

## ETUDES SUR LE MECANISME DE LA METATHESE DES OLEFINES

### I \*. NATURE DES CATALYSEURS; NECESSITE D'HYDRURE DE TUNGSTENE

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

The nature of the catalyst for olefin metathesis under homogeneous conditions was examined in the case of tungsten derivatives. With  $WCl_6$  as starting material for preparation of the catalyst, it was shown that only those chemicals which are able to transfer hydride to tungsten, were efficient cocatalysts. For starting materials derived from zerovalent tungsten, such as  $W(CO)_6$  or (arene)- $W(CO)_3$ , it was shown that these were catalytically unefficient in aromatic solvents, unless they were activated by heat or traces of oxygen; indeed in some cases, traces of phenol were detected. Complex hydrides of tungsten(II) were active catalysts, but complex hydrides of tungsten(IV) were not.

It was concluded that hydrides of tungsten(II) are probably involved in the catalysis of olefin metathesis.

#### Résumé

On examine la nature du catalyseur de métathèse des oléfines, en phase homogène, dans le cas du tungstène.

On montre, en partant de  $WCl_6$ , que seuls les réactifs capables de transférer des hydrures sont de bons catalyseurs.

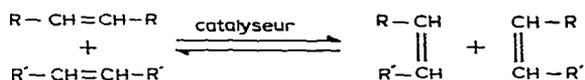
Dans le cas du tungstène zérovalent, une activation par chauffage ou par des traces d'oxygène, dans un solvant aromatique, est nécessaire.

Les hydrures complexes de tungstène(II) se sont montrés actifs mais non les hydrures de tungstène(IV). On en conclut que les hydrures de tungstène(II) sont probablement des intermédiaires dans la réaction de métathèse des oléfines.

---

\* Aussi: *Chimie organométallique XVI*. Article précédent: voir réf. 33.

## SCHEMA 1



La réaction de métathèse (ou de transalkylidénation) des alcènes peut être représentée par le Schéma 1.

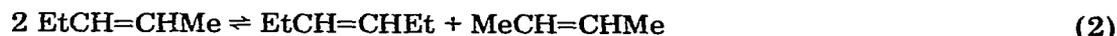
Depuis sa découverte comme mode de polymérisation des cycloalcènes [8] et sa redécouverte comme réaction de transformation des alcènes simples, en phase hétérogène [2], puis en phase homogène [3], cette réaction fascine les chimistes organiciens par son élégante simplicité (apparente) et sa complexité mécanistique (réelle). Bien qu'il ait été rapidement établi que la réaction implique l'échange des groupes  $\text{RCH}=\text{}$  et  $\text{R}'\text{CH}=\text{}$  [4], le déroulement exact de l'échange et la nature exacte du catalyseur restent encore très controversés [5].

Ce mémoire et ceux qui suivent, présentent la contribution de notre laboratoire à l'élucidation de ces questions. Dans ce premier mémoire, l'attention sera portée sur la nature des catalyseurs. On étudiera d'abord les catalyseurs dérivant de l'hexachlorure de tungstène, puis ceux qui dérivent des composés carbonylés du tungstène.

(A) Catalyseurs dérivant de  $\text{WCl}_6$ *Nature du catalyseur et substrat utilisé*

$\text{WCl}_6$  est un composant très actif et très fréquemment utilisé des catalyseurs de métathèse en phase "homogène" (liquide). Comme d'autres halogénures de tungstène ( $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_2$ )  $\text{WCl}_6$  n'est qu'un précurseur du catalyseur réel: pour qu'il se transforme en catalyseur, il doit réagir avec des réducteurs. Dans un premier temps, on tentera d'établir un lien entre l'activité d'un mélange catalytique et la nature du réducteur employé.

Pour cette étude, la réaction modèle du Schéma 1 qui a été utilisée, est celle qui transforme le pentène-2 en butène-2 et hexène-3 à température ambiante (éq. 2).



Le rendement théorique maximum est 0.5, puisque la réaction est équilibrée avec un effet thermique à peu près nul; en pratique il peut être plus faible en raison de traces d'inhibiteurs (air, eau), de réactions parasites et d'une évolution possible du catalyseur. Néanmoins tout mélange actif de  $\text{WCl}_6$  et d'un réducteur n'est pas nécessairement un catalyseur au sens strict du terme: pour qu'un mélange soit un vrai catalyseur, il faut qu'à l'équilibre, le rendement ( $R$ ) soit supérieur au rapport  $\rho$  défini par l'équation 2

$$\rho = \frac{\text{nombre d'atomes de tungstène}}{\text{nombre de molécules d'alcène initial}} \quad (2)$$

Il paraît nécessaire de souligner cette définition élémentaire, car une certaine confusion règne dans la littérature sur ce point.

