

ETUDES SUR LE MECANISME DE LA METATHESE DES OLEFINES

III *. INTERMEDIAIRES TUNGSTACYCLOPENTANIQUES ET TUNGSTACYCLOBUTANIQUES

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMIN

Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 4 décembre 1979)

Summary

With a view to understanding the role of the catalyst in olefin metathesis various attempts were made to synthesize possible intermediates of the reaction. No compound was formed which could account satisfactorily for a metathesis reaction under conditions favourable for the formation of tungstacyclopentane. Attempted synthesis of tungstacyclobutane also failed, but gave results which could be interpreted as mimicking metathesis. In spite of this apparent agreement, it is concluded that, if tungstacyclobutanes are actually formed, they are decomposed to tungstacarbene (alkylidenetungsten) and olefins rather than to tungstacyclopentanes, then to olefins.

Résumé

Afin de mettre en évidence le rôle du catalyseur dans la réaction de métathèse des oléfines, on a essayé de synthétiser des intermédiaires possibles dans cette réaction.

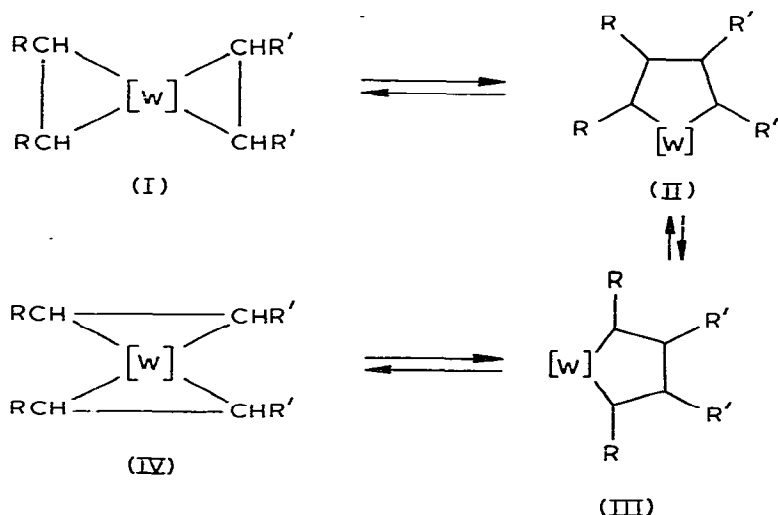
Dans des conditions telles que des dérivés tungstacyclopentaniques pourraient se former, on n'observe pas de produits pouvant résulter d'une réaction de métathèse.

Des essais de synthèse de dérivés tungstacyclobutaniques ont également échoué. Cependant, le mode de décomposition de ces intermédiaires présumés, mime la réaction de métathèse.

Malgré cet accord apparent, on conclut que si des tungstacyclobutanes se forment, ils se décomposent en complexes carbéniques du tungstène et en oléfines plutôt qu'en tungstacyclopentanes, puis en oléfines.

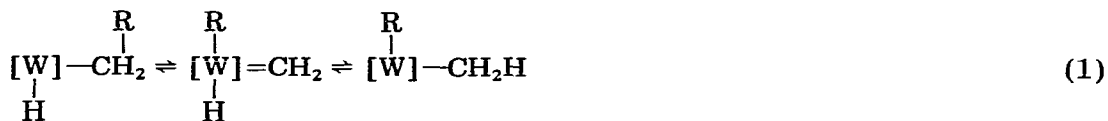
* Aussi: *Chimie Organométallique XVIII*. Article précédent voir réf. 25.

SCHEMA 1



Grubbs [1] a proposé en 1972 que la réaction de métathèse des alcènes se fasse par transformation de complexes bi-alcéniques du tungstène I et IV en tungstacyclopentanes II et III interconvertibles (Schéma 1)

Grubbs ne proposait alors aucun mécanisme permettant d'expliquer l'interconversion $II \rightleftharpoons III$. Il a été montré dans le mémoire précédent [25] que la coupure α des alkyltungstènes (éq. 1) peut être mise en évidence dans diverses réaction où interviennent les dérivés alkylés du tungstène.



Cette coupure α est difficile à déceler (cf. réf. 25) à cause de la prédominance normale de l'élimination β (éq. 2) mais peut devenir le mode préféré d'évolution des alkyltungstènes lorsque l'élimination β est gênée:

