

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>

ÜBER P-P-HALTIGE CYCLISCHE VERBINDUNGEN, III DIAZATRIPHOSPHOLANE

S. Kleemann^a; E. Fluck^a; H. Riffel^a; H. Hess^a

^a Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität und Frankfurt, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,

To cite this Article Kleemann, S. , Fluck, E. , Riffel, H. and Hess, H.(1983) 'ÜBER P-P-HALTIGE CYCLISCHE VERBINDUNGEN, III DIAZATRIPHOSPHOLANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 17: 2, 245 — 252

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077544

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077544>

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.

ÜBER P—P-HALTIGE CYCLISCHE VERBINDUNGEN, III DIAZATRIPHOSPHOLANE

S. KLEEMANN, E. FLUCK, H. RIFFEL und H. HESS

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität und Frankfurt,
Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft

(Received July 4, 1983)

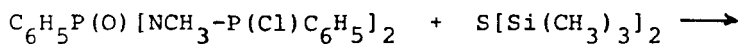
Reaction of phenylphosphonic bis(phenylchlorophosphinomethylamide) (**1**) with hexamethyldisilthiane yields 2,5-dimethyl-1,3,4-triphenyl-1-oxo-3-thio-2,5,1λ⁵,3λ⁵,4λ³-diazatriphospholane (**2**). With elemental sulfur **2** forms the corresponding dithio derivative **3**. The new compounds are characterized by their ³¹P and ¹H nmr spectra, **2** additionally by its mass spectrum. The result of the X-ray analysis of **3** is reported.

Die Umsetzung von Phenylphosphonsäure-bis(phenylchlorphosphinomethylamid) (**1**) mit Hexamethyldisilthian führt zu 2,5-Dimethyl-1,3,4-triphenyl-1-oxo-3-thio-2,5,1λ⁵,3λ⁵,4λ³-diazatriphospholan (**2**). Mit elementarem Schwefel bildet **2** die entsprechende Dithio-Verbindung **3**. Die neuen Verbindungen sind durch ihre ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren, **2** zusätzlich durch sein Massenspektrum charakterisiert. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3** wird mitgeteilt.

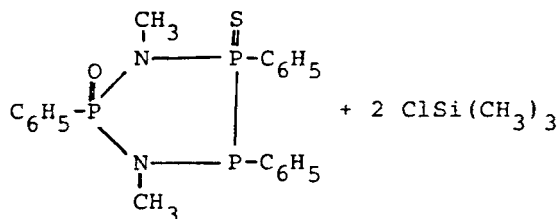
Durch Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff mit PCl₃ konnten wir auf einfache Weise ein Tetraaza-diphosphapentalen mit einer direkten P—P-Bindung darstellen.¹ Zu cyclischen P—P-haltigen Heterocyclen führen auch die Reaktionen von *N,N'*-Dimethylharnstoff² oder weiteren Harnstoffderivaten mit Phosphor(III)-Verbindungen.³⁻⁶ Über die Darstellung zweier Diazatriphospholane wird im folgenden berichtet.

A. 2,5-DIMETHYL-1,3,4-TRIPHENYL-1-OXO-3-THIO-2,5,1λ⁵,3λ⁵,4λ³- DIAZATRIPHOSPHOLAN (**2**)

Eine äquimolare Mischung von Phenylphosphonsäure-bis(phenylchlorphosphinomethylamid) **1** und Hexamethyldisilthian spaltet schon beim schwachen Erwärmen Trimethylsilylchlorid ab:



