

Synthèse de complexes du tungstène, du chrome et du rhénium contenant un ligand 1,4-bidenté carbène-alcène

C. Alvarez-Toledano, A. Parlier, H. Rudler*, M. Rudler

Laboratoire de Chimie Organique, UA 408, Université Pierre et Marie Curie, T44, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5 (France)

J.C. Daran, C. Knobler et Y. Jeannin

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, UA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5 (France)

(Reçu le 23 décembre 1986)

Abstract

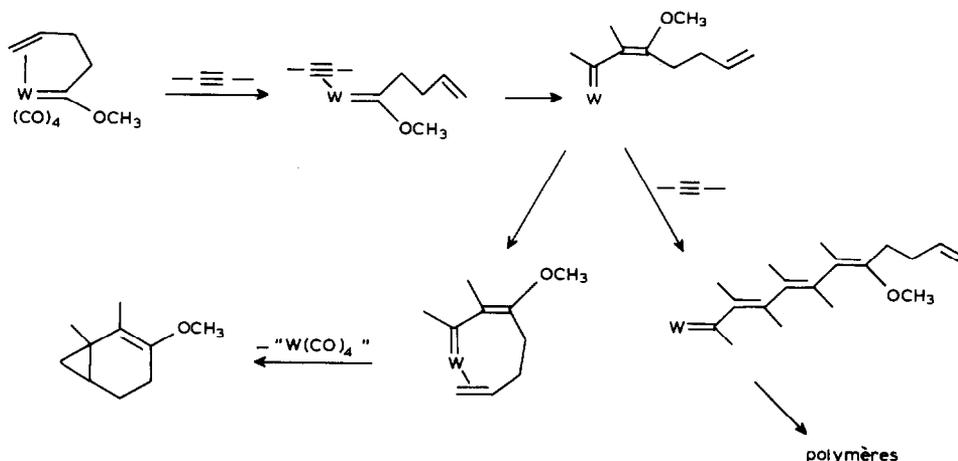
A general synthesis of alkene-carbene complexes of tungsten, chromium and rhenium, containing a six-membered ring system, is outlined and the crystal structure of two new complexes of this type, $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{CH})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ and $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, is described.

Resumé

On décrit la synthèse générale de complexes alcènes-carbènes contenant un système cyclique à six centres et la structure de deux complexes particuliers $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{CH})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ et $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{-CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.

Introduction

Le complexe carbénique du tungstène $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{OR})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, contenant une double liaison coordonnée au métal, présente une réactivité très intéressante qui le démarque nettement des complexes classiques de type Fischer [1,2]. Cette réactivité particulière est liée à la présence d'une double liaison coordonnée qui se prête bien à des réactions de substitution. Deux types de réactions ont en effet été mises en évidence: d'une part, la réaction d'oligomérisation des alcynes conduisant à des systèmes [4.1.0]bicyclohéptaniques [3,4]; d'autre part, la réaction de polymérisation des alcynes [5] et des cycloalcènes conduisant toutes les deux à des polymères



SCHEMA 1

linéaires [6]. Ces réactions ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications et sont illustrées par le Schéma 1.

L'objet de la présente publication est de décrire la synthèse d'une série de complexes carbéniques du tungstène, contenant tous le système cyclique à six centres, et également d'étendre la synthèse de tels systèmes à deux autres métaux qui peuvent intervenir tous les deux dans les réactions d'oligomérisation et de polymérisation des alcynes et des alcènes [7,8], le chrome et le rhénium.

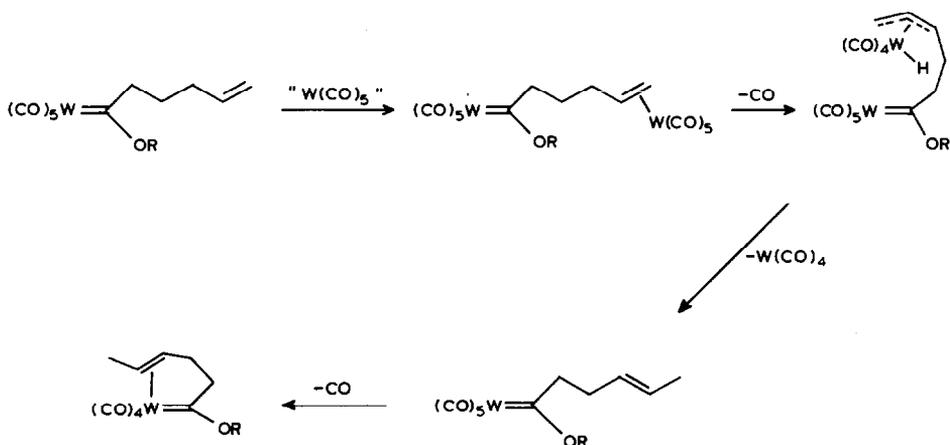
Résultats et discussions

Deux méthodes générales ont été utilisées pour accéder à ces systèmes bidentés: la première est l'introduction directe (ou indirecte) d'une double liaison d'un groupement alkyle en γ d'une fonction carbénique. Des réactions ultérieures permettront de modifier la structure du ligand (et non pas la position de la double liaison) sans toucher à la fonction carbénique; la deuxième méthode est l'isomérisation d'une double liaison d'une chaîne carbonée, située en ω de la fonction carbénique, le nombre d'atomes de carbone entre les deux fonctions étant au départ supérieur à 2 (Schema 2).

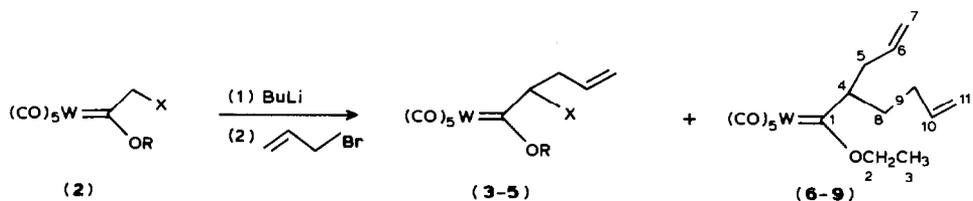
(a) Méthode directe

Cette méthode est illustrée par la synthèse des complexes **12** à **18**, par l'intermédiaire des complexes **1**, **6** à **9** dans lesquels la double liaison carbone-carbone est libre. Il est à remarquer que, dans le cas où X = H, on assiste, non pas à la formation du produit de monoalkylation **1**, mais à la formation du produit de dialkylation **6**, même en opérant avec un défaut d'agent alkylant. Les spectres de RMN ¹H et ¹³C sont en accord avec les structures proposées. Il est à noter que, dans le cas du complexe **6**, les deux doubles liaisons sont équivalentes, les carbones de la double liaison ne donnant que deux signaux en RMN ¹³C (Tableau 1).

