

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICOCHEMIE DES n-ALCOYLFLUOROPHOSPHORANES, $\text{PR}_n\text{F}_{(5-n)}$

MARCEL HAUSARD, MARIE-CLAIRE LABARRE ET DANIEL VOIGT

*Laboratoire de Chimie de Coordination associé au CNRS n° 160, Université Paul Sabatier, 38,  
rue des 36-Ponts, 31078 Toulouse-Cédex (France)*

(Reçu le 12 avril 1973)

---

### RÉSUMÉ

On examine — notamment au moyen des propriétés additives de la matière — le comportement physicochimique des alcoylfluorophosphoranes  $\text{PR}_n\text{F}_{(5-n)}$ . Celui-ci, compte tenu de ce que l'on sait par ailleurs des composés moléculaires du phosphore tri- et tétra-coordonné, ne peut s'interpréter que si l'électronégativité de l'atome de phosphore PV neutre est sensiblement supérieure à celle de l'atome PIII ( $\chi_{\text{PIII}}^0 \simeq 2,10$ ): la valeur  $\chi_{\text{PV}}^0 \simeq 2,8$  est proposée. On montre également que la liaison P-F issue d'un atome de phosphore pentacoordonné est susceptible de présenter un caractère  $\pi$  non ambigu dans les composés  $\text{PF}_5$  et  $\text{PRF}_4$ .

### SUMMARY

The physicochemical behaviour of the alkylfluorophosphoranes  $\text{PR}_n\text{F}_{(5-n)}$  has been investigated *via* their additive properties. In the light of the present state of knowledge of molecular compounds containing tri- and tetra-coordinated phosphorus, the observed behaviour can only be interpreted if it is assumed that the electronegativity of a neutral PV atom is slightly greater than the electronegativity of the PIII atom ( $\chi_{\text{PIII}}^0 \simeq 2.10$ ), a value of  $\chi_{\text{PV}}^0 \simeq 2.8$  being proposed. It is shown that in  $\text{PF}_5$  and  $\text{PRF}_4$  compounds the P-F bond involving a pentacoordinated phosphorus atom possesses an unambiguous  $\pi$  character.

---

### INTRODUCTION

De très nombreux mécanismes réactionnels proposés actuellement dans la littérature supposent que les dérivés du phosphore pentacoordonné sont des intermédiaires privilégiés dans la synthèse des composés organophosphorés. Il nous a donc paru intéressant de rechercher, notamment au moyen de l'effet

Faraday, si la structure pentacoordonnée du phosphore a un comportement spécifique qui la distingue des structures tri- et tétra-coordonnée que nous avons antérieurement examinées au laboratoire dans le cadre d'une étude systématique des édifices PXYZ et O- (ou S-) PXYZ<sup>1</sup>.

L'on sait aujourd'hui préparer des phosphoranes nombreux et variés<sup>2</sup>; notre attention s'est tout d'abord portée sur la série des n-alcoylfluorophosphoranes,  $\text{PR}_n\text{F}_{(5-n)}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ), molécules covalentes, thermiquement stables, dont il est bien établi qu'elles présentent toutes la géométrie d'une bipyramide trigonale<sup>3</sup>.

Pour chaque famille nous avons préparé trois termes homologues saturés, afin de déterminer à partir de leurs constantes moléculaires la contribution du motif central  $\text{P}(-\text{C}-)_n\text{F}_{(5-n)}$  correspondant. D'autres études physicochimiques (RMN, IR) ont été conduites parallèlement pour chacun des composés étudiés.

#### ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET MAGNÉTO-OPTIQUE

Dans le Tableau 1 figurent les valeurs de la rotation magnétique moléculaire  $\rho_M$ , de l'aimantation moléculaire  $\chi_M$  (toutes deux déterminées dans les conditions habituelles du laboratoire<sup>4</sup>) et de la réfraction moléculaire  $R_M^D$  calculée au moyen de la relation de Lorentz-Lorenz en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction  $n_D^{20}$  et de la densité  $d_4^{20}$  indiquées in fine. Pour l'ensemble de ces constantes, nous avons fait apparaître la contribution moyenne d'un groupement  $-\text{CH}_2-$  et l'on voit que les valeurs ainsi obtenues sont proches de celles citées dans la littérature ( $73 \mu\text{r}$ ,  $-11,4 \times 10^{-6}$  uem CGS, 4,64 ml), ce qui en soit constitue un indiscutable critère de pureté des échantillons étudiés.