TABLEAU 1

SYSTEMES CATALYTIQUES OBTENUS PAR LA REDUCTION DE WC<sub>6</sub>

No.	Réducteur	Pentène/métal/W	$\rho$	Solvant	Temps (h)	R <sup>a</sup>	C <sup>b</sup>	F <sup>a</sup>	C-R <sup>d</sup>
1	Al	50/10/1	0.02	PhCl	3	0.8	31	0.4	30.2
2	Mg	50/5/1	0.02	PhCl	2	0.01	18	0.005	18
3	Zn/Cu	50/5/1	0.02	PhH	4	0.01	0.1	0.005	0.09
4	W(OO) <sub>6</sub>	50/1/1	0.02	PhCl	3	0.01	1.2	0.005	1.1
5	AlLiH <sub>4</sub>	100/20/1	0.01	PhCl	24	30	55	0.306	25
6	AlLiH <sub>4</sub>	50/4/1	0.02	THF	18	47	50	0.2365	3
7	NaBH <sub>4</sub>	50/4/1	0.02	PhCl	24	44	49	22	5
8	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	50/5/1	0.02	PhCl	0.5	28	31	14	3
9	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	50/4/1	0.02	PhCl	2	49	52	24.5	3
10	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	100/4/1	0.01	Cyclohexane	24	50	52	50	2
11	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	100/4/1	0.01	CHCl=CCl <sub>2</sub>	24	49	51	49	2
12	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	100/4/1	0.01	Ether	2	20	22	20	2
13	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	100/6/3	0.03	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	24	0.01	1.2	0.01	1.1
14	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	100/6/3	0.03	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	0.01	1	0.0001	0
15	LiH	25/5/1	0.04	PhH	2	1	6	0.25	5
16	LiH	50/20/1	0.02	THF	24	1	3	0.5	2
17	LiH	50/4/1	0.02	Ether	24	0.8	5	0.4	4.2
18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Li	50/2/1	0.02	PhH	2	49	50	24.5	1
19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ZnI	50/2/1	0.02	Ether	3	38	48	19.2	10
20	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Sn	50/2/1	0.02	PhCl	48	10	29	5.1	19
21	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> MgBr	50/2/1	0.02	Ether	2	42	46	21	4.
22	PhMgBr	50/2/1	0.02	Ether	24	15	17	7.6	2
23	CH <sub>3</sub> MgI	50/2/1	0.02	Ether	24	13	16	6.55	3
24	CH <sub>2</sub> (MgI) <sub>2</sub>	50/2/1	0.02	Ether	24	9	14	4.8	5
25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	50/2/1	0.02	PhCl	24	14	19	7.1	5
26	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> MgBr	50/2/1	0.02	Ether	24	9.8	11	4.9	1
27	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + Al	50/2/1	0.02	Ether	2	9.5	11	4.75	1
28	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + Mg	50/2/1	0.02	Ether	24	13	16	6.65	3
29	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + Na	50/2/1	0.02	THF	24	12	19	6.4	7
30	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> MgBr	50/2/1	0.02	PhCl	2	0.01	7	0.005	6.9
31	Ph <sub>4</sub> Si	100/6/3	0.03	PhCl	24	0.09	8	0.3	7
32	Ph <sub>4</sub> BNa	100/6/3	0.03	PhCl	24	0.05	7	1.67 X 10 <sup>-2</sup>	6

<sup>a</sup> Rendement de métathèse (butènes-2 + hexènes-3) (%). <sup>b</sup> Conversion (% de pentène-2 transformé). <sup>c</sup>  $F = R \times (\text{pentène})/100 \times W = R/\rho$ ; si  $F \leq 1$  la réaction n'est pas catalytique. <sup>d</sup> Rendement des réactions parasites.

Les expériences réalisées, avec leurs conditions expérimentales sont consignées dans le Tableau 1\*.

### *Nature du réducteur et activité du catalyseur*

Trois types de réducteurs ont été examinés.

(1) Les métaux au degré d'oxydation zéro, pulvérulents (lignes 1 à 3) ou complexés (ligne 4), réagissent avec  $WCl_6$  en donnant un catalyseur qui chlore le pentène, mais ne lui fait pas subir la réaction de métathèse (2).

(2) Tous les hydrures métalliques transforment  $WCl_6$  en un catalyseur actif de métathèse (lignes 5 à 12), sauf  $LiH$ , dont l'inactivité est peut être due à son insolubilité dans les solvants employés (lignes 15 à 17).

(3) De nombreux composés organométalliques conduisent à des catalyseurs actifs de métathèse (lignes 18 à 26) même lorsqu'ils sont formés in situ à partir d'un métal et d'un arène ou d'un halogénoalcane (lignes 27 à 29). Les seuls à faire exception (lignes 30 à 32) sont  $BuHgCl$ ,  $Ph_4Sn$  et  $Ph_4BNa$ , qui ne sont probablement pas assez nucléophile pour provoquer la transalkylation (éq. 3)



L'activité des composés organométalliques préformés décroît dans l'ordre  $Li > Mg > Zn > Sn$  (lignes 18 à 21), ce qui est en bon accord avec les résultats de Muetterties et al. [7].

