

ETUDES SUR LE MECANISME DE LA METATHESE DES OLEFINES

II *. COUPURE DES ALKYLtungSTENES, AMORÇAGES ANORMAUX

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMIN

Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 4 décembre 1979)

Summary

With a view to elucidating the mode of action of tungsten containing catalyst of the olefin metathesis, the thermal decomposition of various alkyltungsten derivatives was examined. It was shown that n-alkyltungsten derivatives (i.e. n-alkylmagnesium halides + WCl_6) are decomposed to lighter alkenes and alkanes (i.e. propyl to ethylene, ethane and methane). With methyl or neopentyl derivatives of tungsten, alkenes are observed, which derive from alkylation and fission of the metathesis substrate (i.e. $Me_3CCH_2MgBr + WCl_6 + 2$ -pentene give inter alia 2,2-dimethyl-4 hexene). Metathesis of tetramethylethylene was also observed, as evidenced by the formation of 2-methyl-2-pentene in the presence of 3-hexene.

All these facts agree with the intermediacy of a tungsten hydride as the key step in the formation of a metathesis catalyst, intermediacy which is linked with the formation of tungstacarbene (alkylidene tungsten).

Résumé

Afin d'élucider le mode d'action des catalyseurs contenant du tungstène, on étudie la décomposition thermique de différents dérivés alkylés du tungstène. On montre que les dérivés n-alkylés du tungstène se décomposent en alcanes et alcènes plus légers (par exemple le propyltungstène se décompose en éthylène, éthane et méthane).

Avec le méthyltungstène et le néopentyltungstène, en présence d'une oléfine, on observe la formation d'alcènes résultant de l'alkylation de l'oléfine suivie de fission (ainsi $Me_3CCH_2MgBr + WCl_6 +$ pentène-2, conduit entre autre, au diméthyl-2,2 hexène-4). La métathèse du tétraméthyléthylène a également été mise

* Aussi: Chimie organométallique XVII. Article précédent voir réf. 14.

en évidence: on observe, en présence d'hexène-3, la formation de méthyl-2 pentène-2.

Tous ces résultats militent en faveur de l'intervention d'hydrures de tungstène, dans l'étape clef de la formation des catalyseurs de métathèse (précurseurs eux-mêmes de complexes carbéniques).

Le mémoire précédent de la série [14] a montré que, dans les catalyseurs de la réaction de métathèse des alcènes, il était nécessaire que fût présente une liaison W—H pour que la réaction se fît.

Les indications de cette nécessité provenaient de l'étude de l'intervention d'alkyltungstènes du type RCH_2CH_2M et de celle du comportement des composés carbonylés du tungstène, sans compter naturellement les mélanges réactionnels dérivant de l'interaction de WCl_6 avec un hydrure métallique. Tous ces dérivés du tungstène catalysent la métathèse.

Le présent mémoire est consacré à l'étude de réactions secondaires des alkyltungstènes RCH_2CH_2M , à l'étude de l'action catalytique des alkyltungstènes RCH_2M et des aryltungstènes ArM , et à l'étude de la métathèse croisée du tétraméthyl éthylène. Comme le démontrera la suite du texte ces trois études mettent en évidence un type nouveau de rupture de liaison carbone—carbone (ou carbone—hydrogène), qui sera nommée coupure α .

Réactions secondaires de la décomposition des alkyltungstènes RCH_2CH_2M

Il a été mentionné précédemment [14] que la réaction d'un composé organométallique RCH_2CH_2M avec WCl_6 à température ambiante donnait naissance à un dégagement gazeux renfermant essentiellement l'alcane RCH_2CH_3 et l'alcène $RCH=CH_2$. L'analyse détaillée du mélange gazeux montre la présence de faibles quantités d'autres hydrocarbures, plus légers, qui ne sont présents qu'en très faible quantité dans l'organométallique de départ.

Ainsi $PrMgBr$, après réaction dans l'éther à $-70^\circ C$ avec WCl_6 , donne-t-il dès $-30^\circ C$ un dégagement de méthane, d'éthane et d'éthylène. L'hydrolyse de la solution obtenue après le dégagement gazeux fournit une quantité supplémentaire de méthane.

Avant hydrolyse le rapport C_2/C_1 est égal à 18, après hydrolyse le dégagement supplémentaire de méthane porte ce rapport C_2/C_1 à 9.3.