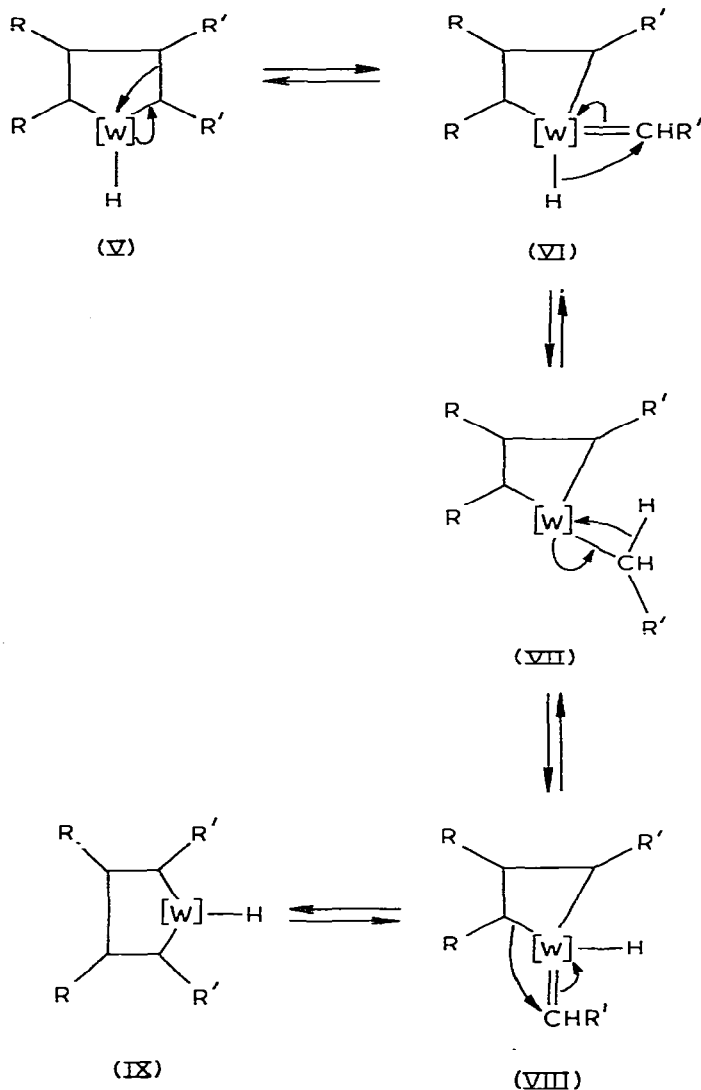


Par ailleurs, compte tenu de la nécessité démontrée antérieurement [24] qu'un hydrure de tungstène soit présent pour que la métathèse se fasse, la coupure α permet d'expliquer avec une remarquable facilité l'interconversion $II \rightleftharpoons III$ du mécanisme de Grubbs (Schéma 2) *

Le *W*-alkyl tungstacyclobutane (VII) constituerait l'intermédiaire symétrique convenable entre les hydrures de tungstacyclopentanes (V et IX). Le passage des tungstacyclopentanes en tungstacyclobutane pourrait se faire au moyen de complexes carbéniques isomères (VI et VIII), complexes pour lesquels l'iso-

* Ce Schéma a été proposé dans une note préliminaire [2].

SCHEMA 2



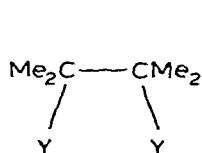
mérie pourrait résider dans des arrangements stériques différents des ligands autour de l'atome de tungstène.

Il convient de noter que la β élimination d'hydrure de tungstène (éq. 1) (qui est une élimination *syn*) doit être très défavorisée dans un tungstacyclopentane (ou un tungstacyclobutane); cela expliquerait l'apparition prédominante de la coupure α , normalement lente (*vide supra*) et rend compte de l'interconversion $V \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons IX$. Un tel schéma hypothétique peut être soumis à l'expérience. C'est l'objet du présent mémoire, et du mémoire suivant.

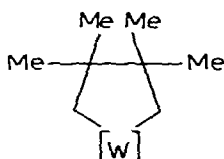
Si à la place de WCl_6 , on emploie une solution de WCl_6 préalablement réduite en partie par $NaBH_4$, on obtient un résultat analogue, mais le rapport C_4/C_2 est plus élevé (8), ce qui se comprend aisément par le Schéma 3.

En vue de stabiliser le tungstacyclopentane, on a opéré en présence d' α, α' -bipyridyle à $-40^\circ C$ [4]; on obtient un solide contenant un mélange de bipyridyle, de $WCl_4(BiPy)_2$ et d'un complexe XIII-(BiPy) $_n$ qu'il n'a pas été possible de purifier. La décomposition du solide à $100^\circ C$ donne un mélange d'hydrocarbures en C_2 et C_1 ($C_1/C_2 = 80$).

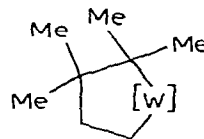
Comme la stabilisation de XIII par le bipyridyle ne paraissait pas possible, on a essayé de stabiliser XIII en rendant néopentyliques les atomes de carbone directement liés au métal, puisque les dérivés néopentyliques du tungstène sont relativement stables [5]. La réduction du tétraméthylsuccinate diéthylique XV donne le diol XVI, qui par l'intermédiaire du dimésylate XVII, conduit au dichlorure XVIII, que l'on peut transformer en dimagnésien XIX.



- (XV) Y = CO_2Et ;
 (XVI) Y = CH_2OH ;
 (XVII) Y = $CH_2OCH_2SO_2$;
 (XVIII) Y = CH_2Cl ;
 (XIX) Y = CH_2MgCl



(XX)



(XXI)

La réaction de XIX avec WCl_6 à $-85^\circ C$ donne un solide brun que l'on peut réchauffer jusqu'à $+20^\circ C$ sans décomposition apparente. La chromatographie sur couche mince montre la présence de trois produits s'oxydant rapidement à l'air. La partie du solide qui est soluble dans le benzène peut être pyrolysée à $150^\circ C$. Il ne se forme ni éthylène, ni tétraméthyléthylène, qui pourrait provenir du réarrangement $XX \rightarrow XXI$, mais on observe des traces d'isobutène et des hydrocarbures en C_5 , C_6 , C_7 et C_8 .

