

## ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE DERIVES DU CHROME(0)

### I. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU BENZOATE DE METHYLE CHROME DICARBONYLE THIOCARBONYLE

JEAN-YVES SAILLARD, GUY LE BORGNE et DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, Equipe associée au C.N.R.S., U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex (France)*

(Reçu le 13 février 1975)

#### Summary

The crystal and molecular structure of methylbenzoatechromium dicarbonyl thiocarbonyl has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes with two molecules in a unit cell of symmetry  $P\bar{1}$ , with the following parameters: triclinic system,  $a = 7.108(3)$ ,  $b = 10.340(4)$ ,  $c = 8.523(3)$  Å;  $\alpha = 89.75(6)$ ,  $\beta = 95.89(4)$ ,  $\gamma = 105.50(4)^\circ$ ;  $V = 601$  Å<sup>3</sup>;  $d_m = 1.57 \pm 0.05$ ,  $d_c = 1.56$ . The structure has been refined to  $R$  and  $R''$  values of 0.030 and 0.038 respectively, for 1963 independent reflections. The main feature of the molecule is the  $C_s$  symmetry of the  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$  group with a  $\text{Cr}-\text{C}(\text{S})$  bond length of 1.792(2) Å, shorter than the  $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})$  bond length, mean: 1.849(3) Å.

#### Résumé

La structure cristalline et moléculaire du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé possède le groupe de symétrie ponctuelle  $P\bar{1}$  (deux molécules par maille) avec les paramètres suivants: système triclinique,  $a = 7.108(3)$ ,  $b = 10.340(4)$ ,  $c = 8.523(3)$  Å;  $\alpha = 89.75(6)$ ,  $\beta = 95.89(4)$ ,  $\gamma = 105.50(4)^\circ$ ;  $V = 601$  Å<sup>3</sup>;  $d_m = 1.57 \pm 0.05$ ,  $d_c = 1.56$ . Les valeurs finales des indices  $R$  et  $R''$  sont respectivement 0.030 et 0.038 après affinement, pour 1963 réflexions indépendantes. La principale caractéristique de la molécule est la symétrie  $C_s$  du groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$  avec une longueur de liaison  $\text{Cr}-\text{C}(\text{S})$  de 1.792(2) Å, plus courte que la longueur de liaison  $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})$ , moyenne: 1.849(3) Å.

## Introduction

Alors que de nombreux travaux ont été effectués sur des composés de type  $\pi$ -(cycle aromatique) $M(\text{CO})_n$  où  $M$  est un atome métallique, il n'existe pas à notre connaissance d'étude structurale de composés de type  $\pi$ -(cycle aromatique)- $M(\text{CO})_{n-1}\text{CS}$ . Une telle étude, permettant de comparer les propriétés liantes des groupements carbonyle et thiocarbonyle nous a paru intéressante. Nous avons entrepris l'étude cristalline et moléculaire de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ , synthétisé par Jaouen [1], premier complexe isolé comportant une liaison  $\text{Cr}^0-\text{C}(\text{S})$ .

## Partie expérimentale

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes allongées de couleur orangée, stables à l'air. Les paramètres cristallins déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre.

*Données radiocristallographiques.*  $\text{CrC}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ : Poids mol. 228.24. Système triclinique:  $a = 7.108(3)$ ,  $b = 10.340(4)$ ,  $c = 8.523(3)$  Å;  $\alpha = 89.75(6)$ ,  $\beta = 95.89(4)$ ,  $\gamma = 105.50(4)^\circ$ ;  $V = 601$  Å<sup>3</sup>;  $d_m = 1.57 \pm 0.05$ ,  $d_c = 1.56$ ;  $Z = 2$ . Groupe de Laue  $\bar{1}$ . Groupe spatial  $P\bar{1}$ .

