

Preliminary communication

ALCYNES A PARTIR DE CHLORURES D'ACIDE ET DE $\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$

J. LEVISALLES et H. RUDLER

*Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, Université Pierre et Marie Curie,
 75230 Paris Cedex 05 (France)*

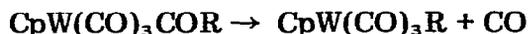
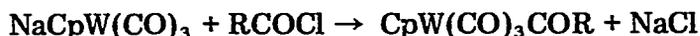
(Reçu le 10 septembre 1976)

Summary

$\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$ reacts with acid chlorides RCH_2COCl to yield after hydrolysis nor-alkanes RCH_3 and alkynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$.

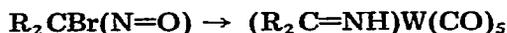
La réactivité de $\text{W}(\text{CO})_6$ et de ses dérivés a fait l'objet de plusieurs études [1], notamment celle des dianions $\text{W}(\text{CO})_5^{2-}$ et $\text{W}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, qui sont obtenus par réduction de $\text{W}(\text{CO})_6$ [2—4].

C'est ainsi que $\text{NaCpW}(\text{CO})_3$ [5] réagit avec les chlorures d'acide pour donner des dérivés acylés, puis, par pyrolyse, des dérivés alkylés (Schéma 1).



SCHEMA 1

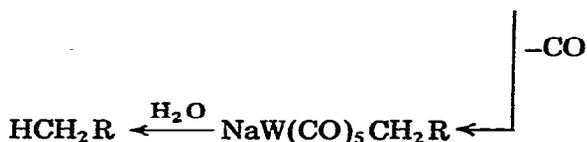
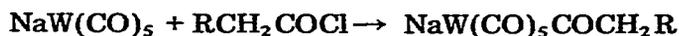
De même $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ réagit sur les *N,N*-dichloramines [6] et sur les *gem*-nitroso bromures [7] (Schéma 2).



SCHEMA 2

La réaction de $\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$ avec les chlorures d'acide n'avait pas été étudiée. Les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine font l'objet de la présente communication.

$\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$, préparé selon Ellis [4], réagit à température ordinaire de deux matières avec RCH_2COCl . La première, qui rappelle celle de $\text{NaCpW}(\text{CO})_3$ [5], conduit à l'alcane CH_3 après hydrolyse (Schéma 3).

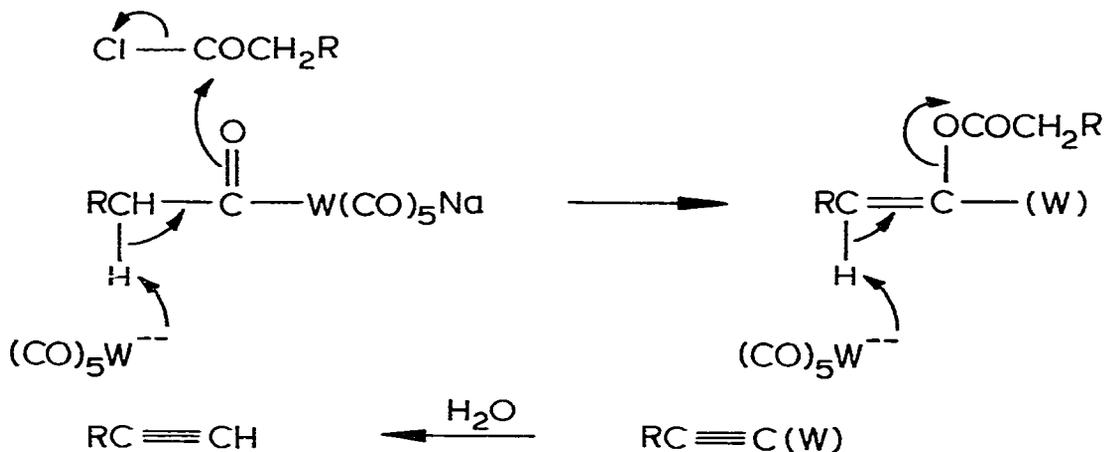


SCHEMA 3

La deuxième, qui rappelle celle de $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ [6], conduit après hydrolyse à l'alcyne $\text{RC}\equiv\text{CH}$. Ainsi le chlorure de caproyle ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$), traité à -10°C dans le HMPT par un équivalent de $\text{Na}_2\text{W}(\text{CO})_5$, puis agité 3 h à température ordinaire, donne du pentane (26%) et de l'hexyne-1 (15%). En prolongeant le temps de réaction, l'hexyne-1 se transforme en hexène-1, puis en hexane. Des résultats analogues ont été obtenus avec des chlorures d'acétyle ($\text{R} = \text{H}$), de phénylacétyle ($\text{R} = \text{Ph}$) et de stéaroyle ($\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$).

Comme la réaction de décarbonylation, conduisant à l'alcane RCH_3 , est prépondérante, on peut espérer la faire rétrograder en opérant sous pression de CO. Des essais préliminaires indiquent que le rendement en alcyne $\text{RC}\equiv\text{CH}$ augmente effectivement si l'on opère sous pression de CO.

Un mécanisme probable est indiqué dans le Schéma 4. Des expériences sont en cours pour le vérifier, et pour essayer ainsi d'améliorer les rendements en alcyne.



SCHEMA 4

Bibliographie

- 1 J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 1.
- 2 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4376.
- 3 H. Behrens et J. Vogl, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 2220.
- 4 J.E. Ellis et G.P. Hagen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7825.
- 5 J.E. Ellis, S.G. Hentges, D.G. Kalina et G.P. Hagen, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 79.
- 6 R.B. King et M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 15.
- 7 G. Huttner, H.G. Schmid, H. Willenberg et T.H. Stark, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1975) C3.
- 8 R.B. King et W.M. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1972) 7528.