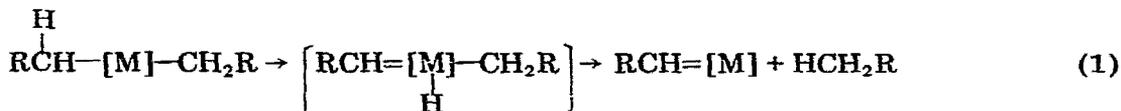
On a vérifié que $PrMgBr$ sans WCl_6 ne donne par hydrolyse que des quantités extrêmement faibles de méthane, d'éthane et d'éthylène (voir partie expérimentale).

De la même façon, $BuLi$ dans l'hexane et $BuMgBr$ dans l'éther, opposés à WCl_6 dans les mêmes conditions que $PrMgBr$, conduisent à un mélange gazeux contenant, outre le butane et les butènes, du propane, du propène, de l'éthane, de l'éthylène et du méthane. Ces hydrocarbures en C_1 , C_2 , C_3 ne représentent qu'une faible proportion du mélange gazeux (30 ppm pour $BuLi$ dans l'hexane,

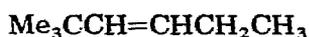
500 ppm pour BuMgBr dans l'éther), mais il est nécessaire d'expliquer leur formation*.

Activité catalytique des alkyltungstènes RCH₂M

Les alkyltungstènes, tels que CH₃M ou Me₃CCH₂M et les aryltungstènes comme C₆H₅M catalysent la métathèse [2] alors qu'ils ne peuvent subir de β-élimination, qui mènerait à un hydrure de tungstène. Néanmoins l'alkylation du tungstène a été démontrée dans de tels cas et la décomposition par α-élimination a été mise en évidence par Zeiss [3] et par Schrock [4] (éq. 1).



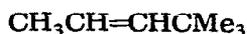
Il est intéressant de noter que la réaction de métathèse fournit dans ce cas des sous-produits qui peuvent expliquer d'une autre façon l'activité catalytique de ces dérivés du tungstène. C'est ainsi que la catalyse de la métathèse du pentène-2 (I) par le mélange WCl₆/Me₃CCH₂MgBr conduit aussi à des alcènes (II-V) incorporant une partie du squelette du pentène-2 et le squelette néopentylique** (outre les hexènes-3 (VI) et les butènes-2 (VII)).



(II)



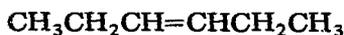
(III)



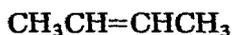
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

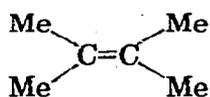
Métathèse du tétraméthyl éthylène

On considère en général que les alcènes tri- et tétrasubstitués [7] ne sont pas actifs dans la réaction de métathèse. En fait un mélange de tétraméthyl éthylène (VIII) et d'hexène-3 (VI), en présence du mélange WCl₆/Ph₂SiH₂ donne un mélange de produits contenant, outre le tétraméthyléthylène (VIII) non transformé, le méthyl-2 pentène-2 (IX) et l'isobutène (X), le diméthyl-2,3 butène-1 (XI) et le butène-1 (XII), ainsi que du propène (XIII) et du propane (XIV), de

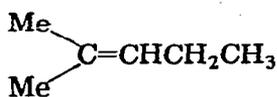
* Des observations analogues ont été faites beaucoup plus récemment par Grubbs [1a] lors de la décomposition de tungstacyclohexanes et plus anciennement par Thiele (décomposition du tétrebenzytungstène) [1b].

** C'est le seul cas où les produits d'interaction entre le substrat I et le dérivé RCH₂M ou ArM soient clairement interprétables. Avec PhMgBr + WCl₆, le styrène et les méthylstyrènes ou alkylbenzène, comparables à II-V se polymérisent dans le milieu. Quant à PhLi, il alkyle le THF en présence de WCl₆ [5]. Avec MeMgBr + WCl₆ ou (Me)₄Sn + WCl₆ [2b], la situation est moins claire, car une partie des produits possibles coïncident avec les produits de métathèse (ou leurs produits d'isomérisation). Néanmoins on observe du propène (et un peu de propane) qui correspond à IV (voir partie expérimentale) en quantité proportionnelle à l'organométallique méthylé [6].