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 dans les conditions suivantes: Anticathode Mo; monochromateur au graphite; balayage  $\omega/2\theta$ ; angle de balayage:  $S = 120 + 30 \text{ tg } \theta$  (en 1/100 de degrés); ouverture du compteur à scintillations:  $D = 2.5 + 0.5 \text{ tg } \theta$  (en mm).

L'exploitation du quart de l'espace réciproque pour des valeurs de  $\theta$  comprises entre 2 et 30° a permis l'enregistrement de 3692 plans. Le traitement des intensités a été réalisé à l'aide du programme Maxe [2]. Après moyenne des intensités équivalentes et rejet des plans tels que  $\sigma(I)/I > 0.5$  [3], 1963 réflexions indépendantes ont été conservées. Le monocristal étudié était de dimensions suffisamment réduites pour que les corrections d'absorption puissent être négligées.

## Détermination et affinement de la structure

Les atomes de fer et de soufre ont d'abord été localisés par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, puis les atomes de carbone et d'oxygène l'ont été au moyen de la méthode de multiresolution à l'aide du programme Multan [4]. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme dérivé du programme SFLS-5 [5]. Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés d'après la relation:  $f_{\text{oj}} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$  [6], en utilisant les constantes données par Moore [7]. Les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  de la dispersion anormale ont été pris dans International Tables for X-ray Crystallography. Le schéma de pondération utilisé est décrit dans un précédent mémoire [3]. L'affinement des 17 atomes indépendants de la molécule (hydrogènes non compris), avec un facteur de température isotrope, conduit à un indice  $R = \Sigma(|F_0| - K|F_c|) / \Sigma|F_0|$  de 0.144. L'utilisation de facteurs de température anisotropes pour tous les atomes conduit à un indice  $R$  de 0.071. A ce stade, une synthèse de Fourier-différence révèle dans le plan du cycle des pics

TABLEAU 1

PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^5$ )

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hl\beta_{12} + 2hk\beta_{13} + 2hl\beta_{23})]$ . Pour les atomes d'hydrogène, le facteur de température isotrope est fixé à  $B = 3 \text{ \AA}^2$ .

Atome	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cr	-1921(6)	20674(4)	20794(5)	1511(10)	724(4)	1127(6)	331(5)	240(5)	113(4)
S	35000(11)	5980(8)	27346(12)	1826(19)	1137(9)	3071(19)	596(10)	245(14)	340(10)
O(1)	-27923(31)	-7512(21)	20322(32)	2324(58)	957(25)	3926(64)	105(31)	540(47)	486(30)
O(2)	1355(44)	22555(32)	56183(28)	5652(103)	3287(55)	1162(41)	2096(62)	769(48)	476(35)
O(4)	27237(29)	57915(19)	35227(24)	2448(52)	1136(24)	1800(35)	1157(28)	-39(38)	-401(23)
O(6)	47070(31)	51228(22)	20270(28)	1916(54)	1683(31)	2487(46)	156(33)	426(38)	-225(25)
C(1)	-18283(39)	34397(29)	20737(37)	1612(64)	1035(33)	2272(57)	505(36)	355(46)	391(33)
C(2)	-484(46)	21847(32)	42525(36)	3024(86)	1557(41)	1449(61)	1090(48)	671(49)	433(34)
C(3)	17871(35)	12878(23)	23968(30)	1572(55)	715(25)	1445(41)	141(29)	190(36)	-22(24)
C(4)	-2910(46)	24946(29)	-4986(33)	3114(85)	950(32)	1023(41)	499(40)	166(45)	-59(27)
C(5)	13897(43)	33408(26)	2971(30)	2232(75)	953(29)	1224(40)	435(37)	503(48)	208(26)
C(6)	12475(30)	41811(23)	15591(28)	1924(61)	718(25)	1136(37)	308(30)	196(36)	133(23)
C(7)	-6206(39)	41245(26)	20167(32)	2097(67)	795(25)	1277(43)	518(34)	212(41)	276(27)
C(8)	-23017(43)	32612(26)	12360(34)	1811(69)	969(30)	1727(48)	531(37)	122(45)	229(30)
C(9)	-21251(45)	24266(28)	3(35)	2360(80)	917(33)	1514(47)	293(40)	-378(47)	30(30)
C(10)	31058(42)	50593(25)	23861(32)	2144(72)	859(29)	1380(43)	310(35)	197(43)	196(27)
C(11)	43949(55)	65726(41)	43595(51)	3318(117)	1302(46)	2258(71)	33(61)	-562(66)	-385(50)
H(4)	-2068(485)	19533(298)	-12742(375)						
H(5)	26455(465)	33250(296)	-625(367)						
H(7)	-6531(436)	46842(297)	28364(369)						
H(8)	-35520(467)	32098(304)	15922(373)						
H(9)	-32006(469)	17827(307)	-4623(369)						

