

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 53–62
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**METATHÈSE DES OLEFINES AVEC LES PRECURSEURS ZEROVALENTS
 DU TUNGSTÈNE $W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$) ASSOCIÉS À AlX_3
 ($X = Cl, Br$); UNE ÉTUDE DE SPECTROSCOPIE IR ET RMN ^{31}P**

J.L. BILHOU, A.K. SMITH et J.M. BASSET

*Institut de Recherches sur la Catalyse, 79 Boulevard de 11 Novembre 1918, 69626
 Villeurbanne Cédex (France)*

(Reçu le 19 janvier 1977, modifié le 15 septembre 1977)

Summary

Interaction in solution between $W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$) and AlX_3 ($X = Cl, Br$) has been studied in order to obtain some insight into the coordination sphere of the resulting catalyst for metathesis. When L is sufficiently basic ($L = PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$) there is formation of an addition compound $L(CO)_4W-CO \rightarrow AlBr_3$ detected by infrared and ^{31}P NMR spectroscopy. The result of this adduct formation is a strong decrease of electron density on the tungsten followed by the easy dissociation of the ligand L as detected by infrared and ^{31}P NMR spectroscopy. Coordinatively unsaturated tungsten is thus obtained and is relatively stable in solution. The free phosphine is complexed to the excess Lewis acid. This coordinatively unsaturated tungsten favors ligand interchange (formation of $W(CO)_6$) as well as oxidation of zerovalent tungsten to divalent tungsten $W(CO)_4X_2$ ($X = Cl, Br$). The results are compared with those already published with other catalytic systems derived from hexavalent or zerovalent complexes of tungsten.

Résumé

L'interaction en solution entre $W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$) et AlX_3 ($X = Cl, Br$) a été entreprise dans le but d'obtenir des informations sur la sphère de coordination du catalyseur de métathèse résultant d'une telle interaction. Lorsque L est suffisamment basique ($L = PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$), il y a formation d'un composé d'addition $L(CO)_4W-CO \rightarrow AlBr_3$. La baisse de densité électronique sur le tungstène qui en résulte favorise la dissociation du ligande L qui conduit à une espèce coordinativement insaturée caractérisée par RMN ^{31}P et spectroscopie infrarouge. La phosphine ainsi libérée est complexée à l'acide de Lewis en excès. Les espèces coordinativement insaturées conduisent à des redistributions de ligandes (formation de $W(CO)_6$) et à une oxydation du tungstène

zérovalent en tungstène divalent ($W(CO)_4X_2$, $X = Cl, Br$). Les résultats sont comparés à ceux déjà publiés avec d'autres systèmes catalytiques de métathèse dérivés de complexes zérovalents ou hexavalents du tungstène.

Introduction

Au cours des travaux antérieurs [1,2], nous avons souligné la forte activité dans la métathèse des oléfines acycliques des complexes précurseurs zérovalents du tungstène $W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$) quand ils sont associés aux systèmes co-catalytiques $C_2H_5AlCl_2 + O_2$ ou AlX_3 ($X = Cl, Br$). Nous rapportons dans ce mémoire les études de spectroscopie infrarouge et RMN ^{31}P concernant les interactions en solution de $W(CO)_5L$ avec AlX_3 ($X = Cl, Br$) et comparons les résultats avec ceux obtenus pour toute une série de systèmes catalytiques de métathèse dérivés des précurseurs zéro-valents ou hexavalents du tungstène ou du molybdène.

Technique expérimentale

La synthèse et caractérisation des complexes précurseurs ainsi que les modes opératoires d'enregistrement des spectres infrarouges in situ ont été décrits dans une publication antérieure [3]. Les quantités de complexe mises en jeu ont été en tous points semblables à celles relatives aux interactions $W(CO)_5L, C_2H_5AlCl_2, O_2$ [3]. Cependant, dans le cas où $X = Cl$, il ne nous a pas été possible d'utiliser la méthode de circulation de la solution dans une cellule infrarouge, à cause de la mauvaise solubilité de $AlCl_3$ dans les solvants usuels. Nous avons alors utilisé une technique de prélèvement des solutions en cellule étanche sous atmosphère d'argon, les interactions étant effectuées en tube de Schlenk ou dans un réacteur étanche lorsque la quantité de CO dégagé est mesurée.

Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Varian XL 100, à transformée de Fourier. Les conditions expérimentales sont sensiblement voisines de celles utilisées pour la spectroscopie infrarouge [3].

