

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>

STABILISATION DES CYCLOPENTADIENYL-HALOGENOPHOSPHINES PAR COMPLEXATION SUR LE PHOSPHORE

Bernard Deschamps^a; François Mathey^a

^a Laboratoire CNRS-SNPE, Thiais, France

To cite this Article Deschamps, Bernard and Mathey, François(1983) 'STABILISATION DES CYCLOPENTADIENYL-HALOGENOPHOSPHINES PAR COMPLEXATION SUR LE PHOSPHORE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 3, 317 – 323

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077552

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077552>

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.

STABILISATION DES CYCLOPENTADIENYL- HALOGENOPHOSPHINES PAR COMPLEXATION SUR LE PHOSPHORE

BERNARD DESCHAMPS et FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, B.P. 28, 94320 Thiais, France

(Received May 24, 1983)

Several halocyclopentadienylphosphines CpPCl_2 , Cp_2PBr and $\text{CpP}(\text{Ph})\text{Cl}$ (1-3) have been made by low temperature reaction of cyclopentadienylthallium with the appropriate halophosphines and stabilized by P-complexation with $\text{W}(\text{CO})_5$. In the complexes thus obtained, the phosphorus atom is connected with the sp^3 carbon of the cyclopentadienyl ring but the molecules are not fluxional at room temperature probably because of the steric bulk of the phosphorus substituents. The [4 + 2] cycloadducts of $[\text{CpPCl}_2]\text{W}(\text{CO})_5$ with *N*-phenyl maleimide 5 and dimethyl acetylenedicarboxylate 6 are also described.

Plusieurs halogénocyclopentadiénylphosphines: CpCl_2 , Cp_2PBr et $\text{CpP}(\text{Ph})\text{Cl}$ (1-3), ont été obtenues par réaction à basse température du cyclopentadiénylthallium sur les halogénophosphines appropriées et stabilisées par complexation du phosphore avec le groupement $\text{W}(\text{CO})_5$. Dans les complexes ainsi obtenus, le phosphore est connecté au carbone sp^3 du cycle cyclopentadiényle mais les molécules ne sont pas fluxionnelles probablement à cause de la taille des substituants phosphorés. Les cycloadduits [4 + 2] de $[\text{CpPCl}_2]\text{W}(\text{CO})_5$ avec la *N*-phénylmaleimide 5 et l'acétylenedicarboxylate de méthyle 6 sont également décrits.

INTRODUCTION

Seules parmi les cyclopentadiénylhalogénophosphines, les difluoro- et fluorodicyclopentadiénylphosphines sont décrites dans la littérature^{1,2} et sont raisonnablement stables. En revanche, les chloro- et bromo-cyclopentadiénylphosphines n'ont jamais été décrites jusqu'à présent par suite de leur instabilité. Jutzi^{3,4} a cependant démontré qu'il suffisait de remplacer le radical cyclopentadiényle par des radicaux bis- ou tris-triméthylsilylcyclopentadiényle ou pentaméthylcyclopentadiényle pour stabiliser les chloro- et bromo-phosphines correspondantes. Cette situation nous semblait frustrante pour deux raisons. Tout d'abord, ces chloro- et bromo-cyclopentadiénylphosphines sont des intermédiaires presque nécessaires dans la synthèse d'un grand nombre de dérivés cyclopentadiénylphosphorés. Ensuite, contrairement aux alkyl- ou aryl-cyclopentadiénylphosphines dans lesquelles nous avons démontré que le phosphore était greffé sur les carbones sp^2 du cyclopentadiène,⁵ les fluorocyclopentadiénylphosphines sont des molécules fluxionnelles* dans lesquelles le phosphore reste connecté au carbone sp^3 du cyclopentadiène.^{1,2} Or, il nous paraissait plausible qu'une telle situation, probablement liée au caractère électronique particulier du fluor, se retrouve avec le chlore et le brome et ceci augmentait notable-

*On y observe des migrations sigmatropiques 1,5 du groupement phosphoré autour du noyau cyclopentadiényle. Vers la température ambiante, ces migrations sont rapides sur l'échelle de temps des RMN ^1H et ^{13}C .

