

Structure Cristalline et Moléculaire à -150°C de la Diisopropyl-3,4 Méthyl-5 Δ 4-Thiazoline Thione-2. Problèmes Conformationnels

PAR GÉRARD PÈPE ET MARCEL PIERROT

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint Jérôme,
13397 Marseille/Cédex 4, France

(Reçu le 11 septembre 1975, accepté le 29 septembre 1975)

As part of a continuing study of the geometries and conformations of compounds derived from Δ 4-thiazoline-2-thione, the crystal and molecular structure of the compound $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{S}_2\text{N}$ has been determined. The crystals are orthorhombic ($P2_12_12_1$) with $Z=4$, $a=15.696$, $b=11.562$, $c=6.610$ Å. The structure was solved by the heavy-atom method with 1841 independent reflexions collected on a Nonius CAD-4 diffractometer, and has been refined by least-squares calculations to a final $R=0.047$. The thiazoline ring is planar, and in this case the conformation of the isopropyl groups is also controlled by intramolecular interactions.

Introduction

La détermination de cette structure a été entreprise à la suite de la détermination de la structure de la diisopropyl-3,4 Δ 4-thiazoline thione-2 (Pèpe & Pierrot, 1976), afin de voir l'incidence d'un groupement méthyle en position 5 (Fig. 1) sur la géométrie du cycle thiazolinique d'une part, et sur la conformation des groupements isopropyles d'autre part, pour comprendre la réactivité de l'atome de soufre exocyclique qui est sensible à la nature du substituant en 5, le reste de la molécule restant inchangé par ailleurs (Roussel, 1973). Dans le cas de ce composé, il nous faudra aussi étudier les contacts moléculaires au niveau des isopropyles afin d'évaluer leur incidence sur la conformation observée.

Données expérimentales

La synthèse du produit est obtenue suivant la réaction de Hantzsch (Roussel, 1973). Les cristaux sont préparés par recristallisation de la poudre de synthèse dans de l'alcool éthylique. Il est à noter que, comme dans le cas de la diisopropyl-3,4 Δ 4-thiazoline thione-2, la phase obtenue est toujours la même quelles que soient les conditions de cristallisation (même à -60°C dans du chloroforme). Par ailleurs, des analyses entropiques différentielles effectuées entre 0° et le point de fusion des deux composés n'ont montré aucune transition, alors qu'en solution il existe pour les deux molécules deux conformations dominantes mises en évidence par spectrométrie RMN (Roussel, 1973). La maille a été déterminée par clichés de précession, $a=15,70$ (2), $b=11,57$ (1), $c=6,62$ (1) Å, le réseau est orthorhombique, l'absence de réflexions d'indice impair sur les rangées $h00$, $0k0$, $00l$, conduit au groupe d'espace $P2_12_12_1$. La densité mesurée par flottaison dans un mélange tétrachlorure de carbone/benzène donne $\rho=1,12$ (2) g cm^{-3} , ce qui conduit à un nombre de molécules par maille $Z=4$. Un premier enregistrement des inten-

sités à l'aide de la raie $\text{Mo K}\alpha$ sur un cristal taillé en sphère de 0,2 mm de diamètre afin de rendre les effets d'absorption négligeables a été effectué à température ambiante; les conditions expérimentales étant celles décrites dans l'article précédent (Pèpe & Pierrot, 1976). Un balayage jusqu'à $\theta \leq 35^{\circ}$ a permis de collecter 600 réflexions indépendantes répondant au critère $I \geq 3\sigma I$, ces mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation et utilisées pour l'étude préliminaire de la structure. Un second enregistrement a été effectué à basse température ($-150 \pm 1^{\circ}\text{C}$) jusqu'à $\theta \leq 40^{\circ}$ a permis de mesurer 1841 réflexions indépendantes répondant au critère $I \geq 3\sigma I$. La maille obtenue à cette température sur le diffractomètre automatique et affinée par moindres carrés à l'aide de 15 réflexions est: $a=15,696$ (8), $b=11,562$ (5), $c=6,610$ (3) Å. On note peu de variation du volume de la maille.

