

Journal of Organometallic Chemistry, 134 (1977) 265–279
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES ALCOOLS ALLYLIQUES EN PRESENCE DE COMPLEXES DU NICKEL

II *. HYDROGENOLYSE D'ALCOOLS ALLYLIQUES

H. FELKIN, E. JAMPEL-COSTA et G. SWIERCZEWSKI *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, 91190 Gif-sur-Yvette, (France)

(Reçu le 31 janvier 1977)

Summary

In the presence of catalytic amounts of nickel complexes L_2NiCl_2 , where L is a monophosphine, the reaction between n-propylmagnesium bromide and allyl alcohols leads to the hydrogenolysis of the allyl alcohols. When L_2 is a chelating diphosphine, hydrogenolysis, and replacement of the OH group by the propyl group of the Grignard reagent, occur concurrently.

The hydrogenolysis is attributed to a β -elimination reaction involving a 14-electron intermediate with a Ni—Mg bond.

Résumé

La réaction entre le bromure de n-propylmagnésium et les alcools allyliques, en présence de quantités catalytiques de complexes du nickel L_2NiCl_2 , où L est une monophosphine, conduit à l'hydrogénolyse des alcools allyliques. Quand L_2 est une diphosphine chélatante, on obtient des mélanges d'oléfines résultant, d'une part, de l'hydrogénolyse, et, d'autre part, du remplacement du groupe OH par le groupe propyle du réactif de Grignard.

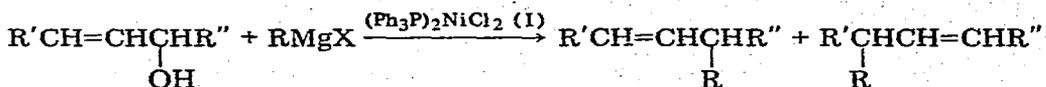
La réaction d'hydrogénolyse est attribuée à une réaction de β -élimination ayant pour siège un complexe du nickel à 14 électrons comportant une liaison Ni—Mg.

Introduction

Dans un mémoire précédent [1], nous avons présenté une nouvelle réaction de synthèse d'oléfines avec création d'une nouvelle liaison carbone-carbone, à par-

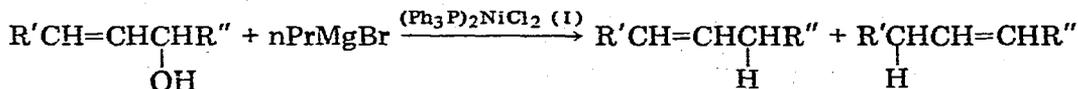
* Pour la partie I, voir la réf. 1.

tir de réactifs de Grignard non réducteurs *, RMgX (R = Me, Ph, PhCH₂), et d'alcools allyliques, en présence de quantités catalytiques du dichlorure de bis-(triphénylphosphine)nickel (I).



Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus avec les réactifs de Grignard réducteurs, en particulier le bromure de n-propylmagnésium **.

Avec le complexe I, nous n'observons pas le remplacement du groupe OH de l'alcool par le groupe propyle de l'organomagnésien, mais nous constatons une réaction d'hydrogénolyse des alcools allyliques mis en oeuvre.



Par contre, avec des complexes tels que II ou III ***, comportant des diphos-



(II)

(III)

phines chélatantes, la réaction d'hydrogénolyse est en partie réprimée, et on obtient des mélanges d'oléfines provenant, d'une part, du remplacement du groupe OH de l'alcool allylique par le groupe propyle du réactif de Grignard †, et, d'autre part, de l'hydrogénolyse de cet alcool ††.

Résultats

1. Réactions entre le bromure de n-propylmagnésium et les alcools allyliques, catalysées par des complexes du nickel L₂NiCl₂ (L = monophosphine tertiaire)

(a) Catalyse par (Ph₃P)₂NiCl₂ (I). Un excès de bromure de n-propylmagnésium (3–4 mol) réagit instantanément à la température ambiante avec 0.1 mol du complexe I en suspension dans l'éther. On observe un dégagement de propène et de propane et la formation d'une solution brun-rouge. L'addition à cette solution de 1 mol d'un des alcools allyliques IVa, Va ou VIa conduit en 1 h à un mélange des oléfines VIIa, VIIIa et IXa, tandis que les alcools IVb et VIb conduisent à un mélange des oléfines VIIb et IXb. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

* Nous appelons réactifs de Grignard "réducteurs", les réactifs de Grignard comportant un atome d'hydrogène relativement labile sur le carbone en β du magnésium (EtMgX, PrMgX, etc.) par opposition aux réactifs de Grignard tels que les halogénures de méthyl-, phényl-, ou benzylmagnésium que nous appelons "non réducteurs".

** Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire [2].

*** dpe = bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane; dpp = bis(diphénylphosphino)-1,3 propane.

† Nous appelons ces oléfines: "oléfines d'alkylation".

†† Nous appelons ces oléfines: "oléfines d'hydrogénolyse".

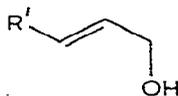
TABLEAU 1

RENDEMENTS ET PROPORTIONS DES OLEFINES VII, VIII ET IX (a, R' = Me; b, R' = Ph) OBTENUES PAR ACTION DU BROMURE DE n-PROPYLMAGNESIUM SUR LES ALCOOLS CROTYLIQUES *trans* (IVa) ET *cis* (Va), α -METHYLALLYLIQUE (VIa), CINNAMIQUE *trans* (IVb) ET α -PHENYLALLYLIQUE (VIb), EN PRESENCE DE (Ph₃P)₂NiCl₂ (I).

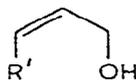
	Rdt. ^a	VII	VIII	IX
IVa	90	84	3	13
IVb	>76	90		10
Va	80	31	39	30
VIa	61	53	28	19
VIb	>57	93		7

^a Les rendements marqués du signe > sont des rendements en produits isolés; les autres ont été déterminés par CPG.

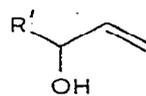
Les alcools VIa et VIb, présentant une double liaison terminale, fournissent,



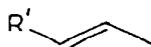
(IV)



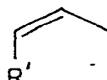
(V)



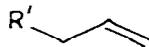
(VI)



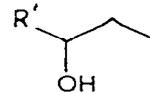
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

(a) R' = Me (b) R' = Ph

en outre, après hydrolyse du mélange réactionnel, respectivement 32% de butanol-2 (Xa) et 19% de phényl-1 propanol-1 (Xb) *.

On observe, de plus, la formation de quantités supplémentaires de propane (réaction du bromure de n-propylmagnésium avec l'hydrogène mobile de l'alcool) et de propène. On remarque aussi, comme dans le cas des réactions avec les bromures de méthyl-, phényl- et benzylmagnésium [1], la formation de cristaux incolores qui se déposent rapidement. Il s'agit vraisemblablement d'un étherate mixte d'oxyde et de bromure de magnésium, Mg₄Br₆O, 4C₄H₁₀O [4].

Les proportions des butènes VIIa, VIIIa et IXa obtenues à partir des alcools allyliques isomères IVa, Va et VIa sont différentes pour chaque alcool et très éloignées, dans les trois cas, des proportions de ces oléfines à l'équilibre, VIIa/VIIIa/IXa 76 : 21 : 3 **. Nous avons d'ailleurs vérifié que le milieu réactionnel n'est pas isomérisant. Du butène-1 (IXa) ou du butène-2 *cis* (VIIIa) mis en pré-

* Nous avons montré, par ailleurs, que ces alcools deviennent les produits principaux de ces réactions quand elles sont effectuées en présence de NiCl₂ à la place du complexe I [3].

** Calculées à partir des énergies libres de formation à 25°C [5].

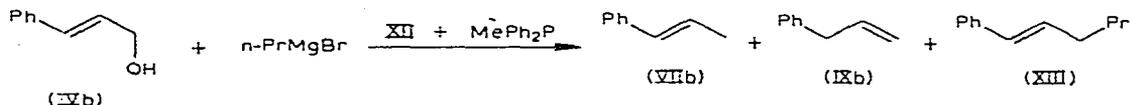
sence de bromure de n-propylmagnésium et de complexe I; sont récupérés sans trace de butène-2 *trans* (VIIa) après 24 h.

Remarquons, par contre, que les alcools cinnamique (IVb) et α -phénylallylique (VIb) fournissent sensiblement le même mélange de propénylbenzène (VIIb) et d'allylbenzène (IXb), dont les proportions sont également éloignées des proportions de ces hydrocarbures à l'équilibre. En effet, on ne décèle à l'équilibre que le propénylbenzène (VIIb) [6].

(b) *Catalyse par $(Et_3P)_2NiCl_2$ (XI)*. Afin d'examiner l'influence de la nature des phosphines sur les réactions décrites ci-dessus, nous avons, dans le cas de l'alcool α -méthylallylique (VIa), remplacé le complexe I par le dichlorure de bis(triéthylphosphine)nickel $(Et_3P)_2NiCl_2$ (XI). On obtient un mélange de butène-2 *trans* (VIIa), butène-2 *cis* (VIIIa) et butène-1 (IXa) dans les proportions 14 : 36 : 50. Ces proportions sont notablement différentes de celles que l'on observe avec le complexe I (53 : 28 : 19) (cf. Tableau 1).

(c) *Catalyse par $(MePh_2P)_2NiCl_2$ (XII)*. En présence de ce complexe, le bromure de n-propylmagnésium et l'alcool cinnamique *trans* (IVb) conduisent principalement, comme avec le complexe I, à l'oléfine VIIb (VIIb/VIIIb/IXb 90 : 2 : 8; rdt. 76% après 1 h), provenant de l'hydrogénolyse de l'alcool de départ.

On enregistre un résultat très intéressant si la réaction est faite en présence d'un excès de méthyldiphénylphosphine (1 mol pour 0.1 mol de complexe). La réaction est très ralentie (elle n'est pas terminée après 13 jours), mais on observe la formation d'un mélange composé, non seulement des oléfines d'hydrogénolyse VIIb et IXb (VIIb/IXb 90 : 10), mais aussi de phényl-1 hexène-1 *trans* (XIII) (Pr/H \approx 0.8) * correspondant au remplacement du groupe OH de l'alcool par le



groupe propyle du reactif de Grignard. Rappelons que c'est uniquement ce type de produit que l'on obtient quand on effectue la réaction avec des réactifs de Grignard non réducteurs [1].

Ces réactions et les suivantes ont été effectuées en mettant en contact les réactifs à la température de l'azote liquide, puis en laissant la réaction se dérouler à la température ambiante. En effet, dans ces conditions les rapports Pr/H sont parfaitement reproductibles, et on obtient moins d'alcools saturés X dans les réactions effectuées avec les alcools VI à double liaison terminale.

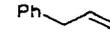
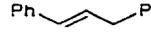
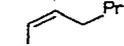
2. Réactions entre le bromure de n-propylmagnésium et les alcools allyliques, catalysées par des complexes du nickel L_2NiX_2 ($L_2 =$ diphosphine chélatante)

Le résultat obtenu avec le complexe XII (cf. ci-dessus), nous a incité à utiliser comme catalyseurs des complexes du nickel comportant des phosphines chélatantes comme ligands. En effet, d'un point de vue préparatif, il serait intéressant de pouvoir diriger la réaction à volonté, soit vers les produits d'hydrogénolyse, soit vers les produits d'alkylation. Or, comme on l'a vu plus haut, les com-

* Pr/H représente le rapport entre les oléfines d'alkylation et les oléfines d'hydrogénolyse.

TABLEAU 2

RENDEMENTS ET PROPORTIONS DES OLEFINES FORMEES PAR ACTION DE *n*-PrMgBr SUR LES ALCOOLS CINNAMIQUES *trans* (IVb) et *cis* (Vb), ET α -PHENYLALLYLIQUE (VIb), EN PRESENCE DE (dpp)NiCl₂ (III)

	Hydrogénolyse			Alkylation			Pr/H	
								
	(VIIb)	(VIIIb)	(IXb)	(XIII)	(XIV)	(XV)		
IVb	100	0	0	9 ^a	100	0	76 ^a	8.5
Vb	72	16	12	9 ^a	100	0	70 ^a	7.5
VIb ^c	82	7	12	9 ^b	100	0	57 ^b	6.5

^a Rendements obtenus par chromatographie en phase gazeuse (CPG). ^b Rendements en produits isolés.

^c Avec cet alcool, on obtient aussi 3.5% de phényl-1 propanol-1 (Xb).

plexes comportant des phosphines monodentées, ne permettent d'obtenir que des oléfines d'hydrogénolyse.

Nous avons obtenu les meilleurs rendements en oléfines d'alkylation en employant comme catalyseur le complexe du nickel (dpp)NiCl₂ (III). Les essais ont été effectués avec deux séries d'alcools allyliques (cf. Tableaux 2 et 3).

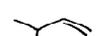
On constate (cf. Tableau 2) qu'avec les trois alcools phénylallyliques IVb, Vb et VIb, l'oléfine d'alkylation XIII est largement majoritaire (les autres oléfines d'alkylation XIV et XV ne se forment pas), tandis qu'avec les trois alcools méthylallyliques IVa, Va et VIa (cf. Tableau 3), les rendements en oléfines d'alkylation XVI et XVIII (ici, seule l'oléfine *cis* XVII ne se forme pas) sont plus faibles mais loin d'être négligeables. On notera que dans chacune des deux séries, les proportions des oléfines d'alkylation sont sensiblement égales, alors que les proportions des oléfines d'hydrogénolyse sont différentes pour chaque alcool.

On obtient des résultats analogues avec le complexe (dpe)NiCl₂ (II). Les essais ont été faits avec les alcools phénylallyliques IVb, Vb et VIb (cf. Tableau 4). Néanmoins, on remarquera qu'ici le rapport Pr/H diminue sensiblement en passant de l'alcool cinnamique *trans* (IVb) à l'alcool α -phénylallylique (VIb).

Nous voulions aussi faire des essais avec l'homologue supérieur de III, le dichlorure de [bis(diphénylphosphino)-1,4 butane]nickel (XIX). Nous avons

TABLEAU 3

RENDEMENTS^a ET PROPORTIONS DES OLEFINES FORMEES PAR ACTION DE *n*-PrMgBr SUR LES ALCOOLS CROTYLIQUES *trans* (IVa) et *cis* (Va), ET α -METHYLALLYLIQUE (VIa), EN PRESENCE DE (dpp)NiCl₂ (III)

	Hydrogénolyse			Alkylation			Rdt.	Pr/H	
									
	(VIIa)	(VIIIa)	(IXa)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)			
IVa	73	3	24	69	88	0	12	28	0.41
Va	52	16	32	79	84	0	16	24	0.31
VIa	66	8	26	50	85	0	15	46	0.92

^a Rendements obtenus par CPG.

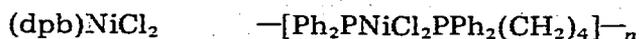
TABLEAU 4

RENDEMENTS^a ET PROPORTIONS DES OLEFINES FORMEES PAR ACTION DE n-PrMgBr SUR LES ALCOOLS CINNAMIQUES *trans* (IVb) et *cis* (Vb), ET α -PHENYLALLYLIQUE (VIb), EN PRESENCE DE (dpe)NiCl₂ (II)

	Hydrogénolyse				Alkylation				Pr/H
	(VIIb)	(VIIIb)	(IXb)	Rdt.	(XIII)	(XIV)	(XV)	Rdt.	
IVb	87.5	0	12.5	11.4	100	0	0	72.6	6.4
Vb	87.3	4.4	8.3	18.4	100	0	0	62.6	3.4
VIb ^b	93.1	0	6.9	30.2	100	0	0	60.3	2.0

^a Rendements obtenus par CPG. ^b Avec cet alcool, on obtient, en outre, 5.8% de phényl-1 propanol-1 (Xb).

tenté de préparer ce complexe par la même méthode que celle que nous avons utilisée pour préparer les complexes II et III [7], mais le comportement du produit obtenu, en particulier son insolubilité, nous porte à croire que c'est le polymère XX qui a été formé. Employé comme catalyseur dans des réactions entre



(XIX)

(XX)

n-PrMgBr et l'alcool cinnamique *trans* (IVb) ou l'alcool α -phénylallylique (VIb), il donne des résultats très différents de ceux obtenus avec les complexes II et III: on obtient des rapports Pr/H 0.1.

Discussion

Les réactions entre le bromure de n-propylmagnésium et les alcools allyliques, en présence de complexes L₂NiCl₂, ressemblent beaucoup aux réactions que nous avons décrites avec les réactifs de Grignard non réducteurs, RMgX (R = Me, Ph, PhCH₂) [1]; dans les deux cas, on obtient des oléfines dérivant de l'alcool allylique mis en oeuvre.

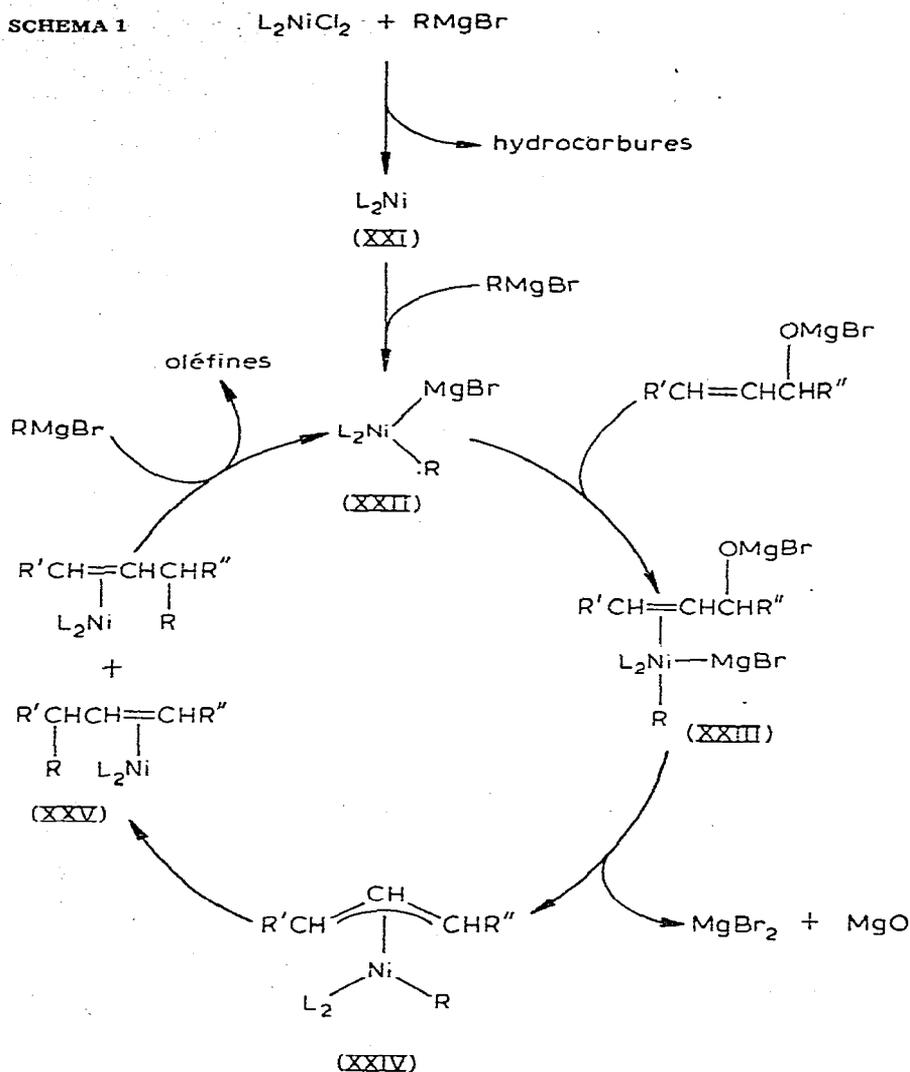
Néanmoins, ces réactions avec le bromure de n-propylmagnésium présentent certaines particularités.

(a) En présence des complexes L₂NiCl₂, où L est une monophosphine, en particulier PPh₃, les oléfines obtenues résultent du remplacement du groupe OH de l'alcool par un atome d'hydrogène (oléfines d'hydrogénolyse).

(b) Par contre, en présence des complexes L₂NiCl₂, où L₂ est une diphosphine chélatante, en particulier dpp, on observe la formation, à la fois d'oléfines d'hydrogénolyse comme ci-dessus, et d'oléfines résultant du remplacement du groupe OH de l'alcool par le groupe propyle du réactif de Grignard (oléfines d'alkylation) comme avec les réactifs de Grignard non réducteurs. Le rapport (Pr/H) entre les oléfines d'alkylation et des oléfines d'hydrogénolyse dépend de la structure de la phosphine, et de la structure de l'alcool allylique de départ.

L'ensemble de nos résultats suggère que ces réactions avec le bromure de n-propylmagnésium ont lieu, essentiellement, suivant le même cycle catalytique

que celui que nous avons proposé pour les réactions avec les réactifs de Grignard non réducteurs [1] (Schéma 1).

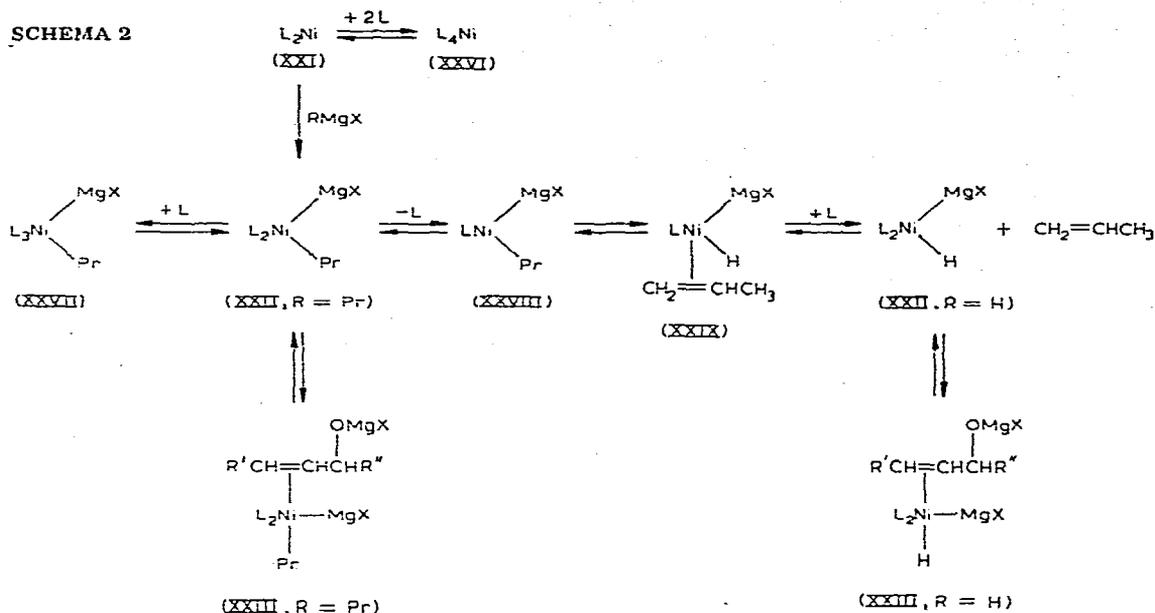


(1) Formation des oléfines d'alkylation

Comme avec les réactifs de Grignard non réducteurs, l'entité catalytique réelle serait le complexe XXII ($R = Pr$) formé par addition oxydante de $n-PrMgBr$ sur le complexe L_2Ni (XXI). La formation du complexe π -oléfinique XXIII ($R = Pr$), puis la rupture de la liaison C—O, conduiraient au complexe π -allylique XXIV ($R = Pr$). Le transfert du groupe propyle à une extrémité, ou à l'autre, du système allylique fournirait ensuite les complexes π -oléfiniques XXV ($R = Pr$), puis sous l'effet de l'excès de $n-PrMgBr$, les oléfines seraient libérées et le complexe XXII ($R = Pr$) régénéré.

(2) Formation des oléfines d'hydrogénolyse

Pour expliquer, à la fois, la formation des oléfines d'hydrogénolyse, et l'influence de la nature des phosphines liées au nickel et celle de la structure des alcools allyliques sur les rapports Pr/H, nous proposons la suite d'équilibres représentée dans le Schéma 2.



(a) Réaction de β -élimination. Comme on l'a vu ci-dessus, le cycle catalytique proposé pour rendre compte de la formation des oléfines d'alkylation comporte des complexes σ -propyles du nickel (Schéma 1, complexes XXII, XXIII, XXIV, avec R = Pr). On sait que les complexes σ -alkyles du nickel comportant des hydrogènes sur le carbone en β du métal sont, en général, peu stables, et une des voies principales de leur décomposition est une réaction de β -élimination conduisant à un hydrure et à une oléfine [8-10].

L'ensemble de nos résultats indique que c'est à partir du complexe XXII (R = Pr) qu'aura lieu la réaction de β -élimination. En effet, une fois formé, ce complexe peut évoluer suivant deux voies (cf. Schéma 2):

— la complexation avec l'alcoolate allylique mènera au complexe XXIII (R = Pr), ou bien,

— la dissociation d'un ligand L conduira à un complexe à 14 électrons XXVIII et celui-ci sera le siège de la β -élimination; ceci mènera à XXIX, puis au complexe XXII (R = H) et à du propène. C'est à partir de ce dernier complexe que se déroulera maintenant le cycle catalytique avec la formation successive des intermédiaires XXIII (R = H), XXIV (R = H), et XXV (R = H) (Schéma 1); ceci conduira donc aux oléfines d'hydrogénolyse résultant du remplacement du groupe OH d'un alcool allylique par un atome d'hydrogène. Rappelons qu'au cours de ces réactions on observe bien la formation de propène.

(b) Influence de la nature des phosphines. Le fait que les réactions faites avec des complexes comportant des monophosphines, PPh₃, PEt₃, ou PMePh₂, ne con-

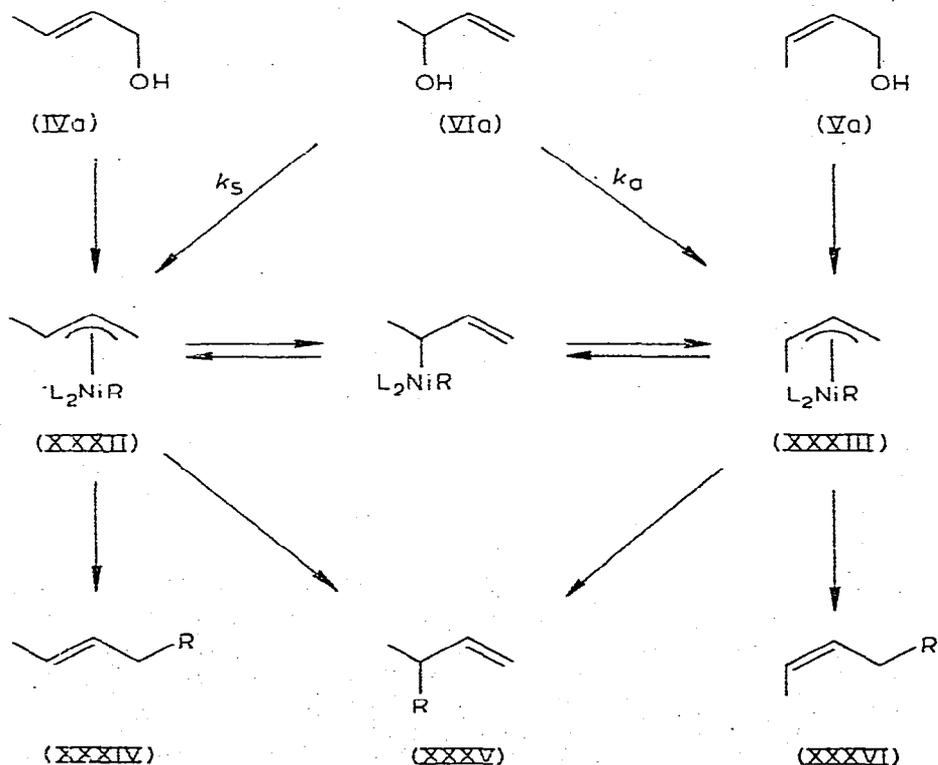
complexe $[P(O\text{-}o\text{-tolyl})_3]Ni(\text{hexène-1})$ est environ 200 fois plus grande que celle des complexes correspondants avec les hexène-2 *cis* ou *trans* [15].

Nos résultats sont en bon accord avec ces données. En effet, les rapports Pr/H obtenus avec les alcools phénylallyliques (cf. Tableaux 2 et 4) sont toujours très supérieurs à ceux observés avec les alcools méthylallyliques (cf. Tableau 3), et, parmi ces derniers, le rapport Pr/H observé avec l'alcool α -méthylallylique (VIa), alcool allylique à double liaison terminale, est plus élevé que ceux obtenus avec les alcools crotyliques *trans* (IVa) et *cis* (Va).

(3) Intermédiaires π -allyliques du nickel

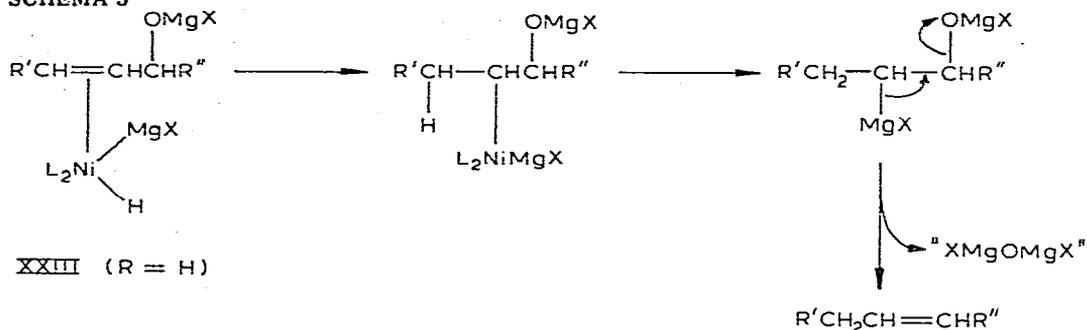
Dans le cas des réactions entre réactifs de Grignard non réducteurs et alcools allyliques, catalysées par $(Ph_3P)_2NiCl_2$ (I), nous avons montré [1,16] qu'un critère stéréochimique, se déduisant des proportions des oléfines formées à partir de des alcools méthylallyliques IVa, Va et VIa, indique que ces réactions ont lieu exclusivement via des intermédiaires π -crotyliques du nickel XXXII et XXXIII. Ceci implique que les proportions des oléfines XXXIV, XXXV et XXXVI, obtenues à partir de l'alcool α -méthylallylique (VIa) et d'un réactif de Grignard donné, $RMgX$, doivent être telles qu'elles représentent chacune, exactement, la même moyenne pondérée des proportions de la même oléfine obtenue à partir des alcools crotyliques *trans* (IVa) et *cis* (Va); le facteur de pondération commun étant le rapport k_s/k_a des vitesses de formation des complexes *syn* XXXII et *anti* XXXIII à partir de l'alcool α -méthylallylique (VIa) (cf. Schéma 4).

SCHEMA 4



Dans le cas des réactions avec le bromure de n-propylmagnésium catalysées par $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (I), le calcul des rapports k_s/k_a , à partir des proportions des oléfines d'hydrogénolyse formées dans les réactions avec les alcools IVa, Va et VIa (cf. Tableau 1), donne, respectivement, les résultats suivants: 0.71, 0.44 et 0.54. Les écarts entre ces valeurs sont trop importants pour être dus uniquement à des erreurs expérimentales, et une partie des oléfines doit être formée suivant un autre processus qui pourrait être celui représenté dans le Schéma 5. Ce mé-

SCHEMA 5



canisme est analogue à celui proposé par Rupilius et Orchin pour des complexes du cobalt [17]. Il doit probablement en être de même pour les oléfines d'hydrogénolyse formées dans les réactions catalysées par les complexes II et III (cf. Tableaux 2-4).

Quant aux oléfines d'alkylation, on voit que:

— dans les réactions faites avec les alcools phénylallyliques IVb, Vb et VIb, on obtient uniquement l'oléfine conjuguée XIII (cf. Tableaux 2 et 4), comme dans les réactions faites avec les réactifs de Grignard non réducteurs [1];

— dans les réactions faites avec les alcools méthylallyliques IVa, Va et VIa (cf. Tableau 3), les proportions des oléfines XVI et XVIII sont sensiblement les mêmes à partir des trois alcools. On observe le même phénomène dans les réactions avec les réactifs de Grignard non réducteurs, catalysées par le complexe II [18]. Ceci semble indiquer que l'interconversion des complexes *syn* XXXII (R = n-Pr) et *anti* XXXIII (R = n-Pr) (cf. Schéma 4) est, dans ces cas, plus rapide que leur évolution vers les oléfines, contrairement à ce que nous avons observé dans les réactions catalysées par $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (I) [1].

Conclusion

En résumé, nous avons montré qu'en faisant varier la nature des phosphines L dans les complexes L_2NiX_2 , on peut diriger le cours de la réaction entre réactifs de Grignard réducteurs et alcools allyliques. Quand L_2 est une diphosphine chélatante, on obtient préférentiellement dans certains cas des oléfines résultant du remplacement du groupe OH de l'alcool par le groupe R de RMgX , alors qu'avec les monophosphines on n'observe que la réaction d'hydrogénolyse des alcools allyliques.

Nos résultats indiquent que cette réaction d'hydrogénolyse est due à une réaction de β -élimination ayant pour siège un complexe du nickel à 14 électrons comportant une liaison Ni-Mg.

Partie expérimentale

Tous les essais ont été effectués à l'abri de l'air, soit sous atmosphère d'azote, soit dans une rampe à vide, dans l'éther comme solvant, sauf mention particulière. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés dans le CS_2 ou le CCl_4 comme solvants; ceux de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur des appareils à 60 MHz dans le CCl_4 comme solvant, en prenant le TMS comme référence. Quand ces spectres sont compatibles avec les structures proposées, nous l'indiquons par les mentions (IR) et/ou (RMN).

Les colonnes employées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes: (A) squalane (95%)-Ucon polar 50HB 5100 (5%), 3 m, 5%; (B) diglycérol (90%)-Carbowax 400 (10%), 1.5 m, 10%; (C) diglycérol (90%)-Carbowax 400 (10%), 1.6 m, 25%; (D) polypropylène glycol 425, 2 m, 7%; (E) polypropylène glycol 425, 1.6 m, 20%; (F) silicone SE 30, 3 m, 20%; (G) β,β' -oxydipropionitrile, 3 m, 20%.

Le bromure de n-propylmagnésium a été préparé dans l'éther à partir de magnésium de qualité "pur nucléaire" (Sté Générale du magnésium, Paris) et de bromure de n-propyle commercial séché sur CaCl_2 et distillé avant utilisation; on obtient une solution incolore, presque exempte de boues noirâtres.

Le dichlorure de bis(triphénylphosphine)nickel (I), le dichlorure de bis(triéthylphosphine)nickel (XI), les alcools crotylique *trans* (IVa), cinnamique *cis* (Vb), et α -phénylallylique (VIb) ont été préparés comme précédemment [1].

Les composés suivants ont été obtenus par des méthodes décrites dans la littérature: dichlorure de [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane]nickel (II) [19], dichlorure de [bis(diphénylphosphino)-1,3 propane]nickel (III) [7], dichlorure de bis(méthyldiphénylphosphine)nickel (XII) [20], alcool crotylique-*cis* (Va) [21], phényl-1 hexène-1 *trans* (XIII) [22].

Le phényl-1 hexène-1 *cis* (XIV) a été obtenu par isomérisation photochimique du phényl-1 hexène-1 *trans* (XIII) [23]. L'irradiation a été effectuée sous azote, sur une solution à environ 1% dans l'éther anhydre, au moyen d'une lampe basse pression Hanau NK 6/20 refroidie par circulation d'eau dans un manchon en quartz entourant la lampe. Après 15 h d'irradiation, on a obtenu un mélange XIII/XIV 50 : 50.

Le phényl-3 hexène-1 (XV) a été obtenu par réaction de Wittig à partir du bromure de triphénylméthylphosphonium [24] et du phényl-2 butanal [25]; rdt. 50%, Eb. 88°C/14 mmHg, (IR, RMN). (Trouvé: C, 89.69; H, 9.99. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ calc.: C, 89.93; H, 10.07%.)

On a tenté de préparer le dichlorure de [bis(diphénylphosphino)-1,4 butane]nickel (XIX) par action de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur le bis(diphénylphosphino)-1,4 butane [26] selon [7]. On a obtenu une poudre microcristalline violette (rdt. 95%) insoluble dans CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CS_2 , C_6H_6 , Et_2O , THF, EtOH, CH_3COCH_3 , et se décomposant dans le DMF et le DMSO. (Trouvé: C, 60.60; H, 5.27; Cl, 12.30. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$ calc.: C, 60.40; H, 5.08; Cl, 12.75%.)

Les autres produits utilisés sont des produits commerciaux distillés avant utilisation.

Réactions effectuées en présence de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (I)

(a) Avec les alcools méthylallyliques IVa, Va et VIa (cf. Tableau 1). Tous les

essais ont été effectués selon le mode opératoire décrit ci-dessous pour l'alcool α -méthylallylique (VIa).

A 0.456 g (0.70 mmol) de complexe I en suspension dans 5 ml d'éther anhydre, on ajoute 15 ml (39 mmol) de *n*-PrMgBr 2.61 *M*, puis 0.504 g (7 mmol) d'alcool VIa en solution dans 5 ml d'éther anhydre. Après 1 h à température ambiante, on distille à sec. Dans le distillat, on identifie et on dose par CPG (colonne A, méthode d'exaltation des pics) les butènes VIIa, VIIIa et IXa. Le résidu de la distillation est repris par 20 ml d'éther, et après hydrolyse par le minimum d'une solution saturée de NH_4Cl , on dose par CPG (colonne B, méthode d'exaltation des pics) le butanol-2 (Xa) formé. Cet alcool a été recueilli pur par CPG préparative (colonne C) et identifié (IR) à un échantillon commercial.

(b) Avec les alcools phénylallyliques IVb, Vb et VIb (cf. Tableau 1). Tous les essais ont été effectués selon le mode opératoire décrit ci-dessous pour l'alcool α -phénylallylique (VIb).

A 1.18 g (1.80 mmol) de complexe I en suspension dans 10 ml d'éther anhydre, on ajoute 50 ml (73 mmol) de *n*-PrMgBr 1.46 *M*, puis 2.45 g (18.3 mmol) d'alcool VIb en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Après 2 h au reflux de l'éther, puis hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl , on obtient par distillation deux fractions:

— 1.24 g, Eb. 60–80°C/15 mmHg, d'un mélange de propénylbenzène (VIIb) et d'allylbenzène (IXb) dans les proportions 93 : 7 (CPG, colonne D); ces composés ont été recueillis purs par CPG préparative (colonne E) et identifiés (IR) à des échantillons commerciaux.

— 0.462 g, Eb. 95–115°C/15 mmHg, de phényl-1 propanol-1, identifié (IR) à un échantillon commercial.

Réactions effectuées en présence de $(\text{MePh}_2\text{P})\text{NiCl}_2$ (XII)

A 0.265 g (0.5 mmol) du complexe XII en suspension dans 5 ml d'éther anhydre et gelé par un bain d'azote liquide, on ajoute, toujours en refroidissant, 12.5 ml (20 mmol) de *n*-PrMgBr 1.6 *M* et 0.696 g (5.2 mmol) d'alcool IVb en solution dans 5 ml d'éther anhydre, puis on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h de réaction, puis hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl on identifie et on dose par CPG (colonne F, méthode d'exaltation des pics) les oléfines VIIb, VIIIb et IXb; on constate qu'il n'y a pas formation des phénylhexènes. Les oléfines VIIb et IXb ont été, en outre, identifiées (RMN) à des échantillons commerciaux.

Un essai analogue a été effectué en présence de 1.12 g (5.5 mmol) de MePh_2P . Après 13 jours au reflux de l'éther puis hydrolyse, on constate (CPG, colonne F) qu'il reste encore 30% de l'alcool de départ, et qu'il y a eu formation des oléfines VIIb, IXb et XIII.

Réactions effectuées en présence des complexes $(\text{dpe})\text{NiCl}_2$ (II) et $(\text{dpp})\text{NiCl}_2$ (III)

(a) Avec les alcools phénylallyliques IVb, Vb et VIb (cf. Tableaux 2 et 4). Tous les essais ont été effectués selon le mode opératoire décrit ci-dessous pour l'alcool α -phénylallylique (VIb) et le complexe III.

A 0.542 g (1 mmol) du complexe III en suspension dans 5 ml d'éther anhydre et gelé par un bain d'azote liquide, on ajoute, toujours en refroidissant, 24 ml

(40 mmol) de $n\text{-PrMgBr}$ 1.67 *M*, et 1.34 g (10 mmol) d'alcool VIIb en solution dans 10 ml d'éther anhydre, puis on laisse revenir à température ambiante. Après 1 h de réaction, puis hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl et distillation, on obtient 1.07 g, Eb. 97–117°C/19 mmHg, d'un mélange des oléfines VIIb, VIIIb, IXb et XIII et de phényl-1 propanol-1 (Xb), identifiés et dosés par CPG (colonne F, méthode d'exaltation des pics). Les oléfines VIIb et XIII ont été, en outre, identifiées (RMN) aux échantillons authentiques.

(b) Avec les alcools méthylallyliques IVa, Va et VIa (cf. Tableau 3). Tous les essais ont été effectués suivant le mode opératoire décrit ci-dessous pour l'alcool α -méthylallylique (VIa).

A 19 ml (22 mmol) de $n\text{-PrMgBr}$ 1.2 *M* soigneusement dégazés et gelés par un bain d'azote liquide, on ajoute, toujours en refroidissant, 0.557 g (1.06 mmol) de complexe III, et 0.727 g (10.1 mmol) d'alcool VIa en solution dans 6 ml d'éther. Après 3.5 h à température ambiante, on distille à sec. Dans le distillat, on identifie et on dose par CPG (méthode d'exaltation des pics): (a) (colonne A), les butènes VIIa, VIIIa et IXa; (b) (colonne G) les heptènes XVI et XVIII. L'analyse (CPG, colonne B) du résidu de la distillation, après remise en solution dans l'éther et hydrolyse, montre qu'il n'y a pas formation de butanol-2 (Xa).

Remerciements

Nous remercions vivement le Professeur A. Gaudemer (Orsay) et le Dr. M.L.H. Green (Oxford) pour de fructueuses discussions. Ce travail a bénéficié d'une aide financière de la D.G.R.S.T.

Bibliographie

- 1 C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 371.
- 2 H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 266 (1968) 1611.
- 3 H. Felkin, E. Jampel-Costa et G. Swierczewski, résultats non publiés.
- 4 G. Stucky et R.F. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4821.
- 5 F.D. Rossini, K.S. Pitzer, R.L. Arnett, R.M. Braun et G.C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburg, 1953, p. 475.
- 6 L. Bateman et J.L. Cunneen, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2283.
- 7 G.R. Van Hecke et W.D.W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1968.
- 8 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds, Vol. 2, "The Transition Elements"*, Methuen, Londres, 1968, p. 211 et 224.
- 9 P.J. Davidson, M.F. Lappert et R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 219.
- 10 R.R. Schrock et G.W. Parshall, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 243.
- 11 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 12 G.M. Whitesides, J.F. Gaasch et E.R. Stedronsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5258.
- 13 K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato et M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1958.
- 14 T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3350.
- 15 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2780.
- 16 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 17 W. Rupilius et N. Orchin, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3604.
- 18 P. Besombes, Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris-Sud, Orsay, 1972.
- 19 B. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 639.
- 20 R.G. Hayter et F.S. Humiec, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1701.
- 21 L.F. Hatch et S.S. Nesbitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 727.
- 22 A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 59 (1950) 421; *Chem. Abstr.*, 45 (1951) 6166c.

- 23 N.J. Turro in P.A. Leermaker et A. Weissberg, (Ed.), *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1969, p. 133.
- 24 G. Wittig et U. Schoellkopf, *Org. Synth.*, 5 (1973) 751.
- 25 G. Darzens, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 139 (1904) 1214.
- 26 K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 (1970) 37.