

## Synthèse et étude structurale de complexes aminocarbéniques contenant un ligand 1,4 bidenté

**A. Parlier, H. Rudler\***,

*Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie, UA 408, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

**J.C. Daran,**

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, UA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

**C. Alvarez et F. Delgado Reyes**

*Instituto de Quimica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegacion Coyoacan, 045510 Mexico D.F. (Mexico)*

(Reçu le 23 décembre 1986)

### Abstract

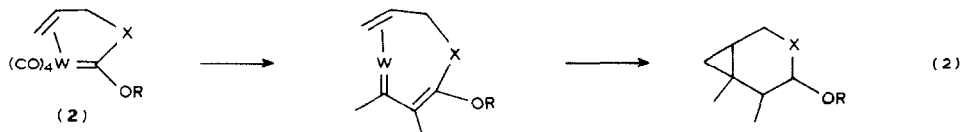
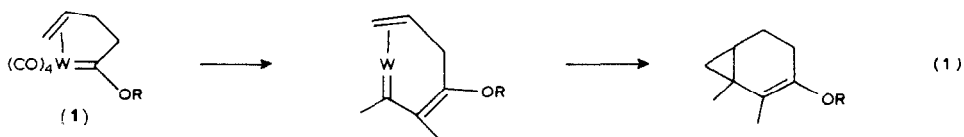
The synthesis of aminocarbene complexes of tungsten, containing either a free or a coordinated double bond is described. The crystal structure of complex  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[(\text{NCH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{Ph}]$ , in which the geometry of the double bond does not permit coordination and of complex  $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$  in which the unsaturated alkyl chain is coordinated to the metal, is outlined.

### Resumé

On décrit la synthèse de complexes aminocarbéniques portant soit une double liaison libre, soit une double liaison coordonnée. La structure aux rayons X des complexes  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{Ph}]$  dans lequel la géométrie de la double liaison par rapport au métal interdit le coordination, et du complexe  $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ , dans lequel la chaîne carbonée est coordonnée au métal est établie.

### Introduction

La découverte [1] d'une nouvelle réaction d'insertion des dérivés acétyléniques dans les complexes carbéniques contenant une double liaison coordonnée, nous a

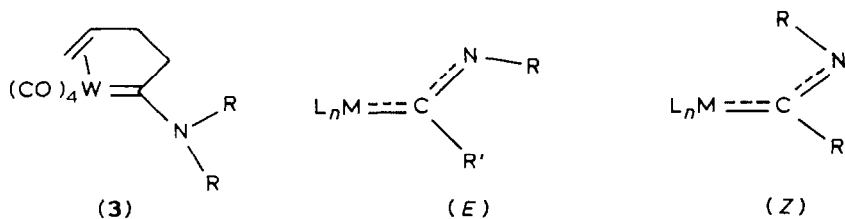


(X = N, S, O)

incité à étudier, parallèlement à la réaction des complexes de type **1** (éq. 1), la synthèse et le comportement de complexes carbéniques de formule générale **2**, vis-à-vis des alcynes.

En effet, cette nouvelle réaction pourrait conduire, dans le dernier cas, à des composés hétérocycliques (éq. 2). Par ailleurs, il nous semblait intéressant de déterminer l'influence d'un groupement amino sur la réactivité du système bidenté alcène-carbène, dans des complexes de type 3.

L'objet de cette publication est de décrire, dans un premier temps, la synthèse de complexes aminocarbéniques, et, dans un deuxième temps, la structure aux rayons X de deux de ces complexes les plus significatifs.



## Résultats et discussion

Les complexes amino-carbéniques du tungstène ont été synthétisés par aminolyse des complexes alkoxy-carbéniques, selon la méthode mise au point par Fischer et utilisée par la suite par Casey [2-5]. Du fait de l'existence d'une liaison  $\pi$  partielle entre l'azote et le carbone carbénique, il est possible d'observer en RMN, même à température ordinaire, deux isomères *E* et *Z* dus à la différence d'arrangement des substituants autour de la double liaison partielle C(carbène)-N.

### (A) Complexes contenant une chaîne insaturée

Ainsi le complexe **4**, traité par l'allylamine conduit aux complexes **5E** et **5Z** déjà décrits par Casey [4]. Traité successivement par l'amidure de lithium de la diisopropylamine (LDA), puis par  $\text{ICH}_3$ , le complexe **5**, fournit un mélange de deux isomères **6E** et **6Z**. La présence de ces deux isomères apparaît en RMN  $^1\text{H}$ : on observe en effet deux singulets à 2.92 et à 3.80 ppm attribuables respectivement aux groupements N- $\text{CH}_3$  des deux isomères *E* et *Z* [4] (Schéma 1).

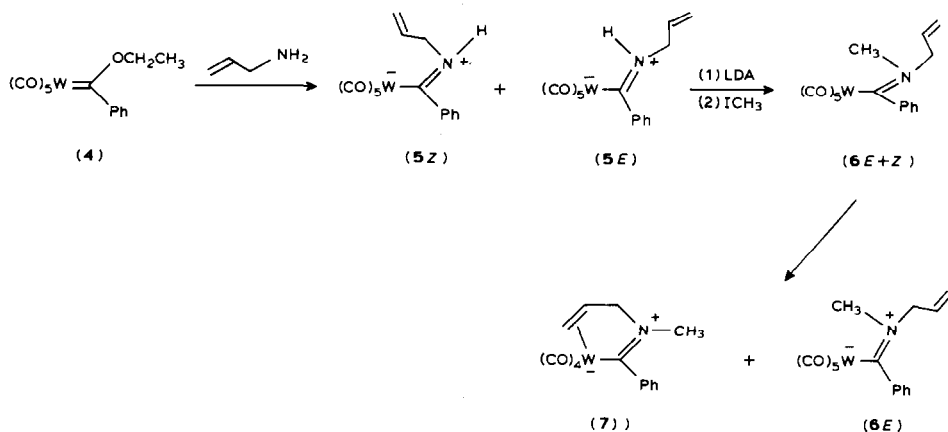
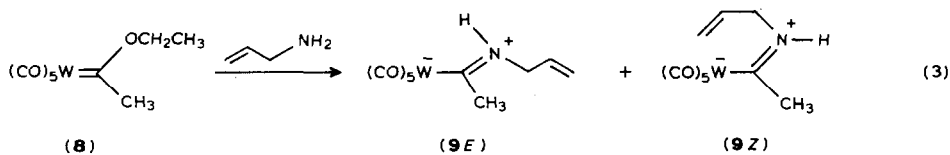


Schéma 1

Lorsque l'on chauffe ce mélange dans le benzène à reflux, on observe la formation d'un nouveau complexe 7 qui, d'après le spectre de masse, ne contient plus que quatre groupements CO et d'après les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , comporte une double liaison coordonnée: les deux carbones de la double liaison apparaissent en effet à 58.6 et 69.1 ppm (130.1 et 119.1 ppm dans le complexe 6), tandis que les protons de cette double liaison résonnent, sous forme de doublets, à 4.75 ppm (1H), 4.0 ppm (1H) et d'un multiplet à 4.6 ppm. La conversion du produit de départ 6 en produit 7 n'est pas totale, on récupère environ 50% de produit n'ayant pas réagi. Le spectre de RMN de ce produit montre en fait que l'on a affaire au complexe 6E pur, dans lequel la géométrie de la double liaison C=C par rapport au métal interdit toute réaction de coordination. On note, en RMN du proton, la présence d'un signal à 3.80 ppm (NCH<sub>3</sub>) et des signaux dus aux trois protons de la double liaison libre à 5.7 ppm (m), 5.30 (d, *J* 6 Hz) et à 5.15 ppm (d, *J* 11.2 Hz). Une étude radiocristallographique confirme ce résultat. La projection ORTEP du complexe 6E apparaît sur la Fig. 1 et montre bien que la double liaison est libre et *trans* par rapport au centre métallique. Il s'ensuit que la réaction de coordination de la double liaison de 6Z est plus rapide que la réaction d'isomérisation thermique, si elle a lieu, de 6E en 6Z [5].