Résolution de la structure et affinement

La structure a été résolue à l'aide de la méthode de l'atome lourd; elle a permis de localiser les atomes de soufre. Des sections de Fourier et de Fourier différence ont donné la position des autres atomes de la molécule. Une mise à l'échelle absolue des intensités par la méthode statistique de Wilson (1942) conduit à un facteur d'agitation thermique global $\bar{B}=4,5$ Å². L'ensemble des paramètres ainsi déterminés conduit à un facteur $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$ de 0,28.

Les affinements des paramètres atomiques ont été faits à l'aide de l'enregistrement effectué à basse température. Une mise à l'échelle absolue des intensités donne un facteur d'agitation thermique global $\bar{B}=2,7$ Å². Quatre cycles d'affinements par moindres carrés à l'aide du programme SFLS-5 de Prewitt (1966) en agitation thermique isotrope ont conduit aux facteurs $R_1=0,105$ et $R_2 = [\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum W F_o^2]^{1/2} = 0,118$, les facteurs de structure ayant tous le même poids $W=1$.

Pour la diffusion des atomes nous avons utilisé le développement de Pepinsky, les constantes étant celles données par Moore (1963) nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes de soufre (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968).

Cinq cycles d'affinements supplémentaires en affectant les atomes de facteurs d'agitation thermique anisotrope ont permis d'obtenir $R_1=0,061$ et $R_2=0,065$.

Des sections de Fourier différence ont permis la localisation de l'ensemble des atomes d'hydrogène, leurs positions ont été affinées, leurs facteurs d'agitation thermique étant arbitrairement fixés: 5 \AA^2 pour ceux des méthyles isopropyliques, 3 \AA^2 pour les autres qui sont plus proches du cycle thiazolinique. Cela permet d'atteindre des facteurs $R_1=0,051$ et $R_2=0,054$ et un facteur statistique $S=[\sum W(|F_o|-|F_c|)^2/M-N]^{1/2}$ de 1,87.

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^5$) et écarts-type correspondants du squelette moléculaire

	x	y	z
S(1)	24872 (2)	5887 (3)	68 (6)
S(2)	43415 (3)	9743 (6)	7847 (11)
N	29853 (15)	21194 (20)	25194 (35)
C(2)	33116 (15)	13044 (22)	12397 (35)
C(4)	20803 (16)	21770 (22)	25740 (38)
C(5)	17151 (15)	13940 (23)	12651 (38)
C(6)	36433 (20)	28722 (26)	36460 (41)
C(61)	36402 (22)	40967 (34)	28569 (53)
C(62)	36582 (18)	26211 (32)	58595 (54)
C(7)	16688 (18)	30461 (23)	39854 (41)
C(71)	11653 (23)	40091 (34)	29295 (57)
C(72)	12137 (18)	24748 (32)	57452 (54)
C(8)	7890 (13)	11202 (26)	8924 (49)

Afin de rapprocher ce facteur d'une valeur unitaire, les facteurs de structure ont été pondérés, à l'aide du schéma suivant: $W = 1/[\sigma^2(F_o) + KF_o^2]$, K étant déterminé graphiquement (Pèpe & Pierrrot, 1976), dans un dernier cycle d'affinement. Les différents facteurs acquièrent les valeurs suivantes: $K=0,05$; $S=0,98$; $R_1=0,047$;

et $R_2=0,052$.* Sur les Tableaux 1 et 2 ont été portés les valeurs des paramètres atomiques ainsi obtenus avec leurs écarts-type respectifs, ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent calculé à l'aide de l'approximation quadratique: $B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2)$ (a, b, c étant les paramètres cristallins). Sur le Tableau 3, ont été mises les coordonnées relatives aux atomes d'hydrogène avec leurs écarts-type.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31425: 15 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