Résultats et interprétation

1. Interaction de $W(CO)_5L$ avec $AlBr_3$ dans les conditions de la réaction de métathèse

1.1. $L = PPh_3$. Le complexe $W(CO)_5PPh_3$ (I) de symétrie C_{4v} , présente dans le chlorobenzène 2 bandes d'absorption infrarouge dans le domaine des vibrations $\nu(CO)$, l'une à 1937 cm^{-1} (modes $A_1^1 + E$) et l'autre à 2068 cm^{-1} (mode A_1^2) [3] (Fig. 1A). Le spectre RMN ^{31}P (à 40.5 MHz) (avec découplage du proton) consiste en une raie centrale à -19.7 ppm (H_3PO_4 ref. ext.) avec deux satellites dus au couplage avec le ^{183}W ($I \frac{1}{2}$, 14.4% d'abondance naturelle) ($J(P-W)$ 244 Hz). Ces données sont en relativement bon accord avec des travaux antérieurs [4] (Fig. 2).

Dès l'introduction de $AlBr_3$ (Fig. 1B), deux bandes $\nu(CO)$ intenses apparaissent à 1996 et 1665 cm^{-1} . La forme et la position de ces bandes sont très voisines de celles obtenues au début de l'interaction de $W(CO)_5PPh_3$ avec $EtAlCl_2 + O_2$

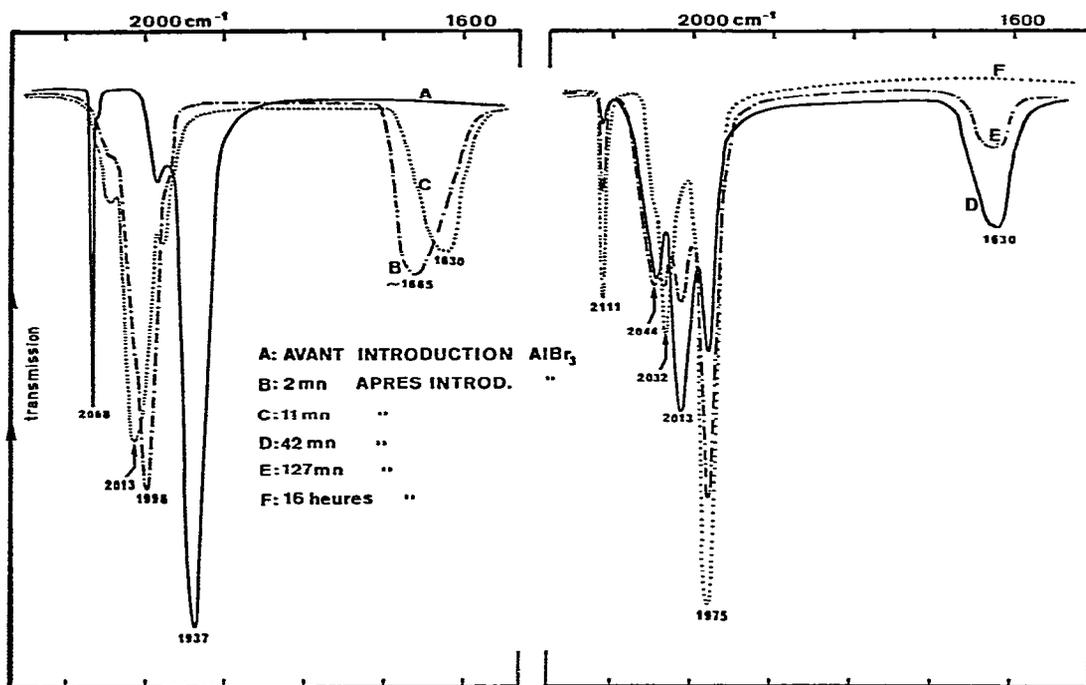


Fig. 1. Evolution du système $W(CO)_5PPh_3-AlBr_3$. Conditions initiales $[W] = 0.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $Al/W = 20$.

[3]. Parallèlement la résonnance du phosphore se déplace vers les champs élevés ($\delta 11.2 \text{ ppm H}_3\text{PO}_4 \text{ ref. ext.}$) tandis que le couplage P—W n'est pas modifié (composé II).

