithiocarbamates et, à ce titre, ils présentent un double intérêt comme ligands^{5c} et comme exemples d'activation du disulfure de carbone.

Nous avons mis en évidence, au Laboratoire, la formation d'anions phosphoranes par déprotonation de phosphoranes par les bases.⁶ Ces entités du phosphore tétracoordiné à dix électrons, manifestent des propriétés nucléophiles intéressantes vis-à-vis de réactifs électrophiles comme les iodures ou bromures d'alcoyle, les azotures organiques ou le disulfure de carbone.⁷ Avec ce dernier, nous avons isolé des composés cristallisés dont les paramètres de RMN, en solution, sont compatibles avec une structure à phosphore pentacoordiné (schéma 1).



Nous avons entrepris de déterminer la structure cristalline du composé **2**. Ce travail, en plus des informations irremplaçables qu'il doit apporter sur la conformation de ce dérivé, permettra d'établir, sans ambiguïté, la coordinence de l'atome de phosphore, à priori capable de recevoir une paire électronique provenant d'un atome de soufre pour atteindre l'hexacoordination.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Données physiques et cristallographiques:

Le composé **2** cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pn2₁a, avec les paramètres: $a = 12,239(2)$, $b = 11,169(2)$, $c = 15,424(3)$ Å, volume: $2108,4(6)$ Å³. $Z = 4$.

La mesure d'intensité des réflexions a été réalisée sur un diffractomètre Syntex P2₁ utilisant la raie K α du cuivre (1,54180 Å). Un total de 1522 réflexions indépendantes ont été enregistrées jusqu'à un angle de Bragg $2\theta = 114^\circ$. 1450 de celles-ci ont été considérées comme observées [$I \geq 2,5\sigma(I)$]. La structure a été résolue par la méthode de Patterson qui a révélé l'atome de phosphore. Celui-ci introduit dans le programme DIRDIF-80⁸ a permis de révéler l'ensemble des atomes. Les paramètres ont été affinés par application du programme SHELX 76.⁹ Les atomes d'hydrogène ont été placés à 1,08 Å des atomes de carbone porteurs. En ce qui concerne les hydrogènes des groupements méthyle, ils ont été placés en position étoilée. Nous leur avons attribué à tous un $B = 4$ Å² égal à l'agitation thermique moyenne de la molécule.

Description et discussion de la structure:

La Figure 1 est un tracé, exécuté avec le programme PLUTO,¹⁰ de l'anion dithiophosphorane et du cation triéthylammonium. Dans le Tableau II sont rassemblés les principaux angles et distances interatomiques. La géométrie est celle d'une bipyramide trigonale presque parfaite. Les écarts entre les angles valenciel expérimentaux et les angles d'une bipyramide trigonale idéale ne dépassent pas 2°. Ce résultat montre de façon décisive que le composé **2** est un spiroposphorane et non un composé à phosphore hexacoordiné, par retour d'un atome de soufre vers l'atome de phosphore.

Les deux atomes de soufre sont équivalents, les longueurs des liaisons C(2)—S(13) et C(2)—S(14) étant presque identiques (1,65 et 1,67 Å, Tableau II). Cela dénote une délocalisation parfaite de la charge négative entre les deux atomes de soufre. La longueur des liaisons C—S est intermédiaire entre celle d'une liaison C—S simple (1,81 Å)³ et d'une liaison C—S double (1,55 Å).³ Elle est très proche de celle observée dans le composé d'addition entre la triéthylphosphine et le disulfure de