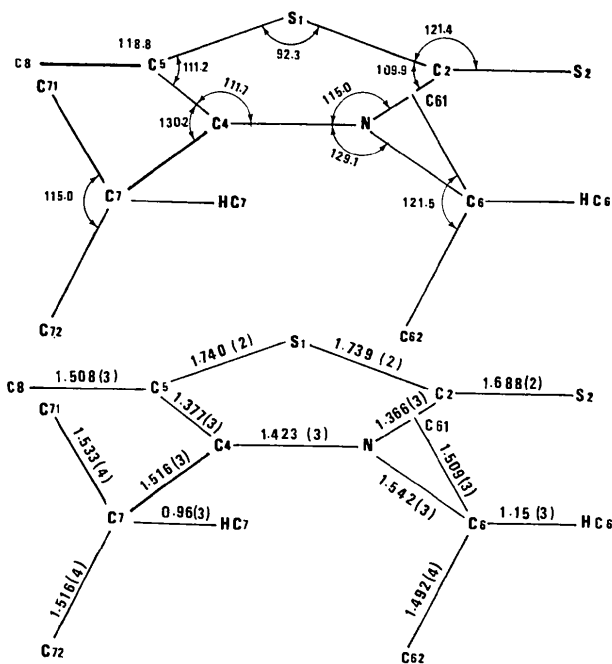


Fig. 1. Paramètres interatomiques intramoléculaires avec écarts-type correspondants sur les distances. Les écarts types sur les angles étant compris entre 0,1 et 0,2°.

Tableau 2. Paramètres thermiques ($\times 10^5$) et écarts-type correspondants du squelette moléculaire avec le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent

	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S(1)	1,37	140 (0)	317 (3)	597 (6)	-7 (2)	5 (3)	-80 (2)
S(2)	2,56	154 (2)	700 (5)	1384 (16)	-60 (2)	-61 (5)	50 (3)
N	2,03	338 (9)	290 (15)	691 (38)	-85 (10)	-104 (18)	20 (14)
C(2)	1,61	188 (6)	364 (18)	590 (44)	-64 (9)	-67 (15)	40 (12)
C(4)	1,90	326 (9)	265 (16)	609 (43)	82 (10)	66 (19)	30 (14)
C(5)	1,73	177 (6)	362 (16)	872 (52)	75 (9)	71 (15)	150 (12)
C(6)	2,96	465 (14)	465 (19)	1043 (50)	-188 (14)	-182 (23)	-100 (18)
C(61)	4,26	519 (15)	770 (29)	2027 (54)	-457 (19)	-202 (31)	350 (25)
C(62)	3,50	279 (10)	896 (31)	1688 (56)	-160 (15)	-404 (26)	360 (20)
C(7)	2,69	404 (10)	373 (16)	1191 (53)	138 (11)	-82 (22)	-60 (16)
C(71)	4,47	571 (16)	678 (26)	2384 (54)	427 (20)	-413 (34)	-130 (27)
C(72)	3,82	296 (10)	928 (29)	2043 (57)	143 (15)	505 (28)	90 (21)
C(8)	2,69	170 (7)	678 (23)	1588 (53)	48 (10)	87 (19)	320 (14)

Tableau 3. *Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et écarts-type correspondants des atomes d'hydrogène*

	x	y	z
HC(6)	4282 (20)	2519 (28)	3059 (56)
HC(7)	2145 (19)	3549 (27)	4201 (54)
H(611)	3578 (24)	4058 (37)	1574 (60)
H(612)	3152 (23)	4714 (34)	3546 (56)
H(613)	4016 (24)	4462 (37)	3230 (60)
H(621)	3738 (24)	1770 (32)	5972 (56)
H(622)	3041 (24)	3029 (37)	6266 (60)
H(623)	3879 (27)	3056 (35)	6464 (58)
H(711)	1519 (24)	4444 (38)	1982 (60)
H(712)	884 (24)	4558 (35)	3676 (58)
H(713)	741 (27)	3477 (32)	2279 (56)
H(721)	1613 (24)	1957 (32)	6449 (56)
H(722)	806 (26)	3054 (34)	6537 (56)
H(723)	744 (27)	2009 (32)	5250 (56)
HC(81)	659 (20)	609 (28)	-46 (53)
HC(82)	591 (20)	736 (28)	1960 (53)
HC(83)	406 (20)	1753 (28)	626 (53)