1



2

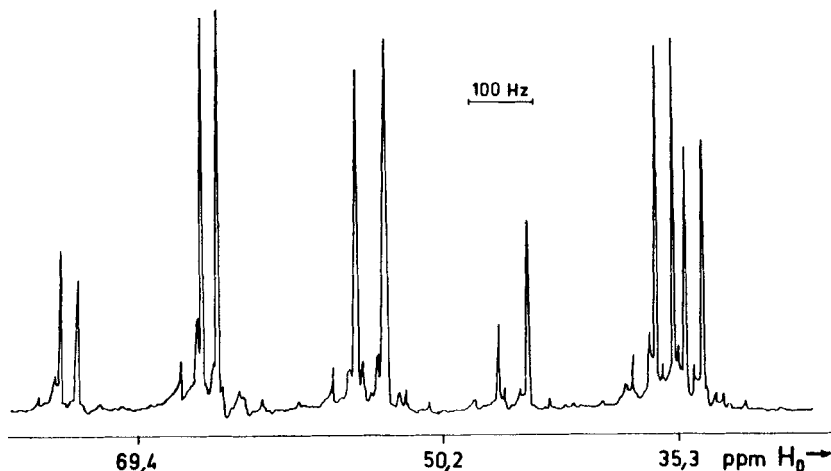


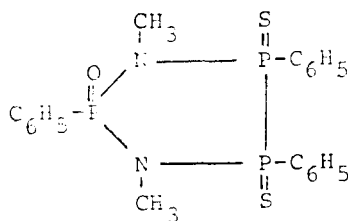
ABBILDUNG 1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OP}_3\text{S}$ (**2**) in CDCl_3 .

Aus dem Reaktionsgemisch kann die in guten Ausbeuten entstandene Verbindung **2** in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Sie ist in Benzol, Toluol und Chloroform sehr leicht löslich. In *n*-Pentan und Wasser ist sie dagegen unlöslich.

Das P—H-entkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die P(O)-Gruppierung zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta_1 = 35.3$ ppm. Die Aufspaltung des Signals entspricht Kopplungskonstanten von $^2J(\text{PNP}) = 45.8$ Hz und 25.2 Hz, wobei wir die größere aufgrund des Vergleichs mit den Daten anderer Verbindungen der Kopplung P(O)—N—P(S) zuordnen. Das Signal des P(S)-Kerns tritt bei $\delta_2 = 50.2$ ppm auf. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{PNP})$ beträgt 45.8 Hz, die Kopplungskonstante $^1J(\text{PP}) = 216.5$ Hz. Das Phosphor(III)-Atom hat eine chemische Verschiebung von $\delta_3 = 69.4$ ppm und es wiederholen sich die genannten Aufspaltungen. Bezüglich des ^1H -NMR-Spektrums von **2** vgl. die Angaben im Experimentellen Teil.

B. 2,5-DIMETHYL-1,3,4-TRIPHENYL-1-OXO-3,4-DITHIO-2,5,1 λ^5 ,3 λ^5 ,4 λ^5 -DIAZATRIPHOSPHOLAN (**3**)

Wird die oben beschriebene Verbindung **2** mit der äquimolaren Menge elementarem Schwefel in Toluol erhitzt, tritt Aufschwefelung des dreiwertigen Phosphors ein. Beim Abkühlen der Lösung wird die Verbindung **3** in großen Kristallen ausgeschieden. **3** ist bei Zimmertemperatur gegen Wasser über lange Zeit beständig. Das in CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommene $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_1 = 25.4$ ppm und einer Kopplungskonstante $^2J(\text{PNP}) = 9.14$ Hz, das von der Phosphonsäuregruppe verursacht ist, sowie ein doppelt so intensives Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_2 = 62.4$ ppm. Die Daten des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung sind im Experimentellen Teil vermerkt.