faiblement positifs ( $0.3-0.5 \text{ e \AA}^{-3}$ ) attribués aux atomes d'hydrogène. Les positions de ces 5 atomes ont alors été introduites affectées d'un coefficient de température isotrope de  $3 \text{ \AA}^2$  maintenu constant dans l'affinement. Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle, n'apparaissant pas en série-différence, n'ont pas été introduits. L'affinement des paramètres de position de tous les atomes et des paramètres d'agitation thermique anisotropes des 17 premiers atomes, ainsi que de la constante d'échelle, conduit à une valeur finale de l'indice  $R$  de 0.030 et de l'indice pondéré  $R'' = [\sum W(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum W|F_o|^2]^{1/2}$  de 0.038.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1, vue de la molécule en projection sur le plan du cycle benzénique, dessinée à l'aide du programme Ortep [8].

Une table des facteurs de structure observés et calculés est disponible.

### Déscription et discussion de la structure

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques. Le Tableau 3 indique les distances des atomes au plan moyen du cycle benzénique. Le Tableau 4 résume les principales distances intermoléculaires.

#### Le cycle benzénique

L'écart des atomes de carbone au plan moyen est peu important (toujours

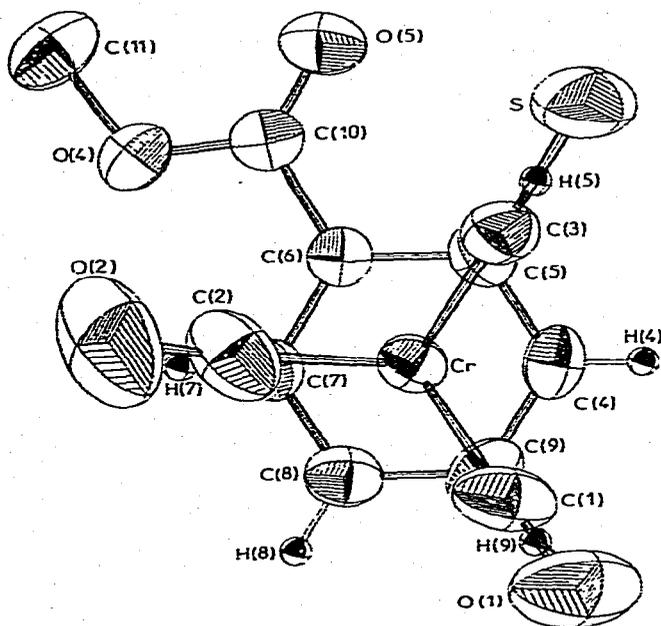


Fig. 1. Vue de la molécule de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$  en projection sur le plan du cycle benzénique.