Résultats et discussion

Les résultats et la discussion sont articulés en comparaison avec ceux de la structure de la diisopropyl-3,4 *Δ*-thiazoline thione-2. Afin d'alléger le texte, ce composé sera appelé composé I, tandis que celui étudié présentement sera appelé composé II.

Au niveau intermoléculaire

Sur le Tableau 4, nous avons noté quelques caractéristiques physiques des deux composés.

Tableau 4. *Principales caractéristiques physiques des deux composés*

	Composé I	Composé II
Paramètres cristallins linéaires	$a(I) = 7,77 \text{ \AA}$ $b(I) = 10,99$ $c(I) = 12,20$	$a(II) = 15,70 \approx 2a(I) \text{ \AA}$ $b(II) = 11,56 \approx b(I)$ $c(II) = 6,61 \approx c(I)/2$
Densité	1,28 (2) g cm ⁻³	1,12 (2) g cm ⁻³
Point de fusion	97 (2) °C	77 (2) °C
\bar{B} à 20 °C	3,0 Å ²	4,5 Å ²
\bar{B} à -150 °C	1,3	2,7

On remarque une compacité moins grande du composé II sa densité étant en effet de 1,12 au lieu de 1,28 pour le composé I, cela signifie que les contacts intermoléculaires sont plus faibles, ce qui est mis en évidence par un point de fusion nettement plus bas 77 °C au lieu de 97 °C pour le composé II et une agitation thermique globale plus grande à température ambiante, 4,5 Å² au lieu de 3 Å² pour le composé I, et à basse température 2,7 Å² au lieu de 1,3 Å². (Les atomes étant liés de la même façon au niveau moléculaire dans ces deux composés, cette différence d'agitation thermique globale observée est nécessairement due à une vibration plus grande des molécules dans le cristal du composé II.)

Par ailleurs nous voyons sur le Tableau 5 où nous avons porté les contacts intermoléculaires les plus courts au niveau des méthyles isopropyliques ainsi que les contacts de van der Waals correspondants, que

ces contacts sont moins nombreux et moins intenses que ceux observés au même niveau dans le cristal du composé I - Tableau 5 de l'article précédent (Pépe & Pierrot, 1976).

Tableau 5. *Contacts moléculaires au niveau des méthyles isopropyliques et contacts de van der Waals correspondants, entre les atomes de la molécule de l'unité asymétrique [1] de la maille origine 000, et les atomes des molécules voisines*

Convention: [1] pour l'unité asymétrique x, y, z , [2] pour $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$, [3] pour $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ et [4] pour $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

	Maille	Unité asymétrique	Distance (Å)	Contact de van der Waals correspondant
C(61)-C(71)	01 $\bar{1}$	[2]	3,94	4,00
	S(2)	[3]	3,94	3,85
C(62)-C(2)	001	[1]	3,91	3,70
	S(2)	[1]	3,92	3,85
C(71)-S(2)	T00	[4]	3,77	3,85
	C(61)	[2]	3,94	3,85
	C(8)	[3]	4,00	3,70
C(72)-C(8)	001	[1]	3,80	3,70
	C(5)	[1]	3,94	3,70

L'ensemble de ces observations montre que dans les cristaux des composés étudiés les interactions intermoléculaires sont différentes et très faibles au niveau des groupements isopropyliques elles ne peuvent, de ce fait, avoir d'incidence sur la conformation observée.

Au niveau moléculaire

Sur la Fig. 1 et sur le Tableau 6 nous avons porté les distances et angles interatomiques avec leurs écarts-type respectifs.

