

Preliminary communication

METATHÈSE DES OLEFINES: INTERVENTION D'HYDRURES DE TUNGSTÈNE ET NOUVEAU MODE DE COUPURE DES ALKYL-TUNGSTÈNES

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMIN

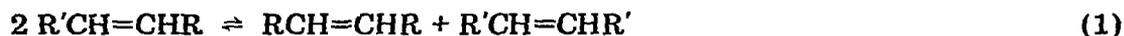
Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 20 décembre 1974)

Summary

New data indicate that tungsten-hydrogen bonds must be present in catalysts active in olefin metathesis. Evidence for a C—C α -cleavage in alkyl-tungsten derivatives is also adduced, thus allowing a reasonable mechanism to be proposed for olefin metathesis

En dépit de nombreuses études, les faits clairement établis, permettant de comprendre le mécanisme de la réaction de métathèse [1, 2] des oléfines (éqn. 1), se réduisent à deux: (1) la réaction se fait par échange des groupements



méthylènes substitués RCH= et R'CH= [3] et (2) la réaction passe probablement par un métallacyclopentane [4].

Les expériences en cours depuis deux ans dans le laboratoire, en utilisant le pentène-2 comme substrat et les dérivés du tungstène comme catalyseurs, et en opérant en phase homogène, ont mis en évidence un certain nombre de faits nouveaux, qui permettent de suggérer un mécanisme pour la réaction de métathèse. Ces faits sont les suivants:

(1) On a vérifié que les hydrures métalliques et les composés RCH₂CH₂M (susceptibles de β -décomposition) transforment WCl₆ en catalyseur actif, alors que les métaux comme Mg, Zn, Al ou W(CO)₆ ne le font pas (Tableau 1, expériences 1 à 14).

(2) Les composés RM non susceptibles de β -décomposition [10] transforment aussi WCl₆ en catalyseur actif, mais donnent, au début de la réaction, des composés anormaux, tels que RCH=CH₂ et RCH=CHCH₃, ainsi que leurs produits d'isomérisation et de réduction (Tableau 1, exp. 15 à 17).

(3) NaHW₂(CO)₁₀ [11] catalyse la métathèse, alors que W(CO)₃ (toluène) et W(CO)₆ sont inactifs à température ordinaire, sauf s'ils ont été préchauffés au

TABLEAU 1

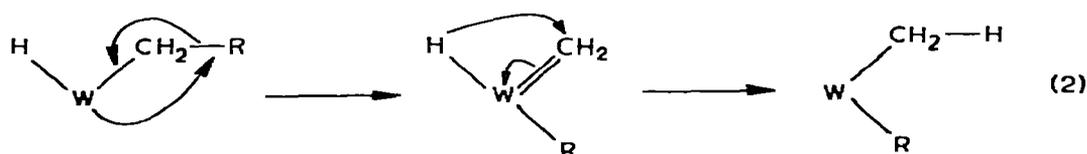
METATHÈSE DU PENTÈNE-2 A TEMPERATURE ORDINAIRE

	Catalyseur	Solvant	Pentène/metal/W	Rdt. (%) ^a	Temps (h)
1	H ₄ AlLi + WCl ₆ ^b	PhCl	100/20/1	30.6	24
2	H ₄ AlLi + WCl ₆	THF	50/4/1	47.3	18
3	H ₄ BNa + WCl ₆	PhCl	50/4/1	44	24
4	H ₂ SiPh ₂ + WCl ₆	PhCl	50/5/1	28	0.5
5	BuLi + WCl ₆ ^d	PhH	50/2/1	49	2
6	PrMgBr + WCl ₆ ^e	Et ₂ O	50/2/1	42	2
7	EtMgI + WCl ₆	Et ₂ O	50/2/1	25.4	0.5
8	EtZnI + WCl ₆	Et ₂ O	50/2/1	48.4	3
9	Bu ₄ Sn + WCl ₆ ^f	PhCl	50/2/1	29	48
10	Et ₃ Al ₂ I ₃ + WCl ₆	Et ₂ O	50/2/1	9.5	2
11	Mg + WCl ₆ ^c	PhCl	50/5/1	0.01	2
12	Zn-Cu + WCl ₆	PhH	50/5/1	00.01	4
13	Al + WCl ₆ ^c	PhCl	50/10/1	0.8	3
14	W(CO) ₆ + WCl ₆	PhCl	50/1/1	0.01	3
15	MeMgI + WCl ₆ ^g	Et ₂ O	50/2/1	13.1	24
16	MeC-CHMgBr + WCl ₆ ^g	Et ₂ O	50/2/1	9.8	24
17	PhMgBr + WCl ₆ ^g	Et ₂ O	50/2/1	15.2	24
18	NaHW ₂ (CO) ₁₀	THF	50/-/0.8	6.7	24[
19	W(CO) ₆ ^h	PhH	50/-/1	4	24

^a L'équation 1 ne permet pas de rendements supérieurs à 50%. ^b Cf. aussi ref. 5 et 6. ^c Cf. aussi ref. 5. ^d Cf. aussi ref. 7. ^e Cf. aussi ref. 8. ^f Cf. aussi ref. 9. ^g A 0°C. ^h A température ordinaire après 9 h de chauffage à reflux.

reflux du solvant (Tableau 1, exp. 18 et 19), ce qui est incompatible avec le mécanisme de Lewandos et Pettit [12]. L'oxygénation, après réaction, du catalyseur issu de W(CO)₆, préchauffé dans le benzène donne un peu de phénol.

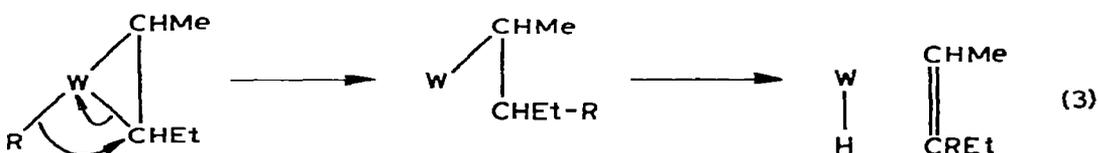
(4) Les alkyltungstènes formés par action de RM sur WCl₆ peuvent subir une coupure α (éqn. 2) qui se manifeste, dans le cas de n-PrMgBr, par la production de méthane, d'éthane et d'éthylène, à côté du propane et du propylène attendus.



L'ensemble de ces faits peut être interprété de la façon suivante:

(a) Le catalyseur réel doit être un hydruure de tungstène (faits 1 et 3); l'isolement de phénol après oxygénation de la réaction 19 s'explique si le tungstène s'insère dans une liaison C-H du benzène [13, 14].

(b) Une migration *cis* permet d'interpréter le fait 2 (éqn. 3).



(c) La coupure α (éqn. 2), invoquée pour expliquer le fait 4, est analogue à

celles qui ont été décrites récemment par Cooper et Green [14] dans un contexte légèrement différent. Cette coupure peut éventuellement passer par un alkylidène-tungstène, comme indiqué, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des coupures homolytiques en carbènes, selon les suggestions faites antérieurement [15, 16] à propos de la réaction de métathèse. Dans le cas de la métathèse, la coupure α , qui conduit à un métallacyclobutane [16], doit se faire à partir d'un métallacyclopentane, où la β -élimination est stéréoélectroniquement interdite [17]; cette coupure α devient la seule réaction possible du métallacyclopentane, à côté de la migration *cis* inverse (retour aux oléfines coordonnées).

En tenant compte des remarques précédentes le schéma 1 peut représenter le mécanisme général de la réaction de métathèse des oléfines, mécanisme dans lequel les nouveautés importantes sont la nécessité d'hydrure de tungstène et la coupure α des alkyltungstènes (seuls les ligandes significatifs sont écrits).

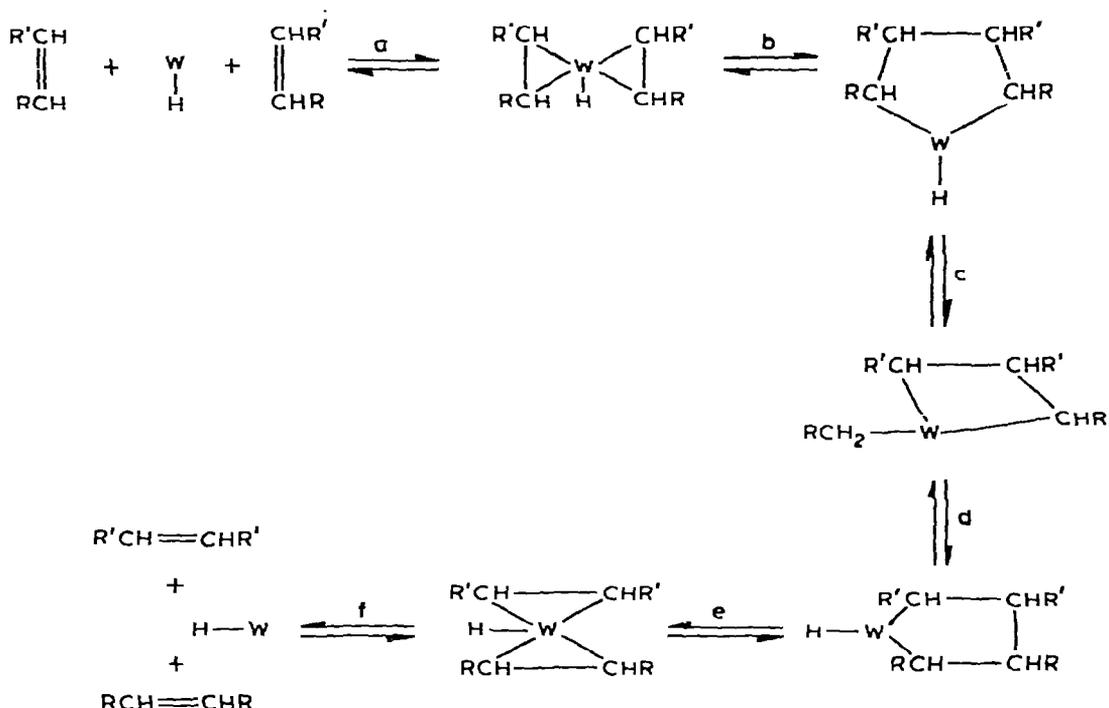


Schéma 1. (a) Coordination des oléfines à un hydrure de tungstène. (b) Migration *cis* donnant un métallacyclopentane. (c) Coupure α donnant un métallacyclobutane. (d) Coupure α inverse donnant un métallacyclopentane isomère. (e) Migration *cis* inverse. (f) Décoordination des oléfines.

Des expériences sont actuellement en cours pour mettre en évidence le métallacyclobutane et l'échange d'hydrogène.

Les auteurs remercient le Professeur A. Thuillier et Mlle M.C. Lasne pour d'utiles discussions, et la DGRST pour son soutien financier.

Bibliographie

- 1 R.L. Banks et G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 3 (1964) 170.
- 2 N. Calderon, H.Y. Chen et K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3327.
- 3 W.B. Hughes, *Organometal. Chem. Synth.*, (1972) 341.
- 4 R.H. Grubbs et T.K. Brunk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 538.
- 5 J. Chatt, R.J. Haines et G.J. Leigh, *Chem. Commun.*, (1972) 1203.
- 6 S.A. Matlin et G.J. Sammes, *Chem. Commun.*, (1973) 174.
- 7 J. Wang et H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3791.
- 8 P.A. Raven et E.J. Wharton, *Chem. Ind.*, (1972) 293.
- 9 C.P.C. Bradshaw, *Brevet Allemand*, 1,909,951 (1970); *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 12047 v.
- 10 B. Sarry, M. Dettke et H. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 329 (1964) 218; A.J. Shortland et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1973) 872; J. Smith, W. Mowat, D.A. Whan et E.A.V. Ebsworth, *ibid.*, (1974) 1742.
- 11 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4376.
- 12 G.S. Lewandos et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7087.
- 13 B.R. Francis, M.L.H. Green et G.F. Robert, *Chem. Commun.*, (1971) 1971; M.L.H. Green et P.J. Knowler, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1508; K.L.T. Wong, J.L. Thomas et H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3694.
- 14 N.J. Cooper et M.L.H. Green, *Chem. Commun.*, (1974) 761.
- 15 J.J. Rooney et P.P. O'Neill, *Chem. Commun.*, (1972) 104; J.L. Herisson et Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141 (1970) 161; J.P. Soufflet, D. Ccmereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 276 (1973) 169.
- 16 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.J. Doyle et M.F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 139.
- 17 J.X. McDermott, J.F. White et G. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4452; J.X. McDermott et G. Whitesides, *ibid.*, 96 (1974) 948.