

Preliminary communication

METATHÈSE DES OLEFINES ETUDE D'UN INTERMEDIAIRE POSSIBLE

M EPHRITIKHINE, J LEVISALLES, H RUDLER et D VILLEMIN

*Laboratoire de Chimie Organique ERA No 127 Université Pierre et Marie Curie
 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 10 septembre 1976)

Summary

The synthesis and decomposition of several *W*-alkyltungstacyclobutanes were studied, and the decomposition products were shown to be in agreement with a proposed scheme for the olefin metathesis reaction

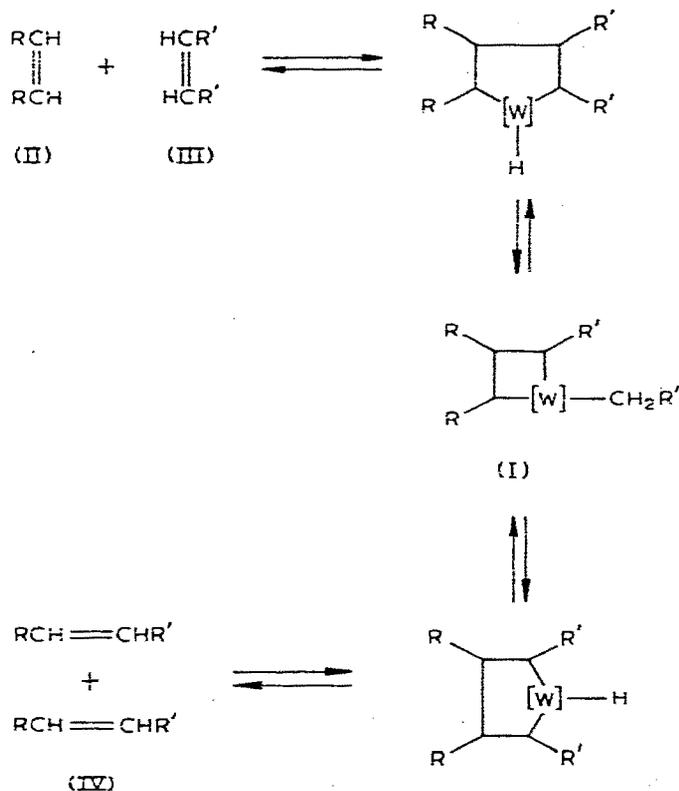
L'intervention de métallacyclobutanes dans la réaction de métathèse des oléfines (Schéma 1), proposée pour la première fois par Chauvin [1], peut être considérée comme établie par les travaux plus récents de Casey [2] et de Katz [3]. L'origine précise de ces métallacyclobutanes, ou des métallocarbènes $R_2C=(W)$ qui pourraient leur donner naissance, n'a reçu qu'une seule explication, que nous avons proposée sur la base des résultats de Grubbs [4] et des nôtres [5] (Schéma 1). Ce schéma implique qu'un *W*-alkyl tungstacyclobutane (I) peut donner naissance aux trois oléfines II, III et IV. Or un composé tel que I peut en principe être préparé à partir d'un dianion $R'CHCHR'CHR$ et d'un dérivé alkylé du tungstène: s'il se forme, il doit pouvoir se décomposer en oléfines II, III et IV. Les expériences que nous rapportons ici confirment cette hypothèse.

Le sel dipotassique V du tétraphényl-1,1,3,3 propane [6], opposé à une série

TABLEAU 1
 PRODUITS FORMES LORS DE LA REACTION DE DIVERS CHLORURES DE TUNGSTENE AVEC $KPh_2CCH_2CPh_2K$ (V)

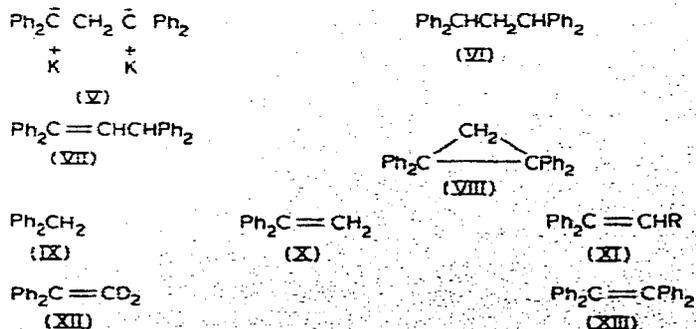
Dérivés du tungstène	Produits (Rdt. %)						
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XIII
1 WCl_6	34.5	8.6	22	0	0	—	0
2 WCl_6	14	17	43	traces	19	—	traces
3 WCl_6, Me	14	traces	49	traces	13	—	traces
4 WCl_6 $PhCH_3$	29	traces	20	traces	23	6.5	traces
5 WCl_6 $p-MeC_6H_4CH_3$	34.5	traces	40.5	traces	19	2.5	traces