Si la réaction de XIX est effectuée avec WCl_6 préalablement réduit en partie par $NaBH_4$, l'opération n'est pas plus concluante.

Alkyltungstacyclobutanes

L'échec rencontré dans l'isolement de tungstacyclopentanes incitait à se demander si la voie d'accès à ces composés par l'intermédiaire de tungstacyclobutanes alkylés sur le métal, tels que VII ne serait pas plus fructueuse. Quand ce travail a été effectué, en 1974, le dilithiopropène-1,3 était signalé dans un brevet [6] qu'il n'a pas été possible de reproduire*. On a donc dû utiliser le dianion 1,3 du tétraphényl-1,1,3,3 propane (XXII) décrit par Wittig et Obermann [8]. La structure XXII a été vérifiée par oxydation (en tétraphénylcyclopropane XXIII) et par deutériation (cf. partie expérimentale).

A $-40^\circ C$, le dianion XXII est opposé à WCl_6 ou à WCl_4 , dans l'éther, puis on

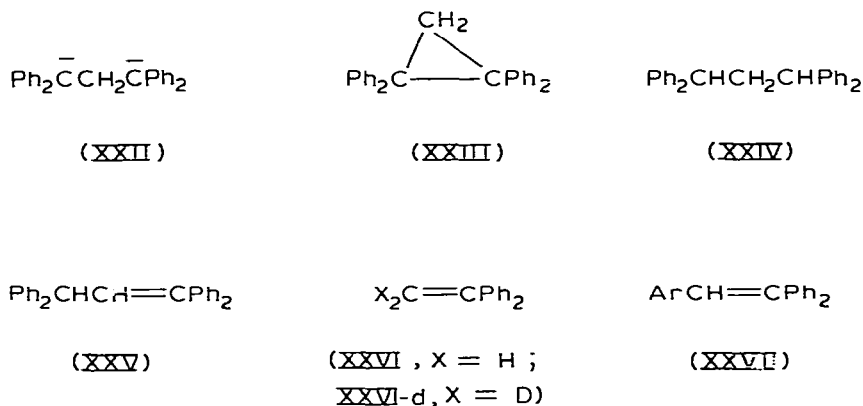
* Depuis, Whitesides [7] a réussie une préparation assez compliquée de ce composé.

TABLEAU 1

RENDEMENTS EN PRODUITS OBTENUS LORS DE LA RÉACTION DU DIANION XXII AVEC LES HALOGÈNURES DE TUNGSTÈNE

Halogénure de départ	$\text{Ph}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CPh}_2 \end{array}$ (XXIII)	$\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{CHPh}_2$ (XXIV)	$\text{Ph}_2\text{CHCH}=\text{CPh}_2$ (XXV)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ (XXVI)	$\text{ArCH}=\text{CPh}_2$ (XXVII)
WCl_6	22	34.5	8.5		
WCl_4	43	14	17	19	
CH_3WCl_5	49	14		13	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{WCl}_5$	20	29		23	6.5
$\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{WCl}_5$	40	34.5		19	2.5

décompose le produit formé à température ordinaire. Outre le cyclopropane XXIII, on obtient le tétraphénylpropane XXIV, le tétraphénylpropène XXV et le diphényléthylène XXVI (cf. Tableau 1).



Avec CD_3WCl_5 , le diphényléthylène formé contient 83% de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (XXVI) et 17% de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CD}_2$ (XXVI-d), qui correspond à XXVII, lorsque l'on emploie $\text{ArCH}_2\text{WCl}_5$.

Avec les pentachlorures de monoalkyltungstène RCH_2WCl_5 , dans les mêmes conditions, on n'obtient pas de tétraphénylpropène XXV, mais on obtient en outre le diphényléthylène substitué XXVII, R est phényle ou p-toyle, XXVI-d lorsque RCH_2 est remplacé par CD_3 .

Discussion

Les résultats de l'étude des tungstacyclopentanes XIII et XX (dans la mesure où ils se forment dans les conditions utilisées) indiquent que ces composé ne se décomposent pas préférentiellement par rétrocyclisation (III \rightarrow IV), et qu'ils ne subissent pas aisément un réarrangement (III \rightarrow II): la première affirmation découle de l'étude de XIII, la deuxième étude de XX. Les résultats de l'étude des tungstacyclobutanes tels que VII sont plus encourageants, bien que l'on doive noter que les bilans n'approchent que rarement 100%, en raison de la

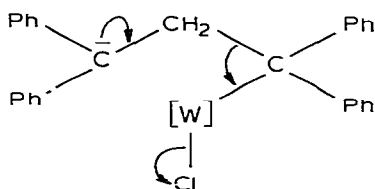
* L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une note préliminaire [9].

formation de produits plus polaires, probablement chlorés, qui n'ont pas été autrement étudiés. La formation de XXV ne peut d'ailleurs s'expliquer que par la formation de $\text{Ph}_2\text{CClCH}_2\text{CHPh}_2$ (XXVIII), qui perdrait HCl dans le milieu basique. Le chlorure XXVIII, ou l'anion qui en dérive, permet aussi d'expliquer la formation du cyclopropane XXIII. Néanmoins on peut penser qu'un tungstacyclobutane tel que XXIX suffit à expliquer la formation de XXIII (cf. Casey [10], qui a décrit des formations analogues de cyclopropanes). La formation de XXIV peut être attribuée à la protonation du dianion XXII non transformé, lors du traitement du mélange réactionnel.

