

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

IX *. REACTION DU TUNGSTADIPHENYLCARBENE AVEC LES ETHERS D'ENOLS CYCLIQUES

J. LEVISALLES, H. RUDLER * et D. VILLEMEN

Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Tour 44-45, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

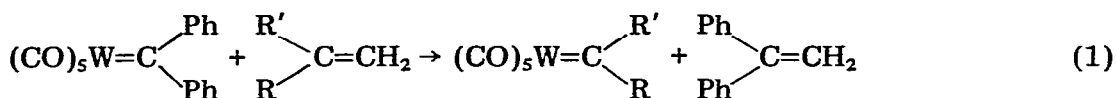
Treating $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}$ with cyclic enol ethers in n-hexane, leads, in the case of the cyclopentanone derivative, to ring-opened product $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{--}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}]$ which has been isolated and characterized. The ring size in the enol ether is the determining factor.

Résumé

$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}$, opposé, dans le n-hexane, à quelques éthers d'énol cycliques, fournit, dans le cas du dérivé de la taille cyclopentanone, le produit à cycle ouvert $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}$, qui est isolé et caractérisé. La longueur du cycle de l'éther d'énol est le facteur déterminant.

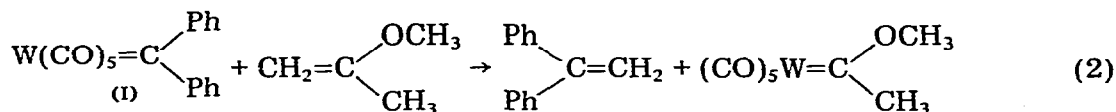
Introduction

L'intervention de métallocarbènes dans la réaction de métathèse des oléfines semble être un fait bien établi, quoique le mécanisme de formation de ces métallocarbènes, à partir des systèmes catalytiques, ne soit pas encore entièrement élucidé [2,3]. L'échange entre un tungstacarbène et une oléfine, pour donner une nouvelle oléfine, a été réalisé par Fischer [4], puis par Casey [3]. En effet, l'opposé à une oléfine, fournit une oléfine d'échange selon l'éq. 1. Si le groupement R



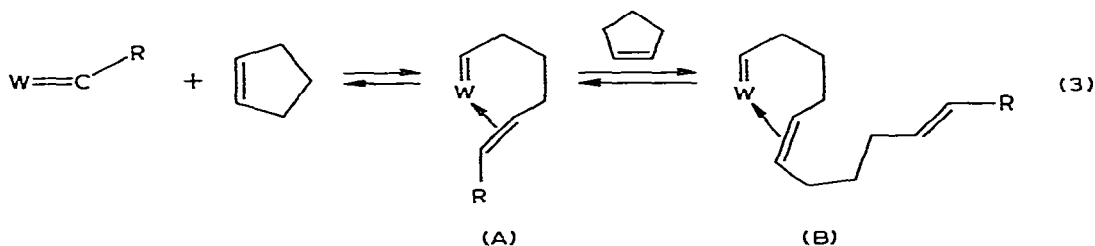
* Pour partie VIII voir réf. 1.

est susceptible de stabiliser le carbène produit $(CO)_5WCRR'$ (par exemple quand $R' = OCH_3$, $R = CH_3$), celui-ci peut être isolé. Ceci a également été réalisé par Casey [3] dans la séquence suivante (éq. 2).