Très rapidement, les deux bandes $\nu(CO)$ diminuent d'intensité au profit de deux bandes situées à 2013 et 1630 cm^{-1} dont la forme et la position sont très peu différentes des deux bandes précédentes (Fig. 1C). Dans le spectre RMN apparaît une nouvelle résonnance à -5.8 ppm , sans couplage avec le ^{183}W . Vraisemblablement, il s'agit d'un nouveau composé III dont la symétrie est peu différente de celle du composé II mais pour lequel la phosphine n'est plus coordonnée au tungstène.

Beaucoup plus lentement, les bandes à 2013 et 1630 cm^{-1} diminuent d'intensité (Fig. 1, DE). Il apparaît une bande à 2044 cm^{-1} (composé IV), des bandes à 2111 et 2032 cm^{-1} ($W(CO)_4Br_2$) (V) et une bande intense à 1975 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_6$ (VI). Après 16 h d'interaction, nous n'observons plus que la bande à 1975 cm^{-1} ($W(CO)_6$) et les bandes à 2111 et 2032 cm^{-1} ($W(CO)_4Br_2$) [5] (Fig. 1, F).

Des mesures de perte de CO effectuées au cours de cette expérience ne révèlent pratiquement aucun dégagement tout au long de l'interaction. Si la même expérience est effectuée en présence d'oxygène moléculaire ($O_2/Al 1$), la même évolution du spectre IR est observée mais avec une vitesse légèrement plus grande; nous obtenons en 5 h la disparition totale des bandes du composé de départ et l'apparition des bandes $\nu(CO)$ à 2111 , 2032 ($W(CO)_4Br_2$) et 1975 cm^{-1} ($W(CO)_6$).

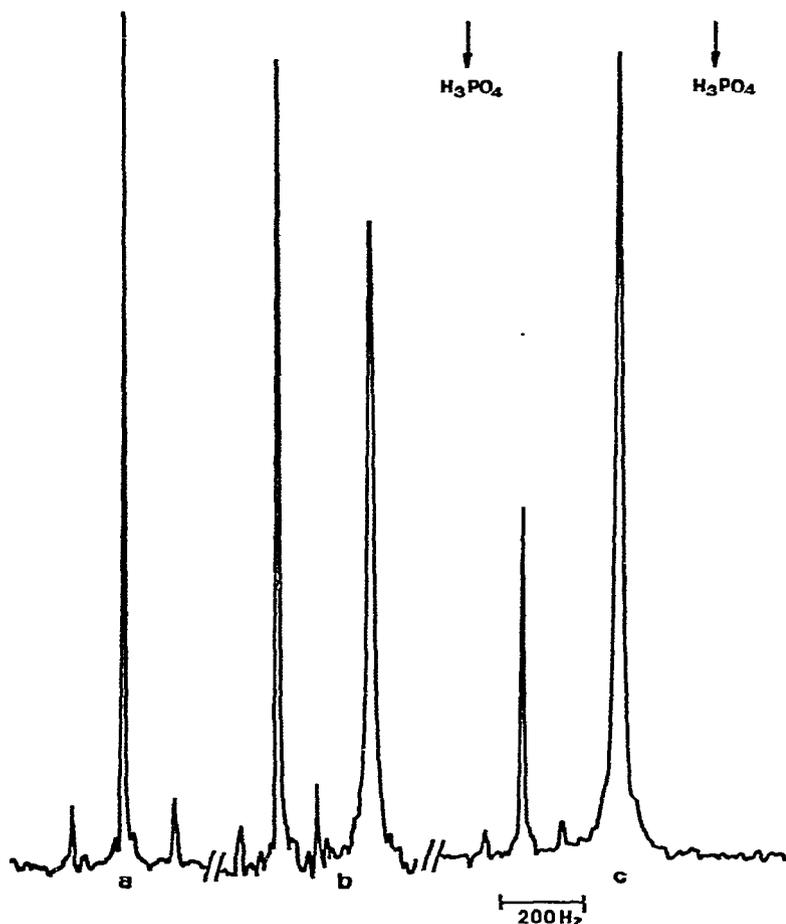


Fig. 2. Spectre RMN ^{31}P (40.5 MHz) (après découplage protonique) de: (a) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; (b) $\text{W}(\text{CO})_4\text{PPh}_3 + \text{AlBr}_3$ (Al/W 20); (c) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3 + \text{AlBr}_3$ après 3 h d'interaction.

