

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

X\*. REACTION DES ETHERS ALLYLIQUES AVEC LES CATALYSEURS DE METATHESE :  
 FORMATION DE CHLOROALKOXIDES DU TUNGSTENE (V)

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMIN

Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS,  
 Tour 44-45, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05

(Reçu le 1er août 1978)

Summary : Allylic type ethers  $R'-CH=CH-CH_2OR$  do not undergo metathesis reaction but react with the catalysts to give stable  $[Cl_2W(OR)_3]_2$ . The unsaturated moiety of the ethers reacts with the solvent, PhCl, to give the corresponding allylic derivatives.

Résumé : Les éthers allyliques du type  $R'-CH=CH-CH_2-OR$  ne subissent pas la réaction de métathèse mais réagissent avec les catalyseurs de métathèse pour donner des composés  $[Cl_2W(OR)_3]_2$  stables. La partie insaturée de l'éther réagit avec le solvant, le chlorobenzène, pour donner les dérivés allyliques correspondants.

INTRODUCTION :

Dans le cadre de nos recherches sur la métathèse des oléfines fonctionnalisées, nous avons étudié, entre autres, la réactivité des éthers insaturés.

Depuis les travaux de BOELHOWER et collaborateurs, de nombreuses études ont été consacrées à la métathèse d'oléfines fonctionnalisées (2, 3, 4, 5).

AST et ses collaborateurs (6) ont observé que les éthers insaturés non allyliques subissaient la réaction de métathèse. Dans le cas d'éthers de type allylique, aucune réaction n'est observée.

\* Pour partie IX voir référence 1.

Nous avons pu faire la même observation.

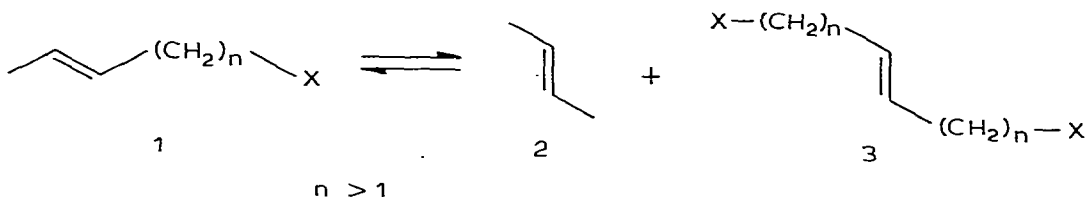
Le but du présent travail est de montrer comment les éthers allyliques réagissent avec les catalyseurs de métathèse pour donner des composés stables, inactifs par eux-mêmes, dans la réaction de métathèse.

### RESULTATS :

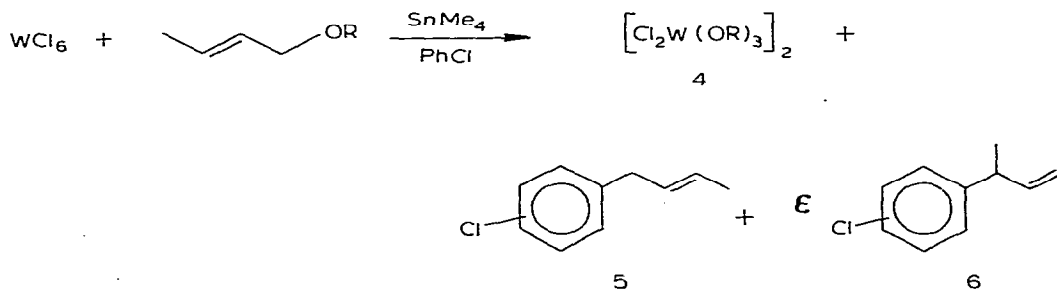
Il a été montré (6-8) que les éthers réagissent en général avec  $WCl_6$ . Aussi avons-nous préformé le catalyseur de métathèse avant l'addition des éthers insaturés.

Nous avons fait réagir différents éthers de crotyle 1 ( $X=OEt$ ,  $OBu$ ) avec les catalyseurs de métathèse les plus actifs vis-à-vis des oléfines fonctionnalisées (1) ( $WCl_6 + SnMe_4$  dans le chlorobenzène) et n'avons pu observer la formation des produits de métathèse 2 et 3 ( $n = 1$   $X = OR$ ). Par contre nous avons pu mettre en évidence la formation de dérivés stables du tungstène.