TABLEAU I

Données de RMN $^{31}\text{P}^a$ pour quelques cyclopentadiénylhalogénophosphines

$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{PX}_2$		$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{P}(\text{R})\text{X}$		$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{PX}_2$
Libre	Complexée ^b	Libre	Complexée ^b	Libre
$\text{X} = \text{F}$ 195 [2]		$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5$ 192 [2]		159.5 [4]
$\text{X} = \text{Cl}$ 155 (THF)	125 (C_6H_6) ^{1}J (^{31}P — ^{183}W) 341.8 Hz	$\text{R} = \text{Ph}$ 85.5 (THF)	92.6 (C_6H_6) ^{1}J (^{31}P — ^{183}W) 288.1 Hz	125.5 [4]
$\text{X} = \text{Br}$ 145.3 (THF)		$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5$ 91.4 (THF)	73.6 (C_6H_6) ^{1}J (^{31}P — ^{183}W) 288.1 Hz	120.5 [4]

^a δ compté positivement à champ faible par rapport à H_3PO_4 externe à 85%.^bComplexation sur le phosphore par $\text{W}(\text{CO})_5$.

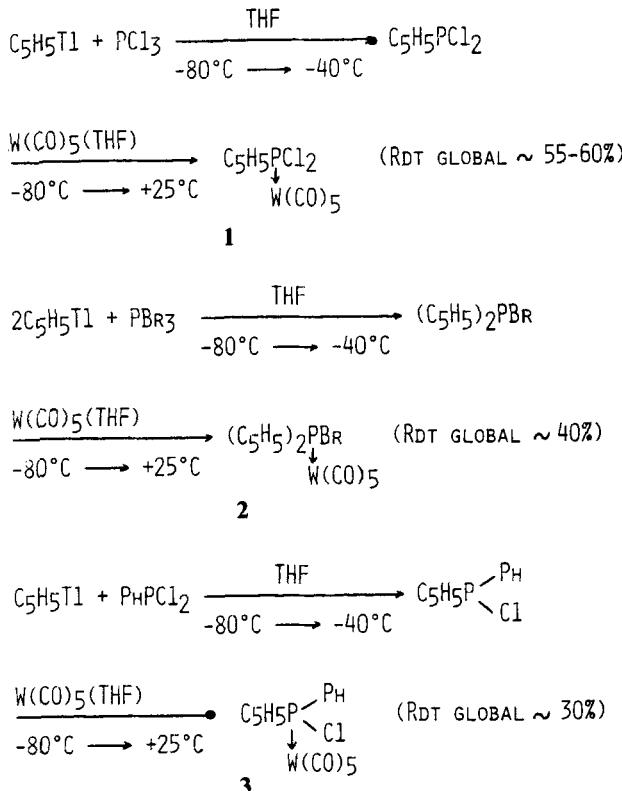
ment l'attrait théorique et synthétique des molécules en question. La stabilisation des cyclopentadiénylhalogénophosphines par polysilylation ou perméthylation du cyclopentadiényle suggérait que l'encombrement stérique pouvait jouer un rôle positif dans la résistance de ces composés à la décomposition et à la polymérisation. D'un autre côté, nous avions noté que, dans bien des cas, la complexation d'un phosphore trivalent par le groupement tungstène-pentacarbonyle accroissait sensiblement la stabilité de phosphanes normalement instables.^{6,7} C'est l'ensemble de ces considérations qui nous a conduit à étudier la préparation des complexes de $\text{W}(\text{CO})_5$ avec le phosphore des chloro- et bromo-cyclopentadiénylphosphines dans l'espoir d'obtenir des espèces stables utilisables dans un but synthétique.

Synthèse des Complexes des Chloro- et Bromo-cyclopentadiénylphosphines avec $\text{W}(\text{CO})_5$

Pour créer la liaison phosphore-cyclopentadiényle, nous avons utilisé la réaction du cyclopentadiénylthallium sur les liaisons P—Cl ou P—Br, technique que nous avions décrite auparavant.⁵ Cette méthode est plus douce et plus performante que celles utilisant les dérivés alcalins du cyclopentadiène.* Nous avons donc étudié par RMN ^{31}P la réaction du cyclopentadiénylthallium sur PCl_3 , PBr_3 et PhPCl_2 entre -80°C et -40°C dans le THF. Dans tous les cas, la réaction se déroule normalement mais, évidemment, les produits sont instables si on laisse revenir le mélange réactionnel à température ordinaire. Avec PCl_3 et PhPCl_2 , on peut facilement stopper la réaction au stade de la monosubstitution en utilisant la quantité théorique de cyclopentadiénylthallium. En revanche, avec PBr_3 , il est impossible d'éviter la disubstitution et nous nous sommes donc contentés d'optimiser la synthèse de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{PBr}$. Les caractéristiques en RMN ^{31}P de tous les composés ainsi observés sont consignées dans le Tableau I. On note que les déplacements chimiques enregistrés sont normaux et voisins de ceux mesurés sur les dérivés phényles correspondants. Au contraire, les pentaméthylcyclopentadiénylthalogénophosphines décrites par Jutzi⁴ présentent des déplacements à champs forts tout à fait exceptionnels.