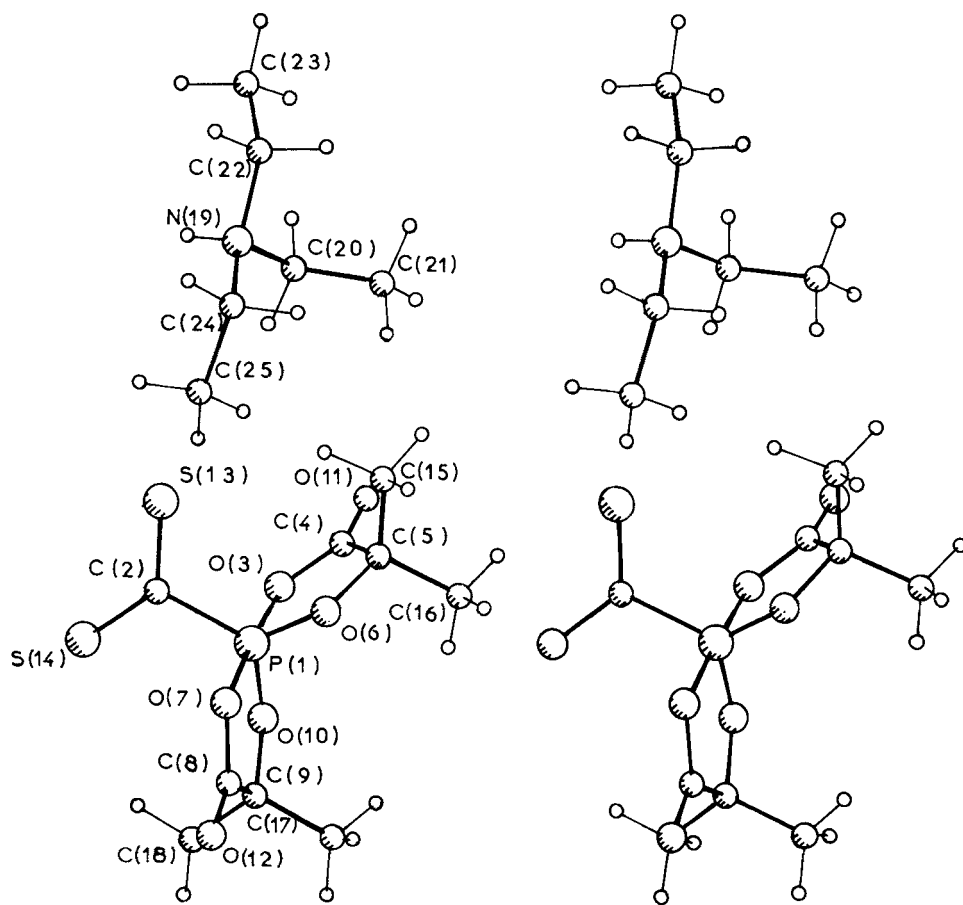


FIGURE 1 Représentation stéréoscopique de l'anion dithiophosphorane et du cation triéthylammonium.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (B \AA^2) ($\times 10^4$)

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
P(1)	-3056(1)	2434(3)	4274(1)	3,15
C(2)	-1784(4)	2114(5)	4860(3)	3,66
O(3)	-2333(3)	2858(4)	3360(2)	3,78
C(4)	-2511(4)	2174(6)	2666(3)	4,37
C(5)	-3390(5)	1247(6)	2839(3)	4,73
O(6)	-3644(2)	1392(4)	3758(2)	3,98
O(7)	-3822(3)	2023(4)	5174(2)	3,89
C(8)	-4504(4)	2860(6)	5458(3)	4,27
C(9)	-4440(4)	3971(5)	4912(3)	3,86
O(10)	-3580(3)	3724(4)	4278(2)	3,63
O(11)	-2045(3)	2308(6)	1985(6)	6,68
O(12)	-5088(3)	2706(5)	6077(3)	6,27
S(13)	-1208(1)	815(3)	4624(1)	6,04
S(14)	-1377(1)	3171(3)	5558(1)	4,66
C(15)	-2968(6)	-17(6)	2706(4)	6,28
C(16)	-4409(6)	1516(9)	2317(4)	6,88
C(17)	-5498(4)	4174(7)	4440(4)	4,89
C(18)	-4091(5)	5059(7)	5441(4)	5,25
N(19)	-618(3)	-3654(4)	3773(2)	4,39
C(20)	-921(4)	-2769(6)	3069(3)	5,81
C(21)	-1909(6)	-3050(10)	2536(5)	9,01
C(22)	-349(5)	-4888(6)	3455(5)	6,73
C(23)	706(6)	-4861(8)	2977(6)	8,68
C(24)	-1573(5)	-3749(6)	4424(3)	5,32
C(25)	-1840(6)	-2589(7)	4950(4)	7,08
H15A	-2757(6)	-174(6)	2036(4)	
H15B	-3606(6)	-630(6)	2899(4)	
H15C	-2257(6)	-156(6)	3109(4)	
H16A	-4249(6)	1422(9)	1631(4)	
H16B	-4662(6)	2423(9)	2453(4)	
H16C	-5049(6)	904(9)	2506(4)	
H17A	-6140(4)	4360(7)	4901(4)	
H17B	-5703(4)	3383(7)	4072(4)	
H17C	-5408(4)	4926(7)	4006(4)	
H18A	-4715(5)	5253(7)	5917(4)	
H18B	-3984(5)	5825(7)	5023(4)	
H18C	-3331(5)	4864(7)	5767(4)	
H19	-71(37)	-3338(46)	4047(31)	
H20A	-1023(4)	-1892(6)	3351(3)	
H20B	-217(4)	-2766(6)	2646(3)	
H21A	-2010(6)	-2388(10)	2032(5)	
H21B	-2620(6)	-3049(10)	2951(5)	
H21C	-1813(6)	-3924(10)	2246(5)	
H22A	-217(5)	-5465(6)	4007(5)	
H22B	-992(5)	-5254(6)	3056(5)	
H23A	916(6)	-5754(8)	2766(6)	
H23B	1360(6)	-4505(8)	3370(6)	
H23C	585(6)	-4294(8)	2418(6)	
H24A	-2299(5)	-4057(6)	4093(3)	
H24B	-1354(5)	-4382(6)	4923(3)	
H25A	-2504(6)	-2683(7)	5306(4)	
H25B	-2064(6)	-1951(7)	4355(4)	
H25C	-1120(6)	-2277(7)	5185(4)	