La formation du diphenyléthylène XXVI observé avec WCl_6 et WCl_4 est également compatible avec l'un ou l'autre des déplacements électroniques portés sur les formules XXIX et XXX et justifie la formation lors des réactions avec RCH_2WCl_5 .



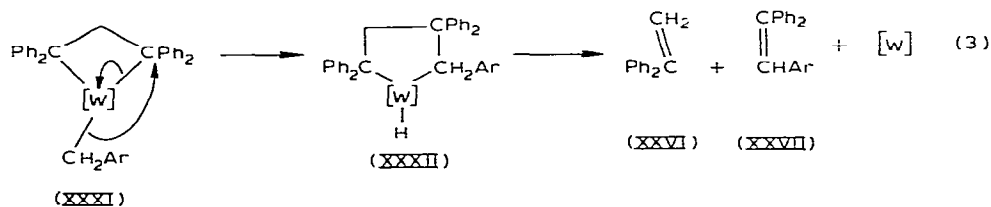
(XXIX)



(XXX)

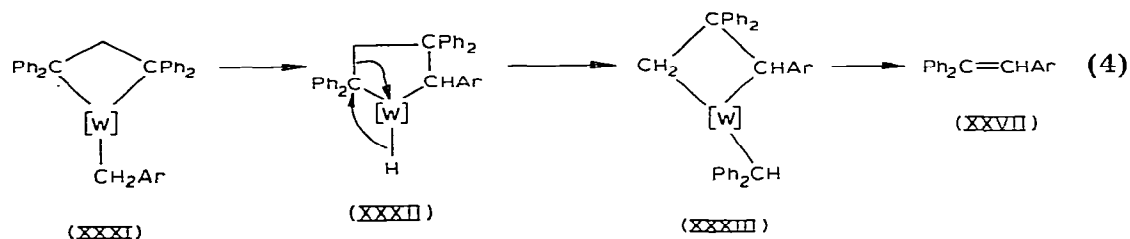
Néanmoins la formation de XXVII (ou de XXVI-d) ne peut s'interpréter de cette façon et l'on doit supposer que le produit initialement formé XXXI se décompose selon 3 modes:

(1) XXX donne un tungstacyclopentane XXXII (selon le Schéma 2) qui peut se décomposer en donnant XXVII (éq. 3).



Ce mode de décomposition, bien que peu favorisé (vide supra), n'est pas exclu par les chiffres du Tableau 1.

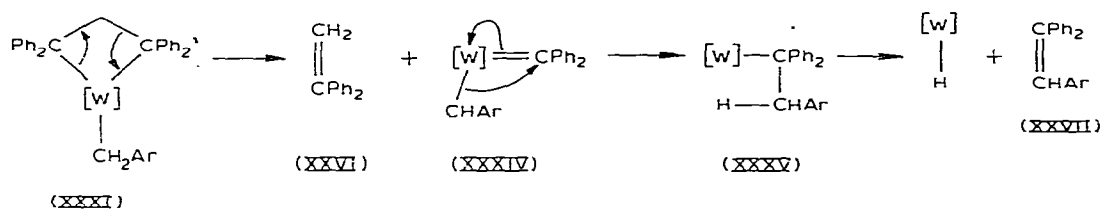
(2) La transformation XXXI \rightarrow XXXII est suivie de la formation d'un deuxième tungstacyclobutane XXXIII, qui se décompose comme XXIX (éq. 4)



Ici encore, ce qui a été vu sur les tungstacyclopentanes au début de ce

mémoire ne paraît pas confirmer ce schéma. Dans l'équation 3 comme dans l'équation 4 on devrait voir apparaître des butanes poly-substitués qui ne sont pas observés.

(3) Le composé XXXI se décompose comme XXIX en donnant XXVI et le complexe carbénique XXXIV, lequel, par une migration inverse de la coupure α [2], conduit à l'alkyltungstène XXXV qui peut se décomposer par β -élimination en XXVII et hydrure de tungstène (éq. 5).



Ce dernier schéma ne paraît pas souffrir des objections précédentes et conduit donc à rejeter les tungstacyclopentanes comme intermédiaires dans la réaction de métathèse et à admettre la réversibilité de la coupure α . Une discussion plus poussée du mécanisme de la métathèse sera fournie dans le mémoire suivant.

Partie expérimentale

La présentation des résultats analytiques (RMN, CPV, IR etc.) ainsi que les appareillages utilisés sont décrits dans le premier mémoire de cette série.