### *Nature du solvant*

Le Tableau 1 montre également la variété des solvants utilisables. Des essais effectués avec des amines comme solvants ( $Et_3N$ ,  $PhNMe_2$ ) ont été infructueux (lignes 13 et 14), ce qui n'est pas surprenant car les amines complexent certainement le tungstène. En revanche l'emploi déjà préconisé de  $Cl_2C=CHCl$  [8] et d' $Et_2O$  [9] est confirmé, ainsi que celui du THF, en dépit des difficultés dues à sa polymérisation déjà constatée [10].

### (B) Catalyseurs dérivant de $W(CO)_6$

Lewandos et Pettit [11], qui ont introduit ces catalyseurs pour la première fois, constatèrent qu'une solution chaude de  $W(CO)_6$  dans le toluène catalysait la métathèse du pentène-2 et proposèrent par conséquent l'emploi comme catalyseur de  $(C_6H_5CH_3)W(CO)_3$ , qui se forme dans ces conditions. On a observé dans ce présent travail que  $W(CO)_6$ ,  $(C_6H_5CH_3)W(CO)_3$  ou  $EtOCPH=W(CO)_5$ , dissous dans l'hexane ou le chlorobenzène, ne catalysent pas la métathèse du pentène-2 à 20°C. Une activation thermique est nécessaire.

C'est ainsi qu'une solution de  $W(CO)_6$  dans le chlorobenzène, qui ne catalyse pas la métathèse à 20°C, acquiert une activité catalytique par chauffage à reflux sous argon, et qu'elle conserve cette activité catalytique après refroidissement à 20°C. L'activité de la solution (Rdt. de métathèse 4 à 8%) est semblable à celle de la solution obtenue en chauffant le mélange  $W(CO)_6$ , pentène-2 dans le benzène ou le chlorobenzène. Il en va de même avec une solution de  $(C_6H_5CH_3)W(CO)_3$ . En revanche, avec  $W(CO)_6$ , le remplacement du solvant aromatique

\* Ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire [6].

par l'hexane ne donne pas une solution ayant une activité catalytique. Enfin l'activation photochimique de  $W(CO)_6$  dans un solvant aromatique donne une activité catalytique extrêmement faible. Il faut donc conclure que l'activation de  $W(CO)_6$  se fait thermiquement par réaction avec un arène, solvant aromatique ou ligand du tungstène dans le cas de  $(C_6H_5CH_3)W(CO)_3$  et de  $Ph_2C=W(CO)_5$ .

Par ailleurs la présence de faibles quantités d'oxygène a un effet favorable mais limité. Un rendement de métathèse de 5% après 24 h de chauffage passe à 15% en quelques minutes à 20°C en présence d'air, mais un excès d'air provoque la perte d'activité catalytique. Ce résultat est en accord avec ceux de Lewandos et Pettit [11] avec les réactions en récipient ouvert ou fermé et avec l'activation des systèmes  $W(CO)_6$ /arène/acides de Lewis en présence d'oxygène. Il peut être interprété comme impliquant l'intervention d'un tungstène non zérovalent dans les systèmes catalytiques actifs.

Si l'on catalyse la métathèse du pentène-2 par le système  $W(CO)_6/C_6H_5Cl$  chaud, on observe la présence de traces de benzène, de n-pentane, de n-butane et de n-hexane, composés provenant tous de la réduction de solvant, du substrat et des produits de la métathèse (butènes et hexènes). Les mêmes alcanes se forment dans la réaction à 20°C, après préchauffage de  $W(CO)_6$  dans le chlorobenzène. Ces résultats suggèrent l'intervention d'hydrures d'alkyl- ou d'aryltungstène déjà invoqués (vide supra).

Lorsque le solvant utilisé est le benzène, et que l'on opère en présence d'air (vide supra) on observe des traces de phénol, qu'on peut raisonnablement attribuer à l'oxydation de l'hydrure d'aryltungstène évoqué précédemment.

Malheureusement la mise en évidence spectroscopique d'hydrure de tungstène n'est pas nette. Une solution préchauffée dans l'hexane de  $(C_6H_5CH_3)W(CO)_3$ , qui catalyse la métathèse, montre en IR de faibles bandes vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  compatibles avec des liaisons  $W-H$  ou à des ponts carbonyles  $W-CO-W$ . Une

TABLEAU 2

## REACTIONS DE METATHESE EN PRESENCE DES HYDRURES DE TUNGSTENE

Hydrure ou carbène	Pentène-2/W	Solvant	Temps (h)	R (%) <sup>a</sup>	F <sup>b</sup>
$W_2H(CO)_{10}Na$	25	THF	24	6.7	0.88 <sup>c</sup>
$W_2H(CO)_{10}N(C_4H_5)_4$	26	THF	24	4.2	0.55 <sup>c</sup>
$W_2H_2(CO)_{10}(N(C_2H_5)_4)_2$	26	$C_6H_5Cl$ $C_6H_5CN$ (1/1)	24	0.9	0.9 <sup>c</sup>
$W_2H_2(CO)_8(Si(C_6H_5)_2)_2$	22	$C_6H_5Cl$	14	7	1.0
$C_5H_5W(CO)_3H$	20	Heptane	18	5.6	~1.1 <sup>c</sup>
$(C_5H_5)_2WH_2$	25	$C_6H_5Cl$	12	<0.01	
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C=W(CO)_5 \end{array}$	50	Octane	170	<0.01	
$\begin{array}{c} C_2H_5O \\ \diagdown \\ C_6H_5 \\ \diagdown \\ C=W(CO)_5 \end{array}$	50	Octane	170	1.70	0.85