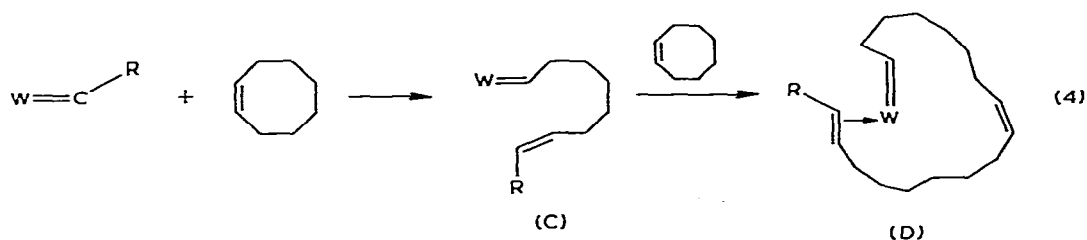


But du travail

Des données de la littérature [5,6], il ressort que la métathèse des oléfines cycliques se déroule probablement de façon variable, selon la taille du cycle. Dans le cas du cyclopentène, les polypenténamères linéaires ne sont en équilibre qu'avec le cyclopentène tandis que dans le cas du cyclooctène, les cycloocténamères conduisent à des oligomères cycliques. Par ailleurs, pour des raisons thermodynamiques, le cyclohexène ne réagit pas dans la réaction de métathèse. La différence de comportement entre le cyclopentène et le cyclooctène peut être attribuée à la nature des intermédiaires réactionnels: dans le cas du cyclopentène, l'intermédiaire le plus stable serait celui dans lequel il y a formation d'un système à 6 chaînons (A ou B), où la première double liaison de la chaîne est en interaction avec le métallocarbène (éq. 3). Cet intermédiaire redonnera du cyclopentène, quelle que soit la longueur de la chaîne.



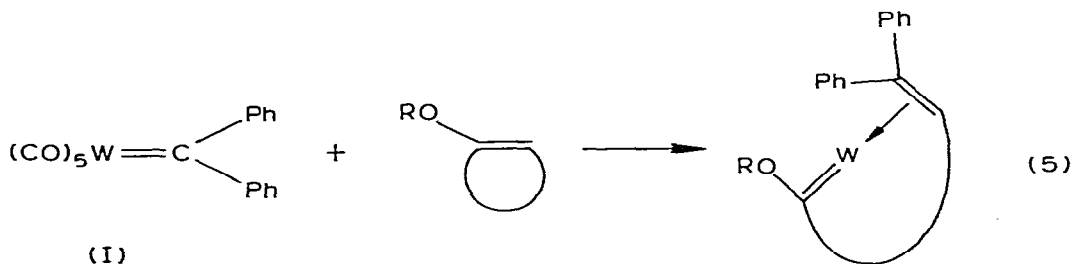
Dans le cas du cyclooctène (éq. 4), les intermédiaires C ou D, dans lesquels l'interaction entre la première double liaison et le métallocarbène conduirait à un système à 9 chaînons, ne seraient pas particulièrement stables. L'interaction pourrait donc se faire avec n'importe quelle double liaison de la chaîne. Par réaction intramoléculaire, on observerait alors la formation d'oligomères.



Il nous a paru intéressant de faire réagir I avec les éthers d'énols dérivés des cyclanones. Cette réaction devrait permettre, d'une part, de stabiliser, grâce à la fonction éther d'énol, le premier intermédiaire postulé dans la réaction de polymérisation (éq. 5), comme l'a montré Casey [3] (vide supra). D'autre part, cette même réaction devrait permettre de vérifier, sur des modèles, les différences de

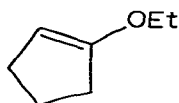
réactivité des systèmes à 5, 6 et 8 chaînons.

Enfin, la stabilité éventuelle de l'intermédiaire obtenu à partir de la cyclopentanone devrait permettre d'expliquer la formation univoque de cyclopentène à partir des polypenténamères.



Résultats

Opposé à l'éther d'énol (II), le carbène I fournit cinq produits principaux que l'on sépare par chromatographie sur gel de silice. On élue successivement un



premier produit qui est $\text{W}(\text{CO})_6$. Au deuxième produit, qui est un hydrocarbure, on attribue la structure III en raison de ses propriétés spectroscopiques (Tableau 1), de son analyse centésimale, et de son identification à un échantillon authentique préparé par ailleurs.

Au troisième produit, on attribue la structure IV. C'est un composé jaune, se décomposant lentement à l'air et de façon thermique, mais qui est relativement stable sur gel de silice. Sa structure découle de son analyse centésimale, de ses spectres de RMN (^1H et ^{13}C) (Tableau 1) et infra-rouge.

IV a par ailleurs été transformé en V par traitement au diméthylsulfoxyde [7]. Le spectre de RMN de ^{13}C de IV confirme la nature carbénique de ce dérivé. En effet, on retrouve le signal caractéristique du carbone carbénique à $\delta - 334$ ppm [9,10]. Par ailleurs, les carbones des CO apparaissent à $\delta - 203$ (CO *trans*) et à -198 ppm (4 CO *cis*). Le spectre infra-rouge de IV est superposable à celui de VI dans la région d'absorption des ligands CO. On note trois bandes à 2073, 1980 et 1945 cm^{-1} .