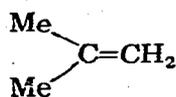
l'éthylène (XV), de l'éthane (XVI) et du méthane (XVII).



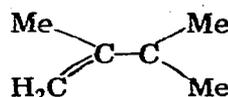
(VIII)



(IX)



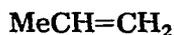
(X)



(XI)



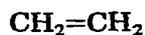
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI) (XVII)

Avec le tétraméthyléthylène (VIII) en présence du mélange $\text{WCl}_6/\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ on observe la formation de X, XI, XIII, XIV, XV, XVI, XVII. Les quantités de XIII à XVII augmentent proportionnellement avec la quantité du mélange $\text{WCl}_6/\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ par rapport au tétraméthyléthylène.

Le diméthylbutène XI provient de l'isomérisation de VIII; la métathèse croisée de VIII et VI peut conduire à IX, celle de VIII et XI à X, celle de VI et XI à XII. L'origine des autres produits sera examinée dans la discussion.

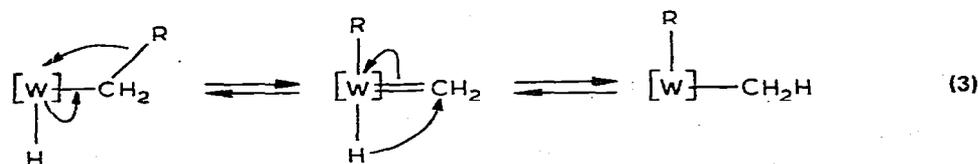
Discussion

Cooper et Green [1] avaient mis en évidence la formation réversible d'un complexe carbénique du molybdène selon l'éq. 2.



Ce type de réaction explique la formation des composés carbéniques du niobium, du tantale et du tungstène observée par Schrock et al. [4,9] à partir des dérivés néopentyliques de ces métaux (éq. 3).

Cette formation de carbène peut évidemment expliquer le rôle de promoteurs de MeMgBr , et de $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{MgBr}$ (mais non celui de PhMgBr) en fournissant des hydrures de tungstène, nécessaires à la réaction de métathèse. Elle peut également être invoquée pour expliquer le raccourcissement de la chaîne carbonée par coupure α (éq. 3).