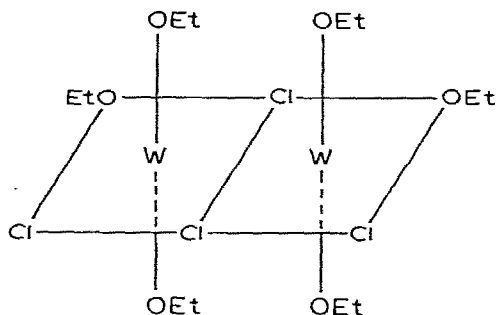
Afin d'obtenir plus d'information sur la structure de ces complexes, nous avons fait réagir le catalyseur de métathèse et les éthers en utilisant des rapports éthers/W plus faibles ( $< 10$ ). Nous avons ainsi pu isoler des composés du tungstène, relativement stables, avec un rendement de 20 à 25%. Les spectres de RMN de  $^1H$  et  $^{13}C$  (tableau I) et les analyses centésimales nous ont permis de leur attribuer la structure 4 ( $R = Et$  et  $R = nBu$ )



On note en effet, en RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  la présence de trois groupements  $-OR$  dont deux sont équivalents. Un deuxième type de produits a pu être isolé : il s'agit des dérivés de 5 et 6 du chlorobenzène.



Les mêmes produits 4, 5 et 6 ont pu être obtenus (avec des rendements différents) en utilisant d'autres systèmes catalytiques par exemple  $WCl_6 + 2BuLi$ ,  $WCl_6 + SnBu_4$  ou  $WCl_6 + \phi_2SiH_2$  (voir partie expérimentale). Par contre  $WCl_6$  seul ne fournit pas les mêmes produits lorsqu'on l'oppose aux éthers allyliques. Le produit 4 ( $R = Et$ ) a été obtenu par KLEJNOT (8), en deux étapes à partir de  $WCl_6$  et de EtOH, avec un rendement global de 4 à 15%. D'après cet auteur, 4 est un dimère dont la structure spatiale fait bien apparaître l'équivalence de deux groupements  $-OEt$ .



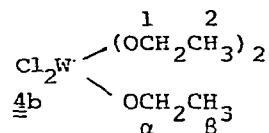
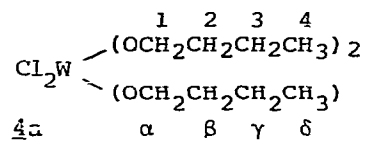
4

#### DISCUSSION :

La fragilité des composés allyliques, dans la réaction de métathèse avait déjà été mise en évidence (1). D'après nos résultats expérimentaux, il ressort que 4 n'est pas dû à une simple substitution de  $WCl_6$ . On peut donc supposer que 4 provient de la coordination des éthers allyliques sur une forme réduite de  $WCl_6$  avec alkylation consécutive du solvant selon Friedel et Crafts pour conduire à 5 et 6. Nous avons pu montrer, dans un cas, que 4 ne pouvait servir de précurseur de catalyseur de métathèse. En effet,  $WCl_2(OR)_3$ , traité par  $\phi_2SiH_2$  ne catalyse pas la réaction de métathèse du pentène-2, alors que  $WCl_6$  le fait (10).

De ces résultats, on peut conclure que la réactivité inattendue des éthers allyliques a permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation de dérivés dihalogénés du tungstène (V). Ces dérivés pourront éventuellement être utilisés (8), grâce à la présence de deux groupements halogénés, pour la préparation de dérivés dialkylés du tungstène.

TABLEAU 1 : DONNEES RMN de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de composés 4 en ppm  
(par rapport au TMS)



		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<u>4a</u>	$^1\text{H}$ $\text{CDCl}_3$	5,65 (t, J=7)	1,90 (m)	1,40 (m)	0,98 (m)
	$^1\text{H}$ $\text{C}_6\text{D}_6$	5,81 (t, J=7)	2,00 (q, J=7)	1,15 (m)	0,91 (m)
	$^{13}\text{C}$ $\text{CDCl}_3$	-79,50	-32,71	-18,31	-14,17
<u>4b</u>	$^1\text{H}$ $\text{CDCl}_3$	5,83 (t, J=7)	1,40 (t, J=7)		
	$^{13}\text{C}$ $\text{CDCl}_3$	-75,23	-15,60		
		1	2	3	4
<u>4a</u>	$^1\text{H}$ $\text{CDCl}_3$	4,50 (t, J=6)	1,40 (m)	1,40 (m)	0,83 (m)
	$^1\text{H}$ $\text{C}_6\text{D}_6$	4,51 (t, J=6)	1,40 (m)	1,40 (m)	0,66 (m)
	$^{13}\text{C}$	-78,43	-32,03	-18,92	-13,68
<u>4b</u>	$^1\text{H}$ $\text{CDCl}_3$	4,58 (t, J=7)	1,00 (t, J=7)		
	$^{13}\text{C}$	-73,90	-15,52		

PARTIE EXPERIMENTALE :

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil JEOL C6G-HL,  $^{13}\text{C}$  sur un appareil VARIAN XL-100, les spectres infra-rouge sur un appareil BECKMAN IR 4240. Les analyses centesimales ont été effectuées par le service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie de PARIS et par le service central de microanalyse du CNRS à LYON.

A une solution de  $\text{WCl}_6$  (3,96 g  $10^{-2}$  mole) dans le chlorobenzène (50 ml), on ajoute  $\text{SnMe}_4$  (3,4 g) ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) goutte à

goutte et agite à température ordinaire pendant 1 heure. Puis on ajoute l'ether de crotyle et de butyle (2,6 g  $2.10^{-2}$  mole) et chauffe à 60° pendant 3 heures. On évapore le solvant et filtre le résidu sur silice pour éliminer les sels de tungstène.

Une deuxième chromatographie permet d'éluer à l'ether de pétrole le composé 5 (540 mg, 32%)

Analyse : trouvé : C, 72.3 ; H, 6.7  $C_{10}H_{11}Cl$  Calc : C, 72.3 ; H, 6.8

RMN  $^1H$  : (voir tableau 1)

et à l'ether de pétrole/ether (95/5) le composé 4 (1,2 g) (25%) qui est recristallisé à froid dans un mélange ether de pétrole/ethanol

F : 52-55°C

Analyse : trouvé : C, 30.4 ; H, 5.7 ; Cl, 14.4 ; W, 39.1 ;  $C_{12}H_{27}Cl_2W$

Calc : C, 30.4 ; H, 5.7 ; Cl, 14.9 ; W, 39.0

RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  (voir tableau 1).

Le produit 4b est préparé de la même façon.

F : 208-210°C (décomposition). Lit.(8) F : 196°C

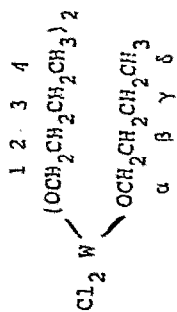
RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  (voir tableau 1).

Autres réactifs de métathèse :  $SnMe_4$  est remplacé respectivement par  $SnBu_4$  ( $Sn/W = 2$ ), par  $\emptyset_2SiH_2$  ( $Si/W = 2$ ) et par  $BuLi$  ( $Li/W = 2$ ). Les complexes 4a et 4b sont isolés de la même façon.