En ce qui concerne la phosphine, nous avons étudié par RMN ^{31}P la complexation éventuelle avec AlBr_3 . En milieu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, après découplage protonique, le spectre RMN ^{31}P de PPh_3 consiste en un singulet à $\delta +6.2$ ppm déjà observé [6]. L'addition d'incrémentes de AlBr_3 a pour effet de déplacer la résonance vers les champs faibles. On obtient pour un rapport Al/W de 20 un déplacement chimique de $\delta -5.8$ ppm (H_3PO_4 ref. externe).

1.2. $L = P(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. L'interaction de $\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(n\text{-Bu})_3$ avec AlBr_3 , a été étudiée par spectrométrie infrarouge; elle donne le même type d'évolution de spectre que dans le cas précédent.

Le composé II obtenu dès le début de l'interaction présente 2 bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1991 et 1665 cm^{-1} . Ces deux bandes disparaissent aussitôt au profit des 2 bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 2013 et 1630 cm^{-1} correspondant à un deuxième composé (III). A nouveau, ce composé disparaît pour former un intermédiaire (IV) dont la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ se situe à 2044 cm^{-1} , alors que commencent à apparaître les bandes à 2111 et 2032 cm^{-1} du composé $\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ (V) et celle du composé $\text{W}(\text{CO})_6$ (VI) à 1975 cm^{-1} . Après 15 h

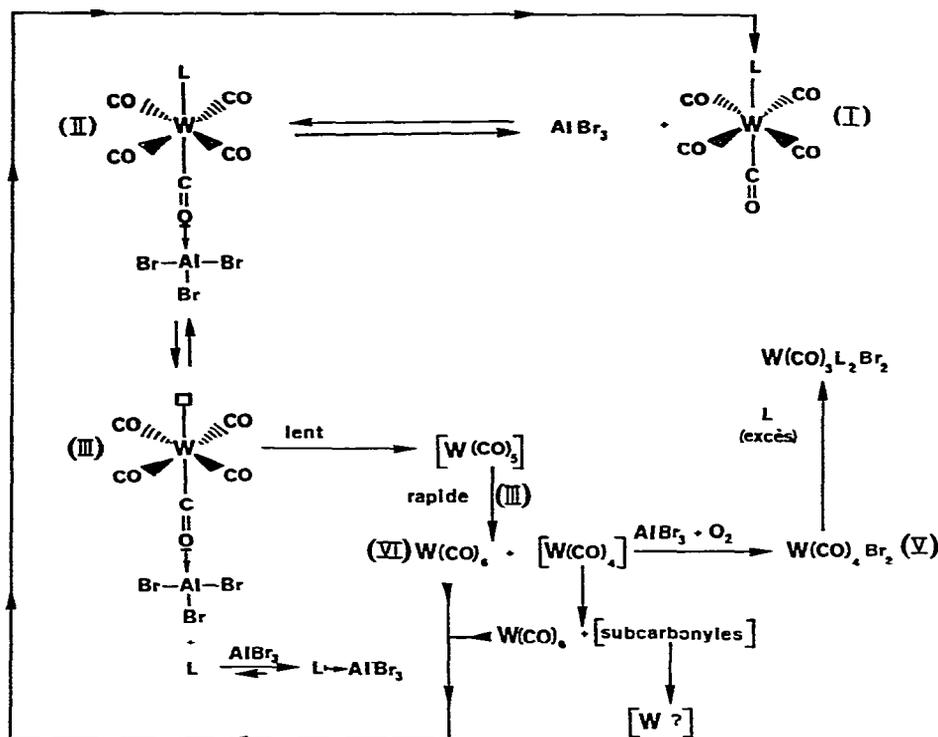


Fig. 3. Mécanisme d'activation des complexes du type $W(CO)_5L$ par $AlBr_3$.

d'interaction seules sont visibles sur le spectre les deux dernières espèces.

1.3. $L = CO$. Le composé $W(CO)_6$ présente une grande stabilité vis-à-vis de $AlBr_3$; après une dizaine d'heures d'interaction, 5% de ce composé a disparu pour donner les bandes à 2111 et 2032 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_4Br_2$ [5].

1.4. *Interprétation*. Nous avons porté dans le Tableau 1 la position des différentes bandes de vibration $\nu(C=O)$ qui apparaissent au cours de l'interaction de $W(CO)_5L$ avec $AlBr_3$.