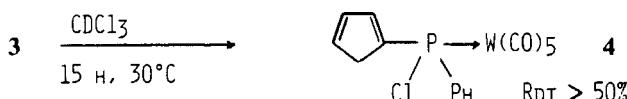
*La réaction de BrPF_2 avec $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$ à -78°C conduit à $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$ avec 25% de rendement.¹ La réaction de BrPF_2 avec $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ à -78°C conduit à $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$ avec 95% de rendement.²

Une fois la cyclopentadienylation achevée vers -40°C , nous avons ajouté aux milieux réactionnels un léger excès de $\text{W}(\text{CO})_5$ (THF) préalablement préparé. Dans tous les cas, la complexation du phosphore s'avère être quasiment quantitative d'après la RMN du phosphore et les complexes obtenus se révèlent stables à la température ambiante conformément à nos espoirs:



Les complexes ainsi préparés sont suffisamment résistants à l'hydrolyse et à la polymérisation pour qu'on puisse les purifier par chromatographie sur silice avec un mélange d'hexane et de benzène. Les rendements moyens obtenus (entre 30 et 60% en dépit de séquences réactionnelles quasi-quantitatives d'après la RMN du phosphore) montrent cependant que ces composés restent fragiles et réactifs. La complexation exclusive du phosphore se traduit par l'apparition de forts couplages ^1J (^{31}P — ^{183}W) très caractéristiques (voir Tableau I) et par l'absence de tout blindage significatif des carbones du cycle en RMN ^{13}C . La RMN du proton indique clairement que le phosphore est connecté au carbone sp^3 du cyclopentadiényle dans **1**, **2** et **3** comme dans $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$; les données sont les suivantes: $\text{CH}-\text{P}$: δ 4.15 ppm, ^2J ($\text{H}-\text{P}$) 19.4 Hz pour **1**; δ 3.89 ppm, ^2J ($\text{H}-\text{P}$) 15.4 Hz pour **2**; δ 3.91 ppm, ^2J ($\text{H}-\text{P}$) 15.4 Hz pour **3** (en solutions dans C_6D_6). En revanche, contrairement à $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$, ces complexes ne sont pas fluxionnels. Ceci résulte de deux observations. Tout d'abord, il a été possible de simuler de façon satisfaisante le spectre proton de

1 en le considérant comme un système AA'BB'MX (X=P).* Quelques données plus précises sont fournies dans la partie expérimentale. Ensuite, le spectre ^{13}C de **1** est très similaire à celui de $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$ à -40°C^2 c'est à dire en dessous de la température à laquelle la fluxionnalité apparaît (coalescence entre -10°C et $+40^\circ\text{C}$). Les données comparées sont les suivantes: $\text{C}_5\text{H}_5\text{PF}_2$:² δ 65.46 ($^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 44 Hz, Csp^3); 125.65 ($J(\text{C}-\text{P})$ 11 Hz, Csp^2); 138.71 ($J(\text{C}-\text{P})$ 5 Hz, Csp^2); 1 (CDCl₃): δ 72.40 ($^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ \sim 0 Hz, Csp^3); 130.49 ($J(\text{C}-\text{P})$ 4.9 Hz, Csp^2); 140.13 ($J(\text{C}-\text{P})$ 9.8 Hz, Csp^2) ppm. On note que seuls les couplages sont sensiblement affectés par la complexation. A propos de cette non-flexionnalité de **1**, **2** et **3**, il est intéressant de rappeler que Jutzi⁴ avait déjà remarqué que le complexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{PCl}_2]\text{Cr}(\text{CO})_5$ était non-flexionnel à la température ordinaire contrairement au coordinat libre $\text{C}_5\text{Me}_5\text{PCl}_2$. Cette influence de la complexation du phosphore sur la flexionnalité peut s'expliquer de la façon suivante. D'après les théories couramment admises,⁸ la flexionnalité des molécules considérées découle de l'existence d'une forte hyperconjugaison $\sigma(\text{C}-\text{P})/\pi$ entre la liaison σ carbone-phosphore et le système diénique π . Cette hyperconjugaison est a priori d'autant plus forte que l'angle de la liaison C—P avec le plan moyen du cycle est proche de 90° . L'énorme encombrement introduit par le groupement W(CO)₅ provoque certainement le rapprochement de la liaison C—P du plan moyen du cycle avec comme conséquence une diminution de l'hyperconjugaison $\sigma(\text{C}-\text{P})/\pi$. Pour clore ce chapitre, il faut signaler que le composé **3** montre une tendance marquée à s'isomériser:



