

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>

POTENTIEL SYNTHETIQUE DES AMINOPHOSPHINES SECONDAIRES COMPLEXEES

Angela Marinetti^a; François Mathey^a

^a Laboratoire CNRS-SNPE, Thiais, France

To cite this Article Marinetti, Angela and Mathey, François(1984) 'POTENTIEL SYNTHETIQUE DES AMINOPHOSPHINES SECONDAIRES COMPLEXEES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 19: 3, 311 — 317

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077595

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077595>

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.

POTENTIEL SYNTHETIQUE DES AMINOPHOSPHINES SECONDAIRES COMPLEXEES

ANGELA MARINETTI et FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, BP 28, 94320 Thiais, France

(Received December 7, 1983)

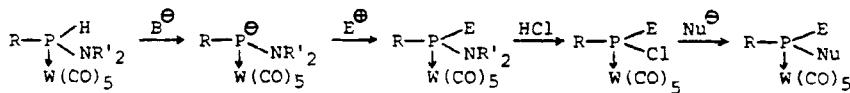
Several synthetic schemes have been devised starting from [*N,N*-diethyl phenylphosphinamide]pentacarbonyltungsten 1. Metalation of the P—H bond of 1 by butyllithium followed by reaction with allyl bromide afforded [*N,N*-diethyl allylphenylphosphinamide]pentacarbonyltungsten 3 which was treated with anhydrous HCl to get [allylphenylchlorophosphine]pentacarbonyltungsten 4. We tried without success to eliminate HCl from 4 in order to obtain [1-phenylphosphabutadiene]pentacarbonyltungsten 5. Metalation of 1 followed by reaction with *p*-chlorobenzaldehyde gave [*N,N*-diethyl(*p*-chlorophenylhydroxymethyl)phenylphosphinamide]pentacarbonyltungsten 9 which yielded [(*p*-chlorophenylhydroxymethyl)phenylchlorophosphine]pentacarbonyltungsten 10 by reaction with HCl. Complex 10 is stable towards the elimination of HCl and does not give the corresponding 1,2-oxaphosphirane by treatment with NaH. Metalation of 1 followed by reaction with benzoyl chloride gave the corresponding benzoylphosphinamide 12 which, when treated by HCl, afforded [benzoylphenylchlorophosphine]pentacarbonyltungsten 13. The low temperature reaction of 13 with NH₃ gave [benzoylphenylphosphinamide]pentacarbonyltungsten 14. The dehydration of 14 to obtain the corresponding 1,2-azaphosphirene was unsuccessful.

Plusieurs schémas synthétiques ont été étudiés à partir du [*N,N*-diéthyl phénylphosphinamide]tungstène pentacarbonyle 1. La métallation de la liaison P—H de 1 suivie d'une réaction avec le bromure d'allyle nous a fourni le [*N,N*-diéthyl allylphénylphosphinamide]tungstène pentacarbonyle 3 qui, traité par HCl anhydre, nous a conduit à son tour à l'[allylphénylchlorophosphine]tungstène pentacarbonyle 4. La déchlorhydratation de 4 pour synthétiser le [phényl-1-phospha-1-butadiène]tungstène pentacarbonyle 5 a été un échec. La métallation de 1 suivie d'une réaction avec le parachlorobenzaldéhyde a donné le [*N,N*-diéthyl(parachlorophénylhydroxyméthyl)phénylphosphinamide]tungstène pentacarbonyle 9 qui a été transformé en [(parachlorophénylhydroxyméthyl)phénylchlorophosphine]tungstène pentacarbonyle 10 par traitement avec HCl sec. Le complexe 10 ne perd pas HCl pour donner l'oxaphosphirane-1,2 correspondant aussi bien par chauffage que par réaction avec NaH. La métallation de 1 suivie d'une réaction avec le chlorure de benzoyle a conduit au benzoylphosphinamide correspondant 12 qui, traité par HCl, a donné le [benzoylphénylchlorophosphine]tungstène pentacarbonyle 13. La réaction de 13 avec NH₃ à basse température a conduit au [benzoylphénylphosphinamide]tungstène pentacarbonyle 14 dont tous les essais de déshydratation pour préparer l'azaphosphirène-1,2 correspondant ont échoué.

INTRODUCTION

Les aminophosphines secondaires RP(H)NR'₂ sont généralement des molécules instables car elles ont tendance à perdre spontanément une molécule d'amine secondaire R'₂NH et à se transformer en cyclopolyphosphines (RP)_n. Elles n'ont pu donc être observées que dans des cas très particuliers avec des groupements R et (ou) R' très encombrés.¹ Nous avons démontré récemment qu'il était possible de stabiliser ces espèces quels que soient R et R' en les complexant avec le tungstène-pentacarbonyle.² Ce résultat offre des perspectives intéressantes sur le plan synthétique car il devient possible de combiner la réactivité des liaisons P—H et P—NR₂ vis à vis, respectivement, des électrophiles et des nucléophiles pour construire des molé-

cules phosphorées d'obtentions a priori difficiles à l'aide du schéma de principe suivant:

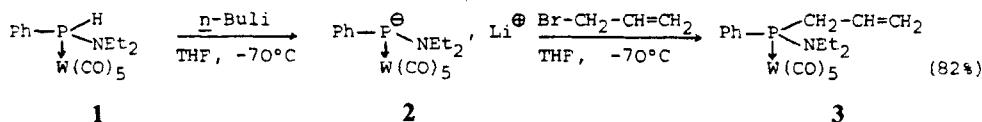


Tout au long de ces séquences, on bénéficie, en prime, du pouvoir stabilisant du groupement complexant $W(CO)_5$. Enfin, nous avons démontré par ailleurs³ qu'il était possible de décomplexer les molécules finalement obtenues si elles étaient stables à l'état libre. Ce travail a donc pour but d'illustrer le potentiel synthétique des aminophosphines secondaires complexées à l'aide de quelques exemples concrets.

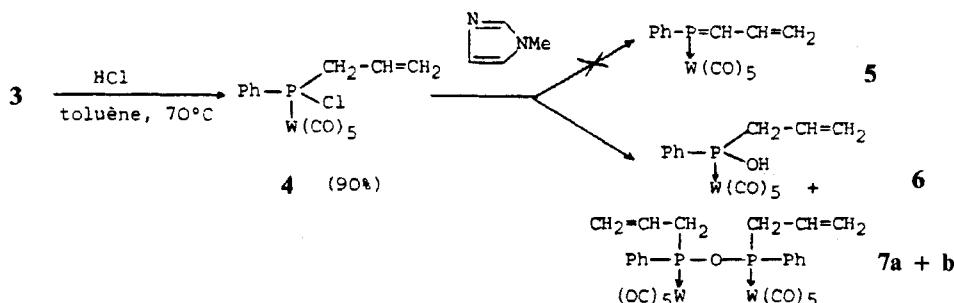
Essais de préparation de $CH_2=CH-CH=P(Ph) \rightarrow W(CO)_5$

Récemment, quelques tentatives d'incorporer le phosphore dans le squelette d'un diène conjugué ont été couronnées de succès. En particulier, Appel a décrit la synthèse d'un diphospho-2,3-butadiène⁴ et, de notre côté, nous avons démontré qu'il était possible de préparer transitoirement des phospha-1-cyclopentadiènes⁵ que nous avons réussi à stabiliser par complexation du phosphore.⁶ Compte tenu de ces premières réussites, nous avons décidé de tenter la préparation du phényl-1-phospho-1-butadiène-1,3 dans la sphère de coordination du tungstène.

Pour ce faire, nous sommes partis du [*N,N*-diéthyl-phénylphosphinamide]pentacarbonyltungstène **1** dont la synthèse a été décrite précédemment.² La métallation de **1** par le butyllithium à -70°C dans le THF fournit l'anion correspondant **2** dont la réaction avec le bromure d'allyle conduit à l'allyl-phénylphosphinamide **3** avec un excellent rendement:

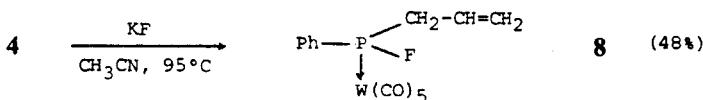


La réaction de 3 avec HCl gazeux anhydre dans le toluène sec à 70°C donne ensuite la chlorophosphine complexée 4 avec un rendement quasi-quantitatif. Nous avons alors utilisé trois types de techniques pour déshydrohalogénier 4 dans le but de former le phospha-1-butadiène 5. Tout d'abord, nous avons tenté l'arrachement de HCl par le *N*-méthylimidazole en nous inspirant d'un principe utilisé par Appel pour créer des doubles liaisons $P=C$.⁷ Tous nos essais avec cette base se sont soldés par des échecs. Nous avons simplement observé des réactions d'hydrolyse lorsque des traces d'eau étaient présentes dans le milieu réactionnel;



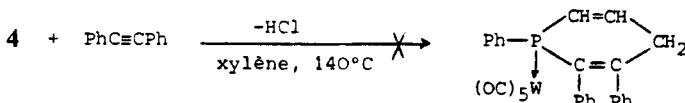
L'anhydride 7 est naturellement obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères par suite de la présence de deux phosphores asymétriques.

Ensuite, nous avons tenté un échange $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ suivi d'une élimination de HF en utilisant pour ce faire le fluorure de potassium ou le fluorure de césum dans l'acétonitrile à chaud. Nous avons seulement observé l'échange avec formation de la fluorophosphine complexée 8:



Le rendement relativement modeste s'explique par le fait qu'il est difficile d'éviter totalement l'hydrolyse avec formation parasite de **6** et **7**.

Enfin, nous avons tenté une déshydrohalogénéation thermique en présence de tolane pour piéger **5** éventuellement formé:



Nous n'avons en fait observé aucune réaction à la température maximum compatible avec la stabilité du groupement $W(CO)_5$. Il semble bien que la complexation du phosphore ne confère aucune stabilité particulière aux liaisons doubles phosphore-carbone.

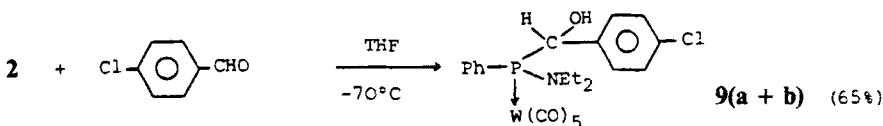
Quoiqu'il en soit, ces premières tentatives montrent bien la versatilité synthétique de **1**: un produit tel que **8** est pratiquement impossible à préparer simplement en dehors de la sphère de coordination d'un métal.

Essais de préparation d'un oxaphosphirane complexé

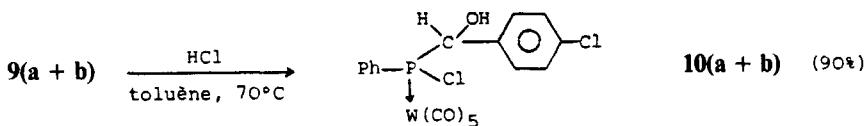
Le groupement $W(CO)_5$ est capable de stabiliser énormément les cycles phosphorés tendus. Ce phénomène a été spectaculairement démontré dans le cas des phosphirènes⁸ — $P-C=C$ et des phosphiranes⁹ — $P-C-C$. D'un autre côté, seules des informations très limitées sont disponibles dans la littérature¹⁰ sur les oxaphosphiranes — $P-C-O$. Or ces cycles présentent une importance particulière car, d'une part, ce sont les analogues phosphorés des époxydes et que, d'autre part, on postule depuis longtemps leur intervention dans le réarrangement des phosphines α -hydroxylées en oxydes de phosphines:¹¹ $\text{>}P-C\text{<} \rightarrow \text{>}P-\text{CH}\text{<} \text{.}$ Nous avons donc tenté la préparation d'un tel cycle de la façon suivante. Nous avons tout d'abord fait réagir l'anion **2** sur le parachlorobenzaldéhyde pour obtenir avec un bon rendement l' α -hydroxyphosphine complexée **9*** sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dont le majoritaire **9b** est purifiable par chromatographie sur silice

*La réaction du benzaldéhyde sur **2** conduit de la même façon à une α -hydroxy-phosphine complexée mais avec un rendement beaucoup plus faible de l'ordre de 15–20%.

(9a passe en tête, 9b en queue):



L'hydroxy-phosphine complexée **9** a ensuite été traitée par HCl gazeux sec dans le toluène à chaud. A notre surprise, nous avons ainsi obtenu sans problème le dérivé chloré correspondant **10** avec un excellent rendement:



Ce composé est l'analogue phosphoré d'une chlorhydrine de glycol. Il ne présente aucune tendance particulière à la décomposition avec perte de HCl .* Cette stabilité est sans nul doute d'origine stérique. A ce propos, lors de l'étude de la condensation de **2** sur les dérivés carbonylés, nous avions déjà remarqué que seuls les aldéhydes étaient réactifs alors que les cétones (Me_2CO) ne pouvaient se condenser. Nous avons tenté la déshydrohalogénéation de **10** par NaH dans le THF. Au lieu d'obtenir ainsi l'oxaphosphirane attendu **11**, nous avons obtenu un mélange complexe de produits non identifiés:



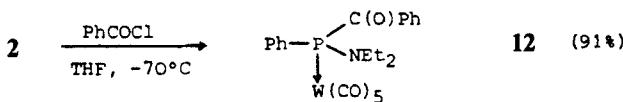
La stabilité de **10** et l'impossibilité d'obtenir **11** ont peut être pour origine commune un blocage stérique de la rotation autour de la liaison $\text{P}-\text{C}(\text{OH})$ interdisant au groupement OH de se placer en position favorable pour l'élimination de HCl .

Essais de préparation d'un azaphosphirène-1,2

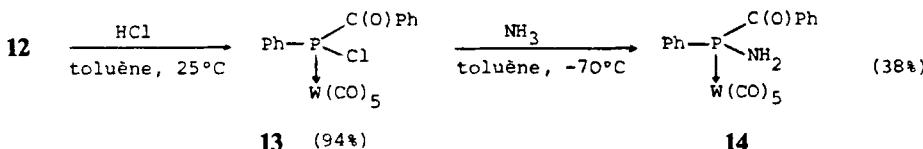
Les azirines-2H sont des molécules faciles à obtenir et maintenant bien connues.¹² Vu la stabilité particulière des complexes de phosphirènes, il paraissait donc concevable que les azaphosphirènes-1,2 — $\text{P}—\text{C}=\text{N}$ soient stables au moins à l'état complexé. Compte tenu de l'évident intérêt de ces structures hypertendues aujourd'hui non décrites, nous avons tenté la préparation d'un premier représentant de cette famille. Pour ce faire, nous avons tout d'abord fait réagir l'anion **2** sur le chlorure de benzoyle. Nous avons ainsi préparé le benzoylphosphane attendu **12** avec un

*Son spectre de masse (ionisation chimique) présente cependant un pic de base à 573 ($\text{M}-\text{Cl}$).

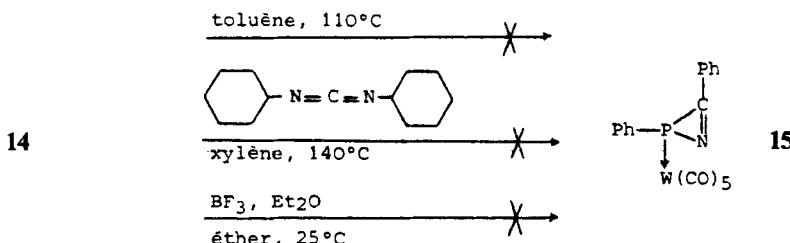
rendement presque quantitatif:



Le traitement de **12** par HCl gazeux anhydre à température ambiante, nous a fourni ensuite la chlorophosphine correspondante **13**:



L'ammoniolyse de **13** s'est révélée beaucoup plus délicate que prévue car NH₃ coupe facilement la liaison P-acyle à température ambiante. Pour éviter cette coupure, nous avons dû opérer à -70°C. L'aminophosphine attendue **14** n'a finalement été obtenue qu'avec un rendement assez modeste. Elle est néanmoins stable à 25°C et chromatographiable sans difficulté. La déshydratation de **14** pour former l'azaphosphirène recherché **15** a été tentée de trois façons différentes: (a) par distillation azéotropique de l'eau dans le toluène au reflux; (b) par traitement à la dicyclohexylcarbodiimide au reflux du xylène; (c) par traitement à l'éthérate de BF₃ dans l'éther à température ambiante. Dans tous les cas, nous avons récupéré essentiellement le produit de départ:



Les trois objectifs que nous nous étions fixés au départ étaient très ambitieux et nous ne les avons pas atteints pour le moment. Néanmoins, les diverses séquences étudiées ont mis en relief l'exceptionnel potentiel synthétique des aminophosphines complexées. Des structures telles que **8**, **9**, **10**, **12**, **13** et **14** sont en effet, soit impossibles, soit très difficiles à obtenir à l'état non complexé par les voies classiques. Elles offrent à leurs tours des possibilités intéressantes dans la construction d'édifices phosphorés nouveaux.

PARTIE EXPÉIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés respectivement à 80.13 et 32.44 MHz pour le proton et le phosphore 31 sur un appareil Bruker WP 80. Les déplacements chimiques sont comptés positivement à champs faibles à partir de Me₃Si pour ¹H et de H₃PO₄ à 85% pour ³¹P. Les spectres de masse ont été obtenus sur

un spectromètre Nermag R10-10 par Monsieur Charré (SNPE). Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 297. Toutes les réactions ont été conduites sous atmosphère d'argon. Les purifications chromatographiques ont été réalisées sur colonne de gel de silice 70-230 mesh Riedel de Haën.

(*Diéthylamino-allyl-phényl-phosphine*) tungstène pentacarbonyle **3**. Une solution de 1.5 g (3 mmoles) de complexe **1** dans 50 ml de THF est refroidie à -70°C. On verse ensuite 2.3 ml d'une solution à 1.55 M de *n*-butyllithium dans l'hexane (3.6 mmoles) et on laisse le tout réagir pendant 15 minutes. On ajoute 0.35 ml (4 mmoles) de bromure d'allyle et on laisse la solution revenir à température ordinaire.

Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie avec un mélange hexane-toluène (90 : 10). On obtient 1.3 g de complexe **3** (Rendement 82%). Huile incolore. RMN ^3P (toluène): δ 72.6 ppm, ^1J (^{31}P - ^{183}W) = 264 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 0.79 (t, ^3J (H-H) = 7.08 Hz, 6 H, Me); 2.85 (m, 4 H + 2 H, CH_2); 5.02-5.12 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.5-6.1 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 7.0-7.3 (m, 5 H, Ph) ppm. IR (decaline): ν (CO) 2070 m, 1978 f, 1945 FF, 1935 FF cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{184}W): m/e 545 (M, 43); 504 (M-allyle, 100); 476 (504-CO, 20); 461 (M-3CO, 30); 448 (504-2CO, 76); 433 (M-4CO, 22); 405 (M-5CO, 20). Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_5\text{PW}$: C, 39.66; H, 3.70. Trouvé: C, 40.33; H, 3.71.

(*Allyl-phényl-chloro-phosphine*) tungstène pentacarbonyle **4**. Un courant d'HCl gazeux anhydre est envoyé à travers une solution de 2.2 g (4 mmoles) de complexe **3** dans le toluène. Après 1.5 heure de réaction à 70°C, on sépare le chlorhydrate de diéthylamine par précipitation à froid et on recristallise le produit final **4** dans un mélange éther-hexane. Rendement 90%. Solide incolore. Point de fusion 40°C. RMN ^3P (toluène): δ 95.3 ppm, ^1J (^{31}P - ^{183}W) = 280 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.91 (dd, ^2J (H-P) = 3.7 Hz; ^3J (H-H) = 7.08 Hz, 2 H, P- CH_2); 4.7-5.7 (m, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.9-7.5 (m, 5 H, Ph) ppm. IR (decaline): ν (CO) 2078 m, 1993 f, 1963 F, 1950 FF cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{184}W , ^{35}Cl): m/e 508 (M, 46); 473 (M-Cl, 15); 424 (M-3CO, 28); 396 (M-4CO, 20); 368 (M-5CO, 100); 327 (M-5CO-allyle, 46). Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClO}_5\text{PW}$: C, 33.07; H, 1.98. Trouvé: C, 33.14; H, 1.93.

Hydrolyse du complexe 4. 1.5 g de complexe **4** (3 mmoles) en solution dans 30 ml de toluène sont hydrolysés en milieu basique (*N*-méthylimidazole). Après 6 heures à 55°C, les produits obtenus, **6**, **7a** et **b** sont séparés par chromatographie à l'aide du mélange pentane-éther (95 : 5): Rf respectivement 0.4, 0.7 et 0.6.

Complexe **6**. Solide incolore. Point de fusion 71°C (éther). RMN ^3P (C_6D_6): δ 98.0 ppm, ^1J (^{31}P - ^{183}W) = 273 Hz; RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.64 (pseudo t, ^2J (H-P) = ^3J (H-H) = 6.59 Hz, 2 H, P CH_2); 2.98 (s large, 1 H, OH); 4.5-5.5 (m, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.9-7.3 (m, 5 H, Ph) ppm. IR (décaline): ν (CO) 2070 m, 1980 f, 1955 ep, 1943 FF cm^{-1} . Spectre de masse (ionisation chimique CH_4^+ , ^{184}W): m/e 490 (M, 100); 473 (M-OH, 94); 449 (M- C_3H_5 , 30).

Complexe **7a**. Solide incolore. Point de fusion 111°C (hexane). RMN ^3P (toluène): δ 127.1 ppm, ^1J (^{183}W - ^{31}P) = 247 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 3.2 (m, 4 H, P CH_2); 4.8-5.7 (m, 6 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.0-7.7 (m, 10 H, Ph) ppm. IR (décaline): ν (CO) 2070 m, 1985 f, 1955 ep, 1948 FF cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{184}W): m/e 962 (M, 78%); 934 (M-CO, 18%); 878 (M-3CO, 64); 849 (M-4CO, 11); 794 (M-6CO, 17); 766 (M-7CO, 17); 738 (M-8CO, 21); 710 (M-9CO, 47); 682 (M-10CO, 30); 610 (M-W(CO)₆, 29); 473 (WPPh(C_3H_5)(CO)₅, 26); 417 (473-2CO, 26); 405 (WPPh(C_3H_5 O)(CO)₂, 36); 389 (473-3CO, 36); 331 (WPPh(C_3H_5), 100). Anal. Calc. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$: C, 34.96; H, 2.10. Trouvé: C, 35.06; H, 2.13.

Complexe **7b**. Solide incolore. Point de fusion 132°C (hexane). RMN ^3P (toluène): δ 127.7 ppm, ^1J (^{183}W - ^{31}P) = 247 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 3.1 (m, 4 H, P CH_2); 4.9-5.9 (m, 6 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.9-7.6 (m, 10 H, Ph) ppm. IR (décaline): ν (CO) 2072 m, 1985 f, 1948 FF. Spectre de masse: voir **7a**.

(*Allyl-phényl-fluoro-phosphine*) tungstène pentacarbonyle **8**. Une solution de 2.0 g (5 mmoles) de complexe **4** dans 40 ml d'acétone nitrile est chauffée au reflux avec 0.87 g de KF anhydre (15 mmoles). Après 6 heures de réaction, on évapore le solvant et on purifie le produit final **8** par chromatographie (hexane-toluène 95 : 5). Rf ~ 0.6. Rendement 48% (1.2 g). Huile incolore. RMN ^3P (hexane): δ 170.7 ppm, ^1J (P-F) = 867 Hz, ^1J (^{31}P - ^{183}W) = 298 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.78 (m, 2 H, P CH_2); 4.6-5.6 (m, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.9-7.4 (m, 5 H, Ph) ppm. IR (décaline): ν (CO) 2080 m, 1993 f, 1967 F, 1950 FF cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{184}W): m/e 492 (M, 56); 464 (M-CO, 17); 436 (M-2CO, 26); 408 (M-3CO, 13); 395 (M-CO-C₃H₅, 30); 380 (M-4CO, 39); 367 (M-3CO-C₃H₅, 22); 352 (M-5CO, 100); 311 (WPPhF, 80).

[*Diéthylamino-(p-chlorophényl-hydroxyméthyl)-phényl-phosphine*] tungstène pentacarbonyle **9a + b**. A une solution de 2 g (4 mmoles) du complexe **1** dans le THF on ajoute 3.1 ml de butyllithium (1.55 M dans l'hexane-4.8 mmoles) à -70°C. Après 15 minutes, on ajoute 0.7 g (5 mmoles) de *p*-chlorobenzaldéhyde. Après 30 minutes de réaction à -70°C, on hydrolyse cette solution par un mélange toluène-acide acétique (45 : 5). Le complexe **9a + b** est purifié par chromatographie avec un mélange pentane-éther (90 : 10). On obtient 2.5 g du mélange **9a + 9b** (Rendement 65%). Seul l'isomère majoritaire **9b** a été caractérisé parfaitement. Complexé **9a**. RMN ^3P (éther): δ 91.17 ppm.

Complexe 9b. Solide incolore. Point de fusion 117°C (hexane/benzène). RMN ^{31}P (éther): δ 95.9 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 264 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 0.44 (t, ^3J (H—H) = 7.08 Hz, 6 H, CH_3); 1.72 (dd, ^3J (H—P) = 24.9 Hz, ^3J (H—H) = 2.7 Hz, 1 H, OH); 2.7 (m, 4 H, CH_2); 4.77 (dd, ^2J (H—P) = 5.8 Hz, 1 H, CH); 7.0–7.8 (m, 9 H, Ph). IR (décaline): ν (CO) 2070 m, 1983 f, 1948 FF, 1938 FF cm^{-1} . IR (KBr): ν (OH) 3590 cm^{-1} . Spectre de masse (ionisation chimique CH_4^+ , ^{184}W): m/e 646 (M + 1, 22); 506 ((CO)₅W(PhPHNEt_2)₂ + 1, 100). Anal. Calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NP}_2\text{W}$: C, 40.92; H, 3.28; N, 2.17; P, 4.79; Cl, 5.49. Trouvé: C, 41.36; H, 3.10; N, 2.15; P, 4.70; Cl, 5.50.

[(*p*-chlorophényl-hydroxyméthyl)-chloro-phényl-phosphine]tungstène pentacarbonyle **10a + b**. Le mode opératoire est le même que pour la synthèse du complexe **4**. A partir de 2.6 g de complexe **9a + b** on obtient 2.2 g du mélange **10a + b** (Rendement 90%). Seul le mélange a été caractérisé.

Complexe **10a**: RMN ^{31}P (toluène): δ 107.3 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 281 Hz.

Complexe **10b**: RMN ^{31}P (toluène): δ 106.9 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 283 Hz. Spectre de masse, **10a + 10b** (70 eV, ^{183}W , ^{35}Cl): m/e 608 (M, 11); 591 (M-OH, 15); 573 (M-Cl, 15); 468 (M-5CO, 59); 433 (M-5CO-Cl, 28); 139 (ClPhCO, 100).

(Diéthylamino-benzoyl-phényl-phosphine)tungstène pentacarbonyle **12**. On suit le même mode opératoire que pour la synthèse de **3** avec le chlorure de benzoyle (0.4 ml) qui remplace le bromure d'allyle. On obtient ainsi 1.7 g de complexe **12**. Rendement 91%. Solide jaune. Point de fusion 74°C (hexane). RMN ^{31}P (toluène): δ 82.6 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 249 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 0.70 (t, ^3J (H—H) = 7.08 Hz, 6 H, CH_3); 3.07 (m, 4 H, CH_2); 6.9–8.2 (m, 10 H, Ph). IR (décaline): ν (CO) 2070 m, 1988 f, 1950 ép., 1945 FF. IR (KBr): ν (CO) 1638 cm^{-1} . Spectre de masse (ionisation chimique CH_4^+ , ^{184}W): m/e 610 (M + 1, 51); 537 (M- NEt_2 , 100) 504 (M- PhCO , 71). Anal. Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NP}_2\text{W}$: C, 43.37; H, 3.31; N, 2.30; P, 5.08. Trouvé: C, 43.64; H, 3.42; N, 2.29; P, 5.08.

(Benzoyl-chloro-phényl-phosphine)tungstène pentacarbonyle **13**. Un courant d'HCl gazeux anhydre est envoyé à travers une solution de 2.4 g (4 mmoles) de complexe **12** dans le toluène pendant 20 minutes à température ordinaire. On sépare le chlorhydrate de triéthylamine formé par précipitation dans l'éther et on récupère 2.2 g de complexe **13** sous forme d'huile jaune. Rendement 94%. RMN ^{31}P (toluène): δ 95.3 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 271 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 6.8–7.8 (m, Ph). IR (décaline): ν (CO) 2080 m, 2000 f, 1968 F, 1960 FF.

(Amino-benzoyl-phényl-phosphine)tungstène pentacarbonyle **14**. Dans une solution de 3.4 g (6 mmoles) de complexe **13** dans le toluène, on condense environ 6 mmoles d'ammoniac gazeux, à -70°C . Après 15 minutes, on laisse revenir à température ordinaire. Le complexe **14** est purifié par chromatographie avec du toluène ($\text{Rf} \sim 0.5$). On obtient 1.3 g (Rendement 38%) de complexe **14**. Solide jaune. RMN ^{31}P (toluène): δ 49.9 ppm, ^1J (^{31}P — ^{183}W) = 254 Hz. RMN ^1H (C_6D_6): δ 6.8–8.2 (m, Ph). IR (décaline): ν (CO) 2075 m, 1980 f, 1950 FF, 1940 FF cm^{-1} . IR (KBr): ν (NH₂) 3440, 3320 cm^{-1} ; ν (CO) 1640 cm^{-1} .

RÉFÉRENCES ET NOTES

- Niecke a ainsi décrit la synthèse de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—P(H)}—\text{NHSiMe}_3$ et de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—P(H)}—\text{OMe}$: E. Niecke et G. Ringel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 486 (1977); plus récemment, il vient également de démontrer la stabilité de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—PH}_2$: E. Niecke et R. Rüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 62 (1982). De son côté, Cowley vient d'isoler $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C—P(H)Cl}$ et $[(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{P(H)Cl}$ ce qui laisse supposer que les aminophosphines correspondantes seront stables: A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood et W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4845 (1983).
- A. Marinetti et F. Mathey, *Organometallics*, **1**, 1488 (1982). Il est également possible de stabiliser les aminophosphines secondaires par complexation avec $\text{CpMn}(\text{CO})_2$: G. Huttner et H. D. Muller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 571 (1975).
- A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **45** (1984).
- R. Appel, V. Barth et F. Knoch, *Chem. Ber.*, **116**, 938 (1983).
- C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon et F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6871 (1983).
- S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 826 (1984).
- R. Appel et A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 556 (1980).
- A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4484 (1982).
- A. Marinetti et F. Mathey, *Organometallics*, in press.
- G.-V. Röschenthaler, K. Saverbrey et R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 3105 (1978).
- A. J. Kirby et S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus," Elsevier, Amsterdam (1967), p. 56.
- R. K. Smalley, "3-, 4- and 7-Membered Azaheterocycles" in "Comprehensive Organic Chemistry," vol. 4, p. 567, Pergamon, Oxford (1979).