(A) Tungstacyclopentane

Dibromure de butane-1,4 dimagnésium

(a) Préparation dans l'éther. Il est préparé selon la littérature [11] par la réaction du dibromo-1,4 butane commercial avec de la tournure de magnésium activée par une quantité catalytique d'iode. Il se forme deux couches. La couche supérieure renferme essentiellement du monomagnésien et du dibromobutane, elle est séparée sous argon de la couche la plus dense refermant le dimagnésien.

La composition relative de cette solution peut être déterminée. Pour cela on évapore sous vide l'éther (10^{-2} à 10^{-3} mmHg) et on redissout le solide obtenu dans le THF. L'intégration du massif des hydrogènes de CH_2MgX ($\delta \approx -0.1$ à 0.7 ppm) et du massif du méthyle de monomagnésien ($\delta = +0.82$ ppm/TMS externe) permet de déterminer la composition relative du mélange *. Avec le mélange total (2 couches) $D = \text{monomagnésien/dimagnésien} = 1.5$; couche plus dense $D = 0.16$.

Par trois lavages et décantation d'une solution d'un volume V par des volumes V d'éther anhydre, on obtient une solution de dimagnésien de pureté suffisante (>99%). La solution est utilisée telle quelle ou l'éther est évaporé sous

* Il est difficile ici d'éliminer toutes traces d'éther de solvation, ce qui a pour objet de surestimer légèrement la composition en monomagnésien.

vide et le solide redissout dans l'éther ou le THF. Rendement en dimagnésien inférieur à 20%.

Tungstacyclopentanes

(a) A une solution de WCl_6 (400 mg, 1 mmol) dans le THF (8 ml) on ajoute à $-60^\circ C$ sous argon une solution de $BrMg(CH_2)_4MgBr$ 0.4 M (2.5 ml, 1 mmol). La solution est réchauffée lentement et la phase gazeuse est analysée par CPV (Porapak 80–100, d 0.8 cm). Vers $-50^\circ C$ la solution marron devient jaune. Un dégagement gazeux n'a lieu qu'au dessus de $20^\circ C$ (éthylène, butane et butènes).

(b) A une solution de WCl_6 (400 mg, 1 mmol) dans le THF (1.8 ml) on ajoute à $0^\circ C$ sous argon une solution de $BrMg(CH_3)_4MgBr$ 0.34 M (2 ml). Une réaction exothermique se produit, accompagnée d'un dégagement gazeux.

(c) La même expérience qu'en (b) est effectuée en partant d'une solution de WCl_6 (400 mg, 1 mmol) dans le THF (1.8 ml) préalablement agitée pendant 20 min avec $NaBH_4$ (1 mmol).

Dans les expériences (b) et (c) des échantillons gazeux ont été analysés après 24 h en CPV (Porapak 90–100, d 0.8 cm).

	Quantité relative $C_2 = 100$	
	b	b
CH_4	2.2	3.0
$CH_2=CH_2 + CH_3CH_3$	100	100 ^a
$CH_3CH_2CH_3$	0	3.5
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	0	3.5
$CH_2=CHCH_2CH_3$	109	612
<i>cis</i> - et <i>trans</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	46.2	163.5

^a (b) $C_4/C_2 = 1.5$; (c) $C_4/C_2 = 8.0$.

(d) Après 24 h environ les deux solutions (b) et (c) sont hydrolysées par 2 ml d'acide sulfurique à 20%. Dans le cas de (b) la quantité relative de méthane est multipliée par 9 par hydrolyse alors que pour (c) elle ne change pas.

(e) A une solution de WCl_6 (4 g, 10 mmol) et de bipyridyle (3.12 g, 20 mmol) dans l'hexane (150 ml) on ajoute à $-40^\circ C$ sous argon $BrMg(CH_2)_4MgBr$ (9 g) complexé dans le THF solide en agitant vigoureusement pendant 5 h. La solution devient verte, puis marron, l'hexane est séparé du précipité à $-40^\circ C$ et évaporé sous vide. On obtient ainsi un solide vert olive stable à la température ambiante (0.5 g) qui se décompose à $100^\circ C$ en un mélange d'hydrocarbures en C_2 et C_4 en noircissant ($C_4/C_2 = 80$).

Le solide est soluble en orange dans le DMSO, l'acétonitrile et très peu soluble dans le chlorure de méthylène, le chloroforme ou l'acétate d'éthyle. Dans tous les cas les solutions sont sensibles à l'air (oxydée en quelques secondes).

Il est possible de chromatographier rapidement le mélange dans l'acétonitrile. TLC (acétonitrile): bipyridyle $R_f \approx 1$, dérivé tungstique $R_f \approx 0.98$ Spectre RMN: ($CHCl_3$) δ 1.25 (m), 0.92 (m) en plus des signaux du THF.

*(B) Tétraméthyltungstacyclopentane**Synthèse des Dérivés-1,4 tétraméthyl-2,2',3,3' butane*

Tétraméthylsuccinate diéthylique (XV). Il est préparé selon la littérature [12] par la décomposition de l'azobisbutyrodinitrile (AIBN) en tétraméthylsuccinodinitrile qui est hydrolysé puis estérifié. Rendement: 69 g à partir de 145 g d'AIBN (34%).

