

TABLEAU 1

CARACTERISATION DES DERIVES DU METHYLTUNGSTENE (VI)

Composés	Couleur	Température de fusion et de décomposition (°C)	Déplacements chimiques ^a	IR (tentative d'assignation) ^b
MeWCl ₃	vert-marron	65 (F.)	δ (Me-W) 3.08 J(H-W) 3 Hz	2960, 2920, 2850 ν _a (CH ₃) + ν _g (CH ₃); 1450 δ _a (CH ₃), 1405 δ _g (CH ₃); 1250, 1090, 1040 ν(C-H); 800 ρ(CH ₃), 465 ν(W-C)
MeWCl ₃ O[OP(NMe ₂) ₂] ₂	vert foncé	140 (déc.)	δ (Me-W) 2.95 δ(OMPA) 2.67 ^{c,d}	1175 ν(P=O), 1010-990 ω(P-N), 935 ν _a (POP), 760 ρ(CH ₃), 770-760 ω(P=O) + ν _g (POP), 545, 525, 485, 455, ν(W-O) + α(P-O) + ν _g (POP), 380 ν(W-Cl) ou ν(W-O)
MeWOCl ₃	rouge sombre	-10 (déc.)	δ (Me-W) 3.0 J(H-W) 3 Hz	
MeWOCl ₃ OP(NMe ₂) ₃	vert marron	73-75 (déc.)	δ (Me-W) 3.0 δ(HMPT) 2.67 ^e J(H-P) 12 Hz	1170 ν(P=O), 1100, 1070 ν(C-H), 1015-1010, 1000 ω(P-N) + ν(W=O), 800 ρ(CH ₃), 760-750 ω(P-N), 480 δ(P=O), 468 ν(W-C)
MeWOCl ₃ OPPh ₃	vert jaune foncé	57-58 (F.) 65 (déc.)	δ (Me-W) 2.5 ^f δ(Ph) 7.6	1160-1155 ν(P=O), 1115 ν(P-Ph), 1020 ν(W=O), 800 ρ(CH ₃), 720 ν(P-Ph), 540 ν(P-Ph), 465, 450-445 ν(W-C), 410 ν(W-O)
MeWOCl ₃ OAsPh ₃	vert jaune foncé	51 (F.) 55 (déc.)	δ (Me-W) 2.6 ^f δ(Ph) 7.92	1070 def. ν(C-H), 1010 ν(W=O), 815-790 ν(As=O) + ρ(CH ₃), 720 ν(C-H), 450 ν(W-C), 420 ν(W-O)
MeWO ₂ Cl ₂ ·2OSMe ₂	blanc	100 (déc.)	δ (Me-W) 2.85 δ(DMSO) 2.95 ^g	1030 ν(S=O), 995, 985, 950 ν(W=O), 925 ν(S=O), 890 ν(W-O), 735-620 ν(C-S), 455, 445 ν(W-C), 345 ν(W-Cl), 320 ν(CSO)

^a Dans CH₂Cl₂, à -35°, δ en ppm/TMS. ^b Dans le nullo et l'hexachlorobutadiène. ^c Massif symétrique en RMN du proton. ^d δ(OMPA) -10.75 ppm/H₃PO₄ en RMN du phosphore. ^e Pas d'évolution du spectre en fonction de la température entre -75 et +25°. ^f Dans CH₃CN, δ_A +60°; le spectre complexe observé à basse température laisse supposer l'existence de plusieurs isomères géométriques en solution.

La réaction est instantanée à -25° . Le complexe de l'oxychlorure de méthyltungstène II se forme quantitativement; il a été isolé avec un rendement de 50%. La liaison métal-carbone n'est donc pas affectée par cette transformation. Le complexe II est stable jusqu'à 75° . L'action ménagée de l'oxygène conduit par contre au complexe $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ [3]. Le dichlorotris(diméthylamino)-phosphorane (III) a été extrait du milieu réactionnel et identifié [4]. La même réaction, conduisant à un complexe d'oxytrichlorure $\text{MeWOC}_3 \cdot \text{L}$ a été observée avec $\text{L} = \text{OPPh}_3$ et OAsPh_3 .

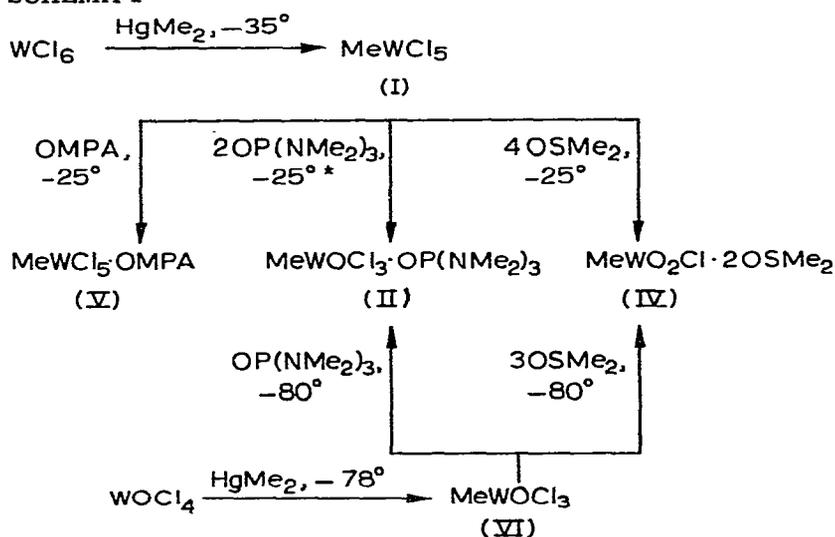
Avec le diméthylsulfoxyde la réaction d'échange franchit une étape de plus. Il se forme en effet, dès -25° , un complexe du dioxychlorure de méthyltungstène, $\text{MeWO}_2\text{Cl} \cdot 2\text{OSMe}_2$ (IV), que nous avons isolé avec un rendement de 90%. Le sulfure $\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$ a été identifié dans les eaux-mères.

Avec l'octaméthylpyrophosphoramidate $\text{O}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (OMPA), la réaction d'échange n'a pas lieu. Il se forme un complexe stable de formule $\text{MeWCl}_5 \cdot \text{O}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (V).

L'oxytrichlorure de méthyltungstène non complexé, MeWOC_3 (VI), a été obtenu par action du diméthylmercure sur WOCl_4 . Il est nécessaire d'opérer à -80° si l'on veut éviter la réduction en WOCl_3 qui devient rapide au-dessus de -40° dans CH_2Cl_2 , ou de -10° dans le toluène. Un équivalent de diméthylmercure est nécessaire car le sous-produit est ici le chlorure de méthylmercure. La conversion est alors de l'ordre de 80%. Les cristaux isolés, de couleur rouge foncé, se décomposent vers -10° . Le composé peut être stabilisé par complexation et ouvre ainsi un autre accès aux composés II et IV par addition d'un équivalent de $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ou d'un excès de OSMe_2 respectivement (rendements de l'ordre de 65% par rapport à WOCl_4).

Le schéma 1 compare les diverses réactions observées. L'ensemble des composés décrits a été caractérisé par spectrométrie de RMN et IR (Tableau 1) et par leur analyse centésimale (sauf pour VI). Ils sont très sensibles à l'air et

SCHEMA 1



* Même réactions avec OPPh_3 et OAsPh_3

doivent être manipulés sous azote sec et désoxygéné. Une fois complexés ils sont raisonnablement stables thermiquement (Tableau 1).

Ces composés sont les premiers dérivés alkylés d'oxyhalogénures du tungstène. Le seul dérivé alkylé d'un oxyhalogénure de métal de transition décrit jusqu'ici est, à notre connaissance, $C_6H_5VOCl_2$ [5]. Il est remarquable que la liaison "labile" C—W n'est pas affectée par les réactions d'échange O/Cl₂ qui modifient profondément la sphère de coordination du métal. Ces résultats contribuent ainsi à établir que les liaisons σ carbone—métal de transition ne sont pas intrinsèquement instables.

Bibliographie

- 1 K.H. Thiele et V. Dieckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 293.
- 2 C.C. Santini-Scampucci et J.G. Riess, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2436.
- 3 B.J. Brisdon, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1791.
- 4 H. Nöth et H.J. Vetter, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1981.
- 5 K.H. Thiele, W. Schumann, S. Wagner et W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 280.