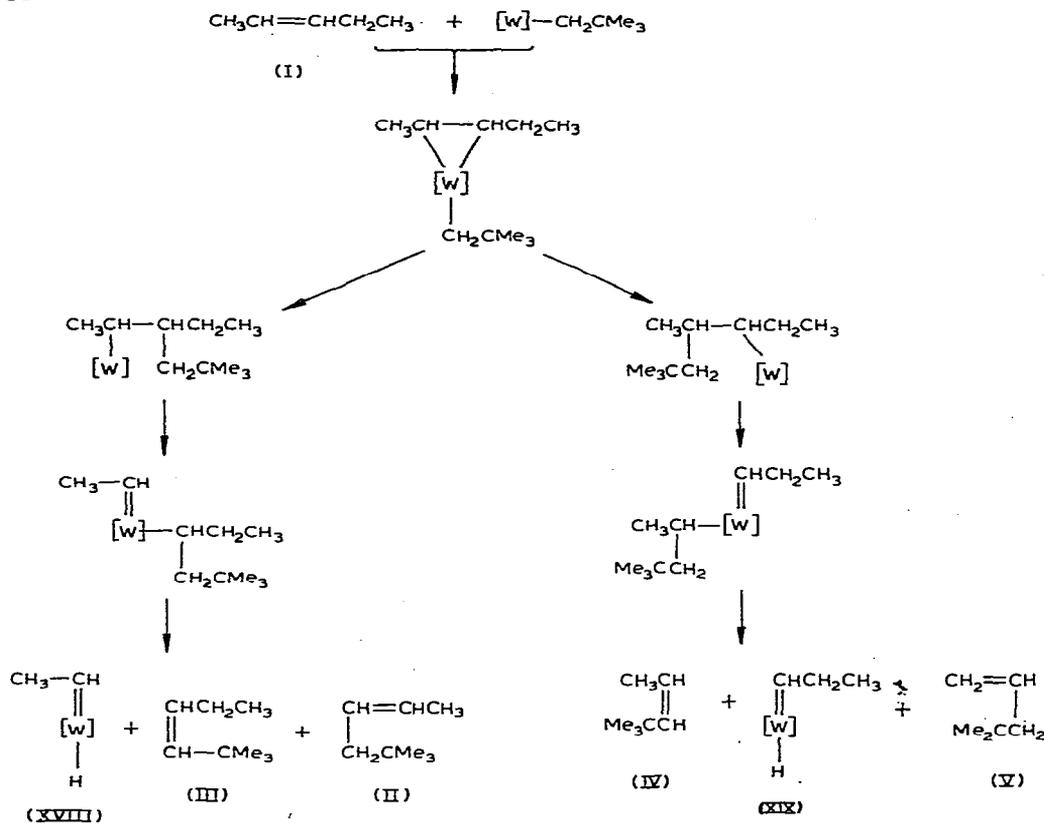


La réversibilité de la réaction 3 n'a pas été démontrée, mais elle est probable, puisque la réaction 2 est réversible. Cette réversibilité est difficile à mettre en évidence puisque la réaction 3 est elle-même très lente vis à vis de la β -éli-

nation et de la formation d'alcane: le rapport butane + butène/propane + propène est en effet de l'ordre de 10^4 dans le cas des réactions de BuLi (ou BuMgBr) avec WCl_6 .

Néanmoins la réalité de la réaction 3 permet d'expliquer aussi la formation des hydrocarbures II–V lors de l'emploi comme catalyseur de métathèse, du mélange $BrMg/CH_2CMe_3/WCl_6$, comme l'indique le Schéma 1.

SCHEMA 1



Le complexe formé par le pentène-2 et un dérivé néopentyle du tungstène subit un réarrangement par migration du groupe néopentyle, suivi d'une coupure α , qui fait migrer sur le tungstène un groupement néopento propyle ou néopento éthyle, qui se détache du métal par β -élimination d'hydrure métallique. On obtient ainsi les hydrocarbures II–V et les hydrures carbéniques XVIII et XIX, susceptibles à leur tour de catalyser la métathèse. L'extension à $MeMgBr$ et à $PhMgBr$ de ce schéma ne présente aucune difficulté et permet d'expliquer la formation d'hydrures de tungstène nécessaire à la réaction de métathèse.