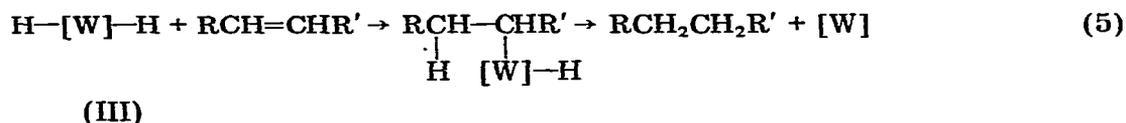
<sup>a</sup> Rendement de métathèse (butènes-2 + hexènes-3). <sup>b</sup>  $F = R \times \text{pentène} / 100 \times W = R/\rho$ . <sup>c</sup> En tenant compte qu'il y a 2 atomes de W.



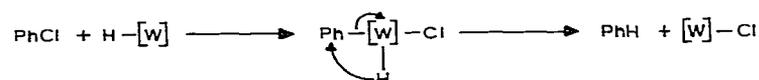
vant pendant plusieurs heures à température ambiante son activité de catalyseur de métathèse, ce qui exclut une espèce thermiquement instable à 20°C telle que  $\text{Pr}_2\text{WCl}_4$ , qu'avaient proposée Wang et Menapace [14].

En revanche des hydrures de tungstène tels que III peuvent se former dans le milieu et y subsister après l'alkylation et la  $\beta$  décomposition. Ces hydrures de tungstène peuvent évidemment se former par action d'hydrures métalliques [15].

Cette présence d'hydrures de tungstène est bien réelle car, lors des réactions de métathèse du pentène, on observe par CPV la présence de traces de butane, pentane et hexane qui dérivent des alcènes de la réaction 1, ce qui peut s'expliquer par l'éq. 5,



De même on observe des traces de benzène lorsque le solvant utilisé pour la réaction de métathèse est le chlorobenzène (éq. 6) alors qu'en l'absence de  $\text{WCl}_6$  on n'observe à 20°C ni réduction des alcènes ni réduction du chlorobenzène.



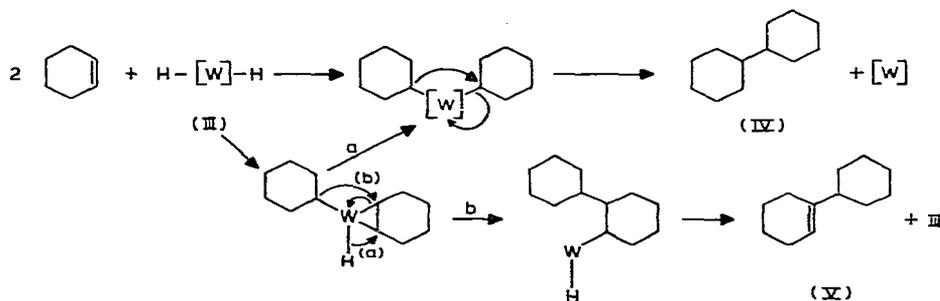
Enfin lorsque, comme substrat de métathèse on utilise le cyclohexène, qui est notoirement inerte dans ce type de réaction (aucune oligomérisation ou polymérisation), on observe néanmoins la formation de cyclohexane provenant de la réaction 5, de cyclohexyl-cyclohexane (IV) et de cyclohexyl-cyclohexène (V) dont la formation est compatible avec le Schéma 3.

Le pentyne-2 est également transformé par de telles solutions catalytiques en pentène-2 *cis* et en produits de métathèse du pentène-2 (voir partie expérimentale).

### Rôle des composés carbonylés du tungstène

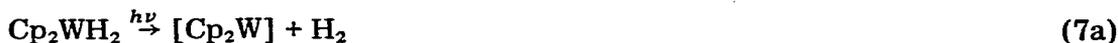
On peut également penser que l'espèce active formée à partir de l'intermédiaire VI,  $\text{W}(\text{CO})_6$  ou de  $(\text{arène})\text{W}(\text{CO})_3$  comporte à la fois une liaison  $\text{W}-\text{H}$

SCHEMA 3



(hydrogénation des alcènes) et une liaison W—Ar, qui proviennent vraisemblablement de l'insertion d'un atome de métal dans une liaison Ar—H.

Cette insertion est seulement possible si le métal possède un site vacant, comme le montre la réaction 7 observée par Green et al. [16].

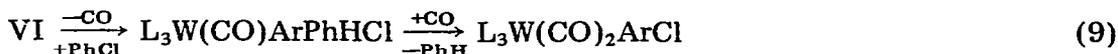


Par analogie on peut donc écrire la réaction 8 ( $L_3 = (\text{CO})_3$  ou (arène)).