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$)[illegible]

carbone (Tableau II bis). Cependant, la symétrie des deux atomes de soufre par rapport à la liaison P—CS₂ est plus parfaite dans le composé **2** que dans le composé d'addition: P(1)—C(2)—S(13): 115,1°, P(1)—C(2)—S(14): 115,6°, pour **2**, alors que dans le composé d'addition (phosphine, CS₂), les deux angles P—C—S sont différents³: 119,0° et 113,0°.

Le plan formé par les atomes P(1), C(2), S(13) et S(14) est presque confondu avec le plan équatorial O(10), O(6), C(2), P(1) (angle dièdre entre les deux plans: 13°, Tableau III).

La longueur de la liaison P(1)—C(2) est du même ordre de grandeur que dans les spirophosphoranes à liaison P—C exocyclique connus,¹¹ où ce paramètre est compris entre 1,775 et 1,838 Å. Elle se rapproche de la longueur de la liaison P—C des ylures, comme le composé: Ph₃P=C(CN)₂ (1,75 Å).¹²

Les cycles dioxaphospholane sont pratiquement plans, comme dans le cas de l'anion de l'hydroxophosphorane **5**.¹³ Les angles de torsion sont compris entre 0° et

TABLEAU II
Principales distances (Å) et angles de liaison (°)

C(2)—P(1)	1,836(5)	O(3)—P(1)—C(2)	91,2(2)	C(8)—O(7)—P(1)	114,6(4)
O(3)—P(1)	1,731(3)	O(6)—P(1)—C(2)	119,3(3)	C(9)—C(8)—O(7)	111,4(4)
O(6)—P(1)	1,582(5)	O(6)—P(1)—O(3)	91,4(2)	O(12)—C(8)—O(7)	122,3(6)
O(7)—P(1)	1,738(4)	O(7)—P(1)—C(2)	90,7(2)	O(12)—C(8)—C(9)	126,3(6)
O(10)—P(1)	1,577(5)	O(7)—P(1)—O(3)	178,1(2)	O(10)—C(9)—C(8)	104,8(4)
S(13)—C(2)	1,654(6)	O(7)—P(1)—O(6)	87,8(2)	C(17)—C(9)—C(8)	110,6(5)
S(14)—C(2)	1,673(6)	O(10)—P(1)—C(2)	121,4(3)	C(17)—C(9)—O(10)	108,9(4)
C(4)—O(3)	1,334(7)	O(10)—P(1)—O(3)	87,8(2)	C(18)—C(9)—C(8)	111,9(4)
C(5)—C(4)	1,517(9)	O(10)—P(1)—O(6)	119,3(2)	C(18)—C(9)—O(10)	107,8(4)
O(11)—C(4)	1,204(6)	O(10)—P(1)—O(7)	91,1(2)	C(18)—C(9)—C(17)	112,4(5)
O(6)—C(5)	1,461(6)	S(13)—C(2)—P(1)	115,1(3)	C(9)—O(10)—P(1)	117,9(3)
C(15)—C(5)	1,52 (1)	S(14)—C(2)—P(1)	115,6(3)	C(22)—N(19)—C(20)	114,6(4)
C(16)—C(5)	1,515(9)	S(14)—C(2)—S(13)	129,3(3)	C(24)—N(19)—C(20)	113,1(4)
C(8)—O(7)	1,327(7)	C(4)—O(3)—P(1)	114,4(4)	C(24)—N(19)—C(22)	110,5(4)
C(9)—C(8)	1,502(8)	C(5)—C(4)—O(3)	111,5(4)	C(21)—C(20)—N(19)	114,8(6)
O(12)—C(8)	1,205(6)	O(11)—C(4)—O(3)	123,5(6)	C(23)—C(22)—N(19)	112,0(5)
O(10)—C(9)	1,463(6)	O(11)—C(4)—C(5)	125,1(5)	C(25)—C(24)—N(19)	113,3(5)
C(17)—C(9)	1,502(7)	O(6)—C(5)—C(4)	104,3(4)		
C(18)—C(9)	1,525(9)	C(15)—C(5)—C(4)	111,7(5)		
C(20)—N(19)	1,498(7)	C(15)—C(5)—O(6)	107,9(5)		
C(22)—N(19)	1,518(8)	C(16)—C(5)—C(4)	110,7(6)		
C(24)—N(19)	1,487(6)	C(16)—C(5)—O(6)	108,6(5)		
C(21)—C(20)	1,495(9)	C(16)—C(5)—C(15)	113,1(6)		
C(23)—C(22)	1,49 (1)	C(5)—O(6)—P(1)	118,2(4)		
C(25)—C(24)	1,49 (1)				