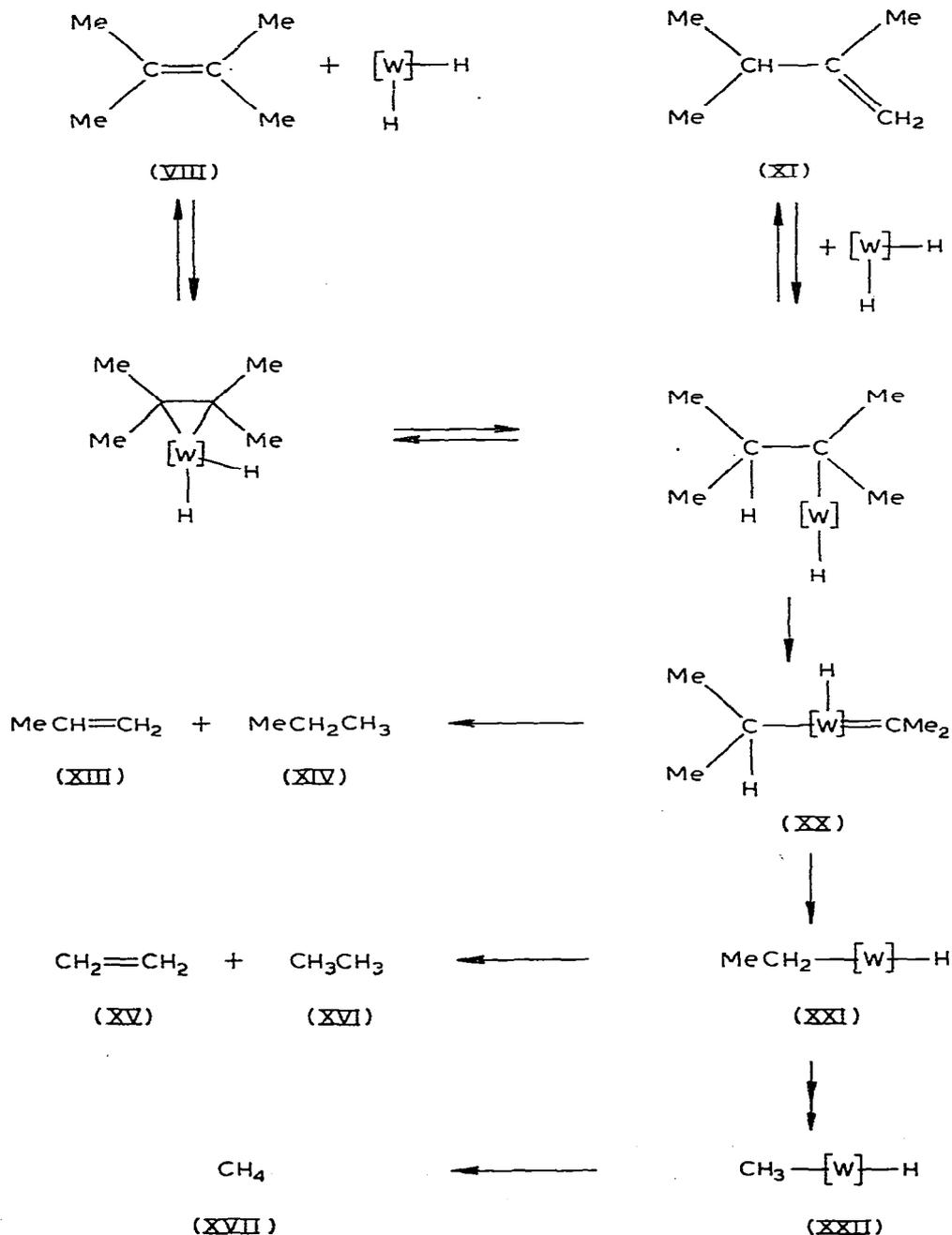
Ce type de migration est maintenant classique pour expliquer la dimérisation et la polymérisation des alcènes [10] et l'arylation des alcènes catalysées par le palladium [11].

Une autre possibilité pour MeM et Me_3CCH_2M est la formation d'un carbène-hydrure par une β -élimination comme l'ont proposée Chauvin et al. [6].

Enfin, lors de la métathèse du tétraméthyléthylène (VIII) il faut pouvoir

rendre compte de la formation des hydrocarbures en C_3 , C_2 et C_1 . Si l'on admet que l'hydruure de tungstène formé par interaction de WCl_6 avec Ph_2SiH_2 s'additionne sur VIII, pour donner un alkyltungstène qui subit la coupure α , on obtient un intermédiaire XX qui peut se dégrader en propène XIII, par β -élimination, ou en dérivé éthylé du tungstène XXI source d'éthylène XV par coupure α . Le composé XXI peut lui même par coupure mener à XXII et au méthane (Schéma 2).

SCHEMA 2



Conclusion

La coupure α permet de rendre compte d'un grand nombre de réaction des organométalliques dérivant du tungstène. Son importance pour le mécanisme de la métathèse sera examinée dans le mémoire suivant.

Partie expérimentale

Les appareillages utilisés, la présentation des résultats analytiques (CPV) et la préparation des réactifs sont décrits dans le premier mémoire de la série [14].

Alkyltungstènes: décomposition thermique

Propyltungstène. A une solution de PrMgBr 1.1 M (1 ml; 1.1 mmol) dans Et₂O on ajoute à -70°C sous argon une solution de WCl₆ (220 mg; 0.55 mmol) dans Et₂O (6 ml), puis on réchauffe progressivement. Au dessus de -30°C, un vif dégagement gazeux se produit et la solution devient noire.

(a) Un échantillon de gaz dégagé est analysé en CPV (Porapak, 115-125, d 0.6 cm).

(b) Une petite quantité de bromure de propylmagnésium est hydrolysée et le gaz se dégageant est analysé dans les mêmes conditions que pour (a).

(c) Après 10 h d'agitation à 20°C le milieu réactionnel est traité par 1 ml d'acide sulfurique à 3%. Le dégagement gazeux qui a lieu est analysé par CPV.