La contribution de chacun des motifs en cause (colonnes 4, 6 et 8 du Tableau 1) a été déterminée en retranchant des constantes moléculaires la contribution des liaisons C-C et C-H constitutives des restes  $\text{R}^{1b}$ .

Nous avons alors, suivant le procédé habituel<sup>1a</sup>, décomposé la contribution magnéto-optique moyenne (colonne 8) de chaque motif en contributions de liaisons, ce qui permet d'écrire le système de relations suivantes:

$$\text{Pour PF}_5: \quad 5\rho(\text{P-F}) = 92 \mu\text{r} \quad (1)$$

$$\text{Pour PRF}_4: \quad \rho(\text{P-C}) + 4\rho(\text{P-F}) = 94 \mu\text{r} \quad (2)$$

$$\text{Pour PR}_2\text{F}_3: \quad 2\rho(\text{P-C}) + 3\rho(\text{P-F}) = 114 \mu\text{r} \quad (3)$$

$$\text{Pour PR}_3\text{F}_2: \quad 3\rho(\text{P-C}) + 2\rho(\text{P-F}) = 159 \mu\text{r} \quad (4)$$

La première remarque qui s'impose est que ce système de quatre équations à deux inconnues n'est pas de Cramer. Ce résultat n'est pas étonnant, puisque l'on sait que la rotation magnétique d'une liaison covalente A-B n'est pas à proprement parler constante mais varie en fonction de l'environnement de cette liaison

TABLEAU 1  
CONSTANTES MOLÉCULAIRES DES n-ALCOYLFLUOROPHOSPHORANES

Composé	Motif	Réfraction		Aimantation		Effet Faraday	
		$R_D^D$ $R(CH_2)$ (ml)	$R_{motif}$	$\chi_M^M$ $\chi(CH_2)$ ( $10^{-6}$ uem CGS)	$\chi_{motif}$	$\rho_M^M$ $\rho(CH_2)$ ( $\mu r$ )	$\rho_{motif}$
$PF_5^a$	$\begin{matrix} F & F \\   &   \\ F-P-F \\   &   \\ F & F \end{matrix}$	—	—	—	—	92	92
$PRF_4$ :	$R=C_2H_5$	19,37	9,7	-60,4	-35,8	245	91
	$R=n-C_3H_7$	—	—	-69,5	-33,7	322	94
	$R=n-C_4H_9$	29,99	11,0	-80,4	-33,4	399	98
		Moyenne	10,4	Moyenne	-34,3	Moyenne	94
$PR_2F_3$ :	$R=C_2H_5$	28,77	9,4	-78,8	-30,5	421	111
	$R=n-C_3H_7$	38,10	9,5	-102,0	-30,9	569	113
	$R=n-C_4H_9$	47,28	9,3	-125,8	-31,9	717	116
		Moyenne	9,4	Moyenne	-31,1	Moyenne	114
$PR_3F_2$ :	$R=C_2H_5$	38,35	9,3	-100,6	-28,1	609 <sup>b</sup>	144 <sup>b</sup>
	$R=n-C_3H_7$	52,31	9,3	-132,2	-25,5	842	159
	$R=n-C_4H_9$	66,35	9,4	-167,9	-27,0	1063	160
		Moyenne	9,4	Moyenne	-26,9	Moyenne	159

<sup>a</sup> Examiné, liquide, à  $-85^\circ$ .

<sup>b</sup> Valeur non prise en compte dans la moyenne.

avec le caractère ionique partiel effectif qui lui correspond alors, cette variation de rotation étant d'autant plus importante que la liaison A-B considérée aura, toutes choses égales par ailleurs, une polarité plus faible. Il est clair, dans ces conditions, que la rotation magnétique de la liaison P-C doit varier notablement avec l'édifice moléculaire auquel elle appartient, surtout lorsque les autres ligands greffés sur le phosphore sont des atomes de fluor.