(VI)

L'intermédiaire VI, qui a 18 électrons sur sa couche périphérique, peut échanger une ou deux molécules de CO contre des molécules d'alcène, pour mener au catalyseur réel de la métathèse ou pour hydrogéner ces alcènes en alcanes. Il peut aussi perdre une molécule de CO en s'insérant dans la liaison C—Cl du chlorobenzène, ce qui donnerait un intermédiaire VII à 18 électrons périphériques qui pourrait perdre du benzène en donnant l'analogie chloré VIII de VI (réaction 9)



(VII)

(VIII)

Enfin l'oxydation de VI (Ar = Ph) conduirait aisément au phénol lorsque l'on met la solution de VI en présence d'air [17] ( $\text{ArM} \rightarrow \text{ArOM} \rightarrow \text{ArOH}$ ). Par ailleurs les expériences conduites avec les hydrures de tungstène caractérisés tendent à expliquer que le tungstène(II) est un candidat plus vraisemblable que le tungstène(IV) au rôle de catalyseur.

## Conclusion

La présente étude montre que de nombreux systèmes ayant une activité catalytique vis à vis de la réaction de métathèse renferment des hydrures de tungstène et que les produits formés par réduction de  $\text{WCl}_6$  sans transfert d'hydrure ne sont pas des catalyseurs de la réaction de métathèse.

Par ailleurs les expériences rapportées dans ce mémoire confirment l'intervention probable d'hydrure de tungstène(II) dans la catalyse de la métathèse des oléfines par des dérivés de  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

## Partie expérimentale

### Généralités

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Beckman IR 11 ou IR 4240 étalonné avec un film de polystyrène.

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre JEOL C60 HL. La position des signaux observés ( $\delta$ ) est donnée en millionième (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) sauf spécifications contraires.

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre AEI MS 30.

Les CPV analytiques ont été effectuées sur des appareils Girdel 75 FD1 et 75 DF2. Des colonnes de 1/8 de pouce, avec de l'azote comme gaz vecteur, ont été utilisées: une colonne de 3 m remplie de chromosorb DM CS80/100 imprégnée avec 10% de silicone SE30 et une colonne de 2 m remplie de Porapak T80/100.

La pression d'entrée de l'azote est de 3 atmosphères et les conditions sont indiquées comme suit: (type de colonne, température de la colonne, température de l'injecteur et du détecteur, perte en charge (différence entre la pression d'entrée et de sortie). Les produits sont identifiés par comparaison à des échantillons authentiques seuls et en mélange dans des conditions différentes. Les intégrations des pics ont été effectuées par des triangulations multiples en tenant compte de la réponse du détecteur. La précision n'est jamais inférieure à 1%, elle est estimée selon les cas à 2' à 5%.

Les chromatographies sur couche mince (CCM) analytiques sont effectuées avec du Kieselgel H type 60 selon Stahl et les préparatives avec du Kieselgel HF<sub>254</sub>, vendus par Merck.

Les chromatographies sur colonnes ont été effectuées avec du Kieselgel Merck 70—230 Mesh.

Toutes les opérations classiques (recristallisation, filtration, transfert de solides et de liquides) ont été effectuées sous atmosphère d'argon, dans de la verrerie spéciale selon les techniques décrites [18] et [19].

### *Solvants*

Le chlorobenzène est distillé sur de l'anhydride phosphorique sous azote et est conservé sur des tamis 4 Å.

Le benzène, le toluène et le THF sont distillés sur un mélange de benzophénone et de sodium sous azote et conservés sous argon sur des tamis 4 Å. Le THF utilisé en spectroscopie IR est de plus distillé sur du tétrahydroaluminat de lithium. L'éther est distillé sur du tétrahydroaluminat de lithium et est conservé sur des fils de sodium. Les amines ( $C_6H_5N(CH_3)_2$  et  $N(C_2H_5)_3$ ) ont été redistillées sous azote avant utilisation.

### *Réactifs*

Les oléfines (pentène-2, cyclohexène) sont distillés sur un mélange de benzophénone/sodium dans le toluène ou sur tétrahydroaluminat de lithium sous azote. Le pentène-2 est distillé sur borohydrure de sodium sous argon.

Du toluène ou du cyclohexane est généralement ajouté comme étalon interne dans une proportion de 1 à 5% suivant les cas.

Les oléfines sont conservées en petites fractions (2 cm<sup>3</sup>) à une température de -10°C. L'absence de peroxyde est testée avec une solution d'iodure de potassium dans l'acide acétique.

L'hexachlorure de tungstène est sublimé à 200°C sous 20 à 30 mmHg avant l'emploi.

Tous les solvants et réactifs sont conservés sous argon et saturés d'argon avant l'emploi.

### *Etude systématique de l'activité de métathèse du pentène-2 en fonction du réducteur*

**Méthode générale.** Toutes les expériences sont effectuées à la température ambiante (environ 20°C) sous atmosphère argon.