Une telle hypothèse avait également été émise par Casey, mais n'avait pas été confirmée par une structure aux rayons X. Une deuxième série de complexes, dont la structure allait confirmer les résultats obtenus dans le cas des complexes 6Z et 6E, a été préparée à partir du complexe alcoxylé 8.

Le traitement de 8 par l'allylamine conduit au mélange des deux complexes 9E et 9Z inséparables par chromatographie sur silice (éq. 3). La présence des deux

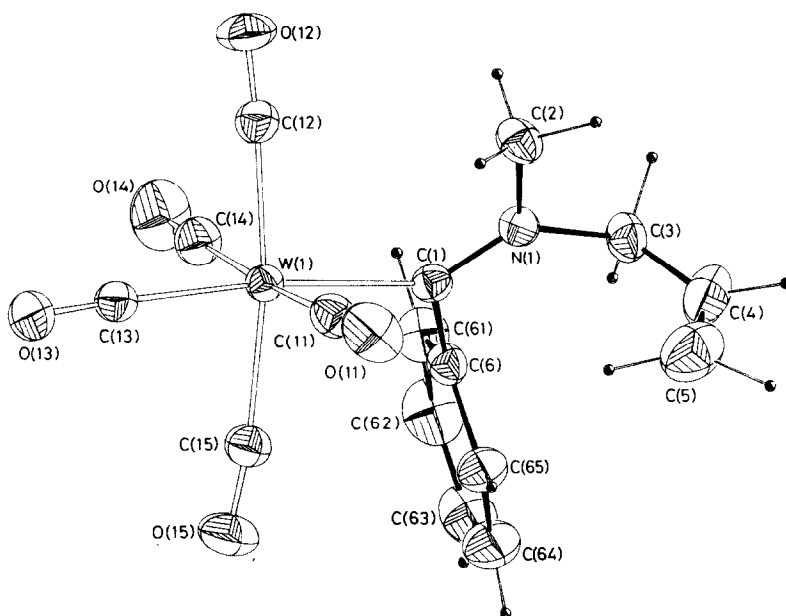


Fig. 1. Vue ORTEP du composé **6E** \*.

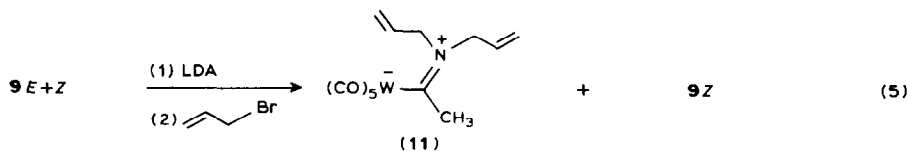
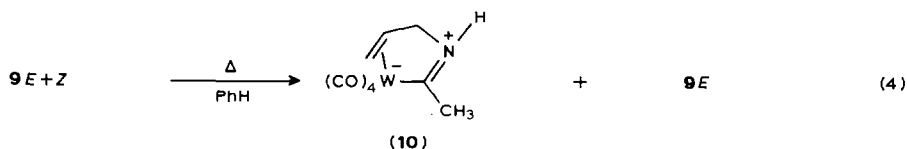
isomères apparaît à nouveau dans le spectre de RMN du proton; on note en effet, deux signaux, dûs au groupement méthyle sur le carbone carbénique, à 2.69 et à 2.83 ppm et deux multiplets, dûs aux protons en  $\alpha$  de l'azote à 4.02 et 4.44 ppm.

Les paires de signaux bien séparées permettent de déterminer les proportions des isomères, soit 85% de *E* et 15% de *Z*.

La réaction de coordination thermique, effectuée sur le mélange **9E** + *Z*, conduit à un nouveau complexe **10**, dans lequel la double liaison est coordonnée au tungstène (éq. 4). On note, en effet, en RMN du proton, un multiplet à 4.59 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) et un doublet de doublets à 4.23 et à 3.83 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), les deux hydrogènes en  $\alpha$  de l'azote étant dans ce cas diastéréotopes (doublet de doublets à 3.15 et à 3.27 ppm); la RMN  $^{13}\text{C}$  confirme la présence de la double liaison coordonnée: on y observe deux signaux à 73.2 et à 58.0 ppm. A côté du complexe **10**, on récupère le produit de départ, qui n'a pas réagi et dont les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont en accord avec la structure **9E**. En RMN du proton, on observe le signal du méthyle sur le carbone carbénique, à 2.69 ppm et en RMN du carbone, on note la présence des signaux de la double liaison libre à 131.0 et à 119.2 ppm.

Le complexe **9Z** a pu être isolé et caractérisé de façon complète, d'une manière inattendue: en effet, afin de préparer le complexe **11**, portant deux groupement allyle sur l'azote (vide infra), nous avons traité le mélange **9E** + **9Z** successivement par le LDA puis par le bromure d'allyle (éq. 5). Cette réaction fournit le produit **11** attendu avec un rendement de 66%, à côté de 20% de produit de départ. Les spectres de RMN montrent que le produit récupéré est en fait le complexe **9Z** pur. On

\* Sur les Fig. 1–3 les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité. Pour la clarté du dessin, une valeur fictive du facteur de température isotrope,  $\beta = 0.25$ , a été attribuée aux atomes d'hydrogène.



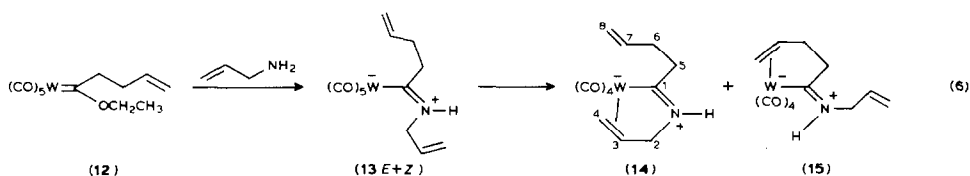
observe, en RMN  $^1\text{H}$ , un singulet à 2.83 ppm (méthyle sur la carbone carbénique) et un multiplet à 4.44 ppm ( $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'azote).

Ainsi, pour la première fois, deux complexes "carbéniques" isomères autour de la double liaison  $\text{N}=\text{C}$ , portant les mêmes substituants sur l'azote, ont pu être séparés par voie chimique, isolés à l'état cristallin et caractérisés complètement. Jusqu'à présent, la présence de tels isomères n'avait pu être mise en évidence que par RMN.

#### (B) Complexes contenant deux chaînes insaturées

La mise en évidence de la coordination spécifique de la double liaison en *syn* dans les complexes précédents, nous a incité à préparer une deuxième série de complexes contenant deux groupements allyle insaturés.

Ainsi, la réaction du complexe **12** avec l'allylamine conduit aux nouveaux complexes **13E** et **13Z**, inséparables en chromatographie sur silice. On constate que, quelque soit l'isomère, il existe toujours un groupement insaturé en *syn* par rapport au métal, du fait de la présence de la deuxième chaîne insaturée. La réaction de coordination thermique effectuée sur **13E** et **13Z** pourra donc donner naissance au mélange des deux complexes **14** et **15**: c'est ce que l'on observe effectivement (éq. 6).



Les deux complexes ont pu être séparés et **15**, qui est cristallisé, a pu être caractérisé par une analyse radiocristallographique. La projection ORTEP de la Fig. 2 montre que c'est la chaîne carbonée qui est coordonnée au métal et que le complexe **15** est *Z*.

La structure du produit le moins abondant, et qui se présente sous la forme d'une huile, a été plus difficile à établir, C'est la RMN  $^{13}\text{C}$  qui a fourni la solution à ce problème. En effet, dans tous les amino-carbènes contenant une double liaison en  $\beta$  de l'azote, les carbones de la double liaison libre résonnent respectivement à 131 et à 119 ppm alors que les carbones d'une double liaison en  $\gamma$  d'une fonction carbénique, résonnent à 135 et à 115 ppm.