Tétraméthyl-2,2',3,3' butane diol-1,4 (XVI). A une suspension de LiAlH_4 (30.4 g) dans le THF (200 ml) on ajoute une solution de l'ester XV dans le THF (100 ml). Lorsque la phase exothermique a cessé, on chauffe encore une nuit à reflux sous azote, puis on hydrolyse et extrait de la façon habituelle. Le solide blanc est recristallisé du mélange éthanol éther de pétrole, on obtient ainsi 48 g (85%) de diol XVI pur. F 155–156°C. Analyse: Trouvée: C, 65.9; H, 12.47. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ calc.: C, 65.8; H, 12.33%. IR (KBr) 3500 (OH); RMN (CCl_4) 5.9 (m, 2 H), 3.25 (s, 4 H), 0.84 (s, 10 H).

Mésylate (XVII): Obtenu par action du chlorure de méthanesulfonyle dans la pyridine, il est recristallisé dans l'acétone. F 115–116°C. Analyse: Trouvée: C, 39.85; H, 7.36. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2$ calc.: C, 39.74; H, 7.28%. IR (CHCl_3): 2915 (C–H), 1360 (SO_2 –O), 1340, 1165; RMN (CDCl_3): 4.17 (s, 4 H), 2.98 (s, 6 H), 1.03 (s, 10 H).

Dichloro-1,4 tétraméthyl-2,2',3,3' butane (XVIII). (a) A partir du diol XVI. On chauffe 12 h à reflux sous argon une solution de Ph_3P (10 g, 37 mmol) et de diol XVI (1.31 g, 18.9 mmol) dans CCl_4 (60 ml). Après refroidissement, on filtre sur célite et réduit le volume de moitié le volume de la solution. On répète deux fois le processus et fractionne le résidu par distillation. On obtient le dichlorure XVIII (287 mg) Eb. 135–140°C.

(b) A partir du dimésylate XVII. On chauffe 24 h sous azote à 130–140°C une solution de dimésylate XVII (11 g) et de LiCl (14 g) dans le HMPT anhydre (150 ml). Après extraction selon le procédé habituel, on chromatographie sur alumine neutre en éluant avec du pentane. On obtient le dichlorure XVIII cristallisé (4.8 g), F 51–51.5°C. Analyse: Trouvée: C, 52.32; H, 8.78; Cl, 38.62. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ calc.: C, 52.46; H, 8.74; Cl, 38.80%; IR (CHCl_3): 2940 (C–H), 2870, 1380; RMN (CCl_4): 3.50 (s, 4 H), 0.92 (s, 12 H).

Dibromo-1,4 tétraméthyl-2,2',3,3' butane. Il est préparé à partir du dimésylate selon le même procédé en utilisant du bromure de lithium (29 g) au lieu du chlorure.

Il est cristallisé dans le pentane. Analyse: Trouvée: C, 35.29; H, 5.88. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_2$ calc.: C, 35.29; H, 5.88%. RMN (CHCl_3): 3.52 (s, 4 H), 1.06 (s, 12 H); spectre de masse (20 eV): m/e : 274 (1.4), 272 (2.8), 270 (1.4), 259 (4.1), 257 (8.2), 255 (4.1), 217 (9.6), 215 (19.2), 213 (9.6), 203 (10.9), 201 (21.9), 199 (10.9), 193 (98.6), 192 (30.1), 191 (100), 190 (21.9).

Dichlorure de tétraméthyl-2,2',3,3' butylène-1,4 dimagnésium (XIX). La solution de dimagnésien XIX est préparé en faisant réagir sur du magnésium sec (550 mg, 12 mmol), le dichlorure XVIII (550 mg, 3 mmol) dans l'éther (10 ml) en présence d'un cristal d'iode. La réaction est lente et nécessite de 12 h (THF) à 36 h (Et_2O) à 20°C et donne un rendement de 15 à 60%. RMN (THF/TMS externe) 1.10 (s, 12 H), 0.20 à 0.65 (s, 4 H).

Alkylation de l'hexachlorure de tungstène

A une solution de WCl_6 (60 mg, 0.15 mmol) dans Et_2O (2 ml), on ajoute en agitant à -85°C sous argon une solution du dimagnésien XIX (1.5 mmol) dans le THF. Le mélange devient rouge brique, puis un précipité brun se forme.

Il est possible de réchauffer le milieu jusqu'à 20°C sans décomposition (analyse de la phase gazeuse par CPV Porapak 120–200, d 0.9 cm, il se forme des traces de C_2).

Le solvant est évaporé sous vide (10^{-2} mmHg) et le solide est agité avec 1 ml de benzène. La solution est centrifugée. RMN ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ externe): 1.32 (s, 12 H), 0.85 (s, 4 H).

Les tentatives de recristalliser le solide dans le pentane et de le chromatographier n'ont pas eu de succès.

Le solide soluble dans le benzène a été pyrolysé à 150°C , la phase gazeuse est analysée par CPV (SE 30, 70–100, d 0.8 cm).

Il ne se forme pas d'éthylène, ni de tétraméthyléthylène.