Après l'introduction des solides (hexachlorure de tungstène, hydrures, métaux) trois cycles de purge sont effectués, comprenant: (1) une mise sous vide, (2) l'introduction de l'argon, et (3) l'équilibrage à pression atmosphérique (régulation ou burette de Bunte).

Les liquides (solvants, organométalliques en solution, oléfines) sont alors injectés à travers le septum ou la pastille de caoutchouc silicone.

Les résultats et les conditions ont été consignés dans le Tableau 1.

Les analyses ont été effectuées en CPV (SE 30, conditions voisines de 90°C, 110°C,  $d$  0.6 cm), à partir des solutions refroidies de 0 à -40°C selon les cas et injectées sans hydrolyse préalable.

**Préparation des organométalliques.** Le butyllithium a été préparé dans le benzène selon Ziegler [20]. Les organomagnésiens ont été préparés dans l'éther selon Kharasch et Reinmuth [21] et dosés selon Gilman. L'iodure d'éthylzinc a été préparé et dosé selon Job [22].

Le chlorure de butylmercure est obtenu par action du chlorure mercurique sur le bromure de butylmagnésium selon un procédé voisin de celui décrit pour le bromure [23].

Les stannanes (tétraméthyl, tétrabutyl, tétraphényl, étain) et silanes (tétra-phénylsilicium et diphénylsilane) sont commerciaux.

### *Présence d'hydrures de tungstène*

On a recherché par CPV des traces d'alcane et de benzène par exemple: système  $AlLiH_4/WCl_6$ .

Les opérations se font selon les techniques décrites précédemment avec 0.1 mmol de  $WCl_6$  dans 10 ml de chlorobenzène dans un ballon de 50 ml à 20°C.  $W/Al/pentène-2 = 1/2/100$ . L'analyse par CPV a lieu après 2 h de réaction (SE 30, 80-120  $d$  0.6 cm et Porapak (b) 115-125  $d$  0.5 cm).

	valeurs relatives			valeurs relatives	
	phase gaz (b)	phase liquide		phase gaz	phase liquide
$CH_4$	0.45		<i>cis</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	29	17.9
$C_2H_6 + C_2H_4$	0.18		<i>trans</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	14.8	
$C_3H_8 + CH_2=CHCH_3$	3.2	1.9	<i>n</i> - $C_5H_{12}$	3.32	1.87
$n-C_4H_{10} + CH_2=CHCH_2CH_3$	18.7		<i>cis</i> et <i>trans</i> $CH_3CH=CHCH_2CH_3$		44.4
$C_6H_6$		4.7	<i>cis</i> et <i>trans</i> $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$		12.7

Avec les systèmes  $C_3H_7MgBr/WCl_6$ ,  $C_4H_5Li/WCl_6$ ,  $(C_6H_5)_2SiH_2/WCl_6$  on observe aussi la formation de butane, pentane et hexane et de benzène quand la solution utilisée est le chlorobenzène.

#### Réaction du cyclohexène

Avec le système  $(C_6H_5)_2SiH_2/WCl_6$ . A une solution de  $WCl_6$  (60 mg, 0.15 mmol) dans le cyclohexane (3 ml), on ajoute sous argon  $Ph_2SiH_2$  (0.1 ml, 0.42 mmol) et agite 10 min, puis on ajoute du cyclohexène (0.35 ml, 3.45 mmol). Après 3 h il se forme 3 hydrocarbures en  $C_{12}$  analysés par CPV (SE 30 2 m 5%, 100–65, 20 cm<sup>3</sup>/min) couplée à la spectroscopie de masse (70 eV). Les spectres de masse obtenus sont comparés à ceux décrits dans la littérature [24].

Les produits a et b ont été obtenus par la réaction du cyclohexène avec le système  $(C_6H_5)_2SiH_2/WCl_6$  et ont été purifiés par chromatographie sur silice avec de l'éther de pétrole comme solvant.

(a) cyclohexyl cyclohexane: spectra de masse  $m/e$  166 (11.4), 109 (14.3), 96 (21.4), 83 (47.1), 82 (100), 67 (48.6); RMN ( $CCl_4$ )  $\delta$  1.30 (m, 12 H) 0.91 (m, 10 H) ppm.

(b) cyclohexyl 1-cyclohexène: spectre de masse  $m/e$  164 (24.3), 83 (44.3), 82 (100), 81 (51.4), 67 (81.4); RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  5.4 (m, 1 H), 2.15 à 1.0 (m, 18 H) ppm.

(c) phenylcyclohexane (obtenu à l'état de trace): spectra de masse  $m/e$  160 (8.6), 91 (15.7), 82 (100).

Avec le système  $C_3H_7MgBr/WCl_6$ . A une suspension de  $WCl_6$  (4 g, 10 mmol) dans  $Et_2O$  (100 ml), on ajoute lentement sous argon à 0°C du cyclohexène (10.1 ml, 100 mmol) et une solution 2.24 M de  $PrMgBr$  dans  $Et_2O$  (18 ml, 40 mmol). Un dégagement gazeux se produit. La solution après 3 h d'agitation à 20°C est hydrolysée par 200 ml d'eau, elle est filtrée et extraite selon le traitement habituel. On obtient ainsi une huile qui est d'après l'analyse par CPV (SE 30, 90 – 170 d 0.6 cm) un mélange de cyclohexène, cyclohexane, cyclohexyl cyclohexane et cyclohexyl cyclohexène. Sur le filtre il reste un solide noir, identique à celui obtenu par l'action de bromure de phénylmagnésium sur l'hexachlorure de tungstène: IR (KBr) 1625, 600, 425 cm<sup>-1</sup>.