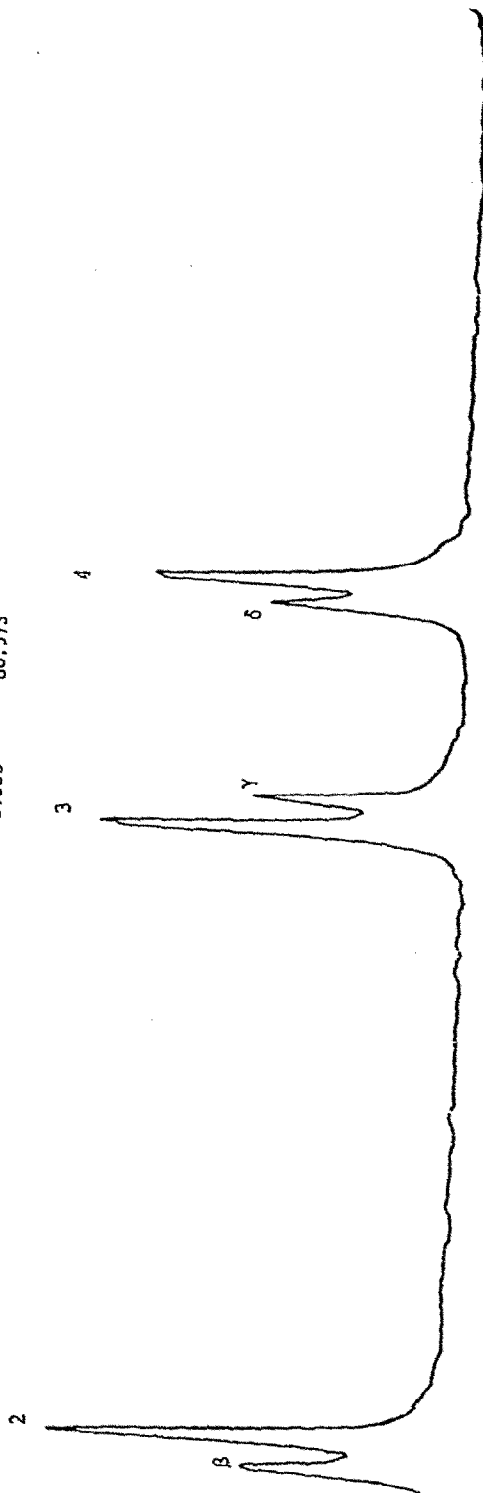
Les rendements en 4 sont comparables pour  $SnMe_4$ ,  $SnBu_4$  et  $BuLi$ . Dans le cas de  $\emptyset_2SiH_2$ , ils sont plus faibles.

Ainsi, à une suspension de  $WCl_6$  (2 g,  $0,5 \times 10^{-2}$  mole) dans l'hexane sec (50 ml), on ajoute  $\emptyset_2SiH_2$  (1,8 g,  $10^{-2}$  mole) et laisse à température ordinaire pendant 1 heure. On y ajoute l'ether 1 ( $X=OEt$ ) (2 g,  $2.10^{-2}$  mole) et chauffe à 60°C pendant 3 heures. On évapore le solvant, et isole de la façon habituelle le composé 4b (190 mg,  $0,5 \times 10^{-3}$  mole ; rendement : 10%).

Remerciements : Les auteurs remercient Madame MERCIER et Madame PLANNER du Centre de Spectrochimie de l'Université PARIS VI pour l'enregistrement des spectres de masse et de RMN  $^{13}C$ .



No.	Position	Fréquence (Hz)	Ppm	Hauteur (%)
1	3689	822.75	-32.714	12.571
2	3696	805.66	-32.034	26.881
3	3831	476.07	-18.929	24.745
4	3837	461.42	-18.347	13.752
5	3880	356.44	-14.172	12.976
6	3895	344.23	-13.687	21.180
7	4026	0.00	0.000	60.373

Fig. Spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  de 4a.

BIBLIOGRAPHIE :

- 1 - J.LEVISALLES, H.RUDLER, D.VILLEMIN, J.DARAN, Y.JEANNIN et L.MARTIN, J.Organometal.Chem., 1978, sous presse.
- 2 - P.B.VANDAM, M.C.MITTELMEIJER et C.BOELHOWER, J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1972) 1221.
- 3 - R.STRECK, Chemicker.Zeitung., 99 (1975) 397.
- 4 - R.NAKAMURA, S.MATSUMOTO, E.ECHIGOYA, Chem.Lett., 1976, 1019.
- 5 - W.AST, G.RHEINWALD et R.KEPBER, Makromol.Chem., 177 (1976), 1341 et 1349.
- 6 - W.AST, Communication au 2<sup>e</sup> Symposium International sur la métathèse NOORDWIJKERHOUT (The NETHERLANDS) 1977.
- 7 - J.LEVISALLES, H.RUDLER et D.VILLEMIN, J.Organometal.Chem., 122 (1976) C15.
- 8 - O.J.KLEJNOT, Inorg.Chem., 4 (1964) 1668.
- 9 - P.GÜNTHER, F.HAAS, G.MARWEDE, K.NÜTZEL, W.OBERKIRCH, G.PAMPUS, N.SCHÖN et J.WITTE, Angew.Makromol.Chem., 16/17 (1971) 27.
- 10 - J.LEVISALLES, H.RUDLER et D.VILLEMIN, J.Organometal.Chem., 87 (1975) C7.