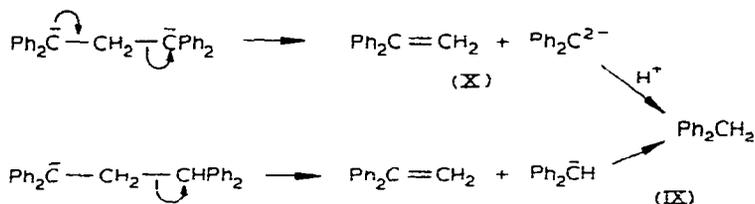
C2



SCHEMA 1

de dérivés chlorés du tungstène [7, 8] conduit aux produits indiqués dans le Tableau 1. Les composés VI à XIII ont été identifiés après séparation par chromatographie sur silice, à côté de produits plus polaires non caractérisés. La formation des composés VI à IX dans les conditions réactionnelles s'explique aisément; celle des composés X à XIII ne peut s'expliquer que par l'existence intermédiaire du tungstacyclobutane XIV. En effet la décomposition du sel V pourrait donner du diphenyl éthylène X, et du diphenyl méthane IX selon le Schéma 2.

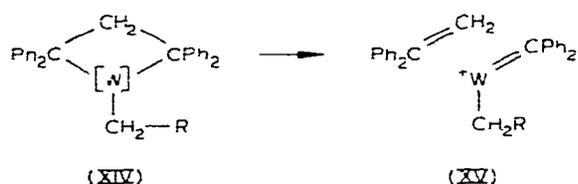




SCHEMA 2

Le Tableau 1 montre clairement que IX n'est formé qu'à l'état de traces, ce qui exclut le Schéma 2. Comme par ailleurs les donneurs d'halogène positif ne réagissent pas avec le sel V pour donner le diphényléthylène (réf. 6 et aussi ligne 1 du Tableau 1), la formation de ce composé peut être attribuée à deux réactions

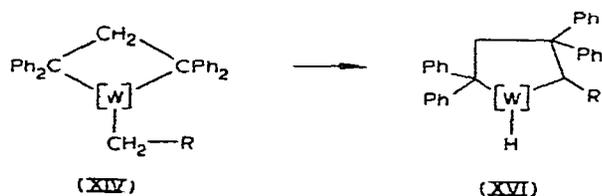
(1) Une rupture carbénique selon le Schéma 3, analogue à celle qu'a observé Casey [2].



SCHEMA 3

Toutefois cette rupture est insuffisante pour expliquer la formation de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CD}_2$ lorsque dans l'expérience 3 du Tableau 1 on utilise CD_3WCl_5 au lieu de CH_3WCl_5 on obtient alors 12% de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CD}_2$ (XII) dans le diphényléthylène formé. Elle est également insuffisante pour expliquer la formation des produits XI (lignes 4 et 5 du Tableau 1)

(2) Un réarrangement du métallacyclobutane XIV en métallacyclopentane XVI (Schéma 4).



SCHEMA 4

La décomposition de XVI selon le Schéma 1 conduit aux produits observés

En résumé, les résultats ci-dessus confirment le Schéma 1 que nous avons proposé, au moins comme mécanisme d'initiation de la métathèse. L'isomérisation des métallacyclobutanes, observée récemment par Puddephatt [9] dans la série du platine, constitue une bonne analogie pour le mécanisme de propagation de la métathèse, mais ne résout pas le problème d'initiation à laquelle la présente communication apporte une solution possible

Bibliographie

- 1 J.L. Herisson et Y Chauvin, *Makromol. Chem.* , 141 (1970) 161
- 2 C.P. Casey et T.J. Burkhardt, *J Amer Chem Soc* 96 (1974) 7808
- 3 J. McGinnis, J.J. Katz et S. Hurwitz *J Amer Chem. Soc.* , 98 (1976) 605
- 4 R.H. Grubbs et T.K. Brunk, *J Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2538.
- 5 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.* 87 (1975) C7
- 6 G. Wittig et B. Obermann, *Chem Ber* , 67 (1934) 2053
- 7 W. Grahlert et K.H. Thiele, *Z Anorg. Allg. Chem.* , 383 (1971) 144
- 8 K.H. Thiele, A. Russek, R. Oputz, B. Mohai et W. Brüser *Z Anorg. Allg. Chem.* , 412 (1975) 11
- 9 R.J. Puddephatt, M.A. Quyser et C.F.H. Tipper *J Chem Soc Chem Commun.*, (1976) 626