

Preliminary communication

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'UN COMPLEXE MONONUCLEAIRE DU TUNGSTENE PORTANT A LA FOIS UN GROUPEMENT ALKYLIDENE ET UNE DOUBLE LIAISON

CECILIO ALVAREZ TOLEDANO, JACQUES LEVISALLES, MICHELE RUDLER,
HENRI RUDLER *

*Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 127,
Tour 45, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

JEAN-CLAUDE DARAN et YVES JEANNIN

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche Associée au CNRS
No. 608, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

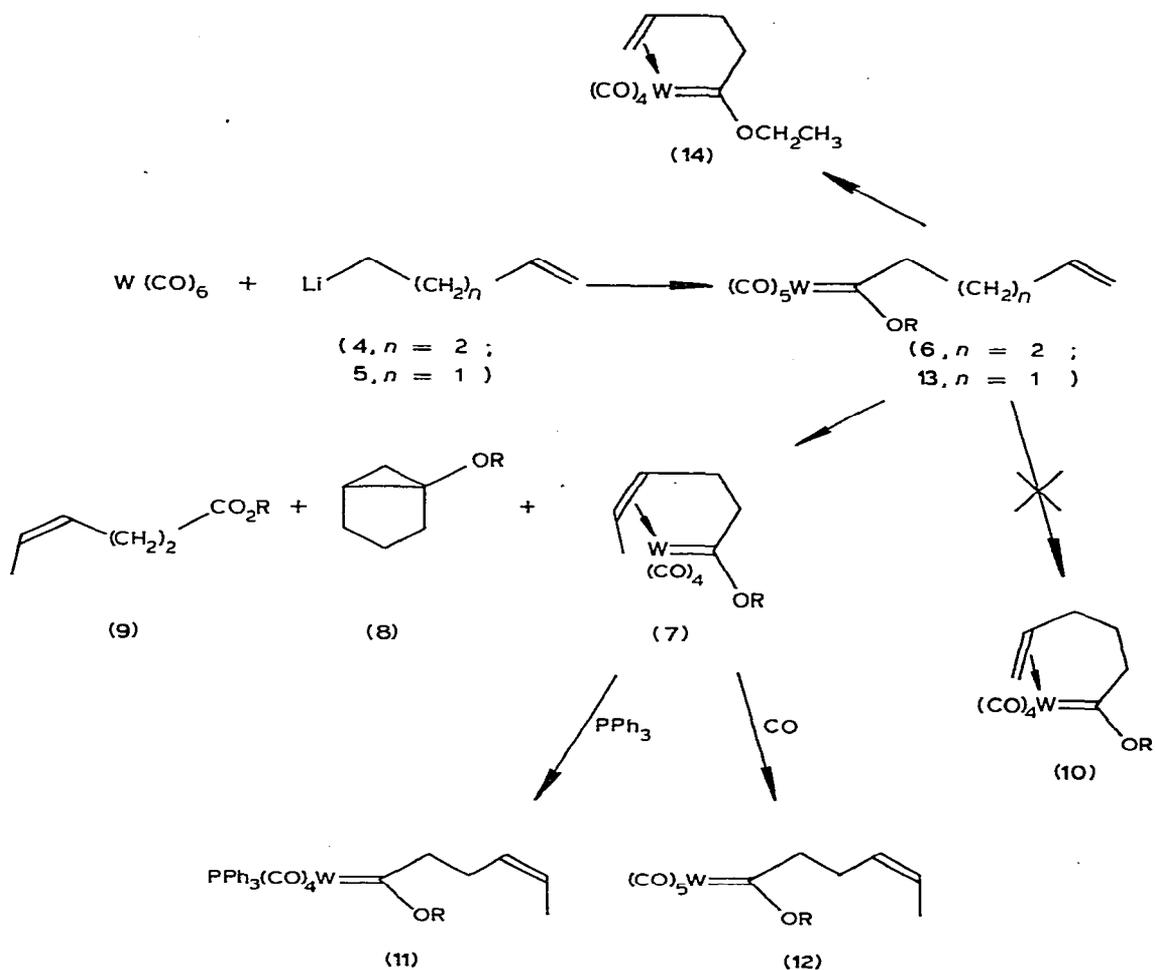
(Reçu le 3 décembre 1981)