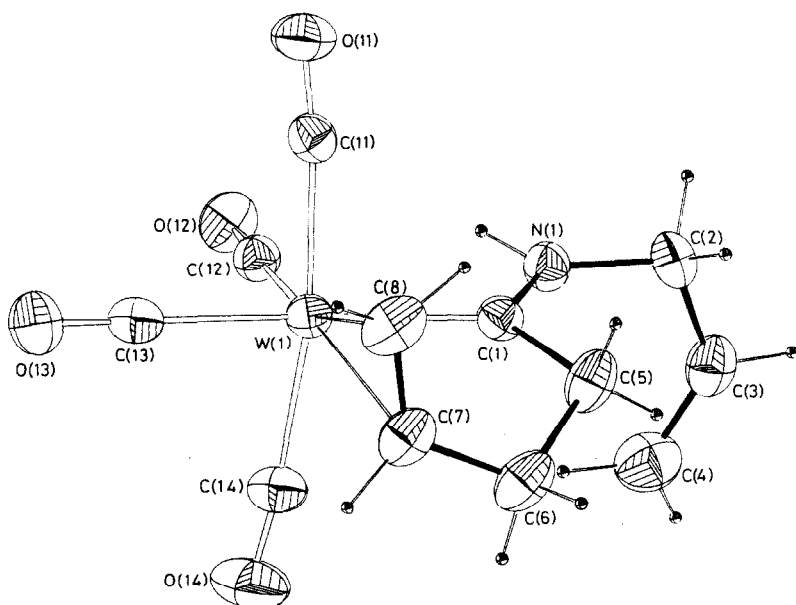
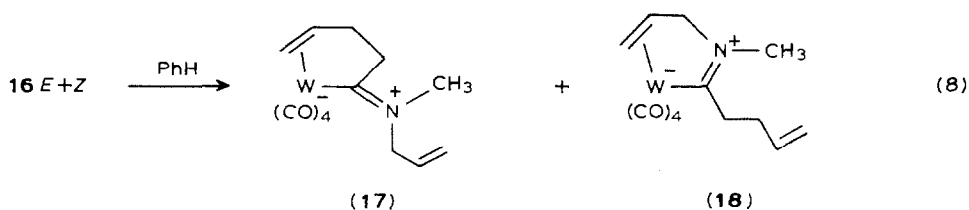
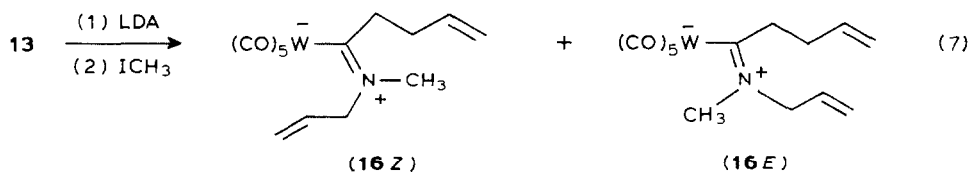


Fig. 2. Vue ORTEP du composé **15**.

Or dans la transformation **13** → **14**, ce sont les signaux à 131 et à 119 ppm qui disparaissent, ce qui veut dire que c'est la chaîne carbonée azotée qui est coordonnée au tungstène dans **14**. Un résultat analogue a été obtenu en partant du complexe **16E** et **16Z** qui, par coordination thermique, conduisent aux complexes **17** et **18** (éq. 7 et 8).

(C) Cas où la double liaison de la chaîne carbonée insaturée est en  $\delta$  de la fonction carbénique

Dans un article antérieur [6], nous avons décrit la réactivité particulière du



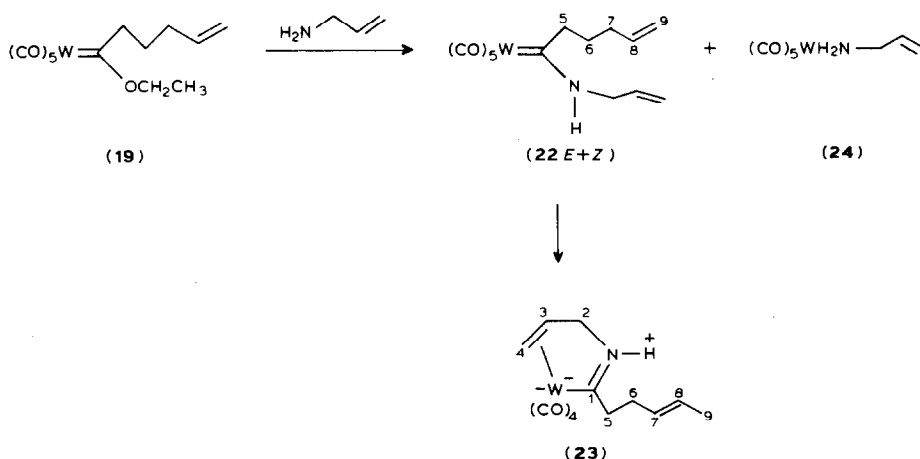
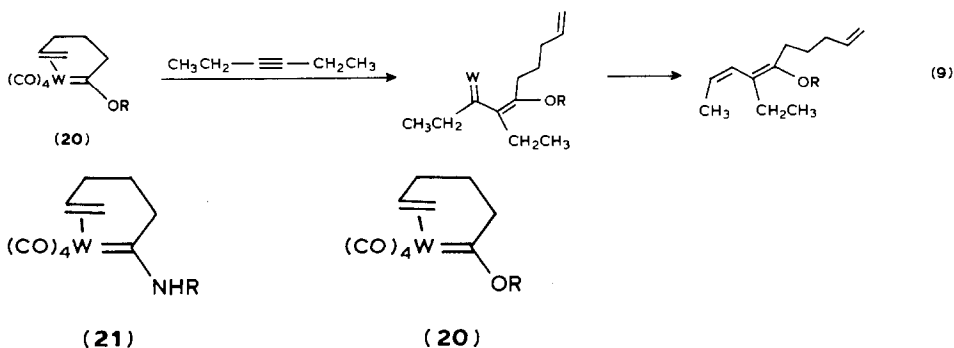


Schéma 2

complexe **20**, obtenu par coordination photochimique de la double liaison du complexe **19**, vis-à-vis des alcynes. Cette réaction conduit, de façon très rapide, au produit d'insertion linéaire (éq. 9).

Afin de connaître l'influence d'un substituant azoté fixé sur le carbone carbénique, sur cette réaction d'insertion, nous avons essayé de synthétiser un complexe de type **21**. Le complexe **19** réagit avec l'allylamine pour donner un mélange de deux complexes **22E** et **22Z** (Schéma 2), avec un rendement de 69%: la réaction de coordination a été effectuée de façon photochimique et de façon thermique. Les deux méthodes conduisent au même résultat (avec un rendement beaucoup plus faible dans la réaction photochimique). La réaction thermique, conduit, avec un rendement de 45% à un complexe **23** qui résulte à la fois d'une réaction d'isomérisation de la double liaison de la chaîne carbonée et d'une réaction de coordination de la chaîne azotée insaturée: l'attribution de la structure a de nouveau été possible grâce aux spectres de RMN. Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  du produit de départ **22** présente des signaux dûs aux deux doubles liaisons, à respectivement 137 et 116 ppm et à 131 et 119 ppm. Lors de la réaction de coordination, tous ces signaux disparaissent, et font place à deux signaux à 128 et 126 ppm. Par ailleurs, en RMN  $^1\text{H}$ , il n'existe plus de signaux relatifs à une double liaison terminale: on note, par contre, un signal à 4.5 ppm relatif à un proton d'une double liaison coordonnée d'une chaîne azotée et d'un doublet à 1.6 ppm dû à un groupement méthyle sur une double liaison. Toutes ces données sont en accord avec une structure **23**.



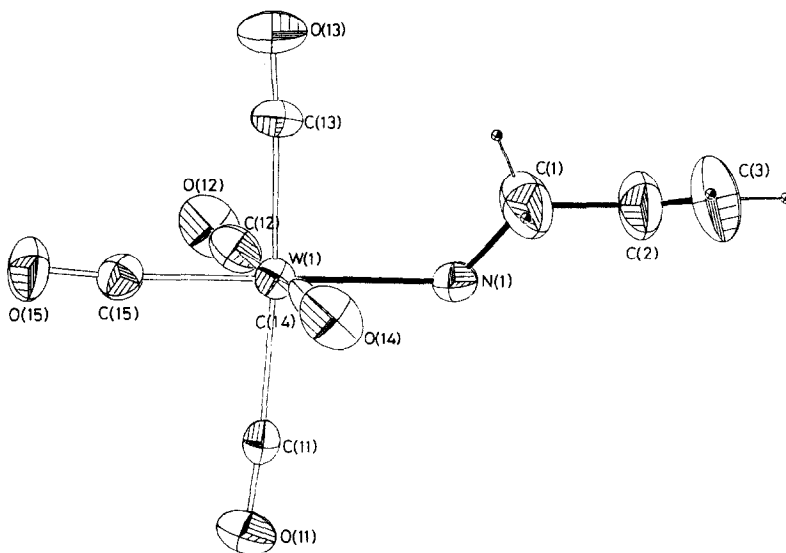


Fig. 3. Vue ORTEP du composé **24**.