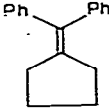
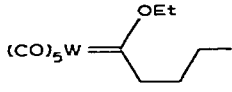
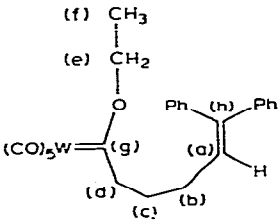
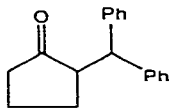
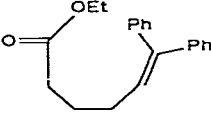
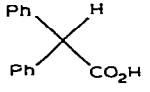
Au quatrième produit, on attribue la structure VII grâce à ses spectres infra-rouge (bande à 1745 cm^{-1}) et de RMN (Tableau 1).

Enfin au dernier produit, on attribue la structure VIII c'est-à-dire celle de l'acide diphényl acétique grâce à ses données spectroscopiques et à la comparaison à un échantillon authentique.

Lorsque l'on oppose I à X et XI, dans les mêmes conditions, on n'observe ni la formation de métallocarbènes, ni les produits correspondants à III et à VII.

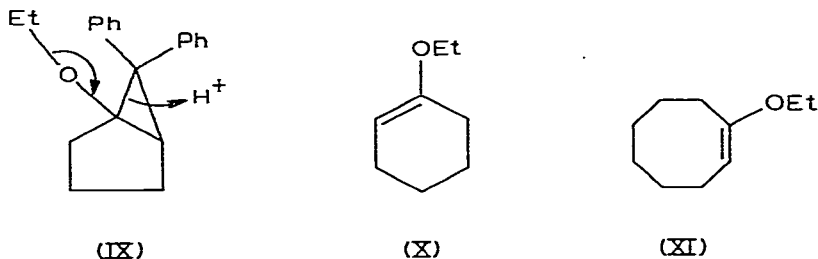
TABLEAU 1

DONNEES RMN DE ^1H DES COMPOSES III-VIII (δ , ppm)^a

 (III)	7.15 10H (s) 2.36 4H (m) 1.65 4H (m)	 (VI)	4.85 2H (q) 3.17 2H (t) 1.60 3H (t) 1.45 2H (m) 0.90 3H (m)
 (IV)	7.22 7H (s) (Ar) 7.06 3H (s) (Ar) 6.02 1H (t) (a) 4.85 2H (q) (e) 3.20 2H (d et d) 2.15 2H (m) (b) 1.50 3H (t) (f) 1.25 2H (m) (c)	 (VII)	7.25 10H (d) 3.70 1H (d) entre 2.3 et 1.8 6H (m)
 (V)	7.22 10H (s) 6.05 1H (t) 4.07 2H (q) 2.20 2H (m) 1.21 3H (t) 1.25 2H (m)	 (VIII)	7.25 10H (s) 5 1H (s) -1.7 1H (s)

^a s = singulet; m = multiplet; d = doublet; t = triplet; q = quadruplet; spectres enregistrés dans CDCl_3 .

Il se forme par contre les produits de décomposition de I [3] et on observe à nouveau la formation de l'acide VIII.



Discussion

Ce travail a permis de retrouver la différence de réactivité entre les systèmes cyclopenténique et cyclohexénique. Cependant, la différence entre les systèmes cyclopenténique et cycloocténique est beaucoup plus marquée que dans le cas des oléfines correspondantes. On sait en effet que I est capable de polymériser le cyclopentène et le cyclooctène [8].

Les réactions entre I et les éthers d'énols II, X et XI ont été effectuées à 60°C . Cependant, dans le cas de II, la transformation en IV se fait dès la température

ordinaire. On a pu mettre en évidence, par ailleurs, dans le deutériobenzène, la formation d'un complexe intermédiaire, insoluble dans ce solvant. En effet, I dans C_6D_6 fournit un signal en RMN à $\delta 7.00$ ppm (doublet). Si on ajoute à la solution un excès de II, on constate que la coloration rouge de I disparaît.

Le signal à $\delta 7.00$ ppm diminue puis disparaît, et la concentration en II diminue en fonction du temps jusqu'à une valeur constante. Il apparaît donc que, comme les phosphines aliphatiques [14], les éthers d'énols réagissent avec I pour donner intermédiairement des complexes.