Un certain nombre de ces complexes ont été modifiés par la suite, modifications qui ne changent pas la position de la double liaison. C'est ainsi que les complexes **6**



SCHEMA 2



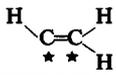
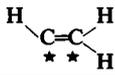
(a : $R = CH_3$, b : $R = CH_2CH_3$; 2, $X = H$; 3 : $X = CH_2CH_2CH=CH_2$; 4 : $X = CH_2CH_2Ph$;

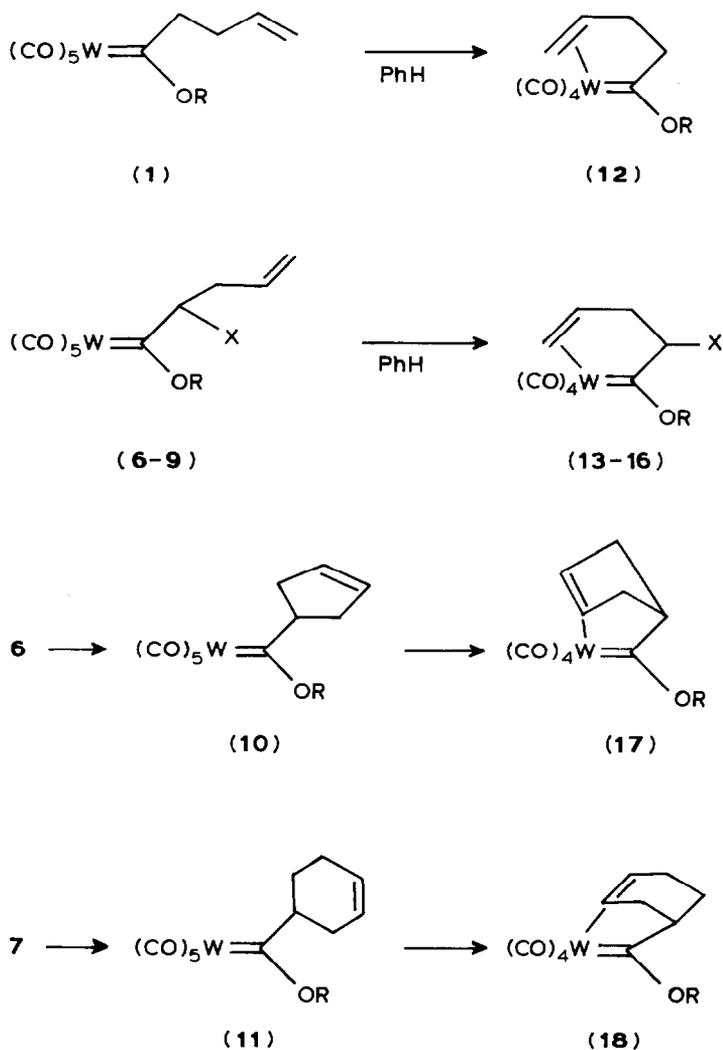
5 : $X = (CH_2)_8CH=CH_2$; 6-9 : $X = CH_2CH=CH_2$)

SCHEMA 3

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES CARACTÉRISTIQUES EN RMN ^{13}C (δ , ppm) DES CARBONES CARBÉNIQUES ET DES CARBONES DES DIFFÉRENTES DOUBLES LIAISONS

Complexes	W=C*		Complexes	W=C*	
1b	332.6	136.5 115.8	15b	342	84.7 59.7
12b	342	89 60	23b	334	137 115
6a	342	135.5 117.2	33b	342	84.5 60.3
13a	343	113.3/85.0 116.9/59.6	24a	343	92.6 81.9
8b	338	135.2 117.1	26b	345	90.6 88.7



SCHEMA 4

et 7 ont été transformés en complexes 10 et 11 par une réaction de métathèse intramoléculaire effectuée sur les deux doubles liaisons carbone-carbone. Ces deux nouveaux complexes ont déjà été décrits par ailleurs [9,10].

La deuxième étape de cette synthèse est la complexation sélective de la double liaison en γ de la fonction carbénique. Cette réaction se fait en général avec de bons rendements, de façon thermique. Ainsi, le chauffage des complexes 6 à 11, dans le benzène à reflux conduit aux complexes 12 à 18. Dans le cas des complexes 7 et 8, c'est uniquement la double liaison conduisant au système cyclique à six centres qui se coordine.

Tous ces complexes ont la particularité de présenter une absorption en ultra-violet, à environ 500 nm, qui est responsable de leur couleur rouge. Cette absorption traduit deux faits importants qui caractérisent tous ces complexes du tungstène (et

TABLEAU 2

DONNÉES EN SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES CARBÉNIQUES

$W(CO)_6$		$(CO)_5W$ (1b)		$(CO)_5W$ (2a)		$(CO)_5W$ (3b)		$(CO)_4W$ (12b)	
nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ
		375	9245	370	8310	372	11130	502	224
		350	7785	350	8110	352	10320	348	5490
350	1000							348	5490
333	1680								
313	3250								
288	17600								

$(CO)_4W$ (24b)		$(CO)_4W$ (13b)		$(CO)_4W$ (7b)		$(CO)_4W$ (8b)		$(CO)_4W$ (33b)	
nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ
500	329	512	345	512	382	512	512		
350	8268	370	6458	350	7300	350	12000	350	6278
								325	5558

du chrome): la formation d'un système cyclique à six centres et la géométrie particulière de la double liaison carbone-carbone par rapport à la double liaison tungstène-carbone (Tableau 2). Nous avons montré que ces deux fonctions étaient perpendiculaires dans le cas du complexe 12. Cette géométrie particulière se

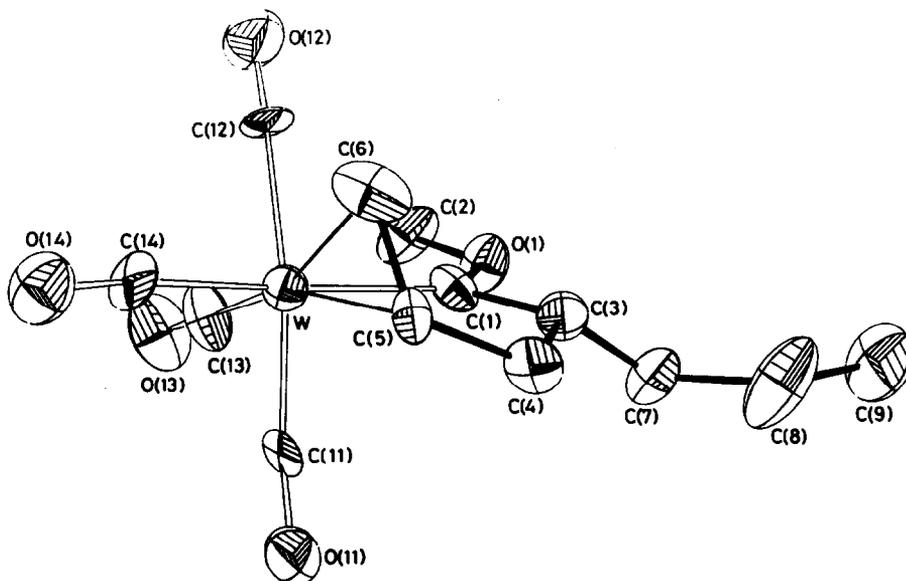


Fig. 1. Vue ORTEP du composé 13. Les ellipsoïdes représentent 25% de probabilité.

retrouve effectivement dans le complexe **13** dont la projection ORTEP apparait sur la Fig. 1. Il en résulte que la présence d'une insaturation supplémentaire ne modifie en rien le cours de la réaction de coordination de la double liaison.

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C confirment pas ailleurs la présence d'une double liaison libre et d'une double liaison coordonnée (Tableau 1). Alors que dans le complexe **6** on observait deux signaux à 135.5 et 117.2 ppm, dans le complexe **13**, les deux doubles liaisons donnent des signaux respectivement à 135.5 et 117 ppm (double liaison libre) et à 85.0 et 59.9 ppm (double liaison coordonnée). Dans le cas où le complexe de départ possède deux chaînes insaturées non équivalentes, comme c'est le cas de **7**, **8** et **9**, c'est toujours la double liaison située à deux atomes de carbone de la fonction carbénique qui se coordine au centre métallique. On obtient ainsi respectivement les complexes **14**, **15** et **16**. Par ailleurs, aucune interaction entre le groupement phényle et le centre métallique n'est observée. On peut donc dire que la formation d'un système cyclique à six centres est une réaction générale qui n'est aucunement perturbée par la présence d'une autre insaturation dans le ligand organique.

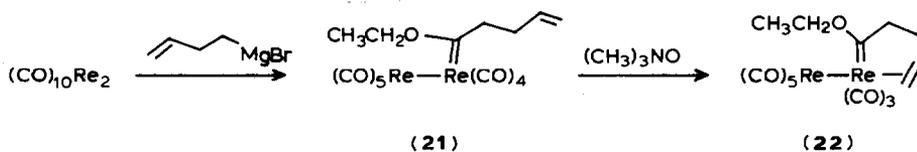
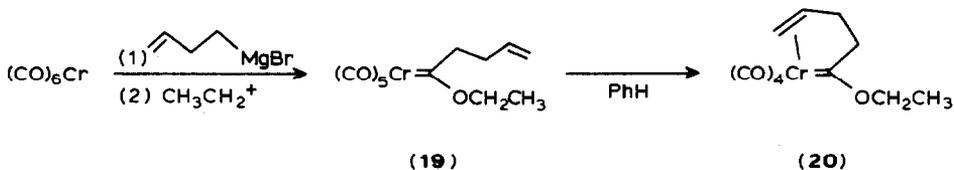
Cas du chrome et du rhénium. La chimie des complexes carbéniques du chrome et du rhénium a été bien développée par Fischer et ses collaborateurs [11].

L'interaction des complexes du chrome avec les dérivés acétyléniques a trouvé des applications importantes en synthèse organique [7,12].

Aussi avons-nous essayé de synthétiser les complexes du chrome et du rhénium comportant le ligand 1,4 bidenté pour en étudier la réactivité vis-à-vis des alcynes et des cycloalcènes. Ainsi, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ réagit avec le magnésien du bromure de butényle, dans les mêmes conditions que $\text{W}(\text{CO})_6$, pour donner le complexe carbénique attendu **19**, avec un rendement de 24%. Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C présentent beaucoup de points communs avec les spectres correspondants du complexe carbénique du tungstène **6**.

La réaction de coordination de la double liaison s'effectue dans le benzène à reflux, et conduit avec un rendement médiocre, au complexe **20** qui se présente sous la forme d'une huile rouge. Les spectres de RMN ^1H montrant des multiplets à 5.1 (1H) et 3.0 ppm (2H) et de masse (perte d'un groupement CO par rapport au produit de départ) confirment la présence d'une double liaison coordonnée.

Le cas du rhénium est particulier, puisque l'on part d'un complexe dinucléaire. Il est connu [13-16] que $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ peut conduire à des complexes μ -alkylidéniques,



di- μ -alkylidéniques, monocarbéniques et dicarbéniques terminaux, la nature du produit final dépendant, en général, des conditions expérimentales.

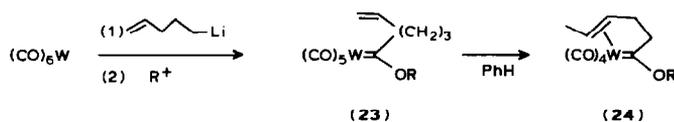
La réaction du magnésien du bromure de butényle, dans nos conditions habituelles, conduit, avec un bon rendement, au complexe monocarbénique attendu **21**, qui se présente sous forme de cristaux jaunes. Le spectre de RMN ^{13}C confirme la position terminale de la fonction carbénique (signal à 321 ppm) et la présence d'une double liaison libre (signaux à 135 et 115 ppm). Cette structure a été confirmée par une analyse aux rayons X qui montre une fonction carbénique en position équatoriale, une géométrie *cis* du groupement éthyle et de la chaîne insaturée avec un angle $\text{Re}(2)\text{-C}(1)\text{-O}(1)$ normal de 117° . Il est également à noter que la double liaison libre est très éloignée du centre métallique qui ne porte pas la fonction carbénique. Cette géométrie particulière implique que la coordination de la double liaison, si elle se fait, aura lieu sur le centre métallique qui porte déjà la fonction carbénique (voir Fig. 2).

La réaction de coordination de la double liaison ne se fait pas thermiquement, probablement à cause de la moindre labilité des groupements CO. Elle a néanmoins pu être effectuée en créant, par voie chimique, un site de coordination vacant. En effet, le traitement du complexe **21** par l'oxyde de triméthylamine [17], à température ordinaire, conduit à un nouveau complexe jaune. Sa masse (708) indique la perte d'un groupement CO au cours de cette réaction; les spectres de RMN ^{13}C et ^1H confirment la présence d'un carbène terminal et d'une double liaison coordonnée: on observe, en RMN ^{13}C , un signal à 321 ppm et deux signaux à 81 et à 53 ppm. En RMN ^1H , on note la présence d'un multiplet à 4.41 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) et de deux doublets à 2.90 et 2.74 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et $\text{CH}=\text{CH}$ *trans*). Etant donné que ce complexe se présente sous la forme d'une huile, il n'a pas été possible de déterminer la géométrie de la fonction carbénique par rapport à la double liaison carbone-carbone.

(B) Formation d'un système cyclique à six centres par isomérisation d'une double liaison en ω de la fonction carbénique

Nous avons observé [18,19], lors de la coordination thermique de la double liaison du complexe **23**, la formation d'un complexe **24** qui résulte à la fois de l'isomérisation de la double liaison terminale et de la coordination de cette double liaison interne au centre métallique. Ceci fut le premier exemple de la formation d'un système métallacyclohexanique très stable. Une telle réaction fut également décrite par Casey [20] dans le cas de complexes carbéniques contenant un hétéroatome dans la chaîne insaturée.

Le complexe **24**, qui a été obtenu avec un rendement de 23%, présente la même géométrie que le complexe **6**. Ceci a été confirmé en étudiant son absorption en UV (Tableau 2) et sa structure aux rayons X. La formation, par isomérisation thermique, d'un système cyclique à six centres est également observée dans le cas où les deux fonctions carbène et alcène sont séparées respectivement par quatre et cinq atomes de carbone.



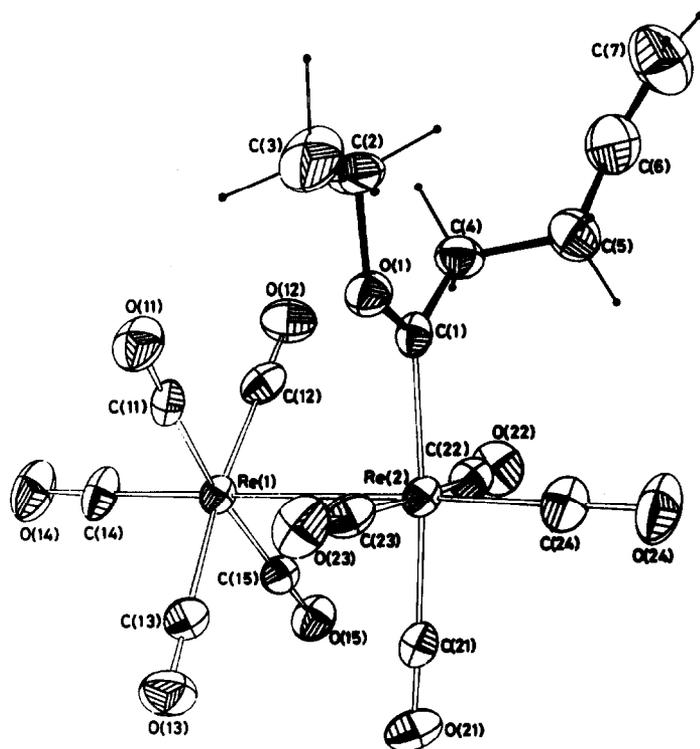
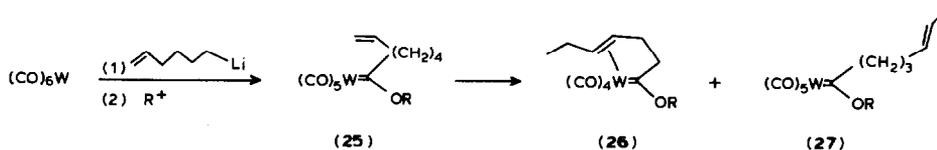


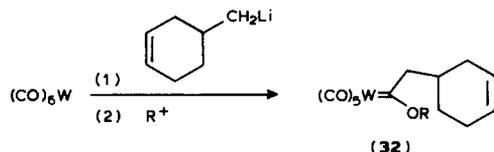
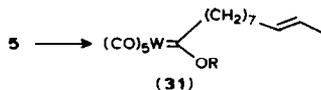
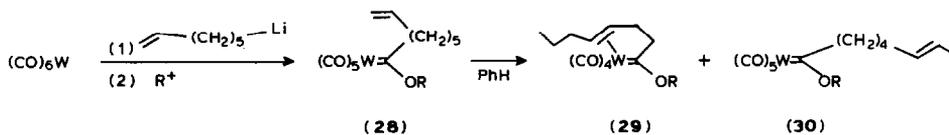
Fig. 2. Vue ORTEP du composé 21. Les ellipsoïdes représentent 25% de probabilité.



Alors que le complexe **26** se forme à partir de **25** avec un rendement de 11%, seules de faibles quantités de complexe **29** ont pu être décelées lors de la réaction d'isomérisation de **28**. Le complexe **29** est d'ailleurs très instable et se décompose lors des essais de séparation sur silice. Le spectre de RMN ^1H du complexe **26** confirme sa structure: on y observe en effet deux signaux à 4.58 et 3.97 ppm dûs à une double liaison disubstituée coordonnée et deux triplets à 1.06 et à 0.86 ppm dûs à deux groupements éthyle.

Il s'avère que dans le cas des complexes **25** et **28**, la réaction principale est la réaction d'isomérisation de la double liaison terminale: on isole, en effet, à côté du complexe **26**, le complexe **27**, et à côté de **29**, le complexe **30**. Dans le cas du complexe **5**, le produit unique de la réaction est le complexe **31**.

Afin de montrer que cette réaction d'isomérisation est propre aux doubles liaisons terminales, nous avons synthétisé, à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ et du magnésien correspondant, le complexe **32** et l'avons soumis à la réaction de coordination thermique: même en présence de $\text{W}(\text{CO})_6$, aucune réaction d'isomérisation (ou de coordination) n'est observée.



Mécanisme de la réaction d'isomérisation. Il est connu [21] que $\text{W}(\text{CO})_6$ est un catalyseur d'isomérisation des doubles liaisons terminales en doubles liaisons internes. Il est vraisemblable que dans les cas étudiés dans ce travail, le responsable de l'isomérisation observée est également $\text{W}(\text{CO})_6$. En effet, dans les réactions thermiques, on observe toujours la formation de faibles quantités de $\text{W}(\text{CO})_6$, par suite de la décomposition thermique des complexes carbéniques. On peut donc imaginer que dans le complexe **25** par exemple, on ait une double réaction d'isomérisation qui conduit, par l'intermédiaire de **27**, au complexe **26**. On peut proposer, comme Hammond l'a fait [21], un mécanisme par complexes π -allyliques (Schéma 2). La diminution de rendement en passant de **23** à **25** et à **28** est vraisemblablement due d'une part à l'augmentation de l'encombrement stérique de la double liaison formée par isomérisation, d'autre part, à la difficulté croissante de formation du complexe π initial lorsque l'on passe d'une double liaison terminale à une double liaison interne ou à une double liaison d'un dérivé cyclohexénique.

Conclusion

Cette étude a montré que la formation d'un système cyclique à six centres, soit directement, soit par une réaction d'isomérisation de double liaison, est une réaction quasiment générale et que de plus la géométrie adoptée dans le produit final est toujours celle dans laquelle la double liaison carbone-carbone est perpendiculaire à la double liaison tungstène-carbone.

Partie expérimentale

Indications générales. Toutes les réactions ont été effectuées sous argon sec, dans des appareils séchés à l'étuve. Le benzène, l'éther (Et_2O) et le tétrahydrofurane (THF) ont été distillés sur LiAlH_4 . Les chromatographies préparatives ont été effectuées sur silice Merck (70-230 Mesh), les plaques analytiques avec de la silice Merck G60.

Les spectres de RMN ont été enregistrés soit sur des spectromètres JEOL C60 HL et FX-90, soit sur des appareils Bruker WM 250 et WM 500.

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Beckman 4240, les spectres UV sur un appareil Beckman DK 2A. Les points de fusion ont été pris sur appareil Reichert Kofler.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil KRATOS MS 3P.

Complexe 4a. A une suspension de $W(CO)_6$ (16 g, 40 mmoles) dans le THF (200 ml), on ajoute un équivalent de $Ph(CH_2)_3MgBr$ dans le THF, à température ordinaire et agite pendant 4 h. Après évaporation du solvant sous vide, on extrait à l'éther de pétrole, lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 et évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur silice. Le complexe 4 est élué à l'éther de pétrole (9.1 g, 45%). Aiguilles jaunes. F 38°C. IR ($CHCl_3$): $\nu(CO)$ 2070, 1980, 1938 cm^{-1} . RMN 1H (60 MHz, $CDCl_3$): δ 7.017 (5H, s, aromatique), 4.75 (2H, q, J 9 Hz, $C(2)H_2$), 3.2 (2H, m, $C(4)H_2$), 2.6 (2H, m, $C(6)H_2$), 1.8 (2H, m, $C(5)H_2$), 1.5 (3H, t, J 9 Hz, $C(3)H_3$). RMN ^{13}C (90 MHz, $CDCl_3$): δ 333.9 (C(1)), 197.3 (CO), 141, 128.5, 128.4, 126 (aromatiques), 80.6 (C(2)), 64.7 (C(4)), 35.5 (C(6)), 27.9 (C(5)), 14.6 (C(3)); $m/z = 500 (M^+)$.

Complexes 5b. A une suspension de $W(CO)_6$ (12 g, 30 mmoles) dans le THF (150 ml) on ajoute un équivalent de 10-undécène-1-yl lithium. On isole de la façon habituelle et purifie sur gel de silice. On obtient ainsi le complexe 5a sous forme d'une huile jaune (7.8 g, 41%). RMN 1H (60 MHz, $CDCl_3$): δ 5.72 (1H, m, $CH=CH_2$), 5.10 (2H, m, $CH_2=CH$), 4.9 (2H, q, J 7 Hz, OCH_2), 3.2 (2H, m, $W=C-CH_2$), 2.1 (2H, m, $CH_2-CH=CH_2$), 1.57 (3H, t, J 7 Hz, CH_2CH_3), 1.27 (14H, m, $7XCH_2$); $m/z: 534 (M^+)$.

Complexe 7a. A une solution de complexe 3a (8.6 g, 19 mmoles) dans le THF est ajouté 1 équivalent de BuLi dans l'hexane, à $-60^\circ C$, puis du bromure d'allyle (2.38 g, 19 mmoles). On extrait de la façon habituelle et obtient le complexe 7 (6 g, 63%) sous forme d'une huile jaune. IR ($CHCl_3$) $\nu(CO)$: 2068, 1980, 1940 cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, 60 MHz): δ 5.75 (2H, m, $2X-CH=CH_2$), 5.0 (4H, m, $2XCH_2=CH$), 4.55 (3H, s, OCH_3), 4.12 (1H, m, CH), 2.2 (4H, m, $C(6)H_2$ et $C(9)H_2$), 1.52 (2H, m, $C(5)H_2$). RMN ^{13}C C_6D_6 , 90 MHz): δ 342.8 (C(1), 197.6 (CO), 138.4, 135.6 (C(10) et C(7)), 116.9, 115.4 (C(8) et C(11)), 72 (C(4)), 70 (C(2)), 36.4, 31.8, 31.3 ($3XCH_2$); $m/z: 476 (M^+)$.

Complexe 8b. Il est préparé selon la même méthode que le complexe 7. Huile jaune. Rendement: 92%. IR ($CHCl_3$): $\nu(CO)$ 2070, 1980, 1940 cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, 60 MHz): δ 7.47 (5H, s, aromatiques), 5.75 (1H, m, C(6)H) 5.12 (2H, m, $C(7)H_2$), 4.87 (2H, q, J 8 Hz, $C(7)H_2$), 4.15 (1H, m, C(4)H), 2.90–2.05 (4H, m, $C(5)H_2$ et $C(9)H_2$), 1.47 (3H, t, J 8 Hz, $C(3)H_3$), 1.25 (2H, m, $C(8)H_2$) RMN ^{13}C (90 MHz, $CDCl_3$): δ 338 (C(1)), 203, 197.3 (CO), 135.2 (C(6)), 141.8 (C(10)), 128.4 (C(11)), 128.2 (C(12)), 125.9 (C(13)), 117.1 (C(7)), 80.6 (C(2)), 71.8 (C(4)), 36.2, 34 et 33.8 (C(5), C(4) et C(8)), 14.5 (C(3)); $m/z: 540 (M^+)$.

Complexe 9. Il est préparé comme le complexe 7. Huile jaune. Rendement: 20%. RMN 1H (C_6D_6 , 60 MHz): δ 5.5 (2H, m, $2XCH=CH_2$), 4.8 (4H, m, $2XCH_2=CH$), 4.5 (2H, q, OCH_2), 3.95 (1H, m, C(4)H), 1.90 (4H, m, $2XCH_2CH=CH_2$), 1.1 (14H, m, $7CH_2$), 1.0 (3H, t, CH_2CH_3); $m/z: 574 (M^+)$.

Complexe 14. On chauffe le complexe 7 (2 g, 4 mmoles) dans le benzène (30 ml) pendant 12 h. On évapore le solvant et chromatographie le résidu sur silice; on obtient ainsi 14 (0.8 g, 43%) sous forme de cristaux rouges. F 62°C. RMN 1H

(CDCl₃, 60 MHz): δ 6.2–4.75 (4H, m, C(11)H₂, C(10)H, C₆H), 4.5 (3H, s, OCH₃), 3.37 (2H, m, C(7)H₂), 3.02–1.4 (7H, m, C(5)H₂, C(8)H₂, C(9)H₂, C(4)H); m/z : 448 (M^+)

Complexe 15b. Rendement: 32%, cristaux rouges. F 90 °C. IR (CHCl₃): ν (CO) 2030, 1936, 1880 cm⁻¹. RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 7.2 (5H, m, aromatiques), 5.32 (1H, m, C(6)H), 4.73 (2H, m, J 7 Hz, C(2)H₂), 3.42 (1H, dd, J 13.9 Hz C(7)H), 3.35 (1H, dd, J 9.1 Hz, C(7)H), 3.15 (1H, m, C(5)H), 2.52 (1H, m, C(5)H), 1.95 (1H, m, C(8)H), 1.77 (1H, m, C₄H), 1.6 (1H, m, C(8)H), 1.54 (3H, t, J 7 Hz, C(3)H₃). RMN ¹³C (90 MHz, CDCl₃): δ 342.0 (C(1)), 211.4, 208.3 et 203.6 (CO), 141.7 (C(10)), 128.4 (C(11)), 128.1 (C(12)), 125.9 (C(13)), 84.7 (C(6)), 80.0 (C(2)), 60.8 (C(4)), 59.7 (C(7)), 35.2, 33.4 et 31.3 (C(5), C(8), C(9)), 14.6 (C(3)); m/z : 512 (M^+).

Complexe 16b. Rendement: 50%, huile rouge. RMN ¹H (CDCl₃, 60 MHz): δ 5.5 (2H, C(6)H et C(16)H), 4.6 (2H, q, OCH₂), 3.5 (1H, d, J 15 Hz, C(7)H), 3.4 (1H, d, J 7.5 Hz, C(7)H), 1.95 (4H, m, C(5)H₂), C(15)H₂), 1.5 (3H, t, OCH₂CH₃), 1.2 (14H, m, 7CH₂); m/z : 546 (M^+).

Complexe 19a. A une suspension de Cr(CO)₆ (15 g, 67 mmoles) dans le THF anhydre (150 ml), sous azote, on ajoute une quantité stoechiométrique de magnésien de bromure butényle (0.5 M) dans le THF. On agite pendant 4 h à température ordinaire, évapore le solvant, reprend à l'eau, ajoute Me₃OBF₄ jusqu'à pH acide, puis extrait à l'éther de pétrole.

Une chromatographie sur silice fournit le complexe **19a** sous forme d'une huile jaune (2.5 g, 12%). RMN ¹H (C₆D₆, 60 MHz): δ 6.4 (1H, m, C(7)H), 5.1 (2H, m, C(6)H₂), 4.8 (2H, q, C(2)H₂), 3.4 (2H, m, C(4)H₂), 2.3 (2H, m, C(5)H₂). RMN ¹³C (C₆D₆, 90 MHz): δ 315 (C(1)), 223 et 210 (CO), 136 (C(6)), 115 (C(7)), 67 (C(2)), 62 (C(4)), 30 (C(5)); m/z : 304 (M^+).

Complexe 20a. On chauffe une solution de complexe **19a**, dans le benzène (50 ml) à reflux, pendant 24 h, puis chromatographie le résidu sur silice. On obtient le complexe **20a** (0.3 g) sous forme d'une huile rouge (peu stable à l'air). RMN ¹H (C₆D₆, 60 MHz): δ 5.0 (1H, m, C(6)H), 4.2 (3H, s, OCH₃), 3.0 (3H, m, C(7)H₂ et C(3)H), 2.0 (3H, m, C(4)H₂ et C(3)H); m/z : 276 (M^+).

Complexe 21b. A une suspension de Re₂(CO)₁₀ (1 g, 1.5 mmoles) dans le THF anhydre (20 ml), on ajoute un équivalent de magnésien du bromure de butényle dans le THF.

On agite pendant 3 h à la température ambiante, puis on élimine le THF sous vide. On ajoute de l'eau (100 ml) puis Et₃OBF₄ jusqu'à réaction acide. On extrait à l'éther de pétrole, lave à NaHCO₃, à l'eau, puis sèche sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on filtre sur gel de silice et obtient le complexe **21** (0.9 g, Rdt. 80%). F 42 °C. RMN ¹H (C₆D₆, 250 MHz): δ 5.53 (1H, m, C(6)H), 4.97 (2H, m, C(7)H₂), 3.77 (2H, m, C(2)H₂), 2.99 (2H, m, C(4)H₂), 2.07 (2H, m, C(5)H₂), 0.94 (t, 3H, C(3)H₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 90 MHz): δ 321 (C(1)), 198 (CO), 135 (C(2)), 115 (C(7)), 75 (C(2)), 59 (C(4)), 31 (C(5)), 13 (C(3)); m/z : 736 (M^+).

Complexe 22b. A une solution du complexe **21** (1 g, 1–3 mmoles) dans le THF sec (20 ml), on ajoute (CH₃)₃NO₂H₂O (0.15 g, 1.3 moles). On laisse à la température ambiante pendant 18 h, puis, après évaporation du solvant, on chromatographie sur gel de silice. On élue à l'éther de pétrole, du produit de départ (0.160 g) puis, à CH₂Cl₂, le complexe **22** (0.370 g) sous forme d'une huile jaune. RMN ¹H (C₆D₆, 250 MHz): δ 4.44 (1H, m, C(6)H), 3.77 (2H, m, C(2)H₂), 2.90 (1H,

m, C(7)H), 2.74 (1H, m, C(7)H), 2.35 (1H, m, C(5)H), 2.10 (1H, m, C(5)H), 1.72 (1H, m, C(4)H), 0.94 (1H, m, C(4)H), 0.94 (3H, t, C(3)H₃). RMN ¹³C (C₆D₆, 90 MHz): 321 (C(1)), 199–196 (CO), 81 (C(6)), 76 (C(2)), 53 (C(7)), 50 (C(4)), 30 (C(5)), 14 (C(3)); *m/z*: 708 (*M*⁺).

Complexe 26b. A une suspension de W(CO)₆ (10 g, 28.5 mmoles) dans le THF (150 ml), on ajoute un équivalent de magnésien de bromure d'héxényle dans le THF. On agite pendant 4 h, évapore le solvant, extrait à l'éther de pétrole et chromatographie sur silice. On obtient ainsi une huile jaune (3.9 g, 29%). IR (CHCl₃): $\nu(\text{CO})$ 2068, 1980, 1940 cm⁻¹. RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃): δ 5.75 (1H, m, C(8)H), 4.90 (4H, m, OCH₂ et C(9)H₂), 3.2 (2H, m, C(4)H₂), 2.1 (2H, m, C(7)H₂), 1.6 (7H, m, C(5)H₂, C(6)H₂ et C(3)H₃). RMN ¹³C (90 MHz, CDCl₃): δ 334.2 (C(1)), 203.2 (CO), 197.3 (CO), 138.2 (C(9)), 114.8 (C(8)), 80.6 (OCH₂), 64.9 (C(4)), 33.5 (C(7)), 28.4 (C(5)), 25.9 (C(6)), 14.7 (C(3)); *m/z*: 464 (*M*⁺).

Complexes 27b et 26b. Une solution de 25b (4 g, 8 mmoles) est chauffée sous reflux, dans le benzène (100 ml) pendant 24 h. La chromatographie fournit tout d'abord le complexe 27b (2.4 g, 64%) sous forme d'une huile jaune. IR (CHCl₃): $\nu(\text{CO})$ 2070, 1980, 1940 cm⁻¹. RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃): δ 5.45 (2H, m, C(7)H et

TABLEAU 3

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS D'ENREGISTREMENT

	13	21
Métal	W	Re-Re
Formule	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ W	C ₁₆ H ₁₂ O ₁₀ Re ₂
Masse mol.	434,1	236,7
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1
<i>a</i> , Å	17.253(7)	11.400(6)
<i>b</i> , Å	11.089(5)	11.037(3)
<i>c</i> , Å	7.696(3)	9.538(3)
α , °	–	113.22(2)
β , °	–	75.84(3)
γ , °	–	102.26(2)
<i>V</i> , Å ³	1472	1060
<i>Z</i>	4	2
Dim. cristal, mm	0.09 × 0.17 × 0.31	0.112 × 0.2 × 0.23
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$, cm ⁻¹	82.7	121.1
ρ CALC, g cm ⁻³	1.96	2.31
Température, °C	20	20
Diffractomètre	Philips	Philips
Largeur de balayage, deg.	1.2 + 0.35 tan θ	0.9 + 0.35 tan θ
Domaine angulaire, deg	3 < 2 θ < 50	3 < 2 θ < 50
Type de balayage	θ -2 θ	θ -2 θ
Reflections mesurées	1511	3983
Reflections indépendantes	1439	3983
Reflect. observées	1167	2904
Critère	$F > 6\sigma(F)$	$F > 6\sigma(F)$
Programme utilisée	SHELX76	SHELX76
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.054	0.032
$R_w = (\sum_w (F_o - F_c)^2 / \sum_w F_o^2)^{1/2}$	0.058	0.035
Schema de pondération	1/ $\sigma^2(F_o)$	0.9/ $\sigma^2(F_o)$
<i>N</i> (refle.)/ <i>N</i> (variables)	6.8	11.3

TABLEAU 4

COORDONNEES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES EQUIVALENTS:

$$B_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Atome	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
<i>Composé 21</i>				
Re(1)	0.29528(4)	0.23621(4)	0.54137(5)	4.13(2)
Re(2)	0.27025(4)	0.14233(4)	0.20131(5)	3.93(2)
C(1)	0.180(1)	0.303(1)	0.249(1)	4.4(4)
O(2)	0.2485(7)	0.4153(7)	0.2448(8)	5.2(3)
C(2)	0.205(1)	0.539(1)	0.269(2)	7.4(6)
C(3)	0.314(2)	0.625(1)	0.225(2)	9.2(8)
C(4)	0.044(1)	0.304(1)	0.275(1)	6.2(5)
C(5)	0.001(1)	0.257(2)	0.122(2)	7.8(7)
C(6)	-0.127(2)	0.286(2)	0.142(2)	9.2(8)
C(7)	-0.157(2)	0.354(2)	0.080(2)	11.8(11)
O(11)	0.3646(8)	0.5191(8)	0.522(1)	7.0(4)
C(11)	0.341(1)	0.417(1)	0.531(1)	4.6(4)
O(12)	0.0232(9)	0.285(1)	0.627(1)	7.9(5)
C(12)	0.124(1)	0.266(1)	0.596(1)	5.6(5)
O(13)	0.5637(8)	0.172(1)	0.405(1)	8.0(4)
C(13)	0.467(1)	0.196(1)	0.455(1)	5.4(5)
O(14)	0.328(1)	0.340(1)	0.880(1)	9.6(5)
C(14)	0.315(1)	0.299(1)	0.753(1)	6.6(5)
O(15)	0.2171(9)	-0.0621(8)	0.507(1)	6.7(4)
C(15)	0.246(1)	0.047(1)	0.520(1)	4.8(4)
O(21)	0.4188(9)	-0.0827(8)	0.150(1)	7.5(4)
C(21)	0.362(1)	-0.002(1)	0.168(1)	4.7(4)
O(22)	0.0286(8)	-0.0297(9)	0.282(1)	7.7(4)
C(22)	0.118(1)	0.033(1)	0.253(1)	5.2(4)
O(23)	0.5127(8)	0.3295(8)	0.156(1)	6.7(4)
C(23)	0.425(1)	0.261(1)	0.172(1)	4.9(4)
O(24)	0.248(1)	0.037(1)	-0.142(1)	8.8(5)
C(24)	0.257(1)	0.077(1)	-0.011(1)	5.7(5)
<i>Composé 13</i>				
W	0.06695(5)	0.19374(8)	1.0112(1)	4.51(2)
C(1)	0.162(1)	0.318(2)	1.010(3)	4.9(6)
O(1)	0.2375(8)	0.299(1)	1.013(3)	6.6(5)
C(2)	0.270(1)	0.174(2)	1.028(5)	8.4(10)
C(3)	0.149(1)	0.453(2)	0.993(5)	5.9(7)
C(4)	0.064(1)	0.482(2)	1.009(4)	5.6(6)
C(5)	0.008(1)	0.386(2)	0.944(3)	4.5(6)
C(6)	0.016(2)	0.318(4)	0.792(3)	7.7(11)
C(7)	0.202(2)	0.534(2)	1.087(4)	6.8(9)
C(8)	0.197(2)	0.668(3)	1.034(7)	12.1(17)
C(9)	0.248(3)	0.743(3)	0.999(8)	12.8(15)
C(11)	0.050(2)	0.231(3)	1.256(4)	9.3(12)
O(11)	0.022(2)	0.282(2)	1.382(3)	10.5(9)
C(12)	0.107(2)	0.111(4)	0.792(4)	10.0(13)
O(12)	0.132(1)	0.059(2)	0.683(3)	10.8(10)
C(13)	0.113(2)	0.060(3)	1.138(4)	7.3(11)
O(13)	0.135(1)	-0.022(2)	1.212(4)	10.0(10)
C(14)	-0.035(1)	0.109(2)	0.982(5)	5.0(8)
O(14)	-0.091(1)	0.062(2)	0.983(4)	8.7(7)

C(8)H), 4.9 (2H, q, J 8 Hz, C(2)H₂), 3.2 (2H, m, C(4)H₂), 2.0 (2H, m, C(6)H₂), 1.65 (3H, d, J 4 Hz, C(9)H₃), 1.57 (3H, t, J 8 Hz, C(3)H₃); m/z : 464 (M^+). Puis le complexe **26b** (0.4 g, 11%), huile rouge. RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆): δ 4.58 (1H, m, C(6)H), 4.46 (2H, m, C(2)H₂), 3.97 (1H, m, C(7)H), 2.3–1.60 (6H, m, C(4)H₂, C(5)H₂, C(7)H₂), 1.06 (3H, t, C(3)H₃), 0.86 (3H, t, C(9)H₂).

Complexe 28a. Il est préparé à partir de W(CO)₆ (10 g, 28 mmoles) et d'heptène-5-1 yl lithium. On obtient le complexe **28** (3.5 g, 28%), huile jaune. IR (CHCl₃): ν (CO) 2070, 1980, 1940 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃, 60 MHz): δ 5.6 (1H, m, C(9)H), 5.0 (2H, m, C(10)H₂), 4.52 (3H, s, OCH₃), 3.2 (2H, m, C(4)H₂), 2.07 (2H, m, C(8)H₂), 1.37 (6H, m, C(5), C(6) et C(7)H₂); m/z : 464.

Complexes 29a et 30a. Le complexe **28a** chauffé dans le benzène à reflux donne le complexe **30a** (67%) à côté de traces de complexe **29a**, détectées sur plaque analytique, mais qui se décompose sur silice.

Complexe 30a. IR (CHCl₃): (ν CO) 2070, 1980, 1940 cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃, 60 MHz): δ 5.32 (2H, m, C(9)H et C(10)H), 4.45 (3H, s, OCH₃), 3.1 (2H, m, C(4)H₂), 1.9 (2H, m, C(8)H₂), 1.57 (3H, d, J 6 Hz, C(10)H₃), 1.7–1.0 (4H, m, C(5)H₂ et C(6)H₂); m/z : 464 (M^+).

TABLEAU 5

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (deg) POUR LE COMPOSE 13
(Les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

W–C(1)	2.14(2)	W–C(11)	1.95(3)
W–C(5)	2.42(2)	W–C(12)	2.04(2)
W–C(6)	2.35(3)	W–C(13)	1.94(2)
C(1)–O(1)	1.32(2)	W–C(14)	2.01(2)
C(1)–C(3)	1.52(3)		
O(1)–C(2)	1.49(3)	C(11)–W–C(1)	89.1(9)
C(3)–C(4)	1.51(2)	C(11)–W–C(5)	87.0(1)
C(3)–C(7)	1.47(4)	C(11)–W–C(6)	121.0(2)
C(4)–C(5)	1.52(3)	C(12)–W–C(1)	92.0(1)
C(5)–C(6)	1.40(4)	C(12)–W–C(5)	111.0(1)
C(7)–C(8)	1.55(4)	C(12)–W–C(6)	78.0(2)
C(8)–C(9)	1.24(4)	C(12)–W–C(11)	161.0(2)
		C(13)–W–C(1)	100.0(1)
C(1)–W–C(5)	76.0(7)	C(13)–W–C(5)	162.0(1)
C(1)–W–C(6)	84.7(10)	C(13)–W–C(6)	164.0(1)
C(5)–W–C(6)	34.1(10)	C(13)–W–C(11)	75.0(2)
		C(13)–W–C(12)	86.0(2)
W–C(1)–O(1)	131.0(2)	C(14)–W–C(1)	166.4(9)
W–C(1)–C(3)	121.0(1)	C(14)–W–C(5)	90.9(9)
O(1)–C(1)–C(3)	108.0(2)	C(14)–W–C(6)	82.0(1)
C(1)–O(1)–C(2)	121.0(2)	C(14)–W–C(11)	94.0(1)
C(1)–C(3)–C(4)	111.0(2)	C(14)–W–C(12)	90.0(1)
C(1)–C(3)–C(7)	118.0(2)	C(14)–W–C(13)	93.0(1)
C(4)–C(3)–C(7)	116.0(2)		
C(3)–C(4)–C(5)	116.0(2)		
W–C(5)–C(4)	106.0(1)		
W–C(5)–C(6)	70.0(2)		
C(4)–C(5)–C(6)	126.0(2)		
W–C(6)–C(5)	76.0(1)		
C(3)–C(7)–C(8)	115.0(3)		
C(7)–C(8)–C(9)	132.0(4)		

Complexe 32b. Il est préparé à partir de $W(CO)_6$ et du lithien correspondant. On obtient le complexe **32** (30%) sous forme de cristaux jaunes. F 27°C. RMN 1H ($CDCl_3$, 90 MHz): 5.65 (2H, s, C(7)H et C(8)H), 4.85 (2H, q, OCH_2), 3.15 (2H, d, C(4)H₂), 2.1 (4H, m, C(6)H₂ et C(9)H₂), 1.7 (3H, t, C(3)H₃), 1.0 (3H, m, C(5)H et C(10)H₂). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 335.1 (C(1), 283 et 197.4 (CO), 126.8 et 125.9 (C(7), et C(8)), 80.7 (C(2)H₂), 71.5 (C(4)), 32.7, 31.6, 28.8, 24.9 (C(5), C(6), C(9), C(10)), 14.8 (C(3)); m/z : 478 (M^+).

TABLEAU 6

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (deg) POUR LE COMPOSE 21
(Les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

Re(1)-Re(2)	3.058(1)	Re(1)-Re(2)-C(1)	90.8(3)
Re(2)-C(1)	2.08(1)	Re(2)-C(1)-O(1)	117.4(8)
O(1)-C(1)	1.32(1)	Re(2)-C(1)-C(4)	127.3(8)
C(1)-C(4)	1.51(2)	O(1)-C(1)-C(4)	115.0(1)
C(3)-C(2)	1.48(2)	C(3)-C(2)-O(1)	106.0(1)
C(2)-O(1)	1.46(1)	C(2)-O(1)-C(1)	127.0(1)
C(5)-C(6)	1.51(2)	C(1)-C(4)-C(5)	110.0(1)
C(6)-C(7)	1.28(1)	C(4)-C(5)-C(6)	112.0(1)
		C(5)-C(6)-C(7)	124.0(2)
Re(1)-C(11)	1.99(1)	C(11)-Re(1)-Re(2)	85.7(3)
Re(1)-C(12)	1.96(1)	C(12)-Re(1)-Re(2)	87.4(4)
Re(1)-C(13)	2.00(1)	C(13)-Re(1)-Re(2)	84.5(4)
Re(1)-C(14)	1.91(1)	C(14)-Re(1)-Re(2)	178.1(4)
Re(1)-C(15)	1.98(1)	C(15)-Re(1)-Re(2)	85.9(3)
Re(2)-C(21)	1.97(1)	C(11)-Re(1)-C(12)	88.4(5)
Re(2)-C(22)	1.97(1)	C(11)-Re(1)-C(13)	91.4(5)
Re(2)-C(23)	1.99(1)	C(11)-Re(1)-C(14)	92.7(5)
Re(2)-C(24)	1.90(1)	C(11)-Re(1)-C(15)	171.6(4)
		C(12)-Re(1)-C(13)	172.0(5)
C(11)-O(11)	1.13(1)	C(12)-Re(1)-C(14)	93.6(6)
C(12)-O(12)	1.16(1)	C(12)-Re(1)-C(15)	90.8(5)
C(13)-O(13)	1.13(1)	C(13)-Re(1)-C(14)	94.4(6)
C(14)-O(14)	1.15(1)	C(13)-Re(1)-C(15)	88.2(5)
C(15)-O(15)	1.15(1)	C(14)-Re(1)-C(15)	95.7(5)
C(21)-O(21)	1.15(1)		
C(22)-O(22)	1.14(1)	Re(1)-Re(2)-C(1)	90.8(3)
C(23)-O(23)	1.13(1)	Re(1)-Re(2)-C(21)	85.8(3)
C(24)-O(24)	1.17(1)	Re(1)-Re(2)-C(22)	87.2(3)
Re(1)-Re(2)-C(23)	87.2(3)	Re(1)-C(11)-O(11)	178.0(1)
Re(1)-Re(2)-C(24)	177.5(4)	Re(1)-C(12)-O(12)	179.0(1)
C(1)-Re(2)-C(21)	175.9(4)	Re(1)-C(13)-O(13)	179.6(8)
C(1)-Re(2)-C(22)	92.5(4)	Re(1)-C(14)-O(14)	178.0(1)
C(1)-Re(2)-C(23)	86.7(4)	Re(1)-C(15)-O(15)	179.0(1)
C(1)-Re(2)-C(24)	91.6(5)	Re(2)-C(21)-O(21)	178.0(1)
C(21)-Re(2)-C(22)	89.6(4)	Re(2)-C(22)-O(22)	179.7(7)
C(21)-Re(2)-C(23)	90.9(4)	Re(2)-C(23)-O(23)	179.0(1)
C(21)-Re(2)-C(24)	91.8(5)	Re(2)-C(24)-O(24)	179.8(4)
C(22)-Re(2)-C(23)	174.4(4)		
C(22)-Re(2)-C(24)	92.1(5)		
C(23)-Re(2)-C(24)	93.5(5)		

Diffraction des rayons X

Pour les composés **13** et **21**, les mailles cristallines et les symétries ont été déterminées à partir de clichés de précession et de Laue. Les cristaux ont ensuite été montés sur un diffractomètre Philips PW1100. Les paramètres de maille et les matrices d'orientation ont été affinés à partir de 25 réflexions.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau 3. Les intensités de 3 réflexions mesurées toutes les 2 h, ne révèlent aucune variation significative. Les intensités de chaque réflexion ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, et de l'absorption [22].

Les deux structures ont été résolues à l'aide du programme SHELX 76 adapté sur un ordinateur IRIS 80. Les facteurs de diffusion atomique des atomes de Re, W, O et C proviennent des Tables internationales de Cristallographie [23], ceux des atomes d'hydrogène ont été tirés de la publication de Stewart et col. [24].

Les positions des atomes de rhénium et de tungstène sont déduites de fonctions de Patterson. Des séries de Fourier successives révèlent ensuite l'environnement complet des métaux à l'exception des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène du complexe de rhénium ont été localisés sur des séries de Fourier différence, et introduits en position fixe avec un facteur isotrope général de température fixe. Dans le cas du complexe **21**, les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été calculés a priori et introduites dans l'affinement en position fixe ($d(\text{C-H})$ 0.95 Å). Les paramètres importants concernant les affinements sont rassemblés dans le Tableau 3. En fin d'affinement les rapports des variations des paramètres sur les écarts types sont tous inférieurs à 0.2.

Les coordonnées atomiques, ainsi que les valeurs des facteurs d'agitation thermique équivalents sont rassemblés dans le Tableau 4. Les distances interatomiques et les angles de liaison apparaissent dans les Tableaux 5 et 6.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Conacyt (Mexico) pour son soutien financier à C. Alvarez et le Professeur N. Platzer pour l'enregistrement de certains spectres de RMN et pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 H. Rudler, M. Fontanille et A. Soum, Brevet français No. 84-10169.
- 2 H. Rudler, M. Fontanille, A. Soum, F. Harzallah et A. Siove, Brevet français No. 84-10170.
- 3 A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille et A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) C8.
- 4 A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille et A. Soum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, sous presse.
- 5 A. Soum, M. Fontanille, H. Rudler et R. Gouardères, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7 (1986) 525.
- 6 M. Fontanille, A. Soum, A. Siove et H. Rudler, dans R.W. Quirke (Réd.), *Transition Metal Catalyzed Polymerizations*, sous presse.
- 7 K.H. Doetz, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 192.
- 8 V. Dragutan, A.T. Balaban et M. Dimonie, *Olefin metathesis and Ring-opening Polymerizations of cycloolefins*, Wiley, New-York, 1985, p. 27.
- 9 C. Alvarez, H. Rudler, J.C. Daran, A. Parlier et Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 576.
- 10 C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler et J.C. Daran, *Organometallics*, 1986, sous presse.

- 11 E.O. Fischer, E. Offhaus, J. Muller et D. Nöthe, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3027.
- 12 W.D. Wulff, P.C. Tang, K.S. Chan, J.S. McCallum, D.C.Y. Ang et S.R. Gilbertson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5813.
- 13 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 353.
- 14 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich et F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch.*, B, 32 (1977) 648.
- 15 E.W. Post et K.L. Waters, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, 26, 29.
- 16 U. Schubert, K. Ackermann et P. Rustenmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 323.
- 17 Y. Shvo et E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 829.
- 18 C. Alvarez, H. Rudler, J.C. Daran et Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 574.
- 19 C. Alvarez, H. Rudler, J. Levisalles, M. Rudler, J.C. Daran et Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C7.
- 20 C.P. Casey, W.W. Vollendorf et K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3754.
- 21 M. Wrighton, G.S. Hammond et H.B. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 70 (1974) 283.
- 22 D.J. Wehe, W.R. Busing et H.A. Levy, ORABS; Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1962.
- 23 G.M. Sheldrick, *System of Crystallographic Computer Programs*, University of Cambridge, 1976.
- 24 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynock Press, Birmingham, Vol. 4, 1974.
- 25 R.F. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.