Le comportement du complexe **22** diffère donc nettement de celui du complexe **19** tant dans la réaction thermique, que dans la réaction photochimique.

*Remarque.* Lors de la transformation **19** → **22**, qui n'est pas quantitative, nous avons observé la formation d'un complexe jaune cristallisé, qui d'après le spectre de RMN  $^1\text{H}$ , ne contient que de l'allylamine: le spectre de masse est en accord avec la présence d'un fragment  $\text{W}(\text{CO})_5$ , et d'une molécule d'allylamine.

Etant donné qu'aucune structure aux rayons X de complexes  $\text{W}(\text{CO})_5\text{RNH}_2$  (**24**) n'avait été décrite à notre connaissance, bien que leur synthèse soit bien connue [7,8], nous avons entrepris une étude radiocristallographique. Cette étude confirme bien l'hypothèse émise. Une projection ORTEP est montrée sur la Fig. 3. La formation de ce complexe s'explique par une réaction entre  $\text{W}(\text{CO})_5$ , formée par décomposition du produit de départ (ou d'un intermédiaire instable) et l'allylamine employée en excès.

#### *Synthèse d'un complexe portant deux groupements allyliques sur l'azote*

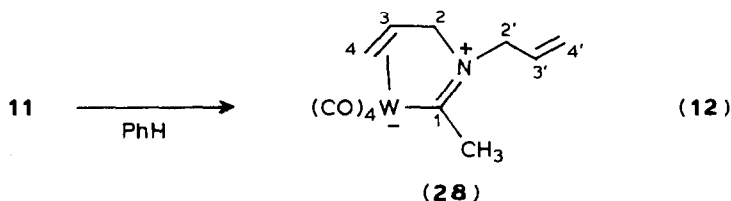
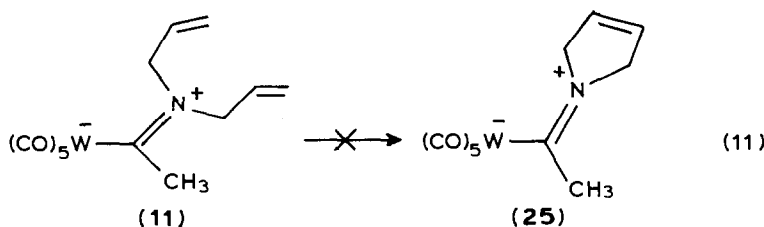
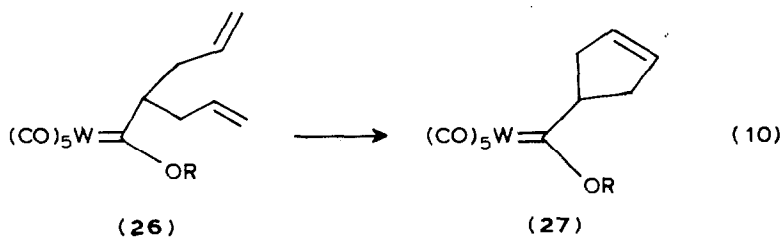
La réaction d'allylation du complexe **9** par le bromure d'allyle, en présence de LDA, conduit au complexe **11** (éq. 5) qui contient à la fois une chaîne *syn* et *anti* par rapport au tungstène. Ceci apparaît nettement tant dans le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  que dans le spectre du proton. En RMN  $^{13}\text{C}$ , les deux doubles liaisons sont légèrement différentes: on observe des signaux à 131.9 et 120.5 ppm et à 129.5 et 119.2 ppm. Par contre, les groupements  $\text{N}-\text{CH}_2$  apparaissent, pour la chaîne *Z*, à 68.2 ppm et pour la chaîne *E* à 52.7 ppm. En RMN  $^1\text{H}$ , ce sont également les hydrogènes  $\text{N}-\text{CH}_2$  qui sont les mieux différenciés dans les deux isomères, avec des signaux respectivement à 4.26 et 4.74 ppm.

#### *Essais de métathèse intramoléculaire sur les deux doubles liaisons du complexe 11*

Nous avons montré que le complexe **26** conduisait, par une réaction de métathèse intramoléculaire, au complexe **27** (éq. 10). Cette même réaction, effectuée sur le



complexe **11** pourrait conduire au complexe **25** contenant un système dihydropyrrolique (éq. 11). Trois types de catalyseurs ont été utilisés afin de réaliser cette transformation:  $\text{WOCl}_4$  associé à  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  [9],  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$  en quantité stoechiométrique et un catalyseur supporté à base de rhénium. Malheureusement, aucun de ces systèmes n'a permis de réaliser la transformation escomptée. Le seul produit qui se forme dans ces réactions est le complexe **28** (éq. 12), un complexe qui peut être obtenu par coordination thermique de la double liaison de **11** dans le benzène à reflux.



Il est vraisemblable que le ligand azoté empoisonne le catalyseur, peu de catalyseurs de métathèse étant actifs en présence de fonctions azotées.

## Conclusion

Ce travail nous a permis de synthétiser une série de complexes aminocarbéniques, portant un atome d'azote soit dans une chaîne carbonée insaturée coordonnée au centre métallique, soit dans une chaîne carbonée insaturée libre. Nous avons pu isoler et caractériser, pour la première fois, deux complexes aminocarbéniques isomères autour de la double liaison  $\text{C}=\text{N}$  et ayant les mêmes substituants sur l'azote.

Ce résultat permet de dire que les complexes aminocarbéniques sont, en fait, des dipôles 1-3, le caractère de double liaison  $\text{W}=\text{C}$ , qui permet d'expliquer le passage d'un isomère à l'autre, n'apparaissant qu'à l'état excité.

## 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<sub>2</sub>O) et la tétrahydrofurane (THF) ont été distillés sur LiAlH<sub>4</sub>. 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 ( $\delta$ , ppm) 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 un appareil Reichert Kofler.

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

E.P. = ether de pétrole, AcOEt = acétate d'éthyle.

### Complexes 6E et 6Z

Une solution de diisopropylamidure de lithium, préparée à partir de diisopropylamine (1.5 ml) dans le THF (25 ml) et de BuLi (1 équivalent), à  $-60^\circ\text{C}$ , est ajoutée, à  $-60^\circ\text{C}$ , au complexe 5E et 5Z (4.4 g, 10 mmoles) dans le THF (50 ml). On laisse revenir à température ordinaire, puis refroidit à nouveau à  $-60^\circ\text{C}$  et ajoute ICH<sub>3</sub> (3 ml). On laisse revenir à température ordinaire, agite pendant 1 h et extrait de la façon habituelle. Le résidu est filtré sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75/25) élue le mélange 6E + 6Z sous la forme d'un solide jaune (4.5 g, 100%).

**6E:** *F*  $55^\circ\text{C}$ . RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 3.80 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 3.93 (2H, d, *J* 5.6 Hz, NCH<sub>2</sub>), 5.15 (1H, d, *J* 16 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 5.30 (1H, d, *J* 10 Hz, CH-CH<sub>2</sub>), 5.62 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 6.7 (d, 2H, ArH), 7.14 (m, 1H, ArH), 7.33 (2H, m, ArH). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 258.2 (C(1)), 204.5, 198.9 (CO), 152.9, 128.0, 126.4 (C aromatiques), 130.7 (CH=C), 119.4 (CH<sub>2</sub>=C), 58.8 (N-CH<sub>2</sub>), 50.6 (CH<sub>2</sub>). Spectre de masse: *m/z* 407 (*M*<sup>+</sup>).

