

Malgré la précision toute relative des mesures effectuées à l'aide de l'électrode spécifique de  $F^-$ , la valeur plus élevée de  $K_s$  mesurée pour  $3$  s'explique bien si l'on considère les diamètres respectifs de la cavité et de l'ion fluorure ; en effet, contrairement à  $1-4 H^+$  et  $2-4 H^+$  trop petits, le macrocycle  $3-4 H^+$  et  $F^-$  sont bien adaptés l'un à l'autre. En milieu acide ( $pH < 3$ ) le complexe est en très grande partie détruit, l'espèce fluorée prédominante en solution devient HF.

Nos premiers résultats mettent en évidence l'intérêt d'étendre la série des tétraazamacrocycles vers les termes supérieurs. L'aptitude de ces derniers à complexer les gros cations sera examinée ; une étude plus détaillée de la complexation de  $F^-$ , incluant aussi celle d'autres anions est projetée.

#### REFERENCES

- (1) Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, A. MELSON Edit., PLENUM (1979).
- (2) a) H. TSUKUBE, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1519 et ref. cit.  
b) E. KIMURA, M. KODAMA, T. YATSUNAMI, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3182.
- (3) Les références des articles antérieurs à 1981 sont citées dans la mise au point de F. VOGTLE, H. SIEGER et W.M. MULLER, dans "Host Guest Complex Chemistry I", SPRINGER-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York (1981), p.143.
- (4) a) M.W. HOSSEINI et J.M. LEHN, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3525.  
b) J. CULLINANE, R.I. GELB, T.N. MARGULIS et L.J. ZOMPA, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3048.  
c) E. KIMURA, A. SAKONAKA et M. KODAMA, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4984.
- (5) J.E. RICHMAN et T.J. ATKINS, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 2268.
- (6) T.J. ATKINS, J.E. RICHMAN et N.F. OETTLE, Org. Synth. 1978, 58, 86.
- (7) L.Y. MARTIN, L.J. DEHAYES, L.J. ZOMPA et D.H. BUSCH, 1974, 96, 4046.
- (8) E. SUET, H. HANDEL, A. LAOUENAN et R. GUGLIELMETTI, à paraître.

(Received in France 29 May 1983)

#### NOVEL APPLICATIONS OF ZIEGLER-TYPE CATALYSTS, AROMATIZATION OF TETRALIN AND DISPROPORTIONATION OF CYCLIC OLEFINS

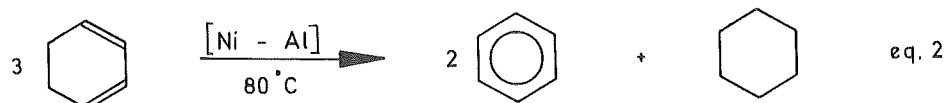
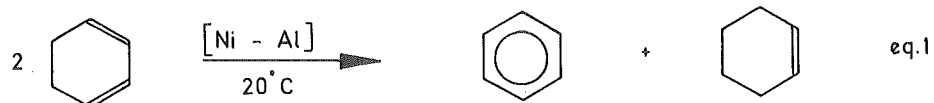
by J.L. COSTA, A.F. NOELS<sup>†</sup>, A.J. HUBERT and Ph. TEYSSIE  
Laboratory of Macromolecular Chemistry and Organic Catalysis - University of Liège - SART TILMAN 4000 LIEGE - Belgium.

Abstract : Ziegler catalysts based on Co and Ni efficiently promote the aromatization of tetralin as well as the disproportionation of cyclohexadiene and cyclohexene into benzene and cyclohexane.

Ziegler catalysts are well known for their hydrogenation activity<sup>1</sup>; any hydrogenation catalysts should also speed up the rate of the reverse reaction. In fact, the thermodynamics of the process greatly favors the hydrogenation reaction but because the entropy term is negative, there is a temperature at which formation of the unsaturated molecule is favored (i.e. reforming reactions).

We want now to report on what seems to be the first observation of a catalytic dehydrogenation at atmospheric pressure by Ziegler type catalysts, namely the aromatization of tetralin (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) by Ni and Co based catalysts. Typically, when 3 mL of tetralin (neat or in decaline as solvent) are heated at 150-200°C under an inert atmosphere in the presence of a catalytic amount of Co or Ni acetylacetonate ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) and 3 mol equiv. of triisobutylaluminum or of diisobutylaluminum hydride (dibal-H), a rapid evolution of hydrogen takes place and naphthalene is formed in 95-100 % yield, with a typical turnover of  $10 h^{-1}$ . Addition of 1 equiv of a phosphine ( $PPh_3$  or  $P(nBu)_3$ ) completely inhibits the reaction and catalysts based on Fe are inactive. Saturated alkanes (e.g. decaline, cyclohexane) remain unaffected even in the presence of hydrogen acceptors (1-octene, t-butylbenzene, anthracene).