TABLEAU II bis

Comparaison de quelques longueurs (Å) et angles (°) de liaison entre les composé **2** et le composé d'addition entre la triéthylphosphine et le disulfure de carbone³

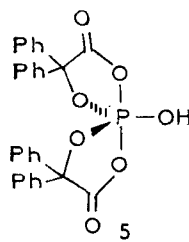
Composé 2				(C ₂ H ₅) ₃ P—CS ₂			
C(2)—P(1)	1,84	S(13)—C(2)—P(1)	115,1	P—C(S)	1,79	S—C—P	119
S(13)—C(2)	1,65	S(14)—C(2)—P(1)	115,6	S—C	1,68	S—C—P	113
S(14)—C(2)	1,67	S(13)—C(2)—S(14)	129,3	S—C	1,69	S—C—S	128

TABLEAU III

Dièdres de torsion dans les cycles P(1)O(3)C(4)C(5)O(6) et P(1)O(7)C(8)C(9)O(10) (convention de Klyne et Prelog¹⁶). Angles dièdres entre le plan P(1)O(6)C(2)O(10) et le plan P(1)C(2)S(13)S(14)


	Dièdres	Angles dièdres/° ($\bar{\sigma} = 1^\circ$)
Cycle P(1)O(3)C(4)C(5)O(6)	P(1)O(3)C(4)C(5)	5
	O(3)P(1)O(6)C(5)	-1
	O(3)C(4)C(5)O(6)	-5
	C(4)C(5)O(6)P(1)	4
Cycle P(1)O(7)C(8)C(9)O(10)	O(10)P(1)O(7)C(8)	2
	P(1)O(7)C(8)C(9)	0
	O(7)P(1)O(10)C(9)	-4
	O(7)C(8)C(9)O(10)	-3
	O(6)P(1)C(2)S(13)	13
	O(6)P(1)C(2)S(14)	-167
	O(10)P(1)C(2)S(13)	-168
	O(10)P(1)C(2)S(14)	13

5° (Tableau III). Cette propriété rapproche les composés **2** et **5** des spiroposphoranes contenant deux ligands pyrocatechol plutôt que des spiroposphoranes préparés à partir d'éthanedioles.¹¹ La planéité des cycles oxo-dioxaphospholane s'explique par la conjugaison des groupements carbonyle qui entraîne un appauvrissement de la densité électronique autour de l'atome de phosphore. La charge positive δ^+ ainsi générée aurait tendance à neutraliser en partie, de façon intramoléculaire, la charge négative de l'anion CS₂⁻. Cet équilibrage interne des charges pourrait expliquer l'éloignement relatif du cation [distances interatomiques minimales S(14)—N(19) et S(13)—N(19): 3,4 Å]. Il peut également justifier que les paramètres du motif P—CS₂ soient presque les mêmes dans le phosphorane **2** et dans le composé d'addition (triéthylphosphine, CS₂), les deux entités étant, dans ces conditions, zwitterioniques.



CONCLUSION

La détermination de la structure cristalline du composé **2** montre que l'atome de phosphore est au centre d'une bipyramide trigonale très peu déformée. Ce résultat confirme la coordinence cinq de cet atome, démontrée en solution. Les longueurs de

liaison et les angles du motif P—C  sont presque les mêmes que dans le dérivé d'addition entre la triéthylphosphine et le disulfure de carbone. Cette convergence