3

C. MOLEKÜLSTRUKTUR VON 3

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die oben angegebene Fünfring-Struktur. Da sämtliche Phosphor-Atome in derselben Oxidationsstufe vorliegen, sind keine unterschiedlichen P—N-Bindungslängen zu erwarten. Die Längen der P—N, der P—P- und der weiteren Bindungen zu exocyclischen Atomen stimmen mit früher gemachten Beobachtungen sehr gut überein.^{2,7,8} Die an die P—P-Ringbindung gebundenen Schwefel-Atome und Phenyl-Gruppen sind jeweils cis-ständig, während die an das Phosphor-Atom P3 gebundene Phenyl-Gruppe sich in trans-Stellung zu den anderen Phenyl-Gruppen befindet. Die Koordination der Phosphor-Atome ist tetraedrisch, die mittleren Bindungswinkel liegen für alle Phosphor-Atome um 109°. Die aneinander gebundenen Phosphor-Atome haben einen etwas kleineren Ringwinkel als das Atom P3, dessen Koordinationssphäre mehr einem idealen Tetraeder gleichkommt. Die Stickstoff-Atome sind nahezu planar koordiniert. Die Molekülgeometrie wird zusätzlich durch einige ausgezeichnete Ebenen, die in Tabelle V zusammen mit den Winkeln zwischen diesen Ebenen aufgeführt sind, beschrieben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ(³¹P) beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die che-

TABELLE I

Auszug aus dem Massenspektrum von 2 bei Anregungsenergien von 80 und 20 eV

m/e (80 eV)	Intensität	m/e (20 eV)	Intensität	Fragmente
462	w	462	vw	(M + S) ⁺
430	vs	430	vs (b.p.)	M ⁺
398	vs	398	vs	(M - S) ⁺
338	s	338	s	(M - O, C ₆ H ₅) ⁺
322	s	322	s	(M - S, C ₆ H ₅) ⁺
213	vs	213	w	(M - S, P, 2C ₆ H ₅) ⁺
138	w	—	—	(OPNC ₆ H ₅) ⁺
109	w	—	—	(PC ₆ H ₅) ⁺
60	vs (b.p.)	60	s	(PNCH ₃) ⁺

s = stark, vs = sehr stark, w = schwach, vw = sehr schwach, vvw = äußerst schwach, b.p. base peak.

TABELLE II
Kristalldaten von **3** bei ca. 150 K

Summenformel	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ OP ₃ S ₂	Formelgewicht	462.46
Kristallsystem	monoklin	Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [pm]	911.8(2)*		
b [pm]	905.2(1)	β [°]	91.28(2)
c [pm]	2656.9(4)		
V [pm ³ · 10 ⁶]	2192.4(7)	Z	4
ρ _{rönt.} [g/cm ³]	1.401		
μ [cm ⁻¹] (für MoKα)	4.87		

*In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen, bezogen auf die letzten Dezimalen, an.

TABELLE III
Ortsparameter (· 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren exp(− 8π²U · sin²θ/λ²) (in pm²) in **3**

Atom	x/a	y/b	z/c	U
S1	2765(1)	3236(1)	4721(1)	304(3)
S2	4776(1)	3316(1)	3469(1)	329(3)
P1	2235(1)	4863(1)	4290(1)	195(3)
P2	3544(1)	5000(1)	3586(1)	197(3)
P3	360(1)	4836(1)	3372(1)	202(3)
O	− 728(2)	5917(2)	3186(1)	302(8)
N1	595(2)	4744(2)	3994(1)	226(8)
N2	2066(2)	5269(2)	3210(1)	237(9)
C1	− 703(3)	4305(3)	4292(1)	306(11)
C2	2286(3)	5522(4)	2661(1)	358(13)
C11	2300(3)	6646(3)	4586(1)	229(10)
C12	1317(3)	7759(3)	4552(1)	295(11)
C13	1435(4)	9139(3)	4670(1)	377(13)
C14	2534(4)	9408(3)	5025(1)	381(13)
C15	3515(3)	8320(3)	5165(1)	368(12)
C16	3397(3)	6940(3)	4944(1)	281(11)
C21	4493(3)	6741(3)	3599(1)	215(10)
C22	5998(3)	6769(3)	3692(1)	296(11)
C23	6726(3)	8110(3)	3719(1)	347(12)
C24	5960(3)	9415(3)	3658(1)	335(12)
C25	4456(3)	9395(3)	3566(1)	327(12)
C26	3734(3)	8059(3)	3533(1)	250(10)
C31	− 77(3)	2980(3)	3178(1)	213(10)
C32	507(3)	1772(3)	3440(1)	256(10)
C33	122(3)	353(3)	3299(1)	285(11)
C34	− 839(3)	120(3)	2892(1)	318(11)
C35	− 1418(3)	1313(3)	2628(1)	329(12)
C36	− 1044(3)	2740(3)	2773(1)	284(11)