Summary

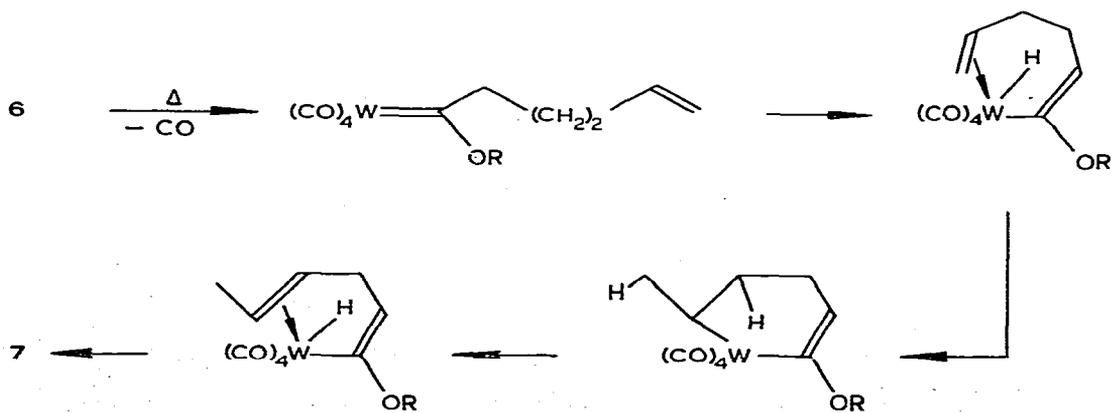
Reaction of $W(CO)_6$ with 4-penten-1-yl lithium and 3-buten-1-yl lithium leads after alkylation to the unsaturated alkylidene complexes $(CO)_5WC(OMe)(CH_2)_3CHCH_2$ (**6**) and $(CO)_5WC(OEt)(CH_2)_2CHCH_2$ (**13**), respectively. Coordination of the double bonds of complexes **6** and **13** occurs in refluxing benzene and gives the isomerized complex $W(CO)_4C(OMe)(CH_2)_2-CHCHCH_3$ (**7**) and complex $W(CO)_4C(OEt)(CH_2)_2CHCH_2$ (**14**). An X-ray structure of complex **14** shows that the alkylidene function and the coordinated double bond are perpendicular to each other.

Le mécanisme de la réaction de métathèse des oléfines proposé par Chauvin et al. [1] fait intervenir des complexes du tungstène de formule générale **1** portant à la fois un groupement alkylidène et une double liaison. Des travaux récents de Hoffmann et al. [2] ont abouti à la conclusion que des conditions géométriques très strictes doivent être réunies pour que la réaction de métathèse puisse avoir lieu: dans des complexes d^6 , seule une géométrie dans laquelle les deux ligands sont colinéaires, peut conduire à la métathèse. De plus de tels complexes ne devraient pas être stables dans cette géométrie.

Bien que l'interaction entre des complexes alkylidéniques et des oléfines ait été établie par Casey et al. à l'aide de composés modèles [3,4], il n'a pas été possible jusqu'à présent de déterminer la géométrie de complexes stables portant les deux fonctions.