#### Réduction du pentyne-2

On agite sous argon pendant 24 h une solution de  $WCl_6$  (40 mg, 0.1 mmol) de  $LiAlH_4$  (75 mg, 2 mmol) et de pentyne-2 (0.8 ml, 8.4 mmol) dans  $PhCl$  (8 ml). La solution est hydrolysée et analysée en CPV (SE 30, 80–160, d 0.5 cm). Il se forme 1.8% de *cis*-pentène-2.

Avec les systèmes  $(C_6H_5)_2SiH_2/WCl_6$  et  $C_4H_5Li/WCl_6$  il y a formation du *cis*-pentène-2, métathèse de celui-ci puis rapidement polymérisation du pentyne-2 et un polymère très peu soluble dans le solvant organique.

#### Catalyseurs à base de tungstène hexacarbonyle

*Tungstène hexacarbonyle dans le chlorobenzène.* On chauffe à reflux une solution de  $W(CO)_6$  (35 mg, 0.1 mmol) dans  $PhCl$  (5 ml).

(a) Dans une première expérience on ajoute avant le chauffage du pentène-2 (0.76 ml, 10 mmol). Après 9 h la solution est analysée par CPV (SE 30, 90–180, d 0.52 cm), R 7.8%, C 8.3%, F 3.9%.

En plus des oléfines de métathèse, du benzène, du pentane, du butane et de l'hexane se sont formés à l'état de traces.

(b) La même expérience est effectuée, mais le pentène-2 est ajouté à la solution à la température ambiante après 9 h de chauffage. La solution est analysée 24 h après l'addition du pentène-2,  $R$  7.0%  $F$  3.5.

(c) On chauffe à reflux sous argon pendant 60 h une solution de  $W(CO)_6$  (1.06 g, 3 mmol) et de pentène-2 (1.52 ml, 20 mmol) dans PhCl (6 ml). IR (solution) 1975, 1930, 1800, 1740, 1570, 800  $cm^{-1}$ ; RMN ( $C_6H_5Cl$ )  $\delta$  0.33 (s), 0.28 (s) ppm.

*Tungstène hexacarbonyle dans le benzène.* (a) L'expérience b précédente est effectuée avec le benzène comme solvant au lieu du chlorobenzène (reflux 24 h)  $R$  4.0%.

(b) On chauffe à reflux sous argon pendant 1 h une solution de  $W(CO)_6$  (350 mg, 1 mmol) dans le benzène (100 ml), puis on oxyde par l'air pendant 24 h, concentre à 10 ml par distillation du benzène et chromatographie sur couche mince avec un mélange AcOEt/cyclohexane 30/70. Aucune trace de benzaldéhyde ( $R_f$  0.49), ni de benzophénone ( $R_f$  0.51), ni d'acide benzoïque ( $R_f$  0.086) n'est observée. Par contre des traces de phénol ( $R_f$  0.42) ainsi que d'un corps polaire ( $R_f$  0.22) sont observées.

*Toluènetungstènetricarbonyle.* (a) Le toluènetungstènetricarbonyle est préparé selon la littérature [12] par chauffage à reflux d'une solution toluénique de  $W(CO)_6$ . Il est purifié avant usage par CCM sur silice GF254 (solvant: 10% d'acétate d'éthyle et 90% de cyclohexane).

$W(CO)_6 = R_f$  0.95; impureté:  $R_f$  0.28, toluènetungstènetricarbonyle:  $R_f$  0.15.  $(CO)_3W(C_6H_5CH_3)$ : solide jaune,  $F$  141°C, IR (heptane): 1985, 1910, 790, 765, 720  $cm^{-1}$ ; RMN ( $C_6H_5Cl$ ):  $\delta$  1.95 (s,  $CH_3$ ) pour le toluène 2.32 ppm.

(b) On dissout dans l'heptane (10 ml) du toluènetungstènetricarbonyle (36 mg; 0.1 mmol) fraîchement purifié. Après avoir enregistré sur spectre IR (vide supra), la solution est chauffée à reflux 48 h sous argon. Dans le spectre IR de la solution refroidie apparaissent de faibles bandes à 2340, 1720, 1120, 1080 et 620  $cm^{-1}$ .

A cette solution est ajoutée à température ambiante sous argon du pentène-2 (0.76 ml, 10 mmol). Après 24 h d'agitation à la température ambiante une analyse de la solution est effectuée en CPV (SE 30, 95–120,  $d$  0.6 cm),  $R$  3%  $F$  1.5.