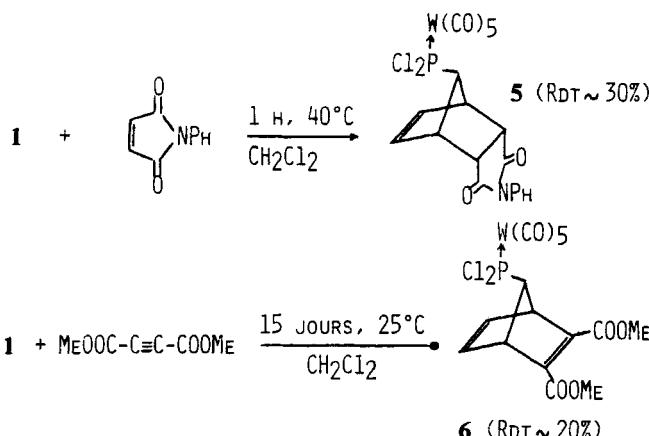
Cette isomérisation se traduit sur le spectre ^{13}C par l'apparition, à côté du carbone sp³ de **3** à 64.97 ppm ($^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz), du carbone sp³ de **4** à 43.01 ppm ($^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 7.3 Hz) ainsi que d'un carbone sp² fortement couplé au phosphore à 148.43 ppm ($J(\text{C}-\text{P})$ 24.4 Hz).

Brève Étude de la Réactivité de la Cyclopentadiényldichlorophosphine Complexée en tant que Diène

Plutôt que d'étudier les réactions classiques des liaisons phosphore-chlore de **1**, nous avons préféré vérifier s'il était possible de l'utiliser en tant que diène. En effet, les cyclopentadiènes porteurs d'un groupement phosphoré sur le carbone sp³ doivent, a priori, conserver une réactivité diénique bien supérieure à celle des cyclopentadiènes porteurs d'un groupement phosphoré sur un carbone sp² pour lesquels le phosphore désactive le système diénique par effet électronique et stérique. Il était donc tentant de voir s'il était possible d'enclencher des réactions de Diels-Alder avant la température de décomposition de **1**. Cela s'est effectivement révélé possible avec la

*Cette simulation a été effectuée par notre collègue Claude Charrier à l'aide du programme PANIC inclus dans le software du Bruker WP 80.

N-phénylmaléimide et l'acétylène dicarboxylate de méthyle:



La disposition *syn* du substituant phosphoré sur les ponts de **5** et **6** est logique (attaque du phildiène par la face la moins encombrée du diène) mais seulement postulée* ainsi que la jonction endo de **5**. L'obtention de **5** et **6** permet d'envisager la synthèse de toute une gamme de norbornènes et de norbornadiènes porteurs de substituants phosphorés sur la position 7 en pont.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN (déplacements chimiques en parties par million par rapport à Me_4Si pour ^1H et ^{13}C et H_3PO_4 externe pour ^{31}P ; δ positif pour les déplacements à champs faibles) ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 respectivement à 80.13, 20.15 et 32.44 MHz. Les spectres de masse [Impact Electronique (IE) ou Ionisation Chimique (IC)] ont été enregistrés sur un spectromètre Nermag R10-10 par M. Charré (SNPE).

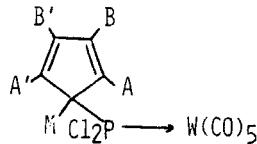
Toutes les réactions ont été effectuées sous argon.

Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur colonnes de gel de silice (230-400 mesh Merck), préalablement traitées par HCl gazeux pour neutraliser d'éventuelles impuretés basiques.