TABLEAU 2

## DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

## (a) Distances interatomiques (Å)

C(4)—C(5)	1.391(3)	Cr—C(1)	1.850(2)
C(5)—C(6)	1.415(3)	Cr—C(2)	1.847(3)
C(6)—C(7)	1.408(3)	Cr—C(3)	1.797(2)
C(7)—C(8)	1.393(3)		
C(8)—C(9)	1.401(4)	Cr...O(1)	3.005(1)
C(9)—C(4)	1.396(4)	Cr...O(2)	3.005(2)
		Cr...S	3.367(0)
C(6)—C(10)	1.501(3)		
C(10)—O(5)	1.196(3)	C(1)—O(1)	1.156(2)
C(10)—O(4)	1.319(3)	C(2)—O(2)	1.159(3)
O(4)—C(11)	1.453(4)	C(3)—S	1.570(2)
Cr—C(4)	2.237(2)	C(4)—H(4)	0.885(33)
Cr—C(5)	2.202(2)	C(5)—H(5)	0.977(34)
Cr—C(6)	2.218(2)	C(7)—H(7)	0.916(32)
Cr—C(7)	2.230(2)	C(8)—H(8)	0.956(34)
Cr—C(8)	2.248(3)	C(9)—H(9)	0.923(27)
Cr—C(9)	2.221(3)		
		O(4)...H(7)	2.380(27)

## (b) Angles de liaison (°)

C(9)—C(4)—C(5)	119.74(17)	C(6)—C(10)—O(5)	123.77(24)
C(4)—C(5)—C(6)	120.49(20)	C(6)—C(10)—O(4)	110.97(24)
C(5)—C(6)—C(7)	118.86(17)	O(4)—C(10)—O(5)	125.24(15)
C(6)—C(7)—C(8)	120.63(20)	C(10)—O(4)—C(11)	116.50(28)
C(7)—C(8)—C(9)	119.55(17)		
C(8)—C(9)—C(4)	120.63(22)	C(1)—Cr—C(2)	90.86(14)
		C(1)—Cr—C(3)	85.65(12)
H(4)—C(4)—C(5)	120.77(1.32)	C(2)—Cr—C(3)	85.74(13)
H(4)—C(4)—C(9)	119.34(1.30)		
H(5)—C(5)—C(6)	122.61(1.32)	O(1)—Cr—O(2)	92.09(7)
H(5)—C(5)—C(4)	116.90(1.34)	O(1)—Cr—S	84.51(5)
C(10)—C(6)—C(7)	122.69(24)	O(2)—Cr—S	83.82(5)
C(10)—C(6)—C(5)	118.42(18)		
H(7)—C(7)—C(8)	123.06(1.32)	Cr—C(1)—O(1)	176.96(15)
H(7)—C(7)—C(6)	116.30(1.30)	Cr—C(2)—O(2)	176.80(15)
H(8)—C(8)—C(9)	120.96(1.34)	Cr—C(3)—S	178.03(15)
H(8)—C(8)—C(7)	119.39(1.33)		
H(9)—C(9)—C(4)	118.19(1.35)		
H(9)—C(9)—C(8)	121.08(1.35)		

inférieur à 0.018 Å), ce qui conduit à considérer le cycle comme plan. Les longueurs de liaison C—C du cycle sont comprises entre 1.391(3) Å et 1.415(3) Å, seule la distance C(5)—C(6) (1.415(3) Å) est sensiblement différente de la valeur moyenne C—C (1.401(4) Å), cette dernière n'étant pas significativement différente de la valeur trouvée pour le benzène (1.397 Å) [9]. La valeur moyenne des angles (119.98(0.22)°) n'est pas significativement différente de 120°; seul l'angle concernant l'atome C(6), porteur du groupement ester, s'en écarte sensiblement (118.86(0.17)°). La valeur moyenne des longueurs de liaison C—H, qui est de 0.93(4) Å, est comparable à la valeur déterminée sur le benchrotène par diffraction X qui est de 0.91(2) Å [10]. La distance des atomes d'hydrogène

TABLEAU 3

DISTANCES (Å) DES ATOMES AU PLAN MOYEN DEFINI PAR LES SIX ATOMES DE CARBONE DU CYCLE BENZENIQUE

Equation du plan:  $-0.2223X + 0.7331Y - 0.6428Z - 2.2754 = 0$  (X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux a, c\* Åa, c\*).