On remarque, en RMN de 1H , que le méthyle du groupement éthoxy de IV est déblindé par rapport à ce que l'on observe dans VI ($\delta 0.1$ ppm) et que les hydrogènes aromatiques de IV ne sont plus équivalents (voir Tableau 1). Ce résultat peut s'expliquer si l'on admet qu'il existe dans IV une interaction entre un groupement phényle (ou la double liaison) et le groupement éthoxy (ou le carbone carbénique). Une telle interaction entre la première double liaison et le site métallique du polypenténamère en croissance pourrait également avoir lieu dans la polymérisation du cyclopentène et permettrait ainsi la stabilisation du métallocarbène.

Formation de III et de VII

Si dans la réaction entre I et II il se forme un peu de cyclopentanone, on peut obtenir, par une réaction analogue à celle de Wittig, le dérivé III.

Effectivement, si l'on oppose II à la cyclopentanone, on observe la formation de III.

La formation de VII peut s'expliquer aisément s'il se forme, comme dans toute réaction entre une oléfine et un métallocarbène [3], un dérivé cyclopropanique IX. IX peut se transformer, soit dans le milieu réactionnel, soit pendant la chromatographie sur gel de silice pour donner VII. Cette hypothèse a été vérifiée: la réaction photochimique entre le diphényldiazométhane et II fournit, après chromatographie sur gel de silice, non pas IX, mais le produit transformé VII.

Formation de l'acide diphenylacétique

Dans toutes les réactions décrites, on a pu observer la formation de l'acide IX.

Ainsi en suivant la réaction de I avec l'acétone perdeutériée, en RMN de 1H et en présence de traces d'eau, on observe uniquement, en début de réaction le spectre de I (multiplet à $\delta 7$ ppm). Après douze heures à température ordinaire, I a pratiquement disparu et on n'observe plus que la superposition des spectres de VIII et du diphenylméthane. Ainsi l'acétone, ligand susceptible de remplacer un groupement CO, provoque la migration d'un ligand CO, et son insertion dans le ligand diphenylcarbène pour fournir du diphenyl cétène, et par hydrolyse, l'acide IX.

Bien que CO ne puisse s'insérer directement dans le diphenyl carbène, une telle insertion, induite par des métaux de transition, a déjà été mise en évidence par Schrauzer [12]. Par ailleurs elle a été invoquée par Fischer [13] pour expliquer la formation de dérive cyclobutanique dans la réaction de $(CO)_5Cr=C(OR)Ph$ avec la *N*-vinylpyrrolidone.

Conclusion

Il apparaît que les dérivés cyclopenténiques se prêtent particulièrement bien à la réaction d'échange avec les métallocarbènes. Il a été possible d'isoler un dérivé carbénique du tungstène dans lequel une interaction entre la partie insaturée et la partie carbénique a lieu.

Par ailleurs, la réactivité du système pentacyclique est à opposer à l'inertie des systèmes cyclohexéniques et cycloocténiques.

Finalement, l'hypothèse de l'insertion de CO dans un métallocarbène se trouve vérifiée par le présent travail.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN de ^1H ont été enregistrés sur un appareil JEOL (60-HL) ceux de ^{13}C sur un appareil Varian XL-100, les spectres infra-rouge sur un appareil Beckman IR 4240. Les analyses centésimales ont été effectuées par le service de microanalyse de l'Université Paris VI. I a été préparé selon la méthode décrite par Fischer [13].

Les différents éthers d'énols II, X et XI ont été préparés à partir des cétones correspondantes selon la littérature [15].

Réaction de I avec II

On chauffe une solution de I (1.4 g) dans l'hexane (30 ml) en présence de II (1 ml), à 60°C , sous argon, pendant 12 h. La solution jaune obtenue est chromatographiée directement sur gel de silice.

On élue successivement, à l'éther de pétrole (EP) $\text{W}(\text{CO})_6$ puis toujours à l'EP, l'hydrocarbure III (70 mg) identifié par son spectre de RMN (Tableau 1) et par comparaison avec un échantillon authentique préparé à partir de la benzophénone. F. $59-61^\circ\text{C}$.