**6Z:** RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 2.92 (3H, s, NCH<sub>2</sub>), 4.85 (2H, d, *J* 6 Hz, NCH<sub>2</sub>), 5.48 (1H, d, *J* 16 Hz, HCH=CH), 5.55 (1H, d, *J* 10 Hz, CH=HCH), 6.0 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 6.7 (2H, d, ArH), 7.14 (1H, m, ArH), 7.33 (2H, m, ArH).

### Complexe 7

On chauffe une solution de complexes 6Z + 6E (4.5 g) dans le benzène (50 ml) à reflux pendant 12 h, puis chromatographie le résidu sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80/20) élue le complexe 6E (*F*  $65^\circ\text{C}$ ) et le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70/30) élue le complexe 7 (2.25 g, 50%) qui se présente sous forme d'aiguilles oranges. *F*  $97-98^\circ\text{C}$ . RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 2.94 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 3.43 (2H, dd, *J* 5 Hz, NCH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 262 (C(1)), 210, 203 (CO), 149.5, 128.8, 126.8, 120.4 (ArH), 69.1 (CH=C), 64.4 (N-CH<sub>2</sub>), 58.6 (CH<sub>2</sub>=C), 40.8 (N-CH<sub>3</sub>). Spectre de masse: *m/z* 455 (*M*<sup>+</sup>).

### Complexes 9E + 9Z

A une solution de complexe 8 (9 g, 23 mmoles) dans Et<sub>2</sub>O (100 ml), on ajoute l'allylamine (17 ml, 230 mmoles) et laisse réagir pendant 3 h. On élimine le solvant et filtre le résidu sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90/10) élue les complexes 9E + 9Z (8.7 g, 95%). On recristallise dans le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et obtient des

cristaux jaunes de **9E** et **9Z**.  $F$  62°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.6 (NH), 5.9 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.34 (2H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.03 (2H, t,  $J$  5.2 Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 2.68 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 260.2 (C(1)), 131 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 119.2 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 50.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 37.1 ( $\text{CH}_3$ ). Spectre de masse:  $m/z$  407 ( $M^+$ ).

#### Complexe **10** et **9E**

On chauffe le mélange de complexes **9E** + **9Z** dans le benzène (50 ml), à reflux pendant 48 h. Le résidu est chromatographié sur silice. Le mélange E.P./AcOEt (95/5) élue le complexe **9E** (3 g) n'ayant pas réagi. Le mélange E.P./AcOEt (80/20) élue le complexe **10** (0.4 g, 11%).

Complexe **9E**:  $F$  36°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.7 (1H, NH), 5.87 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.35 (2H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.03 (2H, m,  $\text{NCH}_2$ ), 2.68 (3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz): 260.07 (C(1)), 203.5, 199.3 (CO), 130.2 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 118.1 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 49.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 36.6 ( $\text{CH}_3$ ). Spectre de masse:  $m/z$  407 ( $M^+$ ).

Complexe **10**:  $F$  68–69°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.8 (1H, NH), 4.59 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.25 (1H, dd,  $J$  10.4 et 5 Hz,  $\text{NCH}$ ), 3.87 (1H, dd,  $J$  10.4, 4 Hz,  $\text{NCH}$ ), 3.22 (1H, d,  $J$  7.8 Hz,  $\text{HCH}=\text{CH}$ ), 3.16 (1H, dd,  $J$  13 Hz,  $\text{HCH}=\text{CH}$ ), 2.47 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 265.3 (C(1)), 213, 209, 203.4, 203 (CO), 73.2 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 58.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 54.7 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 39.8 ( $\text{CH}_3$ ). Spectre de masse:  $m/z$  379 ( $M^+$ ).

#### Complexes **11** et **9Z**

A une solution de LDA préparée à partir de diisopropylamine (1.5 ml) et de BuLi (1 équivalent) dans le THF (50 ml), à  $-60^\circ\text{C}$ , on ajoute le mélange de complexes **9E** + **9Z** (95/5) (2.5 g). On laisse revenir à température ordinaire, refroidit à nouveau à  $-70^\circ\text{C}$ , et ajoute le bromure d'allyle (1.5 ml). On laisse revenir à température ordinaire et agite pendant 2 h. On extrait de la façon habituelle et chromatographie sur silice. Le mélange E.P./acétate d'éthyle (95/5) élue les complexes **11** (1.8 g, 66%) et le mélange E.P./acétate d'éthyle (80/20) élue le complexe **9Z** (0.35 g, 15%).

Complexe **11**:  $F$  31–32°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 5.8 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.67 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.30 (3H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{HCH}=\text{CH}$ ), 5.10 (1H, d,  $\text{HCH}=\text{CH}$ ), 4.7 (2H, d,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{Z}$ ), 4.28 (2H, d,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{E}$ ), 2.85 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 257.7 (C(1)), 203, 198.7 (CO), 131.9, 129.5, 120.5, 118.2 ( $2\text{CH}_2=\text{C}$ ), 68.2 ( $\text{NCH}_2$ , Z), 52.7 ( $\text{NCH}_2$ , E), 41.9 ( $\text{CH}_3$ ). Spectre de masse:  $m/z$  447 ( $M^+$ ).

Complexe **9Z**: RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 5.92 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.37 (2H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.45 (2H, t, 5Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 2.84 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). Spectre de masse:  $m/z$  407 ( $M^+$ ).

#### Complexes **13Z** + **13E**

A une solution de complexe **12** (4 g, 9.1 mmoles) dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 ml), on ajoute de l'allylamine (2.9 ml, 91 mmoles) et agite pendant 3 h. Après évaporation du solvant, le résidu est filtré sur silice. On obtient les complexes **13Z** + **13E** sous forme d'une huile jaune (4 g, 98%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 5.85 (2H,  $2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.22 (4 H, m,  $2 \times \text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.03 (2H, t,  $J$  4.5 Hz,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 3.03 (2H, m,  $\text{W}=\text{C}-\text{CH}_2$ ), 2.34 (2H, m,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 264.2 (C(1)), 202.7 et 198.7 (CO), 135.8, 131.1, 120.1 et 116.2 ( $2 \times \text{CH}_2=\text{CH}$ ), 50.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ). Spectre de masse:  $m/z$  447 ( $M^+$ ).

**Complexes 14 et 15**

On chauffe une solution de complexes **13E** et **13Z** (3 g) dans le benzène, à reflux, pendant 48 h et chromatographie le résidu sur silice.

Le mélange E.P./acétate d'éthyle (95/5) élue le produit de départ (1.6 g), le mélange E.P./AcOEt (90/10) élue le complexe **15** (0.57 g, 21%) (cristaux jaunes) et le mélange E.P./AcOEt (90/10) élue le complexe **14** (huile jaune, 0.24 g, 10%).

Complexe **14**: *F* 34–35 °C. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 8.15 (1H, s, N–H), 5.1 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 4.8 (3H, m, CH=CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>=CH), 3.33 (2H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.8 (2H, m, W=C–CH<sub>2</sub>), 2.25 (2H, m, CH<sub>2</sub>–CH=), 1.8 (1H, m, HCH=CH), 1.3 (1H, m, HCH=CH). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 275.3 (C(1)), 214.9, 210.5, 206.4, 205.1 (CO), 130.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 117.7 (CH<sub>2</sub>=C), 88.6 (C(7)), 61.8 (C(8)), 49.8 (C(5)), 41.5 (NCH<sub>2</sub>), 31.9 (C(6)). Spectre de masse: *m/z* 419 (*M*<sup>+</sup>).

Complexe **15**: RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 7.55 (1H, s, NH), 5.5 (1H, m, C<sub>4</sub>H), 4.9 (2H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 4.12 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 3.35 (1H, dd, *J* 10.4 et 5 Hz, HCH=CH), 3.1 (1H, dd, *J* 7.5 Hz, NCH), 2.99 (1H, dd, *J* 12.5 et 2.5 Hz, HCH=CH), 2.87 (2H, dd, *J* 10 Hz, NCH), 2.16 (4H, m, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 267.3 (C(1)) 214.2, 209.7, 204.3, 203.7 (CO), 136.7 (C(7)), 116.1 (C(8)), 73.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 60.35 (N–CH<sub>2</sub>), 58.8 (CH<sub>2</sub>=CH), 51.2 (C(5)), 31.8 (C(6)). Spectre de masse: *m/z* 419 (*M*<sup>+</sup>).