Cr	-1.7298(4)	C(6)	-0.0008(23)
S	-3.8318(9)	C(7)	0.0023(27)
O(1)	-3.5280(24)	C(8)	0.0055(27)
O(2)	-3.5364(29)	C(9)	-0.0164(29)
O(4)	-0.0185(20)	C(10)	-0.0373(26)
O(5)	-0.0538(23)	C(11)	0.0271(42)
C(1)	-2.8341(29)	H(4)	-0.01(4)
C(2)	-2.8335(31)	H(5)	-0.02(4)
C(3)	-2.8319(34)	H(7)	0.01(4)
C(4)	0.0172(28)	H(8)	-0.03(4)
C(5)	-0.0075(26)	H(9)	-0.11(4)

au plan moyen des carbones est faible et toujours inférieure à l'écart-type sur cette distance, sauf dans le cas de H(9) où elle est de 0.11(4) Å; cet écart peut s'interpréter par la formation d'une liaison hydrogène entre H(9) et l'atome de soufre de la molécule centrosymétrique, situé à une distance de 3.09 Å (cf. Tableau 4).

### Le groupement ester

Les angles et longueurs de liaison du groupement  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  sont dans l'ensemble comparables à ceux donnés par Carter et al. pour  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  [11], excepté pour la longueur de liaison O— $\text{CH}_3$  (respectivement 1.453 et 1.47 Å) et l'angle C—O— $\text{CH}_3$  (respectivement 116.50 et 113°). Les atomes C(10), C(11), O(4) et O(5) sont situés dans un même plan faisant un angle de 1.57° avec le plan moyen du cycle; le groupement ester se situe donc pratiquement dans le plan du cycle benzénique.

### Distance Cr—cycle

La grande dispersion dans les distances Cr—C(cycle) (2.202(2) à 2.248(3))

TABLEAU 4

DISTANCES INTERMOLECULAIRES (Å) LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE I (x, y, z)

S...O(1 <sup>II</sup> ) <sup>a</sup>	3.40	O(1)---H(9 <sup>IX</sup> )	2.94
S...C(1 <sup>II</sup> )	3.50	O(2)---C(4 <sup>III</sup> )	3.37
S...C(11 <sup>VI</sup> )	3.61	O(2)---O(4 <sup>X</sup> )	3.35
S...H(4 <sup>IV</sup> )	3.18	O(2)---H(4 <sup>III</sup> )	2.69
S...H(8 <sup>II</sup> )	3.16	C(5)---C(7 <sup>V</sup> )	3.40
S...H(9 <sup>IV</sup> )	3.09	C(8)---O(5 <sup>XI</sup> )	3.34
O(1)---O(2 <sup>VII</sup> )	3.29	C(9)---C(10 <sup>V</sup> )	3.46
O(1)---H(4 <sup>IV</sup> )	2.87	O(5)---H(5 <sup>XII</sup> )	2.82
		O(5)---H(8 <sup>II</sup> )	2.65

<sup>a</sup> Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes: II, x + 1, y, z; III, x, y, z + 1; IV, x̄, ȳ, z̄; V, x̄, ȳ + 1, z̄; VI, x̄ + 1, ȳ + 1, z̄ + 1; VII, x̄, ȳ, z̄ + 1; VIII, x - 1, y - 1, z; IX, x̄ - 1, ȳ, z̄; X, x̄, ȳ + 1, z̄ + 1; XI, x - 1, y, z; XII, x̄ + 1, ȳ + 1, z.