Moreover, these catalytic systems are also very active and much more efficient than the previously reported catalysts<sup>2</sup> for the disproportionation of cyclohexene and 1,3-cyclohexadiene. The latter molecule is instantaneously and quantitatively transformed into benzene and cyclohexene, even at room temperature (eq.1, same catalytic conditions as above), a reaction already



observed by Hanson<sup>3</sup> with similar catalytic systems. At higher temperature, cyclohexene itself is cleanly and quantitatively disproportionated into benzene and cyclohexane, (typically, cyclohexene : 2 mL; Ni(acac)<sub>2</sub> : 5.10<sup>-4</sup> mol; dibal-H : 3 mol equiv; half reaction time : less than 10 min at 80°C), thus ascertaining the observed overall stoichiometry of eq. 2 for the disproportionation of 1,3-cyclohexadiene at 80°C.

Acknowledgments : We thank the SPPS (Brussels) for financial support and IRSIA for a grant to one of us (JLC).

#### References

- G.W. Parshall in "Homogeneous Catalysis", J. Wiley and Sons, New York 1980, p.140 and references therein.  
M. Sakai, F. Harada, S. Yasumasa and N. Uchino, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 343 (1982).
- R.R. Burch, E.L. Mutterties and V.W. Day, Organometallics, 1982, 188.  
S. Datta, S.S. Wreford, R.P. Beatty and T.J. Neese, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 1053 and references cited therein.
- C.B. hanson, Tetrah. Letters, 1980, 1581.

(Received in France 30 September 1983)

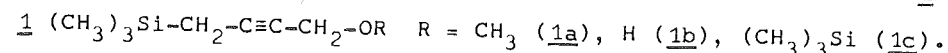
REACTIVITE DE SILANES PROPARGYLIQUES  $\alpha$ -FONCTIONNELS VIS A VIS DES DERIVES CARBONYLES : PREPARATION D'ALCOOLS-ETHERS, DE DIOLS ET DE DIOXANES ALLENIQUES.

Jacques PORNET, Benjamin RANDRIANOELINA et Léone MIGINIAC\*

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

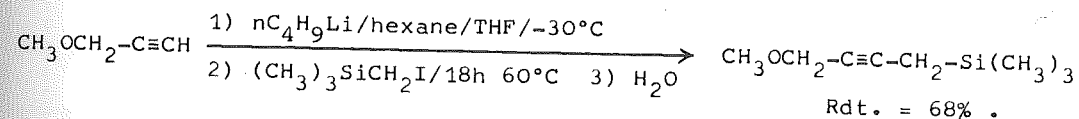
**Summary :** Type 1 functional propargyltrimethylsilanes react with carbonyl derivatives, in the presence of titanium tetrachloride or tetra-n-butylammonium fluoride, to produce allenic alcohols-ethers, diols and dioxanes.

Il a été montré que les propargylsilanes diversement substitués agissent avec transposition propargylique sur les réactifs électrophiles, en présence de catalyseurs (1-15). Nous étudions ici la réactivité, vis à vis des dérivés carbonylés, de silanes propargyliques fonctionnels 1 :



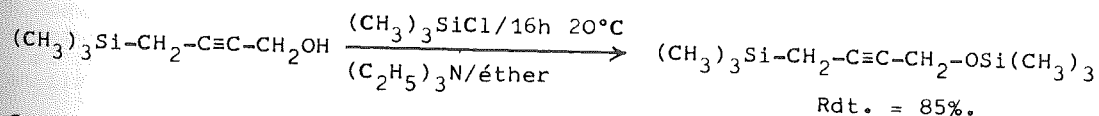
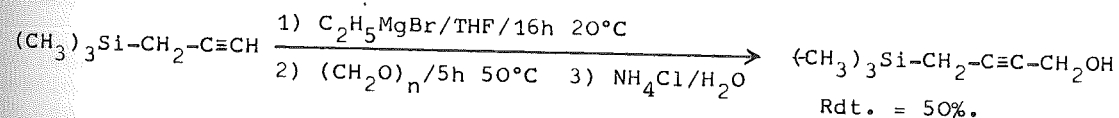
Nous avons préparé les silanes 1 selon deux voies :

1) Silane 1a : on opère d'après (16), à partir du méthoxy-1 propyne-2 (17) :

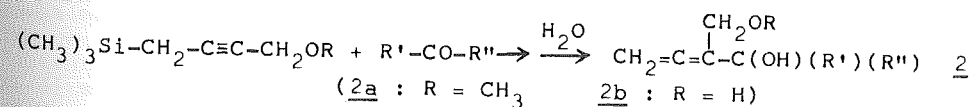


Cette voie ne donne pas de résultats satisfaisants dans le cas de 1b et 1c.

2) Silanes 1b et 1c : on réalise, à partir du propargyltriméthylsilane préparé selon (18), la séquence réactionnelle suivante :



Compte tenu du comportement habituel des silanes propargyliques (1-15), nous pensons obtenir les dérivés 2 :



En pratique, les silanes 1 réagissent effectivement avec les aldéhydes et plus difficilement avec les cétones, mais des produits autres que les dérivés 2 peuvent se former, selon le silane, le dérivé carbonylé et le catalyseur utilisés (tableaux 1 et 2).