Ceci posé, le système de relations indiqué ci-dessus ne peut toutefois pas être résolu si on utilise d'une part les caractères ioniques partiels effectifs  $I_{(P-C)}$  et  $I_{(P-F)}$  — calculés selon la méthode d'itération tournante de Gallais *et al.*<sup>5</sup> — et d'autre part les relations :

$$\rho(P-C) = 77 - 9,2I_{(P-C)} \quad (5)$$

$$\rho(P-F) = \text{constante} \simeq 0 \quad (6)$$

déduites de celles antérieurement proposées<sup>6</sup> (en adoptant la valeur 318  $\mu r$  pour la contribution de la paire électronique libre portée par un atome P<sup>III</sup> pour lequel les angles de liaison XPX sont sensiblement égaux à 100°<sup>7</sup>).

L'origine de cet état de fait provient de ce que si on utilise pour l'électro-négativité d'un atome PV porteur d'une charge nulle la valeur  $\chi_P^0 = 2,10$  — qui est, d'après Gordy<sup>8</sup>, l'électro-négativité d'un atome P<sup>III</sup> neutre — on obtient alors par le calcul<sup>5</sup> des estimations de  $I_{(P-C)}$  qui en tous cas conduisent à des rotations magnétiques  $\rho(P-C)$  trop importantes puisque les seconds membres des relations que nous discutons sont alors — en ce qui concerne (2), (3) et (4) — très supérieurs aux valeurs indiquées ci-dessus; en outre, on voit que les relations (1) et (6) sont incompatibles sur la base d'un modèle purement  $\sigma$ .

Tout ceci prouve que l'électro-négativité d'un atome PV neutre doit être sensiblement différente de celle d'un atome P<sup>III</sup>, et, comme nous allons le voir, l'ensemble de nos résultats s'interprète bien en attribuant à  $\chi_P^0$  la valeur 2,8, celle-ci pouvant d'ailleurs être retrouvée en appliquant soit la formule de Schomaker et Stevenson<sup>9</sup>, soit celle de Julg<sup>10</sup> à la liaison P-C des composés  $PR_nF_{(5-n)}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), dont la longueur a été déterminée dans le cas où  $R = CH_3$  au moyen de la diffraction électronique<sup>11</sup>.

Si nous admettons donc  $\chi_P^0 = 2,8$ , nous pouvons alors calculer les divers  $I_{(P-C)}$  et  $I_{(P-F)}$  correspondants par la méthode d'itération tournante dans l'hypothèse où les liaisons P-C et P-F des édifices considérés sont de nature purement  $\sigma$ . Le Tableau 2 rassemble les valeurs ainsi obtenues et les  $\rho(P-C)$  correspondants calculés à l'aide de la relation (5). En admettant toujours que  $\rho(P-F)$  est pratiquement égal à 0 lorsque la liaison phosphore-fluor est de nature  $\sigma$ , on voit que les rotations de liaison ainsi calculées rendent compte au mieux des équations (3) et (4) mais non des relations (1) et (2), les valeurs calculées du deuxième membre étant dans ces deux cas inférieures aux valeurs (92 et 94  $\mu r$ ) indiquées plus haut. Ce résultat nous paraît pouvoir s'interpréter en disant que si les liaisons P-F ont

bien un caractère  $\sigma$  prédominant dans les composés  $\text{PR}_2\text{F}_3$  et  $\text{PR}_3\text{F}_2$ , il n'en est plus de même dans les composés  $\text{PRF}_4$  et  $\text{PF}_5$  où une rétrocoordination notable des doublets libres des atomes de fluor sur les orbitales 3d de polarisation du phosphore semble intervenir, conférant ainsi aux liaisons P-F de ces édifices une certaine multiplicité (avec une possible délocalisation électronique du système  $\pi$ ).