pourrait s'expliquer par le caractère zwitterionnique des deux composés, ce qui est logique dans le cas du composé d'addition mais plus surprenant dans celui de l'anion dithiophosphorane. Il pourrait se justifier par la délocalisation à l'intérieur des cycles oxo-dioxaphospholane, qui produit un appauvrissement de la densité électronique autour de l'atome de phosphore. Cet effet stabilise les spirophosphoranes contenant deux ligands α -hydroxyacide par rapport aux composés isologues sans groupement carbonyle.¹⁴ Il est responsable, également, de la forte acidité de Brønsted des hydroxophosphoranes tels que **5**.¹³ Parmi tous ces composés, le phosphorane **2** occupe une place particulière: les dérivés organophosphorés présentant le motif thio carboxylate exocyclique ne sont décrits, à notre connaissance, que dans le cas des entités à phosphore tri et tétracoordiné à huit électrons. Dans la coordinence cinq seuls sont connus des composés d'insertion entre des phosphoranes à liaison P—NR₂ et le disulfure de carbone qui existent, en fait, à l'état de complexes du phosphore hexacoordiné.¹⁵

PARTIE PRÉPARATIVE

Préparation du composé 2: 0,59 g de phosphorane **1** (1/400 de mole) sont dispersés dans 2,2 g de CS₂ (approximativement 1/40 de mole, soient 10 équivalents par rapport à **1**). Le phosphorane est dissous par addition de 1 ml de THF. 0,25 g de NEt₃ (1/400 de mole) sont ajoutés. Il se produit un échauffement modéré. La solution se colore en rouge vermillon, puis se divise en deux couches non miscibles. Le solvant est alors chassé sous vide: il reste une huile rouge qui se concrétise brusquement en une poudre orangée. Celle-ci est purifiée par dissolution dans 20 ml de CH₂Cl₂ et reprécipitation par 30 ml d'éther. Des aiguilles orangées sont finalement obtenues. Rendement: 70%. RMN³¹P (CDCl₃, 36,43 MHz, réf. H₃PO₄): -48,2. RMN¹H (CDCl₃, réf. int. TMS): 3,3 (q, 6 prot., N—CH₂) 1,83 (d, J = 15 Hz, 12 prot., C—CH₃) 1,45 (t, 9 prot., N—CH₂—CH₃). I.R. (CH₂Cl₂) $\nu_{C=O}$ = 1760 cm⁻¹.

Analyse: C₁₅H₂₈NO₆PS₂% Calc. C, 43,58; H, 6,77; N, 3,35; P, 7,43; S, 15,34; Tr. C, 43,57; H, 6,76; N, 3,47; P, 8,00; S, 15,23.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Direction de l'Office Central de Mécanographie d'Abidjan qui leur a permis d'effectuer une partie des calculs sur ses ordinateurs IBM 370-145.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem. Suppl.*, **1**, 1 (1861).
2. K. A. Jensen, *J. Prakt. Chem.*, **148**, 101 (1937).
3. T. N. Margulis et D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2311 (1962).
4. K. A. Jensen, O. Dahl et L. Engels-Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1179 (1970).
5. (a) O. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3163 (1971) et références incluses. (b) E. Niecke et R. Rüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 62 (1982). (c) D. H. M. W. Thewissen et A. W. Gal, Symposium on Rhodium in Homogeneous Catalysis, Veszprem, Hongrie, 11-13 septembre 198.
6. B. Garrigues, M. Koenig et A. Munoz, *Tetrahedron Letters*, 4205 (1979).
7. B. Garrigues et A. Munoz, *C.R. Acad. Sci.*, **292** série II, 677 (1981).
8. P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, R. D. Gould, T. H. E. M. Van Den Hark et P. A. J. Prick, DIRDIF 80: An automatic procedure for phase extension and refinement of difference structure factors. Crystallography Laboratory Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, Netherlands. Chemistry Department, University of Edinburgh, West Mains RD, Edinburgh EH9 3JJ, Scotland.
9. G. M. Sheldrick, 1976, SHELX-76. Program for crystal structure determination University of Cambridge, England.
10. S. Motherwell et B. Clegg, 1978, PLUTO. Program for plotting molecular and crystal structures.

11. R. K. Brown, R. O. Day, S. Husebye et R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **17**, 3276 (1978) et références incluses.
12. R. Richter, H. Hartung, S. Deresch et J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **469**, 179 (1980).
13. A. Dubourg, R. Roques, B. Garriques, D. Boyer, A. Munoz et A. Klébé, *C.R. Acad. Sci.*, **293** série II, 757 (1981) et les mêmes auteurs, G. Germain, J. P. Declercq, M. Comtat, *J. Chem. Res.(S)* 180 (1982); *J. Chem. Res.(M)* 1901 (1982).
14. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
15. R. G. Cavell, K. I. The et L. Vande Griend, *Inorg. Chem.*, **20**, 3813 (1981).
16. W. Klyne et V. Prelog, *Experientia*, **16**, 521 (1961).