Å) se retrouve dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  [11] et dans  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  [10], ainsi que dans bon nombre de dérivés du benchrotrène [2,12]. La valeur moyenne des distances Cr—C(cycle) qui est de 2.226(3) Å est en bon accord avec celles que l'on observe dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  (2.22 Å) [11] et dans  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  (2.228 Å) [10]. La distance Cr—cycle est de 1.730 Å; elle n'est pas significativement différente de la valeur déterminée par diffraction des neutrons sur le benchrotrène (1.726 Å) [10].

### Le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$

Tout comme dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  [11], le trépied se trouve en position éclipsée par rapport aux atomes de carbone situés en *ortho* et *para* du groupement ester, les angles d'éclipse étant de 0, 6.0 et 1.5° relativement aux atomes C(5), C(7) et C(9). La stabilité de cette configuration où le soufre éclipe le carbone C(5) plutôt que les carbones C(7) ou C(9) semble due à une répulsion soufre—oxygène intermoléculaire (3.40 Å) moins importante que celle qui existerait dans les mêmes conditions pour les deux autres positions (3.29 Å).

Les distances Cr—C(carbonyle) (1.850(2) et 1.847(3) Å) sont égales, de même que les distances C(carbonyle)—O (1.156(2) et 1.159(3) Å) et Cr—O (3.005 Å). La longueur de la liaison C(3)—S (1.570(2) Å) est supérieure aux distances correspondantes dans les composés  $\text{Rh}(\text{CS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  [13] et  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{CS}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6] \cdot \text{MeCO}$  [14], mais elle est comparable à celle déterminée dans  $\text{CS}_2$  [15,16].

Les angles de liaison Cr—C(3)—S, Cr—C(1)—O(1) et Cr—C(2)—O(2), respectivement de 178.03(0.15), 176.96(0.15) et 176.80(0.15)° sont différents de 180°, ce qui est habituel dans ces composés.