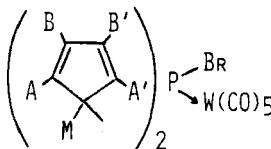
(*Dichlorocyclopentadiénylphosphine*)tungstène-pentacarbonyle **1**. Une solution de CpPCl_2 (préparée *in situ* entre -80°C et -40°C à partir de 2.69 g de CpTl (10^{-2} mole) et de 0.9 ml de PCl_3 (10^{-2} mole) dans 20 ml de THF) est ajoutée à -80°C , après filtration sous argon du chlorure de thallium formé, à une solution de $\text{W}(\text{CO})_5$ -THF, préalablement préparée par irradiation pendant 1 heure de 3.7 g (10^{-2} mole + excès ~ 5%) de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans 200 ml de THF avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de 125 Watts. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 mn à -80°C puis 1 heure à température ambiante. Après évaporation du THF, le mélange réactionnel est repris par de l'hexane puis filtré. Après évaporation de l'hexane, le résidu est chromatographié rapidement sur du gel de silice avec du benzene puis rechromatographié avec un mélange hexane 95-benzène 5). **1** ($R_F = 0.4$) est obtenu avec un rendement de 55-60%.

*La très forte dépendance des couplages 3J (P—C) par rapport à l'angle dièdre ϕ (C—C—C—P) est bien connue. Dans **5** et **6**, les couplages 3J (P—C—C—CH=) sont nuls ce qui suggère une géométrie analogue dans les deux cas. D'un autre côté, dans **6**, le couplage 3J (P—C—C—C—COOMe) est égal à 11 Hz. En général, 3J atteint un maximum pour ϕ voisin de 180° et un minimum pour ϕ voisin de 100° (voir par exemple, la référence⁹). Or, le modèle de Dreiding de **6** indique des angles dièdres P—C—C—CH= et P—C—C—C—COOMe voisins de 60° et de 180° . Compte tenu de l'encombrement stérique du groupement $\text{PCl}_2 \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5$, le premier angle est probablement sous-évalué. La géométrie syn proposée est donc en accord avec les résultats de la RMN ^{13}C .

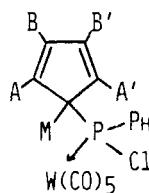
RMN ^1H simulé (PANIC) (dans C_6D_6). $\delta_{\text{M}} \sim 4.1$ ppm; $\delta_{\text{A}}\delta_{\text{A}'} \sim 6.4$ ppm; $\delta_{\text{B}}\delta_{\text{B}'} \sim 6.2$ ppm. $J_{\text{MX}} = 19.4$ Hz; $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}} = 3$ Hz; $J_{\text{BX}} = J_{\text{B}'\text{X}} = 3.2$ Hz; $J_{\text{AM}} = J_{\text{A}'\text{M}} = J_{\text{BM}} = J_{\text{B}'\text{M}} = 1.4$ Hz; $J_{\text{AB}} = 5.0$ Hz; $J_{\text{AB}'} = 1.6$ Hz; $J_{\text{AA}'} = 2.4$ Hz; $J_{\text{BB}'} = 2$ Hz. IR (decaline) ν_{CO} : 2083 (moyenne fine), 2000 (épaulement), 1977 (épaulement), 1967 (très forte, large), 1940 (épaulement) cm^{-1} . Masse (^{35}Cl , ^{184}W , IE, 70 eV) m/e: 490 (M, 21%), 350 (M—5CO, 34%), 315 (350-Cl, 44%), 131 (315-W, 100%).



(Bromodicyclopentadienylphosphine) tungstène-pentacarbonyle **2**. Même technique que pour **1**, à partir de 0.47 ml de PBr_3 (1 eq), 2.69 g de CpTl (2 eq) et 3.7 g de $\text{W}(\text{CO})_6$ (1 eq). Rendement 40%. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 3.9$ (M, $^1J_{\text{MP}} = 15.4$ Hz); 6.16 (B,B'); 6.38 (A,A') ppm. IR (decaline) ν_{CO} : 2074, 1992, 1962, 1948, 1937 cm^{-1} . Masse (^{184}W , IE, 70 eV) m/e: 426 (M—5CO, ^{81}Br , 21%), 424 (M—5CO, ^{79}Br , 24%), 345 (M—5CO—Br, 15%), 161 (345-W, 100%).