Tableau 6. *Distances (Å) des atomes d'hydrogène des méthyles aux atomes de carbone qui les portent*

C(61)-H(611)	0,86 (5)	C(72)-H(721)	0,98 (5)
	H(612)	H(722)	1,06 (5)
	H(613)	H(723)	0,97 (5)
C(62)-H(621)	1,00 (5)	C(8)-HC(81)	0,88 (4)
	H(622)	HC(82)	0,89 (4)
	H(623)	HC(83)	0,96 (4)
C(71)-H(711)	0,98 (5)		
	H(712)		
	H(713)		

Sur les Tableaux 7 et 8 nous avons rassemblé les paramètres atomiques intramoléculaires relatifs aux composés I et II. On observe que la géométrie interne du cycle thiazolinique est très peu modifiée, mais qu'en revanche elle est très perturbée au niveau des substituants isopropyliques dans le composé II; par ailleurs la position de l'atome de soufre exocyclique reste la même dans les deux composés.

Le mécanisme des modifications géométriques des molécules peut être schématisé de la manière suivante: l'introduction d'un méthyle en position 5 sur le cycle thiazolinique provoque une répulsion du groupement

Tableau 7. Angles des liaisons du squelette moléculaire dans les diisopropyl-3,4 et méthyl-5 diisopropyl-3,4 Δ4-thiazoline thione-2

L'astérisque indiquant les variations importantes de ces paramètres.

	Composé I	Composé II
C(5)—S(1)—C(2)	92,1 (0,1)°	92,3 (0,1)°
S(1)—C(2)—N	109,4 (0,1)	109,9 (0,2)
C(2)—N—C(4)	114,8 (0,1)	115,0 (0,2)
N—C(4)—C(5)	112,2 (0,1)	111,7 (0,2)
C(4)—C(5)—S(1)	111,6 (0,1)	111,2 (0,2)
S(1)—C(2)—S(2)	122,1 (0,1)	121,4 (0,2)
S(2)—C(2)—N	128,6 (0,1)	128,7 (0,2)
C(2)—N—C(6)*	119,4 (0,1)	115,9 (0,2)
C(6)—N—C(4)*	125,8 (0,1)	129,1 (0,2)
N—C(4)—C(7)*	124,1 (0,1)	118,2 (0,2)
C(5)—C(4)—C(7)*	123,7 (0,1)	130,2 (0,2)
N—C(6)—C(61)	111,1 (0,1)	111,1 (0,2)
N—C(6)—C(62)	112,1 (0,1)	112,0 (0,2)
C(61)—C(6)—C(62)*	115,5 (0,1)	121,5 (0,2)
C(4)—C(7)—C(71)*	110,9 (0,1)	114,9 (0,2)
C(4)—C(7)—C(72)	110,2 (0,1)	112,9 (0,2)
C(71)—C(7)—C(72)*	111,0 (0,1)	115,0 (0,2)

Tableau 8. Distances (Å) interatomiques dans les deux composés

	Composé I	Composé II
S(1)—C(2)	1,727 (1)	1,739 (2)
S(1)—C(5)	1,723 (1)	1,740 (2)
S(2)—C(2)	1,678 (2)	1,688 (3)
C(2)—N	1,361 (2)	1,366 (3)
N—C(4)	1,404 (2)	1,423 (3)
C(4)—C(5)	1,346 (2)	1,377 (3)
N—C(6)*	1,489 (2)	1,542 (3)
C(6)—C(61)	1,522 (2)	1,509 (4)
C(6)—C(62)	1,523 (2)	1,492 (4)
C(4)—C(7)	1,512 (2)	1,516 (3)
C(7)—C(71)	1,532 (2)	1,533 (4)
C(7)—C(72)	1,525 (2)	1,516 (4)

isopropyle de la position 4 cela se traduit par l'ouverture des angles C(5)—C(4)—C(7) et C(71)—C(7)—C(72) qui passent respectivement des valeurs 123,7 à 130,2° et 111,0 à 115,0° (le groupement méthyle 5 ne pouvant lui-même se déplacer à cause de la proximité de l'atome de soufre S(1), 2,80 Å).

Cette interaction se répercute sur le groupement isopropyle porté par l'atome d'azote qui est déjà soumis à une contrainte stérique de la part de l'atome de soufre exocyclique S(2) très rigide du fait qu'il est lié par une double liaison à l'atome C(2). En effet, on observe un agrandissement des angles C(4)—N—C(6) et C(61)—C(6)—C(62) dont les valeurs passent respectivement de 125,8 à 129,1° et de 115,5 à 121,5°, et un allongement notable de la liaison N—C(6) qui passe de 1,489 à 1,542 Å. Malgré ces contraintes intenses la molécule reste plane, les atomes du cycle ainsi que les atomes S(2), C(6), C(7) et C(8) sont dans un même plan, aux écarts-type sur leurs distances à ce plan près (0,01 Å), d'équation $85X + 6718Y - 7407Z = 4601$ et la conformation reste inchangée (Fig. 2), en effet les distances des méthyles isopropyliques au plan du cycle restent comparables.

Composé I Composé II

<i>d</i> C(61)	1,32 Å	1,37 Å
<i>d</i> C(62)	-1,25	-1,24
<i>d</i> C(71)	1,21	1,24
<i>d</i> C(72)	-1,31	-1,33

Du fait du groupe de symétrie $P2_12_12_1$ correspondant à ce composé, il n'existe dans ce cas qu'un énantiomère dans le cristal.

L'asymétrie moléculaire observée dans les deux composés est due à une interaction stérique entre les atomes d'hydrogène des méthyles *gem* isopropyliques, qui provoque leur décalage par rapport au plan de symétrie entre les atomes de carbone qui les portent, la rotation du groupement isopropyle étant provoquée afin de minimiser les interactions stériques de ces atomes d'hydrogène avec les atomes du cycle thiazolinique. On observe le même phénomène dans le bis-(*N,N*-diisopropyldithiocarbamate)nickel(II) (Newman & White, 1972) où la situation du groupement isopropyle est analogue.

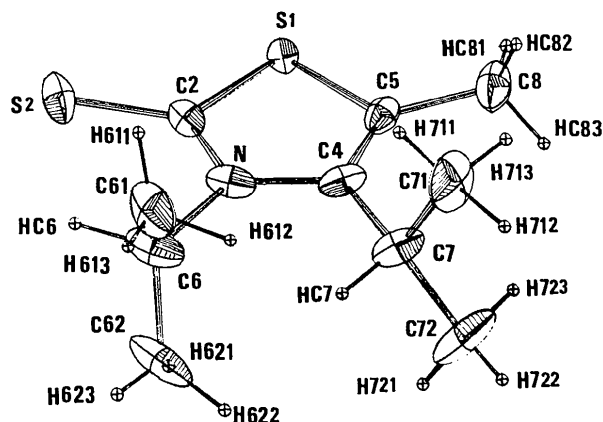


Fig. 2. Conformation moléculaire tracée par ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50% exceptés ceux des atomes d'hydrogène.

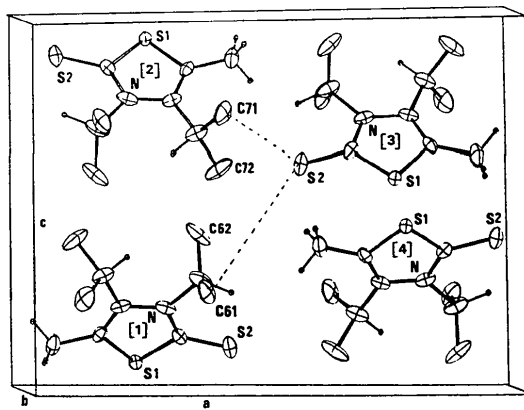


Fig. 3. Empilement des molécules avec en pointillé les contacts au niveau des méthyles isopropyliques < 4 Å. Les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50%.

Malgré cette rotation de 5° du groupement isopropyle porté par l'atome d'azote, l'atome d'hydrogène HC(6) reste dans le plan moléculaire, tandis que la rotation du groupement isopropyle en position 4 provoque la sortie de façon significative du plan moléculaire de l'atome HC(7).

	Composé I	Composé II
<i>d</i> HC(6)	0,011 (44) Å	0,056 (62) Å
<i>d</i> HC(7)	0,107 (44)	0,269 (62)

Cela indique qu'il y a attraction entre l'atome HC(6) et l'atome de soufre exocyclique S(2) qui sont très proches dans les deux composés 2,51 (4) Å dans le composé I et 2,37 (5) Å dans le composé II, le contact de van der Waals correspondant étant de 3,05 Å (Pauling, 1960), cette situation particulière se retrouve dans le complexe 'thiocarbamate Ni' précité et dans la structure de 3,5-bis-(*N,N*-diisopropylthiocarbamoylimino)-4-méthyl-1,2,4-dithiazolidine (Sletten, 1974). Cette interaction favorise probablement la conformation observée dans les composés où les contraintes stériques sont différentes.

On note que le méthyle en 5 du composé II est en position symétrique par rapport au plan du cycle, l'atome d'hydrogène HC(81) est situé dans le plan du cycle vers l'atome de soufre cyclique S(1). Ce méthyle adopte cette conformation afin de minimiser l'interaction des hydrogènes qu'il porte avec ceux du groupement méthyle C(71) (Fig. 3).

Conclusion

Après avoir montré que les interactions intermoléculaires ne pouvaient avoir une incidence prépondérante sur la conformation observée, nous notons l'influence considérable d'un groupement méthyle sur la géométrie des substituants alkyles du cycle thiazolinique, tandis que par ailleurs, la géométrie interne du cycle, au niveau de l'atome de soufre exocyclique n'est pas perturbée de façon significative; on note cependant un allongement léger (0,01 Å) de toutes les liaisons de cette partie de la molécule.

Un calcul simple du type Westheimer (1965) met en évidence la stabilité de la conformation observée, il met aussi en évidence la stabilité du conformère avec

les substituants isopropyles tournés de 180° par rapport à la position qu'ils adoptent dans cette conformation. Ces deux conformères sont par ailleurs mis en évidence par spectrométrie RMN (Roussel, 1973).

La stabilité plus grande de la conformation trouvée dans les deux composés étudiés est due à une interaction attractive entre l'atome de soufre exocyclique et l'atome d'hydrogène isopropylique qui reste dans le plan de la molécule malgré la rotation de ce groupement.

La réactivité plus grande de l'atome de soufre exocyclique, dans le composé II, en tenant compte de l'effet inductif provoqué par le méthyle en position 5 ne peut s'expliquer que par les différences de contrainte qui s'exercent à ce niveau lorsqu'un substituant sur le cycle est changé, c'est ce que l'on observe (Roussel, 1973).

Les structures moléculaires des composés étudiés ont permis de comprendre l'incidence indirecte que peuvent avoir des effets stériques sur la réactivité d'un site déterminé.

Afin de comprendre l'influence directe d'effets stériques sur la réactivité d'un site, les structures moléculaires du bromure de méthyl-3 *tert*-butyl-2 thiazolium et de bromure de méthyl-3 *tert*-butyl-4 thiazolium ont été déterminées à basse température et vont être incessamment publiées.

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, Report ORNL-TM 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- NEWMAN, P. W. G. & WHITE, A. H. (1972). *J. Chem. Soc.* pp. 2239–2243.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. p. 187. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PEPE, G. & PIERROT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1317–1320.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- ROUSSEL, C. (1973). Thèse d'Etat, Marseille.
- SLETTEN, J. (1974). *Acta Chem. Scand.* **A28**, 389–995.
- WESTHEIMER, F. M. (1965). *Steric Effects in Organic Chemistry*, edited by M. S. NEWMAN, p. 523. New York: John Wiley.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.