**Complexes 16E et 16Z**

A une solution de LDA préparée à partir d'isopropylamide (5 ml) et d'un équivalent de BuLi dans le THF (50 ml), à –70 °C, on ajoute le complexe **13** (4.5 g) dans le THF (50 ml). On laisse revenir à température ordinaire, puis refroidit et ajoute ICH<sub>3</sub> (10 ml). On extrait comme d'habitude et chromatographie le résidu sur silice et obtient le mélange des deux complexes (2 g, 45%) sous forme d'une huile jaune. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 259.9 (C(1)), 203, 199.7 (CO), 135.8, 131.3, 118.9, 115.9 (2 × CH=CH<sub>2</sub>), 70.6 (N–CH<sub>2</sub>), 56.2 (N–CH<sub>3</sub>), 52.5 (C(5)), 30.2 (C(6)). Spectre de masse *m/z* 461 (*M*<sup>+</sup>).

**Complexes 17 et 18**

Une solution de complexes **16E** et **16Z** (2 g) dans le benzène (50 ml) est chauffée sous reflux pendant 20 h. Le résidu est chromatographié sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90/10) élue le mélange des produits **17** et **18** (1.35 g, 72%). Les deux produits sont séparés sur plaque préparative.

Complexe **17**: *F* 64 °C. RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 270.3 (C(1)), 216.6, 211.4, 206.4, 206 (CO), 129.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 116.8 (CH<sub>2</sub>=CH), 86.1 (C(7)), 60.0 (N–C), 56.5 (C(8)), 53.0 (C(5)), 39.6 (N–CH<sub>3</sub>), 31.0 (C(6)). Spectre de masse: *m/z* 433 (*M*<sup>+</sup>).

Complexe **18**: RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): 262.9 (C(1)), 216, 206, 204.4, 204.1 (CO), 136.7 (C(7)), 115.8 (C(8)), 68.9 (CH=CH<sub>2</sub>), 65.7 (C(5)), 58.4 (CH<sub>2</sub>=C), 46.6 (NCH<sub>2</sub>), 41.4 (NCH<sub>3</sub>), 30.0 (C(6)). Spectre de masse: *m/z* 433 (*M*<sup>+</sup>).

**Complexe 22E et 22Z et 24**

A une solution de complexe **19** (2 g) dans Et<sub>2</sub>O, on ajoute de l'allylamine (10 équivalents). Après 4 h, on évapore le solvant et filtre le résidu sur silice. On obtient le mélange des deux produits sous la forme d'une huile (2 g, 97%) que l'on chromatographie sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> élue les complexes **22E** et **22Z** (1.8 g) et le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50/50) élue le complexe **24** (0.2 g) sous forme de cristaux jaunes.

Complexes **22** *E* + *Z*. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz): 8.15 (1H, NH), 5.56 (1H, m, C(8)H), 4.98 (5H, m, C(9)H<sub>2</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 2.91 (2H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.51 (2H, m, C(5)H<sub>2</sub>), 2.11 (2H, m, C(7)H<sub>2</sub>), 1.33 (2H, m, C(6)H<sub>2</sub>). *m/z*: 461 ( $M^+$ )

Complexe **24**. *F* 76–77 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2060, 1938, 1925, 1912, 1895. ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 5.15 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 5.25 (2H, m, CH<sub>2</sub>=CH), 3.6 (2H, m, NCH<sub>2</sub>), 2.68 (2H, m, NH<sub>2</sub>). Spectre de masse: *m/z* 319 ( $M^+$ ).

#### Complexe 23

On chauffe le carbène **22** (1 g) dans le benzène (20 ml) à reflux pendant 24 h, puis chromatographie le résidu sur silice. Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80/20) élue le produit de départ (0.36 g). Le mélange E.P./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70.30) élue le complexe **23** (0.22 g, 25%) sous la forme d'une huile jaune. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2026, 1981, 1933, 1912, 1897 ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 260 (C(1)), 214, 210, 204, 203 (CO), 129, 126 (C(7)=C(8)), 73 (CH=CH<sub>2</sub>), 59 (N-CH<sub>2</sub>), 54 (CH<sub>2</sub>=C), 52 (C(5)), 30 (C(6)), 25 (C(9)).

#### Complexe 26

On chauffe le carbène **11** (1 g) dans le chlorobenzène (20 ml) sous reflux, pendant 10 minutes, puis chromatographie sur silice. On obtient ainsi le complexe **25** (0.9 g) sous la forme d'une huile jaune. RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 5.6 (1H, m, C(3)H), 5.25 (1H, d, *J* 10.4 Hz, C(4')H), 5.0 (1H, d, *J* 15.6 Hz, C(4')H), 4.44 (1H, dd, *J* 15 Hz, C(4)H), 4.4 (1H, m, C(3)H), 4.0 (2H, m, NC(2)H<sub>2</sub>), 3.9 (1H, dd, *J* 15 Hz, C(3)H), 3.20 (2H, m, NC(2)H<sub>2</sub>), 2.48 (3H, s, CH<sub>3</sub>). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz): 260.3 (C(1)), 214, 209.9, 204.2, 204.1 (CO), 129.6 (C(3)), 117.8 (C(4')), 70.1 (C(3')), 63.6 (NC(2)), 58.5 (C(4)), 52.9 (NC(2')), 35.0 (CH<sub>3</sub>). Spectre de masse: *m/z* 419 ( $M^+$ ).

#### Diffraction des rayons X

Pour les composés **15** et **5E**, 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 Nonius CAD4. Les paramètres de maille et les matrices d'orientation ont été affinés à partir de 25 réflexions ( $14^\circ < \theta < 16^\circ$ ). La détermination du groupe d'espace et l'enregistrement des intensités du troisième composé ont été réalisés sur un diffractomètre Nicolet\*.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau 1. Les intensités de 2 réflexions de contrôle mesurées toutes les heures, ne révèlent aucune variation significative. Les intensités de chaque réflexion ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, et de l'absorption [10].

La structure du composé **24** a été résolue à l'aide du programme SHELXTL [11] fourni par Nicolet. La chaîne de calcul cristallographique CRYSTALS [12] adaptée sur un VAX 11/725 a été utilisée pour les deux premières structures. Les facteurs de diffusion atomique des atomes de W, O, N, C et H proviennent des Tables Internationales de Cristallographie [13], dans le cas du tungstène, ils ont été corrigés de la partie réelle et imaginaire de la diffusion anormale [14].

\* L'étude structurale de ce complexe a été réalisée à l'Université Nationale Autonome du Mexique à Mexico.

Tableau 1

Données Cristallographiques pour les composés **15**, **6E** et **24**

Composé	<b>15</b>	<b>6E</b>	<b>24</b>
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> W	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> W	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> W
Masse mol.	419,1	483,1	380
Groupe d'espace	C2/c	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /a
a, Å	29.205(4)	9.266(1)	12.821(4)
b, Å	7.744(2)	9.494(2)	7.075(3)
c, Å	13.161(4)	10.401(2)	12.884(4)
$\alpha$ , °	90.0	87.87(1)	90.0
$\beta$ , °	90.0	70.20(1)	100.22(3)
$\gamma$ , °	90.0	81.04(1)	90.0
V, Å <sup>3</sup>	2732	850.2	1150.1
Z	8	2	4
Dim. crist. mm	0.3 × 0.3 × 0.14	0.32 × 0.26 × 0.20	0.15 × 0.10 × 0.10
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ , cm <sup>-1</sup>	89.7	71.9	102.6
$\rho_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup>	2.04	1.88	2.19
Température °C	20	20	20
Diffractomètre	Nonius CAD4	Nonius CAD4	Nicolet
Monochromateur	graphite	graphite	graphite
Radiation $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$	0.71073	0.71073	0.71073
Largeur de balayage, deg.	1.35 ± 0.35 × tan $\theta$	1.35 + 0.25 × tan $\theta$	1
Domaine angulaire, deg	3 < 2 $\theta$ < 50	3 < 2 $\theta$ < 50	3 < 2 $\theta$ < 45
Type de balayage	$\theta - 2\theta$	$\theta - 2\theta$	$\omega$
Reflect. mesurées	2905	3950	1590
Reflect. indépendantes	2396	2990	1378
Reflect. observées	1842	2675	1235
Critère	F > 3 $\sigma(F)$	F > 3 $\sigma(F)$	F > 3 $\sigma(F)$
Programme utilisé	CRYSTALS	CRYSTALS	SHELXTL
R = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	0.0203	0.0200	0.0522
R <sub>w</sub> = $(\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}$	0.0209	0.0225	0.0640
Schéma de pondération	$w = w'  1 - (\Delta F / 6\sigma(F))^2 ^{2a}$		$1/\sigma^2  F  + 0.0025 F^2$
Nombre de réfl./nombre de variables	9.0	10.7	8
GOF	0.89	1.08	1.16

<sup>a</sup>  $w' = 1 / \sum_{r=1}^3 A_r T_r(X)$  avec trois coefficients  $A_r$  (4.165, -2.966, 2.448 pour le composé I, et 4.220, -2.276, 3.096 pour le composé II) pour la série de Chebyshev  $T_r(X)$ , où  $X = F_c / F_{c(\text{max})}$  [5].