(Chlorocyclopentadienylphosphine) tungstène-pentacarbonyl **3**. Même technique que pour **1** à partir de 1.35 ml de PhPCl_2 , 2.69 g de CpTl et 3.7 g de $\text{W}(\text{CO})_6$. Rendement 30%. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 4.91$ (M, $^1J_{\text{MP}} = 15.4$ Hz); 6.04 (B,B'); 6.38 (A,A'); 7.0 (Ph métá-para); 7.6 (Ph, ortho) ppm. IR (decaline) ν_{CO} : 2077, 1992, 1957, 1950, 1940 cm^{-1} . Masse (^{35}Cl , ^{184}W , IE, 70 eV) m/e: 532 (M, 36%), 390 (M—5CO, 100%), 357 (390-Cl, 18%), 173 (357-W, 90%).



Phosphinonorbornène **5**. 2.45 g de **1** et 0.85 g de *N*-phénylmaleimide sont chauffés au reflux de CH_2Cl_2 pendant 1 heure. Après évaporation du solvant, le mélange réactionnel est chromatographié sur une colonne de gel de silice (benzène 90-acétate d'éthyle 10). Recristallisation par précipitation à froid dans l'hexane. Rendement 30%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3.17$ (dm, $J_{\text{H}-\text{P}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}-\text{P}$); 3.61 (m, $\text{CH}-\text{CHP}$); 4.06 (m, $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$); 6.38 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$); 7.3 (m, Ph) ppm; ^{31}P (C_6H_6): $\delta = 137.9$ ppm; 1J ($^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$) = 332 Hz; ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 46.0$ (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz); 48.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz); 81.0 (d, $J_{\text{C}-\text{P}} = 5$ Hz, $\text{P}-\text{CH}$); 126.5–129.2 (m, Ph); 132.3 (s, $\text{C}=\text{C}$); 174.2 (d, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.4$ Hz, $\text{C}=\text{O}$); 194.9 ($\text{W}(\text{CO})_5$, *cis* CO) ppm. IR (decaline) ν_{CO} : 2086, 2003, 1990, 1983, 1966, 1932, 1707 cm^{-1} . Masse (IE, 70 eV, ^{35}Cl , ^{184}W) m/e: 635 (M—CO, 15%), 523 (M—5CO, 20%), 173 (*N*-phénylmaleimide, 100%).

Phosphinonorbornadiène **6**. 2.45 g de **1** et 0.65 ml d'acétylène dicarboxylate de méthyle sont agités pendant 15 jours à température ambiante dans 20 ml de CH_2Cl_2 . Après évaporation du solvant, le mélange réactionnel est chromatographié sur colonne de gel de silice (benzène 90-acétate d'éthyle 10). Rendement 20%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (COOCH_3); 3.95 (m, $\text{CH}-\text{P}$); 4.43 (m, H en tête de pont); 6.99 (m, $\text{CH}=\text{CH}$) ppm; ^{31}P (C_6H_6): $\delta = 136.4$ 1J ($^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$) = 332 Hz; ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 52.4$

(s, COOCH_3); 55.7 (d, ${}^2J_{\text{P}-\text{C}} = 4.9$ Hz, CH en tête de pont); 97.2 (s, ${}^1J_{\text{P}-\text{C}} \sim 0$ Hz, P—CH); 140.4 (s, $\text{HC}=\text{CH}$); 153.4 (d, ${}^3J_{\text{P}-\text{C}} = 11$ Hz, C— COOCH_3); 163.7 (s, COOCH_3); 194.6 ($\text{W}(\text{CO})_5$, cis CO) ppm. IR (decaline) ν_{CO} : 2083, 2002, 1977, 1965, 1943, 1720 cm^{-1} . Masse (IE, 70 eV, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{184}\text{W}$) m/e: 632 (M, 5%), 606 (M—CO, 96%), 492 (M—5CO, 36%).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. E. Bentham, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto et D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **11** (1972) 640.
2. R. T. Paine, R. W. Light et D. E. Maier, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 368.
3. P. Jutzi et H. Saleske, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1269.
4. P. Jutzi, H. Saleske et D. Nadler, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C8.
5. F. Mathey et J. P. Lampin, *Tetrahedron*, **31** (1975) 685.
6. A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4484.
7. A. Marinetti et F. Mathey, *Organometallics*, **1** (1982) 1488.
8. S. Cradock, R. H. Findlay et M. H. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 1650.
9. L. D. Quin, "The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus," Wiley, New York (1981), pp. 280–281.