*Effet de l'air.* On chauffe 24 h à 120°C sous pression une solution de  $W(CO)_6$  (70 mg) et de pentène-2 (1.52 ml, 20 mmol) préalablement placée sous argon. Après refroidissement à l'ambiante, la solution est analysée par CPV (SE 30, 95–120,  $d$  0.6 cm). Solution isolée immédiatement après ouverture  $R \approx 5\%$ ; solution analysée après exposition à l'air (15 à 20 min)  $R \approx 15\%$ .

### *Hydrures de tungstènetricarbonyle et carbènes*

Le monohydrure de ditungstènedécacarbonyle de sodium ( $W_2H(CO)_{10}Na$ ) et de tétrabutylammonium sont préparés selon la littérature [25].

$W_2H_2(CO)_{10}(NEt_4)_2$  a été préparé en réduisant  $W(CO)_6$  (0.44 g, 1.25 mmol) par  $NEt_4BH_4$  (0.725 g, 5.2 mmol) dans le THF (30 ml) à reflux sous argon pendant 3 jours [26].

Le sel de tétraéthylammonium est recristallisé deux fois dans un mélange THF/acétonitrile (1/2).

Le borohydrure de tétraéthylammonium a été préparé à partir du borohydrure de sodium par échange de cation [27].

L'hydrure de cyclopentadiényltungstène tricarbonyle  $C_5H_5W(CO)_3H$  a été préparé par la réaction de cyclopentadiène avec le triacétonitrile tungstène tricarbonyle [28].

Le dihydrure de bis(diphénylesila)ditungstèneoctacarbonyle a été préparé selon le même procédé que le dérivé éthylé [29].

Le dihydrure de tungstanocène  $(C_5H_5)_2WH_2$  a été préparé par la réaction du cyclopentadiénylesodium et du borohydrure de sodium sur l'hexachlorure de tungstène dans le THF [30]. Il a été purifié par sublimation sous vide à l'abri de la lumière. Le tungstaphényléthoxycarbène-pentacarbonyle [31] et le tungstadiphénylpentacarbonyle [32] sont préparés selon la littérature.

Les essais de métathèse à 20°C avec le pentène-2 sont résumés dans le Tableau 2. Analyse CPV (SE 30, 60–90,  $d$  0.9 cm).

## Bibliographie

- 1 G. Natta, G. Dall'asta et G. Mazzanti, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 3 (1964) 723.
- 2 R.L. Banks et G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. (Product Res. Devel.)*, 3 (1964) 170.
- 3 N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron. Lett.*, (1967) 3327.
- 4 N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy et K.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4133; J.C. Mol, J.A. Moulijn et C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 633.
- 5 W.B. Hughes, *Organometal. Chem. Synth.*, 1 (1972) 341; J.C. Mol et J.A. Moulijn, *Advan. Catal.*, 24 (1975) 131; N. Calderon, E.A. Ofstead et W.A. Judy, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 15 (1976) 401.
- 6 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemain, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) C7.
- 7 E.L. Mutttert et M.A. Busch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 754.
- 8 K. Ichikawa et K. Fukuzimi, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2633.
- 9 P.A. Raven et A.J. Wharton, *Chem. Ind.*, (1972) 3791.
- 10 Y. Takegami, T. Ueno et R. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1222.
- 11 G.S. Lewandos et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7087.
- 12 G. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 627.
- 13 K.H. Thiele, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 575.
- 14 J. Wang et H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3791.
- 15 J.R. Moss et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 632 et réf. citées.
- 16 M.L.H. Green et P.J. Knowler, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1508; B.R. Francis, M.L.H. Green et G.F. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1290.
- 17 De telles insertions d'oxygène dans une liaison carbone-tungstène sont connues voir par exemple: A.J. Shortland et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 872.
- 18 D.F. Shriver, *The manipulation of air sensitive compounds*, McGraw-Hill Inc., New York, 1969.
- 19 H.B. Jonassen et A. Weissenberg, *Technique of inorganic Chemistry*, vol. III, Wiley, New-York, 1968.
- 20 K. Ziegler et H. Colonius, *Ann.*, 479 (1930) 135.
- 21 M.S. Karasch et O. Reinmuth, *Girgnard reactions of non metallic substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954.
- 22 A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. Chim. France*, 33 (1923) 1414.
- 23 K.H. Slotta et K.B. Jacobi, *J. Prakt. Chem.*, 120 (1929) 249.
- 24 A. Cornu et R. Massot, *Compilation of mass spectral data*, vol. 1, Heyden, London, 1975.
- 25 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4376.
- 26 M.R. Churchill et S.W.Y. Nichang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 691.
- 27 B. Trescott et S.R. Locher, *U.S. Patent* 3 108 139; *Chem. Abstr.*, 60 (1964) 2758.
- 28 R.B. King et A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, (1966) 1837.
- 29 M.J. Bennett, K.A. Simpson, J.K. Hoyano et W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7156.
- 30 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, vol. 1 (1965) 79, Academic Press, London.
- 31 E.O. Fischer et A. Massböl, *Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 32 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Franck et G. Huttner, *Ber.*, 110 (1977) 656.
- 33 J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan et Y. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.