Les positions des atomes de tungstène sont déduites de fonctions de Patterson. Des séries de Fourier successives révèlent ensuite l'environnement complet des atomes de métal, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés sur des séries de Fourier difference; leurs positions atomiques ont été affinées avec un facteur de température isotrope général. Les affinements finaux sont réalisés en inversant la totalité de la matrice des équations normales avec des facteurs de température anisotropes pour les atomes de W, O, N et C. Les paramètres importants concernant les affinements sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les coordonnées atomiques, ainsi que les valeurs des facteurs d'agitation thermique équivalents sont rassemblés dans le Tableau 2. Les distances interatomiques et les angles de liaison apparaissent dans les Tableaux 3, 4 et 5.

Tableau 2

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $U_{eq} = [U_{11} \times U_{22} \times U_{33}]^{1/3}$ ) pour les composés 15 6E et 24

Atome	x	y	z	$U_{eq}$
<i>Composé 15</i>				
W(1)	0.15913(1)	0.19390(1)	0.16267(1)	0.0375
C(1)	0.3234(4)	0.2443(4)	0.2645(3)	0.0389
N(1)	0.4573(3)	0.2890(3)	0.2131(3)	0.0425
C(2)	0.5314(5)	0.3081(6)	0.0656(4)	0.0537
C(3)	0.5527(5)	0.3268(5)	0.2926(5)	0.0551
C(4)	0.5446(8)	0.4817(6)	0.3093(6)	0.0751
C(5)	0.453(1)	0.5815(7)	0.2867(8)	0.0969
C(6)	0.2708(4)	0.2272(4)	0.4158(4)	0.0445
C(61)	0.3045(6)	0.0978(6)	0.4723(5)	0.0635
C(62)	0.2492(9)	0.0831(8)	0.6136(6)	0.0786
C(63)	0.1622(7)	0.1958(9)	0.6969(9)	0.0781
C(65)	0.1820(6)	0.3412(6)	0.5017(5)	0.0616
C(64)	0.1279(8)	0.3227(9)	0.6420(5)	0.0782
C(11)	0.1507(5)	0.3929(4)	0.857(4)	0.0513
O(11)	0.1476(5)	0.5036(4)	0.0417(5)	0.0774
C(12)	0.3214(6)	0.1138(4)	-0.0163(4)	0.0495
O(12)	0.4044(4)	0.0665(4)	-0.1174(3)	0.0671
C(13)	-0.0061(4)	0.1590(4)	0.0905(4)	0.0478
O(13)	-0.1044(4)	0.1431(4)	0.0513(4)	0.0658
C(14)	0.1807(5)	-0.0099(5)	0.2303(5)	0.0577
O(14)	0.1956(6)	-0.1250(4)	0.2644(6)	0.0887
C(15)	-0.0233(5)	0.2569(5)	0.3357(4)	0.0540
O(15)	-0.1328(4)	0.2852(5)	0.4269(4)	0.0786
<i>Composé 6E</i>				
W(1)	0.385839(7)	0.08247(3)	-0.13325(2)	0.0397
C(1)	0.3556(2)	0.3079(6)	-0.0804(4)	0.0420
N(1)	0.3091(2)	0.3248(6)	-0.0905(4)	0.0494
C(2)	0.2845(2)	0.4696(8)	-0.0603(5)	0.0552
C(3)	0.2887(2)	0.4636(8)	0.0555(6)	0.0587
C(4)	0.3139(3)	0.356(1)	0.1304(6)	0.0774
C(5)	0.3895(2)	0.4599(8)	-0.0293(6)	0.0584
C(6)	0.4431(2)	0.396(1)	0.0252(6)	0.0617
C(7)	0.4565(2)	0.2756(9)	-0.0490(5)	0.0558
C(8)	0.4415(2)	0.300(1)	-0.1588(6)	0.0597
C(11)	0.3507(2)	0.1389(7)	-0.2962(4)	0.0487
O(11)	0.3303(2)	0.1545(6)	-0.3902(3)	0.0702
C(12)	0.3278(2)	-0.0601(7)	-0.1531(4)	0.0455
O(12)	0.2923(2)	-0.1407(5)	-0.1657(4)	0.0608
C(13)	0.4204(2)	-0.1079(8)	-0.1790(4)	0.0533
O(13)	0.4395(2)	-0.2197(7)	-0.2045(4)	0.0791
C(14)	0.4192(2)	-0.0144(9)	0.0226(4)	0.0555
O(14)	0.4384(2)	-0.0792(9)	0.1060(4)	0.0839
<i>Composé 24</i>				
W(1)	0.4135(1)	0.5982(1)	0.6896(1)	0.0439
N(1)	0.2758(10)	0.4418(16)	0.7461(9)	0.054
C(1)	0.2657(20)	0.4615(42)	0.8545(18)	0.125
C(2)	0.1798(18)	0.3510(35)	0.8894(19)	0.102
C(3)	0.1231(24)	0.3988(27)	0.9416(22)	0.117
C(11)	0.3263(11)	0.6289(18)	0.5414(13)	0.051
O(11)	0.2833(12)	0.6567(21)	0.4578(10)	0.088
C(12)	0.4712(13)	0.3428(20)	0.6488(12)	0.062

Tableau 2 (suite)

Atome	x	y	z	$U_{eq}$
O(12)	0.5091(11)	0.2059(15)	0.6305(11)	0.090
C(13)	0.5087(14)	0.5874(17)	0.8339(14)	0.057
O(13)	0.5642(12)	0.5910(16)	0.9109(11)	0.095
C(14)	0.3618(13)	0.8500(18)	0.7326(11)	0.057
O(14)	0.3335(11)	0.9924(16)	0.7578(10)	0.089
C(15)	0.5319(11)	0.7250(18)	0.6397(11)	0.054
O(15)	0.6056(8)	0.7926(16)	0.6148(10)	0.081

Les pièces annexes Tableaux des équations des plans et distances des atomes à ces plans; distances interatomiques et angles de liaison faisant intervenir les atomes d'hydrogène; des facteurs structuraux et des paramètres thermiques anisotropes peuvent être obtenus auprès des auteurs.