TABLEAU 2

CARACTÈRE IONIQUE PARTIEL DES LIAISONS P-C, ROTATION MAGNÉTIQUE DES LIAISONS P-C ET P-F ET LONGUEUR DES LIAISONS P-F DANS LES COMPOSÉS  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{(5-n)}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ )

	$\text{PR}_3\text{F}_2$	$\text{PR}_2\text{F}_3$	$\text{PRF}_4$	$\text{PF}_5$	$\text{PR}_3$	$\text{PF}_3$
$I_{(P-C)}$ (%)	3,0	3,7	4,3	—	2,6	—
$\rho(P-C)$ ( $\mu\text{r}$ )	53	48	42	—	55	—
$\rho(P-F)$ ( $\mu\text{r}$ )	$\approx 0$	6	13	18	—	$\approx 0$
$r(P-F)$ (Å) $\left\{ \begin{array}{l} \text{ax} \\ \text{eq} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1,685 \\ — \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,643 \\ 1,553 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,612 \\ 1,543 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,577 \\ 1,534 \end{array} \right\}$		

Comme tout ce que l'on sait de l'effet Faraday indique qu'une telle multiplicité (et, a fortiori, une éventuelle délocalisation) se traduit dans les faits par un accroissement de la rotation magnétique de la liaison correspondante, il est légitime alors de penser que les écarts observés entre les seconds membres calculés et déduits de l'expérience pour les équations (1) et (2) peuvent être attribués au fait que  $\rho(P-F)$  dans  $\text{PRF}_4$  et  $\text{PF}_5$  acquiert, compte tenu de ce qui précède, des valeurs significativement positives.

Dans le Tableau 2 — qui, comme nous l'avons dit, rassemble les modules  $\rho(P-C)$  et  $\rho(P-F)$  propres à chacune des quatre familles étudiées — nous avons fait figurer, à titre de référence, les valeurs de  $\rho(P-C)$  et de  $\rho(P-F)$  antérieurement proposées pour les liaisons issues du phosphore dans les phosphines  $\text{PR}_3$  et dans  $\text{PF}_3$ , ainsi que les longueurs de liaisons P-F axiales et équatoriales déterminées par Bartell et Hansen<sup>11</sup> au moyen de la diffraction électronique pour la série  $\text{P}(\text{CH}_3)_n\text{F}_{(5-n)}$ .

Nous voyons ainsi que  $\rho(P-C)$  varie assez notablement d'un composé à l'autre, cette importante variation étant due, rappelons-le, à l'influence du  $I_{(P-C)}$  effectif.

Parallèlement,  $\rho(P-F)$  demeure, sinon nul, du moins très faible dans les cas où la liaison P-F présente un caractère  $\sigma$  prédominant: le calcul *ab initio* le plus récent effectué à propos de la molécule  $\text{PF}_3$ <sup>12</sup> apporte un support fondamental à notre interprétation. Par contre, dans  $\text{PRF}_4$  et dans  $\text{PF}_5$ ,  $\rho(P-F)$  acquiert une contribution notable, signe d'une multiplicité importante si l'on tient compte du fait que la grande polarité des liaisons P-F tend à diminuer la contribution magnéto-optique liée à la multiplicité: c'est l'effet bien connu, dans le domaine de la polarisation rotatoire magnétique, du gradient de charge sur le comportement des systèmes  $\pi$  conjugués ou non<sup>13</sup>. L'évolution des longueurs de liaisons P-F équatoriales et surtout axiales est en bon accord avec cette interprétation.

TABLEAU 3

CONSTANTES PHYSIQUES DES n-ALCOYLFLUOROPHOSPHORANES

Composé	Eb	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
		(°C/mmHg)	Mes.	Litt.	Mes.
PF <sub>5</sub>	-84/760	1,86 (à -85°)	—	—	—
PRF <sub>4</sub> : R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33/760	1,293 <sub>3</sub>	1,307 <sub>4</sub> <sup>15</sup>	1,295	—
R=n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56-57/760	1,227 <sub>1</sub>	—	—	—
R=n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81-82/760	1,173 <sub>4</sub>	—	1,349	—
PR <sub>2</sub> F <sub>3</sub> : R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91/760	1,142 <sub>4</sub>	1,148 <sub>6</sub> <sup>15</sup>	1,368	1,365 <sub>6</sub> <sup>15</sup>
R=n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73/120	1,077 <sub>7</sub>	—	1,388	—
R=n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	120/110	1,038 <sub>6</sub>	—	1,401	—
PR <sub>3</sub> F <sub>2</sub> : R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48/14	1,014 <sub>1</sub>	—	1,412	—
R=n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	35/0,4	0,969 <sub>6</sub>	—	1,425	—
R=n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70/0,2	0,943 <sub>7</sub>	0,9398 <sup>16</sup> (à 25°)	1,434	1,432 <sub>6</sub> <sup>16</sup> (à 25°)

\* Valeurs mesurées avec P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> comme référence externe, et converties à l'aide de la relation:  $\delta_P(\text{H}_3\text{PO}_4) = \delta_P(\text{P}_4\text{O}_6) - 112,5$  ppm.

† Valeur difficilement déterminable en raison de l'absence de structure fine des massifs.

On peut noter au passage que la valeur de  $\rho(\text{P-F})$  (18  $\mu\text{r}$ ) obtenue dans PF<sub>5</sub> s'identifie pratiquement à celle (17  $\mu\text{r}$ ) observée expérimentalement dans SF<sub>6</sub><sup>14</sup>.

En ce qui concerne le caractère  $\pi$  que nous pensons pouvoir attribuer aux liaisons P-F dans PF<sub>5</sub> et PRF<sub>4</sub>, nos conclusions sont peut-être à rapprocher des observations faites en RMN du <sup>19</sup>F à propos de ces composés: les spectres correspondants ne font en effet apparaître, à la température ordinaire, qu'un seul type d'atome de fluor (bien que les liaisons axiales soient plus longues que les liaisons équatoriales) alors que l'on observe deux massifs distincts pour les atomes de fluor de PR<sub>2</sub>F<sub>3</sub>.

#### PRÉPARATION ET CONTROLES DE PURETÉ

L'échantillon de PF<sub>5</sub> que nous avons examiné (à l'état liquide) a été préparé, par P. Swysen, au Centre de Recherches de Lyon de la Société Ugine-Kuhlmann (PF<sub>3</sub> + F<sub>2</sub>). En ce qui concerne les n-alcoyltétrafluorophosphoranes, nous avons eu recours à l'action, en l'absence de solvant, de SbF<sub>3</sub> sur les alcoyldichloro-

Infrarouge		Résonance Magnétique Nucléaire						
$\nu_{\text{asym.}}(\text{P-F}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\delta_{31\text{P}}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (85 \%)}$		$\delta_{19\text{F}}/\text{CF}_3\text{COOH}$		$J(\text{PF}) \text{ (Hz)}$		
Mes.	Litt.	Mes.*	Litt.	Mes.	Litt.	Mes.	Litt.	
a: 950 e: 1025	a: 938, 948 e: 1025 <sup>8</sup>	—	+80,3 <sup>18</sup>	—	—5, —7 <sup>8</sup>	—	916 <sup>8</sup> , 938 <sup>18</sup>	
a: 820 e: 945	}	+33,5	+30,2 <sup>17</sup>	—28,3	—25 <sup>8</sup>	1016	987 <sup>8</sup> , 995 <sup>17</sup>	
a: 820 e: 950		a: 815–850 e: 916–1015 <sup>8</sup>	+33,9	—	—28,1	—	1010	—
a: 825 e: 960	}	+38,5	—	—28,3	—27 <sup>8</sup>	1018	990 <sup>8</sup>	
a: 725 e: 930		}	—5,6	—6,3 <sup>17</sup>	a: —52,1 e: +15,2	a: —52 <sup>8</sup> e: +16 <sup>8</sup>	a: 810 e: 1010	a: 815 <sup>8</sup> , 827 <sup>17</sup> e: 980 <sup>8</sup> , 975 <sup>17</sup>
a: 720 e: 910	a: 711–756 e: 900–944 <sup>8</sup>		—6†	—	a: —52,5 e: +16	—	a: 820 e: 1000	—
a: 720 e: 920	}	—	—	—	a: —56 <sup>8</sup> e: +13 <sup>8</sup>	—	a: 810 <sup>8</sup> e: 985 <sup>8</sup>	
625		}	+13,9	—	—40,3	—44 <sup>8</sup>	598	—
628	620–640 <sup>8</sup>		+17,7	—	—43,8	—	574	575 <sup>8</sup> , 570 <sup>8a</sup>
635	J		+16,6	+15,4 <sup>17</sup>	—45,8	—44 <sup>8</sup>	566	553 <sup>17</sup> , 585 <sup>8</sup>