Au stade initial de l'interaction, lorsque L est suffisamment basique ($L = PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$), il se forme un composé d'addition (II) probablement du type $L(CO)_4W-CO \rightarrow AlBr_3$ caractérisé par les vibrations $\nu(CO)$ à $1996, 1665$ et $1991, 1665\text{ cm}^{-1}$ respectivement pour $L = PPh_3$ et $P(n-C_4H_9)_3$. Le spectre RMN indique qu'à ce stade le ligande phosphine est encore coordonné au tungstène. Il est probable au vu du spectre IR que l'aluminium est coordonné au groupe CO en position *trans* par rapport à L (conservation de la symétrie C_{4v}). La destruction au butanol de ce composé d'addition redonne le composé de départ en quantité quasi stœchiométrique.

Aux dépens de cette espèce se forme très rapidement le composé d'addition III de même symétrie que le précédent (C_{4v}) et dont la position des bandes de vibration $\nu(CO)$ est également peu différente. La RMN du phosphore ainsi que la spectroscopie infrarouge montrent qu'il s'agit d'une espèce coordinativement insaturée qui résulte de la dissociation de L du composé II.

Le départ de L et son remplacement par le solvant aurait pour effet une

TABLEAU 1

VIBRATIONS $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) DES COMPOSES INTERMÉDIAIRES ET FINAUX FORMES AU COURS DE L'INTERACTION DE $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ AVEC AlBr_3 ^a

Ligand L	Composés de départ I	Composés Intermédiaires			Composés finaux	
		II	III	IV	V	VI
PPh ₃	2068	1996	2013		2111	
	1937	1665	1630	2044	2032	1975
P(n-Bu) ₃	2064	1991	2013		2111	
	1930	1665	1630	2044	2032	1975
CO	1975				2111	
					2032	1975
Période d'existence		0 10 min	5 min 10 h	15 min 10 h	15 min	fin

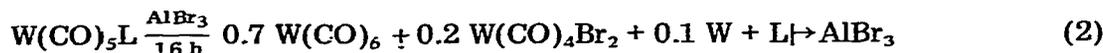
^a Conditions identiques dans tous les cas: $[\text{W}] = 0.5 \times 10^{-2}$ mol, l^{-1} ; Al/W 20.

augmentation de 20 cm^{-1} en énergie de la vibration $\nu(\text{CO})$ du mode *E*. Il en résulterait une diminution de 36 cm^{-1} en énergie de la vibration $\nu(\text{CO})$ correspondant au groupe carbonyle complexé à l'aluminium. En ce qui concerne la phosphine libérée; la résonance du phosphore indique qu'un équilibre dynamique (éq. 1) se produit. Un échange rapide entre la phosphine libre et la phosphine complexée à l'acide de Lewis rend compte du spectre RMN observé.



phosphine complexée à l'acide de Lewis rend compte du spectre RMN observé.

La stabilisation d'espèce coordinativement insaturée permet d'expliquer les phénomènes de redistribution de ligandes (formation de $\text{W}(\text{CO})_6$) et les phénomènes d'oxydation du tungstène zérovalent en tungstène divalent ($\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_2$). Un bilan de matière permet alors d'établir la stœchiométrie suivante (éq. 2).



Il s'est donc formé en quantités non négligeables des composés non carbonylés du tungstène. Par ailleurs, il ne nous a pas été possible d'identifier le composé IV caractérisé par une bande de vibration $\nu(\text{CO})$ à 2044 cm^{-1} .

2. Interaction de $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ avec AlCl_3 dans les conditions de la réaction de métathèse

2.1. $L = \text{CO}$. Même à 50°C , l'interaction du complexe $\text{W}(\text{CO})_6$ avec AlCl_3 ne conduit en l'absence d'oxygène à aucune modification sensible du spectre infrarouge du composé de départ, et ce quel que soit le solvant utilisé (hexane, benzène, chlorobenzène, CHCl_3 , CH_2Cl_2). Après 7 h d'interaction à 50°C dans le chlorobenzène, on observe un spectre semblable à celui obtenu avec le système $\text{EtAlCl}_2 + \text{O}_2$ [3]; moins de 3% de $\text{W}(\text{CO})_6$ ont disparu et il apparaît sur le spectre 2 bandes peu intenses situées à 2116 et 2038 cm^{-1} . Parallèlement, 0.05 CO/W ont été libérés (Fig. 4).

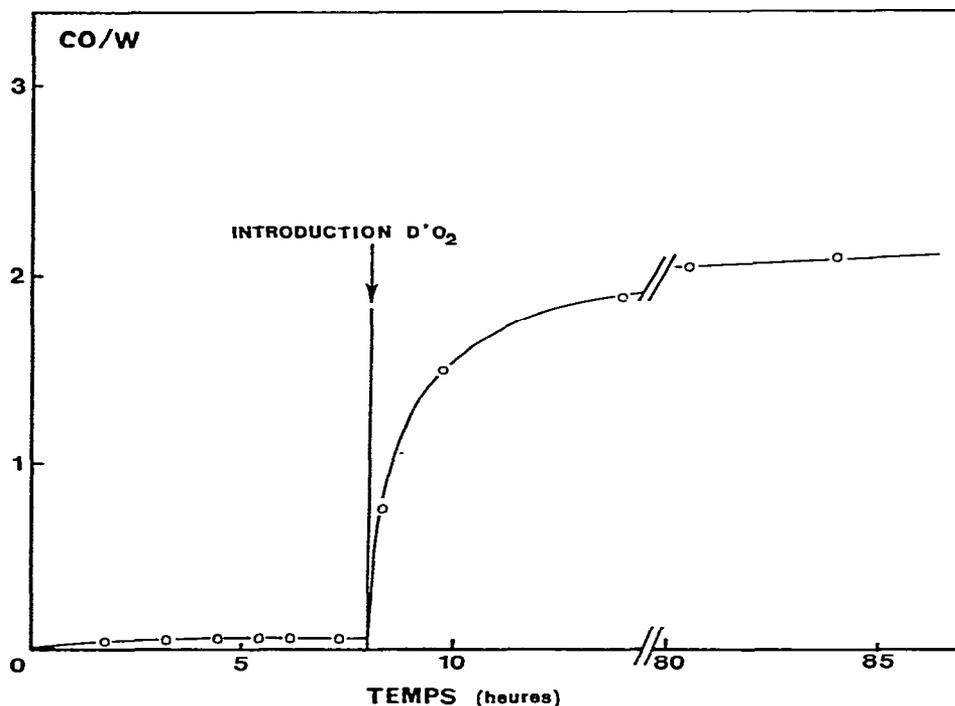


Fig. 4. Dégagement de CO au cours de l'interaction $W(CO)_6-AlCl_3$. Conditions initiales: $[W] = 2 \times 10^{-2}$ mol l^{-1} , Al/W 20.

Lorsque l'oxygène est introduit (O_2/Al 1) dans un tel système, la solution devient assez rapidement rouge foncé et la quantité de CO libéré atteint la valeur de 2 CO/mol de W initial. Le spectre infrarouge présente alors uniquement deux bandes intenses à 2116M et 2038F cm^{-1} avec un épaulement léger à 2065 cm^{-1} . Dans l'hexane, les bandes se situent à 2116M et 2038F cm^{-1} et dans le chlorure de méthylène à 2101M, 2021F et 1943f cm^{-1} .

2.2. $L = PPh_3, P(n-C_4H_9)_3$. Ces expériences ont été réalisées dans l'hexane à 50°C. Sans oxygène, aucun changement important n'intervient dans le spectre du composé de départ $W(CO)_5L$; par contre l'introduction d'oxygène provoque l'apparition d'une couleur rouge marron. La réaction est beaucoup plus rapide qu'avec $W(CO)_6$ puisque, après environ 8 h, il y a formation d'une huile qui décante; dans le même temps, un très faible dégagement de CO est observé (0.03 CO/W). Le spectre IR de la phase surnageante révèle la présence d'une bande intense à 1980 cm^{-1} . Le refroidissement à -20°C de cette solution laisse précipiter de fins cristaux blancs de $W(CO)_6$.

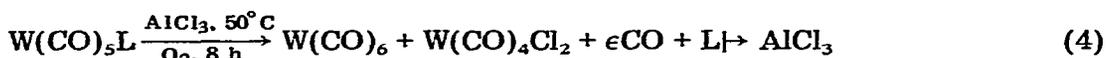
Le spectre IR de l'huile sous-jacente révèle outre la présence de la bande à 1980 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_6$, 2 bandes intenses situées toujours à la même fréquence quel que soit le ligand L sur le composé de départ: 2116 et 2038 cm^{-1} ; le spectre est en tout point semblable à celui obtenu par interaction de $W(CO)_6$ avec $AlCl_3$ dans les mêmes conditions.

L'identité de position des bandes quel que soit le complexe de départ ($L = CO, PPh_3, P(n-Bu)_3$) suggère que le ligand L n'est plus coordonné au métal. Il est alors possible d'identifier ces bandes comme étant les vibrations $\nu(C=O)$ du

composé du tungstène(II), $W(CO)_4Cl_2$ [5].

Ce résultat a été confirmé par introduction d'un excès de PPh_3 qui provoque immédiatement la formation de cristaux jaunes de $W(CO)_3Cl_2(PPh_3)_2$ identifié par microanalyse et par son spectre infrarouge.

2.3. Interprétation. Le principal effet de $AlCl_3$ sur $W(CO)_5L$ consiste donc en une oxydation qui donne lieu à la formation du dérivé divalent $W(CO)_4Cl_2$; cette oxydation semble favorisée en présence d'oxygène. La stoechiométrie globale diffère selon que l'on part de $W(CO)_6$ ou de $W(CO)_5L$ (éq. 3, 4).



Il est probable que le mécanisme conduisant à ces différentes espèces est voisin de celui observé avec $AlBr_3$. Cependant, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence les différents composés d'addition du fait de la faible solubilité de $AlCl_3$ ni le produit aluminique obtenu en fin d'interaction.

Discussion

L'étude des interactions en solution des complexes du type $W(CO)_5L$ avec AlX_3 ($X = Cl, Br$) permet de mettre en évidence des analogies de comportement remarquables avec les systèmes analogues du type $W(CO)_5L, C_2H_5AlCl_2, O_2$ [3] ainsi qu'avec d'autres systèmes métathétiques a priori fort différents.

En l'absence d'oléfine ces deux types de systèmes catalytiques conduisent à la formation de composés d'addition 1 : 1 du type $LW(CO)_4CO \rightarrow Al$ aisément observés lorsque L est suffisamment basique et lorsque l'acide de Lewis est $AlBr_3$. La formation de composés d'addition similaires a été observée avec d'autres systèmes catalytiques de métathèse notamment $M(CO)_3Cl_2L_2, 2 AlCl_3$ ($M = Mo, W; L = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3$) [7]. Dans notre cas, la baisse de densité électronique sur le métal central qui résulte de la complexation de l'acide de Lewis, facilite la dissociation du ligand L , ce qui permet dans certains cas la stabilisation d'espèces moléculaires coordinativement insaturées du type (solvant) $W(CO)_4CO \rightarrow AlBr_3$. En présence d'un excès d'acide de Lewis, ces espèces moléculaires coordinativement insaturées sont particulièrement stables du fait de la complexation de la phosphine par l'acide de Lewis.

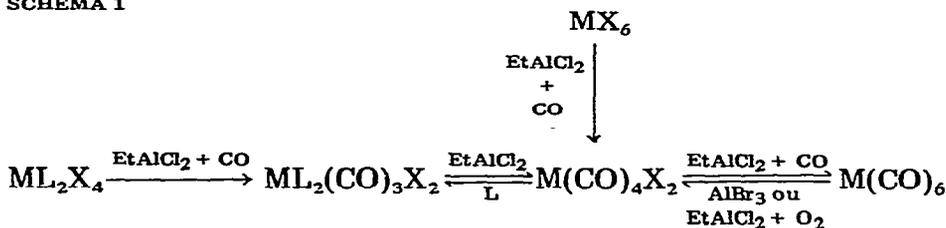
En l'absence d'oléfine, ces deux types de systèmes catalytiques conduisent à la formation d'espèces du type $W(CO)_4X_2$ ($X = Cl, Br$) identifiés par leurs spectres infrarouges ou par leurs composés d'addition avec PPh_3 ($W(CO)_3X_2(PPh_3)_2$ $X = Cl, Br$). Ces résultats doivent être rapprochés de certaines études déjà effectuées sur des systèmes catalytiques de métathèse. Avec les précurseurs zéro-valents du molybdène du type $Mo(CO)_5Cl \rightarrow NR_4^+$, associés à la série des organo-aluminiques $AlR_{3-x}Cl_x$, Doyle [8] isole $Mo(CO)_6$ et conclut que la réaction de métathèse nécessite un composé zérovalent du molybdène. L'acide de Lewis aurait pour rôle d'arracher l'ion Cl^- de la sphère de coordination du molybdène pour former l'espèce insaturée $Mo(CO)_5$. Cependant un examen détaillé du spectre infrarouge obtenu au cours de l'interaction [8] fait apparaître des ban-

des $\nu(\text{CO})$ à 2100 et 2030 cm^{-1} qui correspondent probablement à une espèce oxydée du type $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$.