Il se forme de l'isobutène et des hydrocarbures en C_5 et C_8 . En valeurs relatives: isobutène 1, hydrocarbures C_5 10, C_6 10, C_7 86 et C_8 120; $\text{C}_8/\text{C}_4 = 120$.

Alkylation d'hexachlorure de tungstène réduit par le borohydrure de sodium

A une solution de WCl_6 (100 mg, 0.25 mmol) et de NaBH_4 (10 mg) dans le benzène (2 ml) préalablement agitée 30 min à température ambiante, on ajoute une solution du dimagnésien XIX (0.25 mmol) dans Et_2O et agite 1 h à 20°C . On analyse alors le mélange en CPV (SE 30, d 0.59 cm, $75-80^\circ\text{C}$). Il se forme des hydrocarbures en C_5 et en C_6 . Il ne se forme ni éthylène, ni tétraméthyléthylène, ni isobutène.

Essais d'alkylation d'autres dérivés tungstiques

Le dichlorure de tétraméthylbutane-1,4 dimagnésium ne réagit pas après 6 h de reflux dans le THF avec le diiodure ou le dichlorure de tungstanocène [13]. Le dimagnésien ne réagit pas avec le triiodure de tungstène [14]. Il semble se former des produits d'alkylation en faible quantité avec l'oxydichlorure de tungstanocène [15] en effet le mélange obtenu renferme un produit donnant le spectre de mass suivant (70 eV, 100°C), m/e 400(79) ($\text{Cp}_2\text{WOC}_4\text{H}_8^+$), 386(100) ($\text{Cp}_2\text{WOC}_4\text{H}_8^+$).

(C) Synthèses de tétraphénylcyclobutanes

(a) Préparation du dianion-1,3 du tétraphényl-1,1',3,3' propane (XXII)

Diphényléthylène (XXVI). Le diphényléthylène XXVI est préparé par la réaction de l'iode de méthylmagnésium sur la benzophénone suivait d'une pyrolyse [16].

Tétraphényl-1,1',2,2'-cyclopropane (XXIII). Le tétraphénylcyclopropane XXIII est préparé, selon Sonoda et Moritani [17], par action de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ sur $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N-NHTs}$ * [18] en présence de NaH . F 165°C . RMN (CDCl_3): 20 H à 6.95; 2 H à 2.49 (S).

Dianion-1,3 du tétraphényl-1,1',3,3' propane (XXII). L'alliage K/Na est

* Ts = *p*-toluenesulfonyl.

obtenu par la fusion dans PhMe sous argon de K (1.5 g) et de Na (0.3 g) en présence d'un goutte de Me₃COH pour faciliter le mélange. Cet alliage est ajouté à la seringue à une solution de cyclopropane XXIII (5.2 g, 15 mmol) dans le mélange dioxane Et₂O 2/1 et on agite 12 h sous argon à température ambiante. On obtient ainsi le dianion XXII partiellement dissous sous forme d'une suspension rouge.

La deutérololyse de XXIII par D₂O donne le tétraphényl propane XXIV renfermant au moins 1.3 atomes de deutérium (RMN).

(b) Dérivés du tungstène

Les organométalliques sont préparés et manipulés sous argon selon les méthodes classiques [19].

Diméthylzinc. Le diméthylzinc est préparé selon la littérature [20] à partir d'iodure de méthyle (ICH₃ ou ICD₃ commercialisé par le C.E.A. 99%D) sur le couple zinc/cuivre.

Tribenzylborane. Le tribenzylborane est préparé par l'action du chlorure de benzyl magnésium sur l'éthérate de bore [21]. Il en est de même pour le tris-(*p*-méthylbenzyl)borane.

Alkyltungstènes. Les dérivés méthyliques (Cl₅WCH₃ et Cl₅WCD₃) sont préparés selon Thiele et collaborateurs [22] par action du diméthylzinc correspondant ((CH₃)₂Zn ou (CD₃)₂Zn) sur l'hexachlorure de tungstène dans l'éther à 40° C.

Les dérivés benzyliques (Cl₅WCH₂C₆H₅ et Cl₅WCH₂C₆H₄CH₃-*p*) sont préparés par action du tribenzylborane correspondant ((C₆H₅CH₂)₃B ou (CH₃C₆H₄CH₂)₃B) sur l'hexachlorure de tungstène à -40° C [22].

Tétrachlorure de tungstène. Il est préparé par la réduction de l'hexachlorure de tungstène par le diéthylzinc.

(c) Tungstacyclobutanes et décompositions

Méthode générale: (ex.: (C₆H₅)₂C $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{[W]} \end{matrix}$ C (C₆H₅)₂)

A une suspension de MeWCl₅ (50 mmol) dans Et₂O (50 ml) refroidie à -40° C on ajoute une solution du dianion XXII (50 mmol) dans le mélange dioxane/éther (100 ml). On agite 2 h à -40° C, 2 h à -20° C, puis 2 h à 0° C. Le mélange est agité pendant 12 h à la température ambiante, puis il est extrait selon le procédé habituel. Le mélange (1.6 g) est chromatographié sur 100 g de silice, on sépare successivement (1) diphérylméthane + 1,1 diphényléthane (trace), (2) diphényléthylène XXVI (150 mg), (3) tétraphénylpropène XXV (trace), (4) tétraphénylpropane XXIV, et (5) tétraphénylcyclopropane XXIII (240 mg).