TABELLE IV

Bindungsabstände (in pm) und –winkel (in °) in 3

P1—S1	192.1(1)	C11—C12	139.0(4)
P1—P2	224.5(1)	C12—C13	138.0(4)
P1—N1	167.7(2)	C13—C14	138.2(5)
P1—C11	179.6(3)	C14—C15	137.7(5)
N1—C1	149.2(3)	C15—C16	138.3(4)
		C16—C11	139.1(4)
P2—S2	192.3(1)	C21—C22	138.9(4)
P2—N2	167.7(2)	C22—C23	138.4(4)
P2—C21	179.9(3)	C23—C24	138.0(4)
N2—C2	149.5(3)	C24—C25	138.8(4)
		C25—C26	137.9(4)
		C26—C21	138.8(4)
P3—O	147.2(2)	C31—C32	139.4(4)
P3—N1	166.4(2)	C32—C33	138.1(4)
P3—N2	167.0(2)	C33—C34	139.2(4)
P3—C31	179.9(3)	C34—C35	138.6(4)
		C35—C36	138.8(4)
		C36—C31	139.5(4)
S1—P1—P2	114.1(1)	P1—C11—C12	121.6(2)
S1—P1—N1	116.1(1)	P1—C11—C16	119.2(2)
S1—P1—C11	115.0(1)	C12—C11—C16	119.1(2)
P2—P1—N1	95.6(1)	C11—C12—C13	120.4(2)
P2—P1—C11	107.6(1)	C12—C13—C14	119.6(3)
N1—P1—C11	106.4(1)	C13—C14—C15	121.1(3)
		C14—C15—C16	119.1(3)
S2—P2—P1	114.5(1)	C15—C16—C11	120.8(3)
S2—P2—N2	118.9(1)		
S2—P2—C21	114.5(1)	P2—C21—C22	119.5(2)
P1—P2—N2	94.0(1)	P2—C21—C26	120.8(2)
P1—P2—C21	107.3(1)	C22—C21—C26	119.6(2)
N2—P2—C21	105.3(1)	C21—C22—C23	119.7(3)
		C22—C23—C24	120.2(3)
		C23—C24—C25	120.3(3)
		C24—C25—C26	119.4(3)
		C25—C26—C21	120.6(3)
O—P3—N1	116.0(1)	P3—C31—C32	120.7(2)
O—P3—N2	112.5(1)	P3—C31—C36	119.9(2)
O—P3—C31	112.4(1)	C32—C31—C36	119.4(2)
N1—P3—N2	99.7(1)	C31—C32—C33	120.1(2)
N1—P3—C31	105.1(1)	C32—C33—C34	120.2(2)
N2—P3—C31	110.3(1)	C33—C34—C35	120.1(2)
		C34—C35—C36	119.8(2)
P1—N1—P3	123.8(1)	C35—C36—C31	120.4(2)
P1—N1—C1	118.6(2)		
P3—N1—C1	116.9(2)		
P2—N2—P3	123.6(1)		
P2—N2—C2	118.7(2)		
P3—N2—C2	115.7(2)		

TABELLE V

(a) Ausgezeichnete Ebenen und Atomabstände von diesen Ebenen (in pm), (b) ausgewählte Winkel zwischen diesen Ebenen (in °) in 3

(a)		Atome, die e die Ebenen definieren, und Abstände											
Ebene		P1	P2	N2	P3	N1	C15	C16	C25	C26	C35	C36	
A		5.7	-10.9	13.9	-7.9	-9							
B		-2	.2	C13	C14								
C		.3	.3	C23	C24								
D		.0	-4	C33	C34								

(b)		B	C	D
A		80.5	81.5	81.4

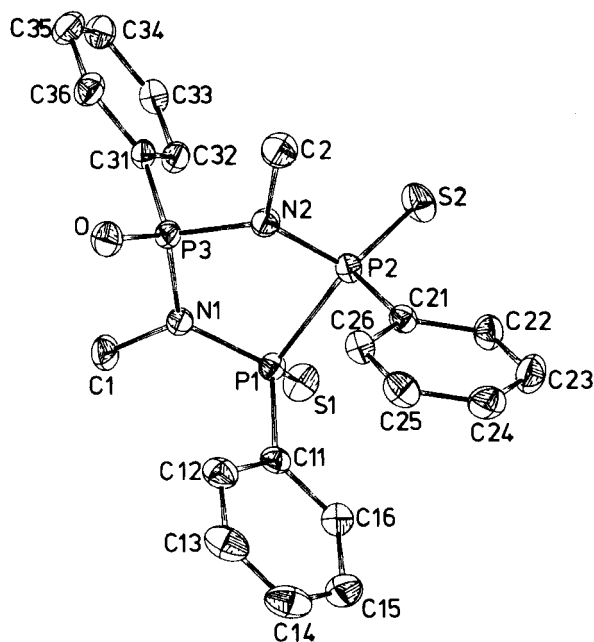


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von $C_{20}H_{21}N_2OP_3S_2$ (3). Für die Darstellung der Schwingungselipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP¹² verwendet.

mischen Verschiebungen $\delta(^1H)$ auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

2,5-Dimethyl-1,3,4-triphenyl-1-oxo-3-thio-2,5,1 λ^5 ,3 λ^5 ,4 λ^5 -diazatriphospholan (2): 2.21 g (4.71 mmol) Phenylphosphonsäure-bis(phenylchlorphosphinomethylamid) werden in 10 ml trockenem Benzol gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 0.84 g (4.71 mmol) Hexamethyldisilthian versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erhitzt und das entstehende Trimethylchlorsilan abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Der feste Rückstand wird aus $CHCl_3$ /Diethylether umkristallisiert. 2 fällt in Form farbloser rhombischer Kristalle an. Schmelzpunkt 128–133°C. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zusatz von Ether weiteres Produkt isolieren. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkristallisieren 1.09 g (54% d.Th.). $C_{20}H_{21}N_2OP_3S$ (430.4) Ber. C, 55.82; H, 4.92; N, 6.51; O, 3.72; P, 21.59; S, 7.45; Gef. C, 56.07; H, 5.13; N, 6.49; P, 21.80; S, 7.46. 1H -NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta_1 = 2.27$ ppm (tripl.); $^3J(HCNP) = 8.9$ Hz. $\delta_2 = 2.63$ ppm (tripl. v. dubl.); $^3J(HCNP) = 11.4$ Hz; $^4J(HCNPP) = 1.7$ Hz. $\delta_3 = 6.67$ –8.33 ppm (multipl.).

2,5-Dimethyl-1,3,4-triphenyl-1-oxo-3,4-dithio-2,5,1 λ^5 ,3 λ^5 ,4 λ^5 -diazatriphospholan (3): 1.52 g (3.53 mmol) 2 werden in ca. 10 ml wasserfreiem Toluol mit 113.2 mg (3.53 mmol) Schwefel versetzt und unter Rühren 15 Stdn. auf 100°C erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung scheidet sich eine hellgelbe Verunreinigung ab, von der abdekantiert wird. Beim Stehenlassen kristallisiert 3 in Form farbloser Rhomboeder aus. Schmelzpunkt 196°C. Die Ausbeute beträgt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol 1.13 g (69% d. Th.). $C_{20}H_{21}N_2OP_3S_2$ (462.5) Ber. C, 51.94; H, 4.58; N, 6.06; O, 3.46; P, 20.09; S, 13.87; Gef. C, 51.27; H, 4.54; N, 5.95; P, 20.05; S, 14.29. 1H -NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\delta_1 = 2.74$ ppm (X_3AA' -Syst.); $^3J(HCNP) = 10$ Hz. $\delta_2 = 6.93$ –8.46 ppm (multipl.).

Röntgenstrukturanalyse von 3. Die Intensitäten der Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, das mit einer Tieftemperatureinrichtung (ca. 150 K) ausgerüstet war, mit $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) und ω -Abtastung gesammelt. Von 3851 symmetrieunabhängigen Beugungsreflexen, die im Bereich von $2.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ lagen, hatten 482 eine Intensität, die kleiner als 2σ war und die deshalb in die Verfeinerungsrechnungen als unbeobachtete Reflexe eingingen. Die Gitterkonstanten wurden aus verfeinerten Winkelwerten von 22 ausgewählten Reflexen ($24^\circ < 2\theta < 35^\circ$) errechnet. Die Umrechnung ohne Berücksichtigung des Absorptionseinflusses in relative Struktur Faktoren auf übliche Weise sowie die weiteren Berechnungen zur Strukturbestimmung wurden an der Rechenanlage CDC

6600/CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums mit dem Programmsystem X-RAY 76⁹ durchgeführt. Zur Berechnung der Strukturfaktoren aus Parametergleichungen wurden die Werte von Cromer und Mann¹⁰ verwendet. Die Kristallstruktur (Kristalldaten s. Tabelle II) wurde mittels des Programms Multan¹¹ nach direkten Methoden gelöst. Die Bestimmung der Vorzeichen von 350 E-Werten mit $E \geq 1.7$ führte über eine E-Synthese unmittelbar zur Lokalisierung der Ringatome sowie dem größten Teil der daran gebundenen Atome. Die Ortsparameter der noch fehlenden Atome außer Wasserstoff wurden aus Fourier— bzw. auch Differenz-Fourier-Synthesen gewonnen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte in diesem Stadium der Strukturaufklärung mit isotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.088$ und mit anisotropen Temperaturfaktoren bei $R = 0.058$. Die Einbeziehung der Wasserstoffatome (Koordinaten, isotrope Temperaturfaktoren) in die Strukturfaktorenrechnung—die Koordinaten derselben wurden, soweit möglich, berechnet und mit einer Differenz-Fourier-Synthese verglichen bzw. daraus entnommen—verbesserte den R -Wert mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome auf $R_1 = 0.036$ ($R_1 = \Sigma |F_0| - |F_c| / \Sigma F_0$) und $R_2 = 0.039$ ($R_2 = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2}$). In den Tabellen III–V sind die Resultate der Strukturbestimmung aufgeführt. Die Atombezeichnungen entsprechen denjenigen in Abbildung 2.

Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome und der Orts- und isotropen Temperaturparameter der Wasserstoffatome können von den Autoren angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

LITERATUR

1. S. Kleemann, E. Fluck und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 137 (1981).
2. H. Riffel, S. Kleemann, H. Hess und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
3. H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **112**, 1365 (1979).
4. H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **113**, 1847 (1980).
5. N. Weferling, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 167.
6. W. S. Sheldrick, S. Pohl, H. Zamankhan, M. Banek, D. Amirzadeh-Asl und H. W. Roesky, *Chem. Ber.*, **114**, 2132 (1981).
7. D. Lux, W. Schwarz, H. Hess und W. Zeiss, *Z. Naturforsch.*, **B33** 723 (1978).
8. E. Fluck, H. Richter, H. Riffel und H. Hess, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 87 (1982).
9. J. M. Stewart (Editor), The X-Ray System, Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland, USA.
10. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321 (1968).
11. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq, MULTAN 77, A Program for Automatic Solution of Crystal Structures, University of York, York, England, und Université Louvain-la-Neuve, Belgique (1977).
12. C. K. Johnson, ORTEP-Report, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1965.