On élue au mélange EP/ether (95/5), le produit IV (350 mg) (20.3%). Analyse: Trouvé: C, 51.4; H, 3.7. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{W}$ calc.: C, 50.0; H, 3.6%. RMN ^1H : voir Tableau 1. RMN ^{13}C (δ , ppm) (CDCl_3): -334.8 (g), -203.9 (CO *trans*) -198.1 (CO *cis*), -143.4 (phenyl), -140.5 (h), -128.7 , -128.1 , -126.8 (phenyl), -80.9 (e), -64 (d), -29.9 (b), -26.5 (c), -14.7 (f). IR (CDCl_3): 2073 (pourcentage d'absorption: 49); 1980 (15); 1945 (98) cm^{-1} . Spectre de masse: *m/e* (amas isotopique: par ordre d'abondance décroissante): 602, 604, 600, 601 ($\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{W}$: calculé par rapport à ^{184}W : 602) 546, 548, 544, 545 (-2 CO), 518, 520, 516, 517 (-3 CO), 490, 492, 488, 489 (-4 CO), 556 ($\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_2$: calculé: 556). Le fragment $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_2$ correspond au dimère du carbène: $=\text{C}(\text{OEt})(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}$ et se trouve probablement dans le produit introduit dans le spectrographe de masse, ce qui peut rendre compte de la mauvaise analyse élémentaire.

On élue au mélange EP/ether (90/10) le produit VII (315 mg) (44.1%) que l'on recristallise dans l'éther de pétrole. F. $74-75^\circ\text{C}$. Analyse: Trouvé: C, 86.8; H, 7.2. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ calc.: C, 86.4; H, 7.2%. IR (CCl_4): 1745 cm^{-1} . RMN: Tableau 1.

A l'éther, le produit VIII (35 mg, 6.4%). F. $146-147^\circ\text{C}$. RMN: Tableau 1.

Réaction de la cyclopentanone avec I

On chauffe, à 60°C , pendant 12 h sous argon, une solution de carbène I (440

mg, 10^{-3} mol) dans l'hexane (10 ml) avec de la cyclopentanone (170 mg, 2×10^{-3} mol). On chromatographie sur gel de silice et vide, à l'EP, un hydrocarbure (35 mg) qui est identifié à III par ses points de fusion et son spectre de RMN. On élue à l'éther un produit cristallisé (80 mg) qui est identifié à l'acide IX par ses spectres RMN de ^1H (Tableau 1) et son point de fusion.

Réaction de IV avec le DMSO

On dissout IV (80 mg) dans un mélange d'éther (5 ml) et de DMSO (0.5 ml) et laisse reposer à température ordinaire pendant 24 h. La coloration jaune de IV disparaît lentement, et après évaporation du solvant, on isole un liquide qui par ses spectres infra-rouge (1735, 1660 et 1600 cm^{-1}), et de RMN (Tableau 1) est identifié à l'ester V.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Melle. Convert (Service de Spectroscopie de l'Université Pierre et Marie Curie) pour l'enregistrement et la discussion des spectres RMN de ^{13}C .

Bibliographie

- 1 J. Levisalles, M. Rudler et H. Rudler, *J. Organometal. Chem.*, **136** (1977) 103.
- 2 J.L. Herisson et Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141** (1970) 161. J.P. Soufflet, D. Commereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, (1973) 276.
- 3 C.P. Casey et T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7808.
- 4 E.O. Fischer et B. Dorrer, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1156 et 2683.
- 5 H. Höcker, W. Reimann, K. Riebel et Z. Szentivanyi, *Makromol. Chem.*, **177** (1976) 1707.
- 6 Y. Chauvin, D. Commereuc et D. Cruypelink, *Makromol. Chem.*, **177** (1976) 2637.
- 7 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell et J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2127.
- 8 T.J. Katz, S.J. Lee et N. Acton, *Tetrahedron. Lett.*, **47** (1976) 4247.
- 9 C.G. Kreiter et V. Formacek, *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1972) 141.
- 10 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhof, J.E. Muller et L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1071.
- 11 M.Y. Darenbourg et D.J. Darenbourg, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 32.
- 12 C. Rüchardt et G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 1840.
- 13 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank et G. Huttner, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 656.
- 14 F.R. Kreissl et W. Held, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) C10.
- 15 E. Müller, (Ed.), *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme, Stuttgart, Vol VI/3, p. 97.