La même méthode est utilisée avec les autres dérivés du tungstène (Cl₅WCD₃, WCl₄, Cl₅WCH₂=C₆H₅, Cl₅WCH₂C₆H₄CH₃-*p*).

Les composés obtenus sont identifiés par leurs spectres RMN et par leurs R_f en CCM, et sont comparés à des échantillons authentiques.

Dans la réaction avec le pentachlorotrideutérométhyl tungstène (Cl₅WCD₃) le diphényléthylène obtenu est rechromatographié sur une colonne fine (élué à l'éther de pétrole) et la fraction pure est analysée par spectroscopie de masse (injection directe).

Une fraction contenant du diphényléthylène est hydrogénée avec du palladium sur charbon (5%), et est analysée par spectroscopie de masse. Ainsi on met en évidence $(C_6H_5)_2CHCD_2H$. Les résultats obtenus consignés dans le Tableau 1 (vide supra). Spectres de masse. $(C_6H_5)_2C=CH_2$ (6 eV): m/e 181 (13.0), 180 (100), 179 (60.9), 178 (39.1), 177 (4.3), 176 (4.3) précision $\pm 1.08\%$.

$(C_6H_5)_2C=CD_2$ (7.5 eV) préparé par déshydratation de $(C_6H_5)_2COHCD_3$: m/e 183 (14.5), 182 (100), 181 (71.0), 180 (47.9), 179 (21.7), 178 (7.2), 177 (5.8) précision $\pm 0.72\%$.

Diphényléthylène obtenu avec Cl_5WCD_3 88% $(C_6H_5)_2C=CH_2$ + 12% $(C_6H_5)_2C=CD_2$: m/e 182 (9.4), 181 (18.7), 180 (100), 179 (62.5), 178 (37.5), 177 (6.2) précision $\pm 1.5\%$.

(d) Echantillons authentiques

Le diphénylméthane, le tétraphényléthylène et le triphényléthylène utilisés sont des échantillons commerciaux.

Le (*p*-tolyl) diphényléthylène est préparé par un procédé semblable au diphényléthylène (par action du chlorure de (*p*-méthyl) benzyl magnésium sur la benzophénone suivie d'une pyrolyse).

Le tétraphényllallène est préparé par pyrolyse sous vide (340–420°C) du sel de baryum de l'acide diphénylacétique [23]. Il est purifié par chromatographie sur silice éther de pétrole éther (95/5).

Le 1,1-diphényléthane, le triphényléthane, le tétraphénylpropane et le tétraphénylpropène sont obtenus par la réduction catalytique (palladium à 5% sur charbon) du diphényléthylène et du tétraphényllallène.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Melle J. Mercier pour l'enregistrement des spectres de masse et Mme E. Bénard pour son assistance technique.

Bibliographie

- 1 R.H. Grubbs et T.K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2538.
- 2 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemain, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C7.
- 3 J.X. McDermott, J.F. White et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 6521; J.X. McDermott, M.E. Wilson et G.M. Whitesides, *ibid.* **98** (1976) 6529; R.H. Grubbs et A. Miyashita, *ibid.*, **100** (1978) 1300; R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu et P. Burk, *ibid.*, **100** (1978) 2418 et réf. citées.
- 4 W. Grahlert et K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383** (1971) 144.
- 5 G. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.*, **30** (1972) 627.
- 6 K.C. Eberly, U.S. Patent 2 947 793; *Chem. Abstr.* **55** (1961) 382.
- 7 L.C. Costa et F.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2390.
- 8 G. Wittig et B. Obermann, *Ber.* **67** (1934) 2053.
- 9 M. Ephritikhine, J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemain, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) C1.
- 10 C.P. Casey et T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1972) 7809.
- 11 B. Denise, J. Ducom et J.F. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972); 220 et réf. citées.
- 12 J. Thiele et K. Heuser, *Ann.*, **290** (1896) 1; C.G. Overberger et M.P. Berenbaum, *Org. Synth.*, **21** (1952) 48.
- 13 R.L. Cooper et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1155.
- 14 C. Djordjević, R.S. Nyholm, C.S. Pande et M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 16.
- 15 S.P. Anand, R.K. Multani et B. Jain, *Current. Sci.*, **37** (1968) 487.
- 16 R. Stoermer et M. Simon, *Ber.*, **37** (1904) 4163.

- 17 A. Sonoda et I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 3522.
- 18 L. Friedman, R.L. Litle et W.R. Reichle, *Org. Synth.*, 40 (1960) 93.
- 19 D.F. Shriver, *The manipulation of air sensitive compounds*, McGraw-Hill Inc, New York, 1969.
- 20 R.R. Renshaw et C.E. Greenlaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920) 1472.
- 21 E. Krause et P. Noble, *Ber.*, 63 (1930) 934.
- 22 K.H. Thiele, A. Russek, P. Opitz, B. Mohai et W. Brüsser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 412 (1975) 11.
- 23 D. Vorländer et C. Siebert, *Ber.*, 39 (1906) 1024.
- 24 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 195.
- 25 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 375.