Avec les précurseurs zérovalents du tungstène $\text{W}(\text{CO})_5\text{C} \begin{matrix} \text{OET} \\ \text{Ph} \end{matrix}$, étudiés par

Soufflet [9], la présence de $\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ne peut être exclue sur la base des spectres infrarouges obtenus lors de l'interaction du complexe précurseur avec AlBr_3 . Des résultats récents concernant l'activation photochimique de $\text{W}(\text{CO})_6$ permettent également de conclure en la formation de $\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, Dubois et al. [10] d'une part, McNelis et al. [11] d'autre part, ont rapporté la nécessité d'effectuer l'activation photochimique de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans CCl_4 , pour obtenir une activité en métathèse. Dubois et al. [10] ont noté l'apparition de bandes $\nu(\text{CO})$ à 2105, 2025 et 1935 cm^{-1} au cours de l'activation photochimique de $\text{W}(\text{CO})_6$, bandes qu'ils ont attribué à $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$. En fait, une telle espèce qui devrait être paramagnétique n'a jamais été isolée. Le spectre infrarouge obtenu présente toutes les caractéristiques de l'espèce $\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, ce que McNelis et al. [12] ont également montré; il est probable que dans ces deux cas l'irradiation du solvant halogéné peut conduire à des espèces radicalaires Cl^\cdot qui oxydèrent le tungstène. La formation d'espèce divalente du tungstène a été mise en évidence avec des systèmes catalytiques dérivés du tungstène hexavalent ou tétravalent. Dans ce cas particulier, de nombreuses espèces à degré d'oxydation intermédiaire entre 0 et +6 ont été mises en évidence par Bencze [13], voir Schéma 1.

SCHEMA 1



(M = Mo, W; X = Cl, Br; L = PPh₃, ...)

Nos travaux antérieurs [3] ainsi que l'étude reportée ici semblent donc indiquer que ces états d'oxydation intermédiaires peuvent être également obtenus à partir des précurseurs zérovalents associés à AlBr_3 ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 + \text{O}_2$.

En conclusion, de nombreux systèmes catalytiques de métathèse dérivés de précurseurs zérovalents ou hexavalents du tungstène peuvent conduire, à des degrés divers, à la formation d'espèces possédant un degré d'oxydation compris entre 0 et +6. Il apparaît donc possible, comme cela avait été suggéré à partir de mesures stéréochimiques [14], qu'il existe une seule sphère de coordination du tungstène capable de réaliser la réaction de métathèse. Le "turnover number" très élevé de cette espèce unique, si elle existe, rend délicate toute conclusion déduite des études spectroscopiques directes effectuées sur un système métathétique et nécessite donc des études à caractère stéréochimiques qui peuvent éventuellement renseigner sur la nature de cette sphère de coordination [15].

Bibliographie

- 1 J.M. Basset, Y. Ben Taarit, J.L. Bilhou, J. Bousquet, R. Mutin and A. Theolier, *Prepr. Vith Int. Congr Cat.*, paper A47, London, 1976.
- 2 J.L. Bilhou, J.M. Basset et R. Mutin, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) C4.
- 3 J.L. Bilhou et J.M. Basset, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 395.
- 4 S.O. Grim, D.A. Wheatland and W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 5 M.W. Anker, R. Colton, I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 9.
- 6 N.A. Henderson and S.A. Buckler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5794.
- 7 L. Bencze, In Hörker (Réd.), *Proc. Metathesis Symposium*, Mayence, 1976, p. 145.
- 8 G. Doyle, *J. Catalysis*, 30 (1973) 118.
- 9 J.P. Soufflet, *Thèse Paris*, 1974.
- 10 P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 437.
- 11 A. Agapios et E. McNelis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 187.
- 12 A. Agapios et E. McNelis, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C47.
- 13 L. Bencze, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C37.
- 14 J.M. Basset, J.L. Bilhou, R. Mutin et A. Theolier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7376.
- 15 J.L. Bilhou, J.M. Basset, R. Mutin and W.F. Graydon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4083.