SCHEMA 1



SCHEMA 2

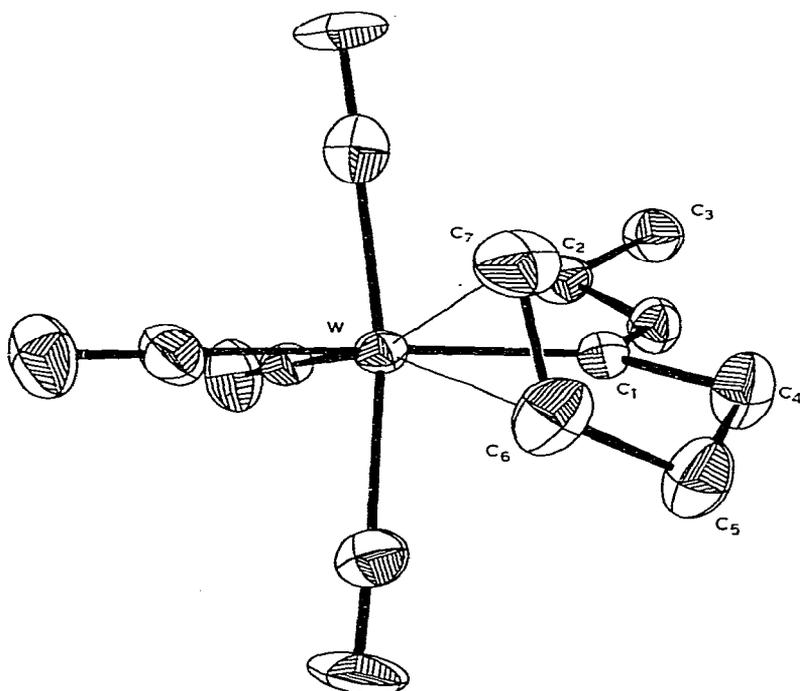


Fig. 1. Structure du composé 14. Longueurs et angles de liaisons importants (Å) et ($^{\circ}$): W—C(1) 2.13(1), W—C(6) 2.45(2), W—C(7) 2.45(2), C(1)—C(4) 1.51(2), C(4)—C(5) 1.54(3), C(5)—C(6) 1.46(3), C(6)—C(7) 1.41(3), C(1)—O(1) 1.33(2), O(1)—C(2) 1.47(2), C(2)—C(3) 1.50(2), W—C(1)—O(1) 134.7(9), W—C(1)—C(4) 120(1), O(1)—C(1)—C(4) 105(1), C(1)—C(4)—C(5) 110(1), C(4)—C(5)—C(6) 112(2), C(5)—C(6)—C(7) 126(2), C(1)—O(1)—C(2) 121(1), O(1)—C(2)—C(3) 107(1).

TABLEAU I

DONNEES SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES 6, 7, 13 ET 14 ET DONNEES CRYSTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSE 14

6: $(CO)_5WC(OMe)(CH_2)_3CHCH_2$ 1H RMN (C_6D_6): 1.35 (m, 2H), 1.80 (q, 2H), 2.9 (dd, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.80 (dm, 2H), 5.55 (m, 1H) ^{13}C RMN ($CDCl_3$): 334 (carbene), 204, 197 (CO), 137, 115 (vinyl), 81 (OCH_3), 64.6, 33.4, 25.8 (CH_2)7: $(CO)_4WC(OMe)(CH_2)_2CHCHCH_2$ 1H RMN (C_6D_6): 1.3 (m, 2H), 1.75 (d, 6Hz, 3H), 2.1 (m, 2H), 3.75 (m, 1H), 3.8 (s, 3H), 4.5 (dm, 12Hz, 1H) ^{13}C RMN ($CDCl_3$): 345 (carbene), 204 (CO), 92.6, 69.3 (vinyl), 81.3 (OCH_3), 52.3, 29.6, 24 (CH_2)13: $(CO)_5WC(OEt)(CH_2)_2CHCH_2$ 1H RMN (C_6D_6): 1.22 (t, 3H), 2.07 (q, 2H), 3.10 (dd, 2H), 4.60 (q, 2H), 4.95 (dm, 2H), 5.3–5.95 (m, 1H)14: $(CO)_4WC(OEt)(CH_2)_2CHCH_2$: F. 56–58 $^{\circ}C$ 1H RMN (C_6D_6): 1.03 (t, 3H), 1.4 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 3.05 (dd, 2H), 4.45 (dq, 2H), 4.95 (m, 1H)

Données cristallographiques

 $C_{11}H_{12}O_5W$, $M = 408$, monoclinique, groupe spatial $P21/c$, a 12.947(6), b 6.677(2), c 14.940(7) Å, β 90.3(1) $^{\circ}$, $Z = 4$, D_c 2.10 $g\ cm^{-3}$, $\mu(Mo-K\alpha)$ 94.8 cm^{-1} .

Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre PHILIPS PW1100 à température ordinaire.

 $R = 0.062$.

14 est fortement coordonnée: les trois protons apparaissent à champ élevé, à 2.15 et 4.95 ppm. On observe ainsi la formation, dans les deux cas, d'un système stable à six chaînons.

Comme 7 et 14 sont les premiers complexes stables du tungstène portant à la fois un carbène et une double liaison, une étude structurale du complexe 14 a été entreprise. Cette structure est représentée sur la Fig. 1: il apparaît que les plans de la double liaison et du groupement alkylidène sont pratiquement orthogonaux (101°), que le carbone carbénique est très près de la double liaison (C(1)—C(6) 2.79 Å) et que la double liaison est symétriquement coordonnée au métal.

Ce résultat, en accord avec les considérations théoriques, explique de ce fait la stabilité thermique des complexes 7 et 14.

Les données spectroscopiques des composés 6, 7, 13 et 14 et les données cristallographique de 14 figurent au Tableau 1.

Des travaux sont en cours pour étudier la décomposition à température plus élevée de 7 et 14 et leur réactivité

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier le Conacyt (Mexique) et le CNRS pour le soutien financier et M. Cahiez (Laboratoire des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie) pour l'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C .

Bibliographie

- 1 J.L. Herrison et Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141 (1970) 161.
- 2 O. Eisenstein, R. Hoffmann et A.R. Rossi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5582.
- 3 C.P. Casey et T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7808.
- 4 C.P. Casey et A.J. Shusterman, *J. Mol. Cat.*, 8 (1980) 1.
- 5 H. Rudler, *J. Mol. Cat.*, 8 (1980) 53.
- 6 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 259.