Tableau 3

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (deg) pour le composé  $(CO)_4W[C(C_4H_7)(NHC_3H_5)]$  (15) (les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

W(1)–C(1)	2.191(5)	C(6)–C(7)	1.509(9)
W(1)–C(7)	2.431(5)	C(7)–C(8)	1.346(9)
W(1)–C(8)	2.456(6)	N(1)–C(2)	1.469(7)
W(1)–C(11)	2.024(5)	C(2)–C(3)	1.480(9)
W(1)–C(12)	1.952(5)	C(3)–C(4)	1.28(1)
W(1)–C(13)	2.009(6)	C(11)–O(11)	1.146(6)
W(1)–C(14)	2.033(5)	C(12)–O(12)	1.164(6)
C(1)–C(5)	1.513(7)	C(13)–O(13)	1.150(7)
C(1)–N(1)	1.316(7)	C(14)–O(14)	1.132(7)
C(5)–C(6)	1.52(1)		
C(7)–W(1)–C(1)	75.0(2)	C(14)–W(1)–C(11)	170.8(2)
C(8)–W(1)–C(1)	82.5(2)	C(14)–W(1)–C(12)	88.2(2)
C(11)–W(1)–C(1)	93.8(2)	C(14)–W(1)–C(13)	86.3(2)
C(11)–W(1)–C(7)	109.3(2)	N(1)–C(1)–C(5)	115.7(5)
C(11)–W(1)–C(8)	77.9(2)	N(1)–C(1)–W(1)	125.2(4)
C(12)–W(1)–C(1)	93.1(2)	C(5)–C(1)–W(1)	119.1(4)
C(12)–W(1)–C(7)	160.8(2)	C(6)–C(5)–C(1)	108.9(5)
C(12)–W(1)–C(8)	163.2(2)	C(7)–C(6)–C(5)	112.3(5)
C(13)–W(1)–C(1)	173.6(2)	C(8)–C(7)–C(6)	123.5(7)
C(12)–W(1)–C(11)	86.2(2)	C(2)–N(1)–C(1)	130.1(5)
C(13)–W(1)–C(7)	98.7(2)	C(3)–C(2)–N(1)	113.9(5)
C(13)–W(1)–C(8)	91.3(3)	C(4)–C(3)–C(2)	126.9(7)
C(13)–W(1)–C(11)	86.8(2)	O(11)–C(11)–W(1)	173.6(5)
C(13)–W(1)–C(12)	93.3(2)	O(12)–C(12)–W(1)	177.9(5)
C(14)–W(1)–C(1)	93.8(2)	O(13)–C(13)–W(1)	178.4(5)
C(14)–W(1)–C(7)	77.7(2)	O(14)–C(14)–W(1)	174.9(6)
C(14)–W(1)–C(8)	108.2(2)		



Tableau 4

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (deg) pour le composé  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3\text{C}_3\text{H}_5]$  (**6E**) (les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

W(1)–C(11)	2.025(4)	C(1)–N(1)	1.305(5)
W(1)–C(12)	2.039(4)	C(1)–C(6)	1.493(5)
W(1)–C(13)	1.993(4)	N(1)–C(2)	1.471(5)
W(1)–C(14)	2.037(4)	N(1)–C(3)	1.486(5)
W(1)–C(15)	2.039(4)	C(3)–C(4)	1.474(7)
W(1)–C(1)	2.241(3)	C(4)–C(5)	1.24(1)
C(11)–O(11)	1.131(5)	C(6)–C(61)	1.379(6)
C(12)–O(12)	1.131(5)	C(6)–C(65)	1.394(6)
C(13)–O(13)	1.149(5)	C(62)–C(63)	1.37(1)
C(14)–O(14)	1.139(6)	C(63)–C(64)	1.35(1)
C(15)–O(15)	1.132(5)	C(64)–C(65)	1.387(7)
C(12)–W(1)–C(11)	91.1(2)	O(14)–C(14)–W(1)	178.0(5)
C(13)–W(1)–C(11)	89.4(2)	O(15)–C(15)–W(1)	173.4(4)
C(13)–W(1)–C(12)	88.9(2)	N(1)–C(1)–W(1)	130.4(3)
C(14)–W(1)–C(11)	176.3(2)	C(6)–C(1)–W(1)	115.3(2)
C(14)–W(1)–C(12)	85.4(2)	C(6)–C(1)–N(1)	114.2(3)
C(14)–W(1)–C(13)	91.6(2)	C(2)–N(1)–C(1)	122.5(3)
C(15)–W(1)–C(11)	92.3(2)	C(3)–N(1)–C(1)	125.6(3)
C(15)–W(1)–C(12)	171.9(2)	C(3)–N(1)–C(2)	111.9(3)
C(15)–W(1)–C(13)	83.8(2)	C(4)–C(3)–N(1)	113.8(4)
C(15)–W(1)–C(14)	91.3(2)	C(5)–C(4)–C(3)	129.2(6)
C(1)–W(1)–C(11)	90.0(2)	C(61)–C(6)–C(1)	120.7(4)
C(1)–W(1)–C(12)	97.5(1)	C(65)–C(6)–C(1)	120.1(4)
C(1)–W(1)–C(13)	173.6(1)	C(65)–C(6)–C(61)	119.2(4)
C(1)–W(1)–C(14)	89.4(2)	C(62)–C(61)–C(6)	119.7(6)
C(1)–W(1)–C(15)	89.9(1)	C(63)–C(62)–C(61)	120.6(6)
O(11)–C(11)–W(1)	179.2(4)	C(64)–C(63)–C(62)	120.0(5)
O(12)–C(12)–W(1)	175.8(4)	C(65)–C(64)–C(63)	120.8(6)
O(13)–C(13)–W(1)	177.7(3)	C(64)–C(65)–C(6)	119.8(6)

Tableau 5

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (deg) pour le composé  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5)]$  (**24**) (les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

W(1)–C(11)	2.046(15)	C(1)–C(2)	1.484(37)
W(1)–C(12)	2.056(15)	C(2)–C(3)	1.126(40)
W(1)–C(13)	2.036(16)	C(11)–O(11)	1.137(19)
W(1)–C(14)	2.012(14)	C(12)–O(12)	1.128(19)
W(1)–C(15)	1.967(15)	C(13)–O(13)	1.114(21)
W(1)–N(1)	2.309(13)	C(14)–O(14)	1.137(18)
N(1)–C(1)	1.432(27)	C(15)–O(15)	1.153(19)
N(1)–W(1)–C(11)	91.3(5)	C(11)–W(1)–C(15)	88.4(6)
N(1)–W(1)–C(12)	89.4(6)	C(12)–W(1)–C(13)	90.9(6)
N(1)–W(1)–C(13)	93.6(6)	C(12)–W(1)–C(14)	178.1(6)
N(1)–W(1)–C(14)	91.7(6)	C(12)–W(1)–C(15)	89.1(6)
N(1)–W(1)–C(15)	178.4(5)	C(13)–W(1)–C(14)	87.5(5)
C(11)–W(1)–C(12)	90.9(6)	C(13)–W(1)–C(15)	86.8(6)
C(11)–W(1)–C(13)	174.8(6)	C(14)–W(1)–C(15)	89.9(6)
C(11)–W(1)–C(14)	90.6(5)	N(1)–C(1)–C(2)	116.4(1.9)
W(1)–C(11)–O(11)	174.6(1.4)	C(1)–C(2)–C(3)	128.0(2.5)
W(1)–C(12)–O(12)	175.3(1.4)	W(1)–C(14)–O(14)	179.2(1.4)
W(1)–C(13)–O(13)	175.5(1.4)	W(1)–C(15)–O(15)	175.7(1.2)

## Remerciements

Les auteurs remercient le Docteur Brégeault pour le catalyseur de métathèse supporté préparé dans son laboratoire.

## Bibliographie

- 1 A. Parlier, H. Rudler, N. Platzler, M. Fontanille et A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) C8.
- 2 U. Klabunde et E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 3 F.R. Kreissl, dans K.H. Doetz (Ed.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985, p. 152.
- 4 C.P. Casey, N.W. Vollendorf et K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3754.
- 5 C.P. Casey et A.J. Shusterman, *Organometallics*, 4 (1985) 736.
- 6 A. Parlier, H. Rudler, N. Platzler, M. Fontanille et A. Soum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, sous presse.
- 7 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger et G. Albert, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3419.
- 8 J.M. Maher, R.P. Beaty et N.J. Cooper, *Organometallics*, 4 (1985) 1361.
- 9 V. Dragutan, A.T. Balaban et M. Dimonie, *Olefin metathesis and ring opening polymerization of cycloolefins*, Wiley, New-York, 1985.
- 10 A.C.T. North, D.C. Phillips et F.S. Mathews, *Acta Crystallogr., A*, 24 (1968) 351.
- 11 G.M. Sheldrick, *SHELXTL System of Crystallographic Computer Program*, revision, 1982.
- 12 B. Carruthers et D.W.J. Watkin, *Crystals, an Advanced Crystallographic Computer Programme*, 1985, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford.
- 13 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, Vol. 4, 1974.
- 14 E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag,