

ETUDES SUR LE MECANISME DE LA METATHESE DES OLEFINES

IV *. ECHANGES D'HYDRURE ET CARBENES

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMEN

Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 4 décembre 1979)

Summary

The possibility of exchanging hydrogen atoms between the catalyst and the substrate in olefin metathesis was examined. Exchange was observed at a high catalyst/olefin ratio, although virtually no exchange was observed at low ratio. Alkylidenetungsten, formed from WCl_6 and dimetallic derivatives of methane (i.e. CH_2M_2), proved to be efficient catalysts for olefin metathesis. It was concluded from these experiments and from those described earlier that olefin metathesis takes place by addition of an alkylidenetungsten to an olefin followed by fission of the resulting cyclobutane. A solution was proposed to the question raised by the Chauvin mechanism, namely the initiation, which was linked to the formation of alkyltungsten by addition of alkyl- or hydrido-tungsten to olefins, followed by appropriate transformation to alkylidenetungsten compounds.

Résumé

On examine les possibilités d'échanges d'atomes d'hydrogène entre le catalyseur et le substrat dans la réaction de métathèse des oléfines.

Bien que l'échange soit observé dans le cas où le rapport oléfine/catalyseur est faible, aucun échange n'a pu être mis en évidence pour des rapports oléfine/catalyseur élevés.

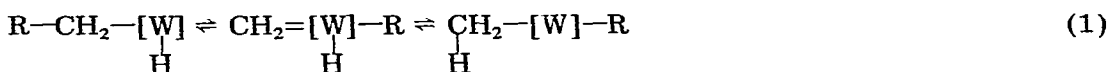
Des complexes alkyldéniques, formés à partir de WCl_6 et de dérivés dimétalliques du méthane (CH_2M_2) sont des catalyseurs efficaces de la réaction de métathèse.

* Aussi: Chimie organométallique. XIX. Article précédent voir réf 1c.

On conclut de ces résultats et des résultats observés auparavant, que la réaction de métathèse, se déroule par addition d'un complexe alkylidénique du tungstène sur une oléfine suivie de la fission du cyclobutane résultant.

Ce travail apporte une solution au problème posé par le mécanisme de Chauvin: dans l'étape d'initiation, on admet que l'alkylidènetungstène se forme à partir d'un alkyltungstène qui lui même résulte de l'interaction d'un hydrure de tungstène avec une oléfine.

Il a été montré dans un mémoire précédent [1a] que la métathèse des alcènes catalysée par les compositions catalytiques dérivant soit de la réduction de WCl_6 par des donneurs d'hydrures, soit de l'activation thermique de $WL_3(CO)_3$ dans les solvants aromatiques, impliquant l'existence dans ces compositions catalytiques de liaisons W—H. Dans un deuxième mémoire [1b], l'existence d'une coupure réversible de la liaison C—C dans les alkyltungstène $RCH_2(W)$ a été mise en évidence (coupure α) (éq. 1).



Cette coupure permet d'interpréter le mécanisme par tungstacyclopentanes interconvertibles, initialement proposé par Grubbs [2] ce qui suggère le Schéma 1 comme mécanisme possible de la métathèse des alcènes.

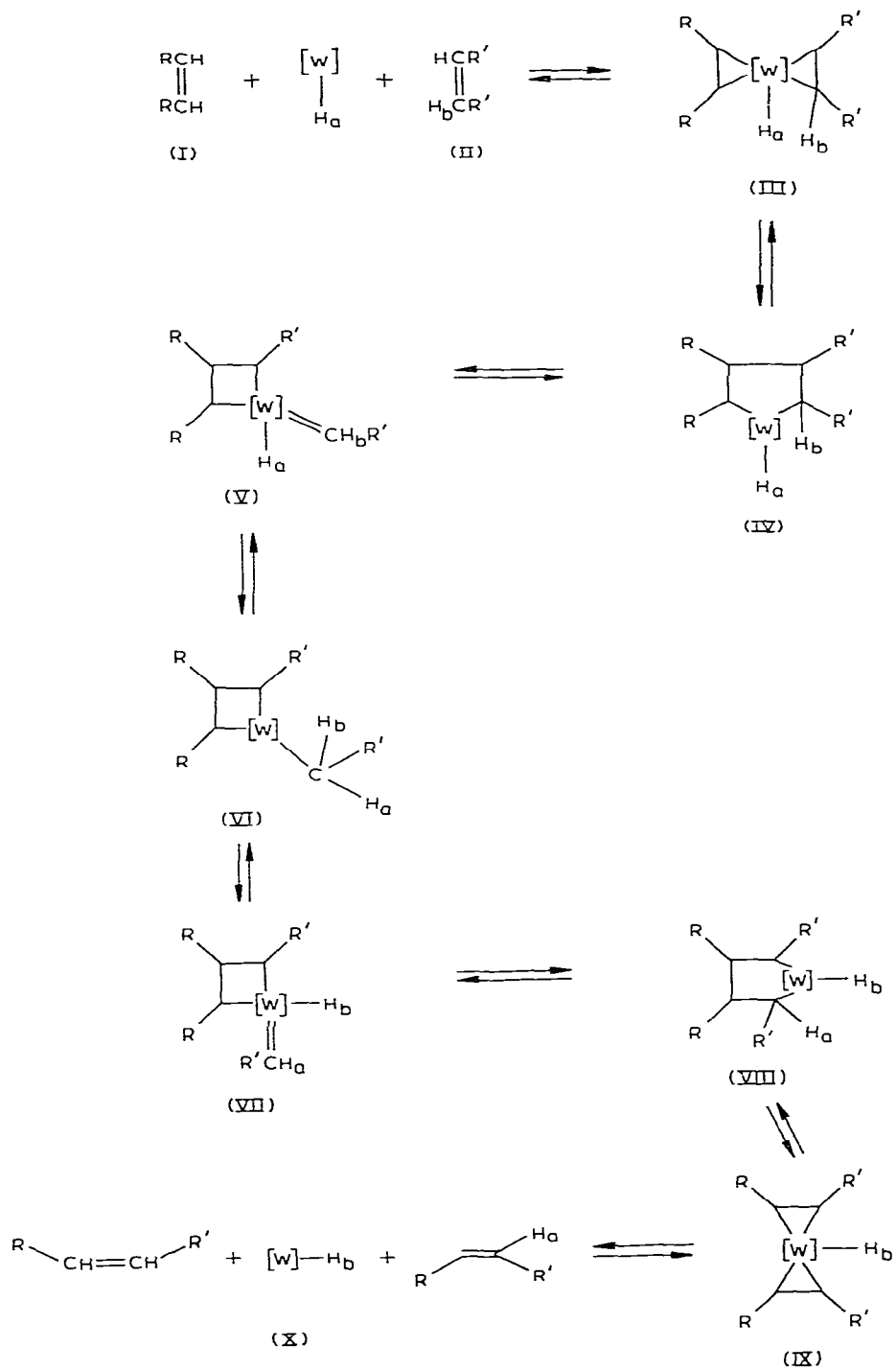
Dans un troisième mémoire [1c], consacré à l'étude des tungstacyclopentanes IV et VIII, et à celle des alkyl tungstacyclobutanes VI, le mode de décomposition observé pour ces composés cycliques a conduit à rejeter les tungstacyclopentanes comme intermédiaires de la métathèse. Cependant le mode opératoire dans ces réactions reste un peu différent des conditions expérimentales de la métathèse et on peut se demander si les conclusions précédentes sont réellement valables.

L'examen du Schéma 1 montre qu'il existe une deuxième façon d'étudier l'intervention éventuelle des tungstacyclopentanes IV et VIII dans la métathèse, si la séquence $IV \rightleftharpoons V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons VIII$ est bien celle qui explique la métathèse. En effet la séquence $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII$ montre qu'à une certaine étape de cette séquence (c'est à dire les atomes H_a , qui vient de l'hydrure de tungstène, et H_b , qui vient de l'oléfine (dans le sens $I + II \rightleftharpoons 2 X$), peuvent devenir équivalents, ce qui entraîne un échange éventuel d'hydrogène entre le catalyseur et les substrats ou produits. Un tel échange peut être étudié expérimentalement.

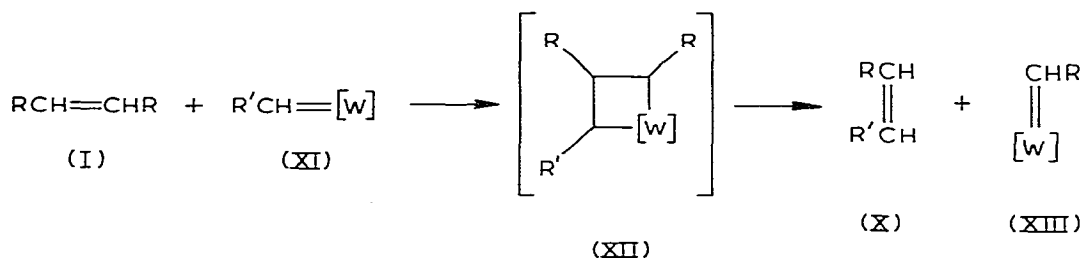
Dans les trois mémoires précédents on n'avait pas pris en compte le deuxième mécanisme possible de métathèse, qui a été proposé dès 1970 par Chauvin, et qui a reçu depuis cette époque l'appui de nombreuses données expérimentales. Ce mécanisme est représenté par le Schéma 2.

L'existence du tungstacyclobutane XII a été démontrée expérimentalement de façon indirecte à plusieurs reprises, mais en employant des complexes carbéniques de Fischer du type $RR'C=W(CO)_5$ et en effectuant des réactions stoechiométriques et non catalytiques [3]. Il serait intéressant de montrer qu'un complexe carbénique tel que XI peut catalyser la métathèse. Ce point sera également étudié dans le présent mémoire.

SCHEMA 1



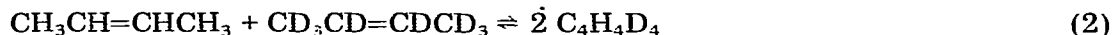
SCHEMA 2



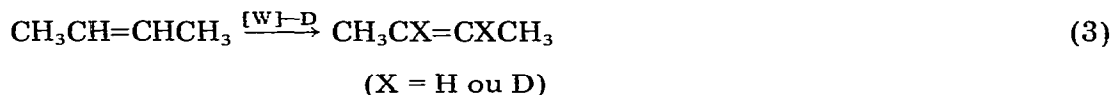
Résultats

L'échange d'atomes d'hydrogène se fait-il?

Calderon [4] avait utilisé la réaction décrite par l'éq. 2 pour montrer que la métathèse est un échange d'alkylidènes. Comme la réaction 2 se fait, la métathèse conservatrice du butène-2 est évidemment possible.

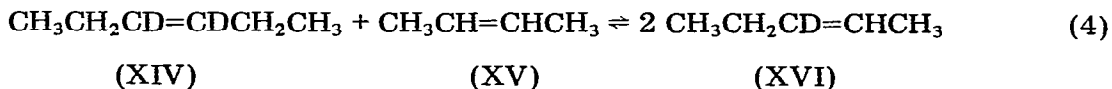


Si l'on opère en présence d'un catalyseur deutérié, la métathèse conservatrice du butène doit pouvoir s'écrire selon l'éq. 3.



Pour pouvoir la mettre en évidence, il est évidemment nécessaire d'augmenter fortement le rapport catalyseur/alcène, afin que la deutération du substrat-produit soit décelable, mais on s'expose certainement à rendre aussi plus perceptibles les réactions secondaires telles que réduction, isomérisation, etc. En employant un rapport tungstène/butène-2 de 11, et en séparant les butanes et butènes obtenus après 48 h de réaction à température ambiante par CPV couplée à la spectrométrie de masse, on obtient des produits deutériés (de d_2 à d_5). Le mélange des hydrocarbures en C_4 contient 38.6% de butane, 14% de butènes-2 et 47.4% de butène-1, ce qui indique qu'un échange d'hydrogène a eu lieu, mais qu'il s'est accompagné d'isomérisation (butène-1) de d'hydrogénation (butane).

L'étude a été donc reprise avec de l'hexène-3-(3,4- d_2 - (XIV), obtenu par deutérioboration de l'hexyne-3 et solvolysé du borane intermédiaire par AcOD, selon Brown [5]. Le produit a été purifié par CPV préparative: sa pureté chimique est supérieure à 99.4% et sa pureté isotopique est satisfaisante (92% d_2) pour l'étude de la réaction 4 dans des conditions où le catalyseur (WCl_6 , Ph_2SiH_2) est présent en quantités catalytiques (rapport tungstène/alcène 0.005).



Après 3 h à température ambiante le rendement de la réaction XIV + XV est de 49.4% et le mélange des alcènes est analysé par CPV couplée à la spectro-

TABLEAU 1

FRACTIONS MOLAIRES DES DIVERSES VARIÉTÉS ISOTOPIQUES DES ALCÈNES, A L'ISSUE DE LA REACTION 6

Variétés isotopiques	Butènes-2	Pentènes-2	Hexènes-3	
<i>(A) Sans échange d'hydrogène</i>				
d_0	0.50	0	0	
d_1	0	1.0	0	
d_2	0	0	0.50	
<i>(B) Avec échange d'hydrogène</i>				
d_0	0.3125	0.25	0.0625	
d_1	0.125	0.50	0.125	
d_2	0.0625	0.25	0.3125	
<i>(C) Résultats expérimentaux</i>			Produit de départ	Produit de réaction
d_0	1.0	0.094		
d_1	0	0.867	0.034	0.034
d_2	0	0.039	0.922	0.91
d_3			0.044	0.056

métrie de masse. Pour des raisons techniques seuls les pentènes-2 (XVI) et hexènes-3 (XIV) ont pu être analysés.

Si on fait les deux hypothèses que l'équilibre thermodynamique est atteint après 3 h (ce qui confirme dans la limite des erreurs expérimentales le rendement de 49.4%) et qu'il n'y a pas d'effet isotopique, la répartition isotopique des trois alcènes doit être celle du Tableau 1A s'il n'y a pas d'échange d'hydrogène dans la séquence $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII$, et celle du Tableau 1B, s'il y a échange d'hydrogène chaque fois que l'on passe par la séquence $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII$ *.

Les résultats indiquent que le pentène-2 (XVI) formé contient à très peu de chose près un atome de deutérium lorsqu'il y avait deux atomes de deutérium dans l'hexène-3 (XIV) de départ (Tableau 1C).

Catalyse par un intermédiaire carbénoïdique:

La réaction 5 montre le moyen de fabriquer un tel intermédiaire carbénoïdique XVIII.



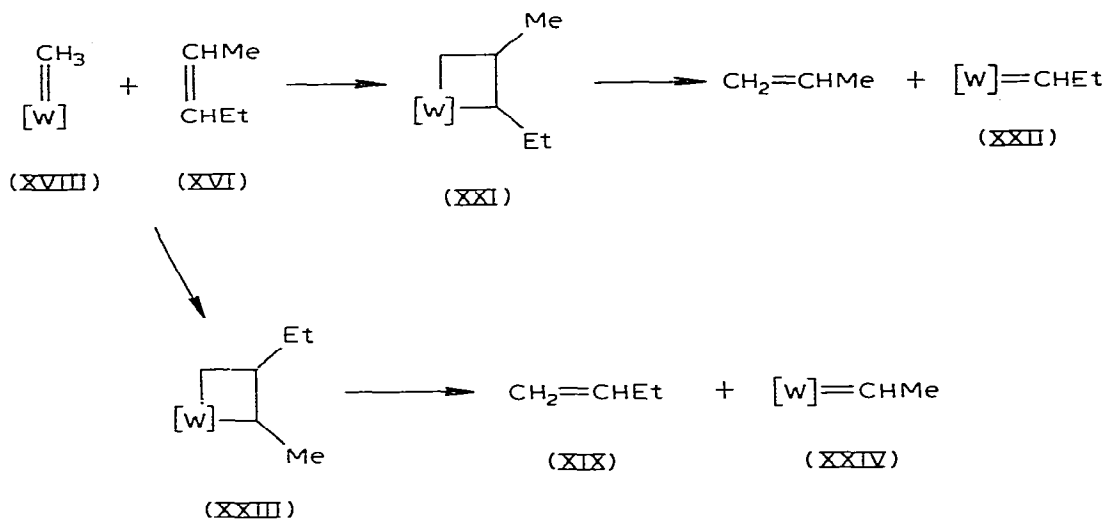
(XVIIa, M = MgX; (XVIII)

XVIIb, M = AlBr₂)

Les composés XVIIa et XVIIb, qui réagissent avec HCl en donnant du méthane, réagissent avec WCl₆ en solution en donnant un dégagement gazeux de méthane, d'éthylène, d'éthane et de cyclopropane, et un solide qui précipite. Ce solide, stable à 20°C pendant plusieurs heures réagit avec HCl en donnant du chlorure de méthyle. En présence de pentène-2 XVI, XVIIa (ou

* Le calcul menant aux chiffres du Tableau 1B est donné en appendice.

SCHEMA 3



XVIIb) réagit avec WCl_6 en donnant un catalyseur provoquant la métathèse de XVI en XIV et XV ainsi que du butène-1 (XIX) et du propène (XX) et des traces de méthylpentènes.

Ces résultats sont en excellent accord avec l'hypothèse de Chauvin [4] comme le montre le Schéma 3

Les tungstacyclobutanes XXI et XXIII se décomposent en butène-1 (XIX) et propène-1 (XX) et en complexes carbéniques XXII et XXIV qui sont à leur tour capables de provoquer la métathèse du pentène-2 (XVI) en butène-2 (XV) et hexène (XIV). On notera que si le tungstène porte un atome d'hydrogène dans XXI ou XXIII, un transfert d'hydrure mène à $[\text{W}]\text{CH}_2\text{CHMePr}$ ou à $[\text{W}]\text{CH}_2\text{CHEt}_2$, par exemple, capables l'un et l'autre d'expliquer les traces observées de méthylpentènes.

Discussion

La présente étude mène à trois conclusions:

- (1) Un échange d'hydrogène en présence de quantités importantes de catalyseur de métathèse est possible, mais cet échange s'accompagne d'isomérisation extensive et d'hydrogénation.
- (2) En présence de quantités minimales de catalyseur, la métathèse ne s'accompagne d'aucun échange d'hydrogène.
- (3) Un complexe carbénique simple (non carbonylé) du tungstène tel que XVIII catalyse la métathèse.

A trois conclusions s'ajoutent celles des trois mémoires antérieurs, à savoir:

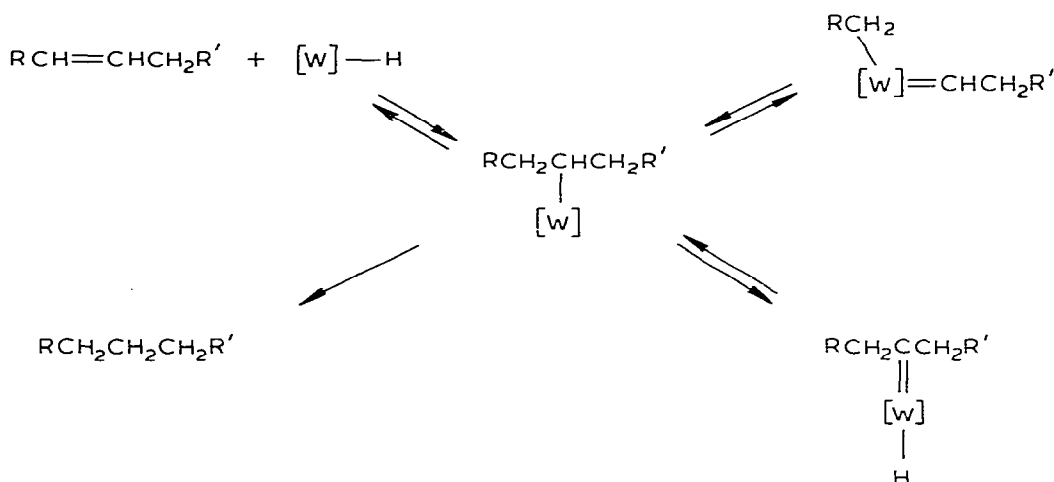
- (4) Pour que la métathèse se fasse, il est nécessaire que le milieu catalytique contienne la liaison $\text{W}-\text{H}$ [1a,7].
- (5) Les alkyltungstènes sont capables de subir la coupure α , qui diminue la chaîne carbonée, et qui est représenté par l'éq. 1 [1b].
- (6) Les tungstacyclopentanes subissent mal la rétrocyclisation correspon-

nant à la séquence IV \rightarrow III \rightarrow I + II dans le Schéma 1, et les tungstacyclobutanes subissent facilement cette rétrocyclisation, correspondant à la séquence XXI \rightarrow XX + XII dans le Schéma 3 [1c].

L'ensemble de ces conclusions permet de choisir entre le mécanisme de Grubbs affiné par notre équipe (Schéma 1) et celui de Chauvin (Schéma 2). Si le mécanisme de Grubbs a de nombreuses analogies dans la chimie du nickel, du rhodium (par exemple), il a l'inconvénient d'être relativement compliqué, mais il faut noter qu'aucun problème de mécanisme initiateur ne se pose. Le mécanisme de Chauvin a le mérite d'une élégante simplicité, mais il exige un mécanisme initiateur sur lequel tous les partisans de Chauvin ont gardé un silence prudent. Les résultats de la présente étude apportent le mécanisme initiateur nécessaire pour que l'hypothèse de Chauvin puisse être considérée comme vérifiée.

En effet la conclusion (1), et d'autres remarques faites dans les mémoires antérieurs, indiquent clairement qu'un hydrure de tungstène peut s'ajouter à un alcène. L'alkyltungstène peut ensuite redonner l'alcène de départ, un isomère de cet alcène, ou l'alcane correspondant, si le tungstène porte un deuxième hydrogène (Schéma 4).

SCHEMA 4

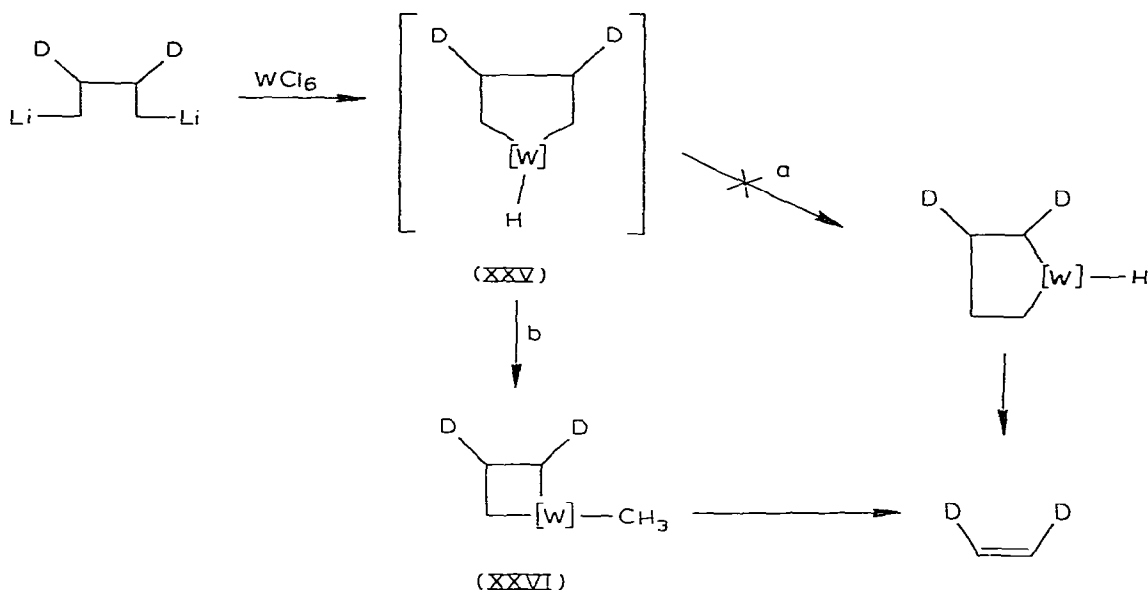


Cet alkyltungstène est capable de fournir un alkylidène tungstène (éq. 1) qui permet la mise en oeuvre du mécanisme de Chauvin (Schéma 2). Lorsque l'organométallique initiateur ne peut directement fournir un hydrure par élimination β (dérivés méthylés, néopentylés ou phénylés), il peut le donner par addition sur l'alcène, suivie d'élimination α ou β ou coupure α (conclusion 5 et Réf. 16; cf. Schéma 4).

Enfin l'expérience de Grubbs (Schéma 5) peut être expliquée par les conclusions 3 et 6.

Le tungstacyclopentane XXV ne peut probablement pas subir la rétrocyclisation (voie a), mais peut subir la coupure α conduisant au tungstacyclobutane

SCHEMA 5



XXVI, qui lui peut subir la rétrocyclisation (voie b) et expliquer l'obtention stéréospécifique du dideutério éthylène (*cis* dans le cas indiqué). L'ensemble des résultats de la présente étude n'exclut pas formellement l'intervention de tungstacyclopentanes, mais elle la rend fortement improbable, et prise en conjonction avec les études d'autres groupes, elle rend très probable le mécanisme proposé initialement par Chauvin.

Partie expérimentale

Les appareillages utilisés, la présentation des résultats analytiques (CPV) et la préparation des réactifs sont décrits dans la première partie de la série [1a]. Nous avons utilisé, en plus des appareils décrits, un spectromètre de masse AEI MS 30 couplé avec un séparateur à membrane silicone à un appareil de CPV Pye Unicam 104. L'acquisition et le traitement des données a été effectué avec un ordinateur Nova 2 Control Data. Les CPV préparatives ont été effectuées sur un appareil Girdel 3000 MC avec une colonne d'un diamètre de 1/4 de pouce, longue de 4.7 m et remplie de Chromosorb GNAW 60/80 imprégnée de 30% de silicone SE 30 avec 3 atmosphères d'hélium comme gaz vecteur.

Echange d'hydrogène; traçage isotopique

(a) *Deutérure de tungstène avec le butène-2*. A une suspension de LiAlD_4 (0.84 g, 20 mmol) dans PhCl (10 ml) agitée sous argon à -30°C , on ajoute une solution de WCl_6 (2 g, 5 mmol) dans PhCl (20 ml), puis après 5 min une solution de butène-2-*cis-d*₀ (5.5 mmol) dans PhCl (10 ml). Le mélange est réchauffé lentement à l'ambiante. Après 48 h les butènes et le butane sont distillés (60°C) et recueillis dans un tube refroidi à l'azote liquide.

Le mélange est analysé par CPV (porapak, 1.6 m, d 0.65 cm (20 cm³/min)

95–150°C) couplée à un spectromètre de masse AEI MS 30 au moyen d'un séparateur à membrane silicone.

En raison des difficultés techniques inhérentes au matériel, nous n'avons pu analyser que les butènes-1 et -2 *cis* et *trans* et le butane. Mélange composition: butane 38.6%, butène-1 47.8%, butènes-2 14%; spectres de mas (70 eV): butane- d_0 : m/e 59 (5), 58 (100), 57 (23.4); butane obtenu: m/e 63 (6.7, 62 (21.7), 61 (43.4), 60 (100), 59 (50), 58 (40); butène obtenu: m/e 59 (29), 58 (50), 57 (100), 56 (34), 55 (43). Calculs très approximatifs (erreur 8%): butane: 60.5% d_2 ; 23.8% d_3 ; 12.3% d_4 ; 3.4% d_5 ; butènes: 54% d_1 ; 26% d_2 ; 20% d_3 .

(b) *Métathèse de l'hexène-3-(3,4- d_2) et du butène-2- d_0 . Préparation de l'hexène-3-(3,4- d_2)*. A une solution d'hexyne (16 ml) (fraîchement distillé sur NaBH_4) et de NaBD_4 (2.4 g) dans le diglyme anhydre (16 ml) on ajoute en agitant à 0°C sous argon BF_3 (40 mmol) dans Et_2O (5 ml) et agite encore 1.5 h. On ajoute alors $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ (17 ml) et agite 24 h à la température ambiante.

Le mélange est distillé et l'on recueille la fraction passant entre 60–70°C, il s'agit d'un mélange de 21% d'hexyne-3, 77%, d'hexène-3- d_2 et 12% d'hexane- d_4 . L'hexène-3(3,4- d_2) est séparé par CPV préparative (SE 30, d 0.6 cm (35 cm³/min), 150–170°C hexane, hexène-3, hexyne). L'hexène-3 obtenu est d'une pureté supérieure à 99.4% (déterminée par CPV). Spectre de masse (70 eV): m/e 87 (6.6), 86 (100), 85 (11.8); composition approximative: 92.2% d_2 , 4.4% d_3 , 3.4% d_1 .

Réaction de métathèse: A une solution de WCl_6 (40 mg, 0.1 mmol) et de Ph_2SiH_2 (0.1 ml, 0.54 mmol) dans PhCl (3 ml) on ajoute à 0°C sous argon du butène-2-*cis* (XV) (0.8 ml, 10 mmol) et de l'hexène-3- d_2 (XIV) (1.19 ml, 10 mmol). On agite 3 h à température ambiante et arrête la réaction par injection d'eau (0.2 ml). Rendement de métathèse 49.4% (basé sur l'hexène-3 en phase liquide).

Les pentènes-2 et les hexènes-3 sont séparés par CPV SE 30, 60–100, d 0 40 cm couplée au spectrographe de masse et les données (environ 300 spectres) sont traitées par un ordinateur;

Spectres de masse, 12 eV (intensité rel): pentène-2- d_0 (échantillon): m/e 72 (1.78), 71 (7.14), 70 (100), 69 (7.14); pentènes-2 de l'expérience: m/e 73 (0.28), 72 (5.88), 71 (100), 70 (15.97); hexènes-3 de l'expérience: m/e 87 (8.3), 86 (100), 85 (11.9). Calcul approximatif: pentènes-2: 86.7% d_1 , 9.4 d_0 , 3.9 d_2 . hexènes-3: 5.6% d_3 , 91.0 d_2 , 3.4 d_1 .

Intermédiaire carbenoïdique

Dihalogénure de méthylène dimagnésium: $\text{CH}_2(\text{MgX})_2$. Le diiodure et le dichlorure de méthylène dimagnésium. $(\text{CH}_2)(\text{MgX})_2$ X = I ou Br ont été préparés dans un mélange d'éther/benzène par la réaction de l'iodure ou du bromure de méthylène sur un amalgame de magnésium [9].

Tétrabromure de méthylène dialuminium: $\text{CH}_2(\text{AlBr}_2)_2$. Il a été préparé selon la littérature [10] par l'action de la poudre d'aluminium sur le bromure de méthylène. RMN ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ externe) –0.70 à –0.80 (s).

Métathèse amorcée avec un dihalogénure de méthylène dimagnésium. A une solution de WCl_6 (200 mg, 0.5 mmol) et de pentène-2 (0.76 ml, 10 mmol) dans Et_2O (2 ml) on ajoute en agitant à 0°C sous argon $\text{CH}_2(\text{MgI})_2$ (5 mmol) dans Et_2O . Une réaction exothermique se produit. Le mélange réactionnel (phase

gazeuse) est analysé après par CPV (Porapak 120–160, d 1.25 cm) les résultats suivants ont été obtenus (quantité relative CH_4 25, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et CH_3CH_3 10.3, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1.7, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 13.3, et produits de métagèse.

L'analyse de la phase liquide (SE 30, 65–115, d 0, 67 cm) montre la formation de traces de méthyl-3 pentène-2 de méthyl-2 pentène-2 et de méthyl-4 pentène-2.

Réaction de l'hexachlorure de tungstène avec le dibromure de méthylène dimagnésium. A une solution de WCl_6 (100 mg, 0.25 mmol) dans Et_2O (3 ml) on ajoute en agitant à -80°C une solution de $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$ 0.125 N (0.25 mmol) dans Et_2O (2.5 ml). Le mélange devient rouge, il est réchauffé lentement et al phase gazeuse est analysée par CPV (Porapak 130–200, d 1.0 cm).

Température ($^\circ\text{C}$)	-60	-40	-28	-14	+20
C_2/C_1 *	0.15	0.15	0.216	0.217	0.66

Le mélange commence à se décomposer vers -10°C en éthylène. Le mélange obtenu après 48 h à 20°C est évaporé sous vide jusqu'à ce qu'un solide marron rougâtre, hydrolysé par de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique 2.5 N libère du chlorure de méthylène (constaté par CPV, Porapak 130–200, d 1.7 cm, R 67 min).

Remarquons que des résultats identiques ont été obtenus dans les deux expériences précédentes avec le tétrabromure dialuminium.

Les dérivés méthylènes $\text{CH}_2(\text{MgX})_2$, $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ et $\text{CH}_2(\text{AlBr}_2)_2$ ne réagissent pas sur les oléfines, et sont transformés en méthane sous l'action d'un hydracide.

Appendice

Calcul statistique

Les hypothèses sont les suivantes:

- (1) Toutes les étapes de réactions sont réversibles, selon le mécanisme proposé.
- (2) L'équilibre de métagèse est atteint, donc il y a échange statistique de groupes alkylidènes.
- (3) L'échange hydrogène deutérium se fait sans effet isotopique cinétique et la quantité de catalyseur (hydrure de tungstène) est négligeable par rapport à celle des oléfines. Il en résulte qu'il y a échange équiprobable des hydrogènes et des deutériums oléfiniques.

Soit un mélange d'une mole de butène-2 (noté $4d_0$) et d'hexène-3 (noté $6d_2$).

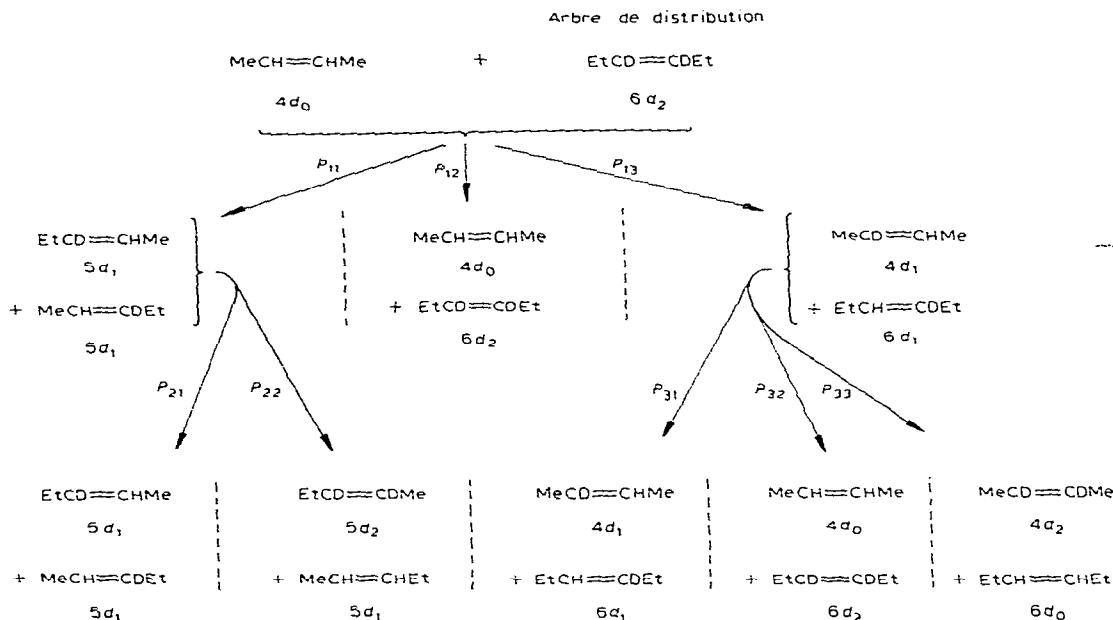
L'arbre de racine ($4d_0 + 6d_2$) ci-dessous représente les différents produits des réactions au fur et à mesure des échanges. On retrouve toujours une partie du mélange de base puisque les échanges sont réversibles (eq. 1).

On note les oléfines (nd_m) où n est le nombre d'atome de carbone et m le nombre de deutérium et la probabilité P_{xy} la probabilité concernant l'échange de niveau x dans la branche y . Pour un niveau d'échange $\sum_y P_{xy} = 1$.

* $\text{C}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$; $\text{C}_1 = \text{CH}_4$

L'échange total est décomposé selon une étape d'échange de groupe alkylidène (niveau) et des étapes d'échange hydrogène/deutérium. La réversibilité de toutes les réactions rend possible ce genre de décomposition.

Le premier niveau correspond à la métathèse, c'est à dire à l'échange équitable des groupes alkylidènes, et à l'échange deutérium/hydrogène dans le couple butène- d_0 et hexène- d_2 . Le deuxième et le troisième niveau correspondant à l'échange deutérium/hydrogène entre les oléfines- d_1 de chaque couple.



$P_{11} = 1/2$, $P_{12} = P_{13} = 1/4$; P_{11} correspond à deux couples $5d_1$ équivalents: $P_{21} = P_{22} = 1/2$; $P_{31} = 1/2$, $P_{32} = P_{33} = 1/4$; P_{31} correspond à deux couples $4d_1 + 6d_1$ équivalents.

Les quantités obtenues en mol sont notées $Q(nd_m)$. D'après le théorème des probabilités conditionnelles [11], si A et B sont deux propriétés, la probabilité pour que A et B aient lieu est égale au produit de la probabilité pour que A ait lieu quand on a B, que multiplie la probabilité de B.

$$P(AB) = P(A/B) \times P(B)$$

En appliquant ce théorème aux différentes branches de l'arbre de distribution, nous pouvons calculer la distribution finale de nd_m et les quantités qu'il en résulte si l'on part de deux mol d'oléfine (une mol de $4d_0$ et une mol de $6d_2$).

$$Q(4d_0) = Q(6d_2) = 2 \times \frac{1}{2}(P_{12} + P_{12} \times P_{32}) = 0.3125 M$$

$$Q(4d_1) = Q(6d_1) = 2 \times \frac{1}{2}(P_{13} \times P_{31}) = 0.125 M$$

$$Q(4d_2) = Q(6d_0) = 2 \times \frac{1}{2}(P_{13} \times P_{33}) = 0.0625 M$$

$$Q(5d_0) = Q(5d_2) = 2 \times \frac{1}{2}(P_{11} \times P_{22}) = 0.25 M$$

$$Q(5d_1) = 2(P_{11} \times P_{21}) = 0.50 M$$

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Melle J. Mercier pour l'enregistrement des spectres de masse et M. F.Y. Villemin pour son aide dans l'élaboration des calculs de probabilité mentionnés dans l'appendice.

Bibliographie

- 1 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 195; 192 (1980) 375; 193 (1980) 69.
- 2 R.H. Grubbs et T.K. Brunk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 538.
- 3 C.P. Casey et T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7808; J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 259.
- 4 J. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy et K.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4135.
- 5 H.C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3834.
- 6 J.P. Soufflet, D. Commereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 276 (1973) 169.
- 7 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) C7.
- 8 R.H. Grubbs et A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2418 et réf. citées: P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 52.
- 9 F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani et C. Cainelli, *Tetrahedron*, 29 (1970) 1281.
- 10 M.R. Ort et E.H. Mottus, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 47.
- 11 W. Fellers, *An introduction to probability theory and its applications*, Wiley, New-York, 1971.