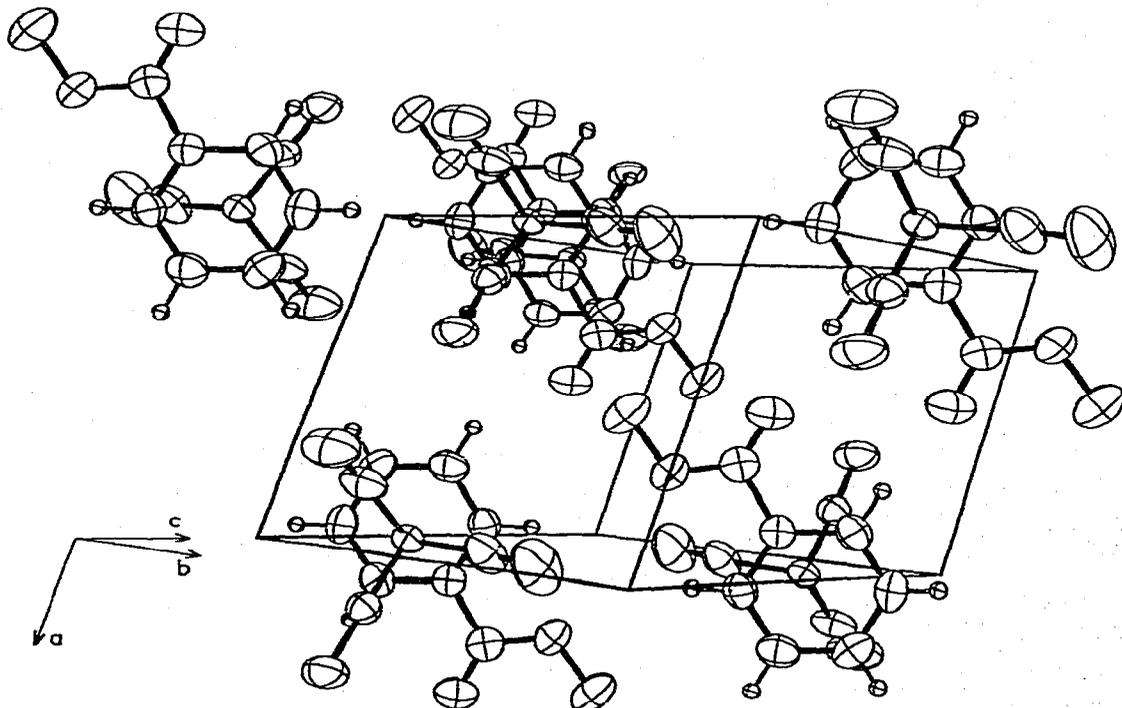


Fig. 2. Empilement intermoléculaire de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ .

Alors que l'angle C(1)—Cr—C(2) ( $90.86(0.14)^\circ$ ) est très proche de la valeur de  $90^\circ$ , les deux angles C(1)—Cr—C(3) et C(2)—Cr—C(3), égaux entre eux, en sont significativement différents ( $85.65(0.12)$  et  $85.74(0.13)^\circ$ ). De ce fait, le trépied possède la symétrie  $C_2$  presque parfaite. Il faut toutefois noter que le plan des atomes C(1), C(2), C(3) reste parfaitement parallèle au plan moyen du cycle, le plan des atomes O(1), O(2), S faisant avec lui un angle de  $4.66^\circ$ . Cette "contraction" du trépied, caractérisée par ces deux angles voisins de  $85.5^\circ$ , ne peut être attribuée uniquement aux interactions intermoléculaires de répulsion S—O (3.40 Å); elle est due essentiellement à la substitution du carbonyle par le groupement thiocarbonate.

Le travail théorique de Richards [17] tend à montrer que CS constitue un meilleur donneur  $\sigma$  mais surtout un meilleur accepteur  $\pi$  que CO. En accord avec ce résultat, nous trouvons une longueur de liaison Cr—C(S) nettement plus courte que la longueur de liaison Cr—C(O) [ $1.797(2)$  et  $1.849(3)$  Å (valeur moyenne)]. L'importance du retour  $\pi$  métal—CS a été démontrée récemment par IR [18]. Etant donné l'importance des écarts-types relatifs aux liaisons Cr—C(O) et C—O donnés par Carter et al. [11], il est difficile de comparer ces distances à celles que nous avons déterminées. Remarquons toutefois que les distances Cr—C(O) dans le composé thio sont plus longues que celles que nous avons déterminées dans d'autres composés du chrome(0) [2,19]. D'autres études actuellement en cours nous permettront de préciser ce point ultérieurement.

L'empilement intermoléculaire est représenté sur la Fig. 2. Les plans benzéniques sont parallèles entre eux et l'empilement est assuré par des liaisons intermoléculaires essentiellement de type hydrogène (cf. Tableau 4).

## Bibliographie

- 1 G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1973) 5159.
- 2 J.Y. Le Marouille, Thèse 3e cycle, Rennes, 1972.
- 3 O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 48.
- 4 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, 27 (1971) 368.
- 5 C.T. Prewitt, Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS-5, 1966.
- 6 V. Vand, P.F. Eiland et R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 303.
- 7 F.H. Moore, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1169.
- 8 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 9 A. Langseth et B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 34 (1956) 350.
- 10 B. Rees et P. Coppens, *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 2515.
- 11 O.L. Carter, A.T. Mc Phail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1619.
- 12 Y. Dusausoy, Thèse de doctorat d'état, 1972.
- 13 J.L. de Boer, D. Rogers et A.C. Skapsky, *Chem. Commun.*, (1966) 756.
- 14 J.S. Field et P.J. Weatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2269.
- 15 M.A. Guenther, *J. Chem. Soc.*, 31 (1959) 1095.
- 16 B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 36 (1958) 218.
- 17 W.G. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 257.
- 18 G. Simonneaux, Thèse 3e cycle, Rennes, 1974.
- 19 J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, (1975) à paraître.