phosphines. Les dialcoyltrifluorophosphoranes ont été obtenus par action de  $\text{SbF}_3$  sur  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{--}(\text{S})\text{PR}_2$ . Quant aux trialcoyldifluorophosphoranes, ils ont été préparés par voie sèche par action de  $\text{SbF}_3$  sur les thiophosphines<sup>2</sup>.

Pour l'ensemble de ces composés, nous avons apporté un soin particulièrement rigoureux au contrôle de la pureté (*cf.* Tableau 3). Les renseignements fournis par la RMN sont particulièrement révélateurs puisqu'ils permettent de distinguer sans ambiguïté chacun des différents motifs pentacoordonnés envisagés dans ce travail<sup>3</sup>. Les mesures d'indice de réfraction ( $n_D^{20}$ ) et de densité ( $d_4^{20}$ ) — déterminées en atmosphère inerte — ont été rapprochées des quelques valeurs correspondantes relevées dans la littérature (*cf.* Tableau 3).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) M.-C. LABARRE, F. GALLAIS ET D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 3328.  
(b) F. GALLAIS, *Rev. Chim. minérale*, 6 (1969) 71.  
(c) R. DAUDEL ET F. GALLAIS, *Rev. Chim. minérale*, 6 (1969) 61.
- 2 (a) R. SCHMUTZLER, dans V. GUTMANN (Ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, Londres et New York, 1967, p. 31.  
(b) G. I. DROZD, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 1.
- 3 E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER ET R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 2 (1969) 613.
- 4 (a) D. VOIGT, M.-C. LABARRE ET R. TURPIN, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 3622.  
(b) J.-F. LABARRE, *Ann. Chim. (France)*, 8 (1963) 45.
- 5 F. GALLAIS, D. VOIGT ET J.-F. LABARRE, *J. Chim. phys.*, 62 (1965) 761.
- 6 J.-F. LABARRE ET M.-C. LABARRE, *J. Chim. phys.*, 64 (1967) 1670.
- 7 M.-C. LABARRE, non publié.
- 8 W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 305.
- 9 V. SCHOMAKER ET D. P. STEVENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37; W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 81.
- 10 A. JULG, *Chimie Théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 139.
- 11 (a) L. S. BARTELL ET K. W. HANSEN, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1775.  
(b) H. YOW ET L. S. BARTELL, *J. Mol. Structure*, 15 (1973) 209.
- 12 A. SERAFINI, A. VEILLARD, G. VINOT ET J.-F. LABARRE, *Chem. Comm.*, 17 (1971) 996.
- 13 Cf. par exemple: J.-F. LABARRE ET F. CRASNIER, *Topics in Current Chemistry*, 24 (1971) 33;  
J.-F. LABARRE ET F. GALLAIS, *Russ. Chem. Rev.*, 40 (1971) 346.
- 14 D. VOIGT ET P. DAGNAC-AMANS, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 261 (1965) 407.
- 15 I. P. KOMKOV, S. Z. IVIN, K. V. KARAVANOV ET L. E. SMIRNOV, *Zhur. Obshchei Khim.*, 32 (1962) 301.
- 16 R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 410.
- 17 J. F. NIXON ET R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1835.
- 18 L. MAIER ET R. SCHMUTZLER, *Chem. Comm.*, 15 (1969) 961.