Quantités relatives ^a

CH ₄	CH ₃ CH ₃ + CH ₂ =CH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃
(a) 180	3240	<0.1	<0.1
(b) 1	1	<0.1	<0.1

^a Avant traitement par H₂SO₄ C₂/C₁ = 18, après traitement C₂/C₁ = 9.3.

Butyltungstène. La même réaction que précédemment est effectuée avec du bromure de butylmagnésium dans l'éther (Mg/W 2, a) et avec du butyllithium dans l'hexane (Li/W = 2, b).

La phase gazeuse est analysée par CPV (Porapak, 50-90, d 0.5 cm et 120-140, d 0.6 cm).

Quantités relatives ^a

CH ₄	CH ₃ CH ₃ + CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CHCH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃	C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀
(a) 2.4	452	24.8	25.0	10.0
(b) 1.7	16.2	11.3	0.6	10

^a $k_{\beta} = \frac{10^6}{k_{\alpha} 49.8} = 2.05 \times 10^4$ (éther); $\frac{k_{\gamma}}{k_{\alpha}} = \frac{10^6}{11.9} = 8.35 \times 10^4$ (hexane); k_{β} = constante de vitesse de la β -décomposition, k_{α} = constante de vitesse de la coupure α .

Ethyltungstène. La même expérience que précédemment est effectuée avec

du bromure d'éthylmagnésium dans l'éther et conduit aux résultats suivants (Porapak, 90–110 d 0.85 cm).

Quantités relatives

CH ₄	CH ₃ CH ₃ + CH ₂ =CH ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH=CHCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH=CHCH ₃
1.9	14.4	10.2	8.7	27.2	8.1	4.4

Métathèse: amorçages anormaux

Avec l'iodure de méthylmagnésium. A une solution de WCl₆ (400 mg, 1 mmol) et de pentène-2 (0.76 ml, 1 mmol) dans Et₂O (7 ml) on ajoute en agitant à 0°C sous argon une solution 0.58 M de MeMgI (3.45 ml). Une réaction exothermique se produit.

Des échantillons gazeux sont analysés après 1 h et 72 h, si nous excluons les oléfines de métathèse, la composition est identique. Analyse par CPV (Porapak 120–140, d 0.7 cm et SE 30, 70–130, d 0.5 cm), en valeurs relatives: CH₄ 100, CH₃CH₃ + CH₃=CH₂ 100, CH₃CH₂CH₃ 6.3, CH₂=CHCH 64, CH₃CH₂CH₂CH₃ non déterminé, CH₂=CHCH₂CH₃ 25.3, CH₃Cl 7.75.

Par comparaison avec des échantillons authentiques, on n'a pas observé même à l'état de trace la formation de méthyl-2 pentène-2, ni de méthyl-3 pentène-2.

Avec le bromure de néopentylmagnésium. A une solution de WCl₆ (280 mg, 0.7 mmol) et de pentène-2 (0.76 ml, 1 mmol) dans Et₂O (3 ml) on ajoute en agitant à 0°C sous argon une solution de Me₃CCH₂MgBr 1.4 N (1 ml, 1.4 mmol). Des échantillons gazeux sont analysés après 20 min et 1 h en CPV (SE, 30, 100–120, d 0.68 cm et Porapak 100–120, d 0.81 cm). Il se forme en plus des produits de métathèse de l'éthane, de l'éthylène, du propane, du propène, deux hydrocarbures en C₇ et deux en C₈.

Les temps de rétention des hydrocarbures en C₈ sont identiques à ceux du diméthyl-2,2 hexène-3 [13] et du diméthyl-5,5 hexène-2 [13] et ceux en C₇ au diméthyl-4,4 pentène [14] et au diméthyl-4,4 pentène-2 [14].

Avec du bromure de phénylmagnésium. A une solution de WCl₆ (400 mg, 1 mmol) et de pentène-2 (0.76 ml, 1 mmol) dans Et₂O (7 ml) on ajoute en agitant à 0°C sous argon une solution de PhMgBr 1.5 N (1.33 ml, 2 mmol). La solution est réchauffée avec précautions à la température ambiante, et après 3 h la phase gazeuse est analysée par C.P.V. (SE 30, 70–120, d 0.6 cm et Porapak 90–170, d 0.6 cm). La phase liquide est aussi analysée par CPV (SE 30, 150–190, d 0.5 cm et 80–120, d 0.5 cm, avec programmation 2°/min).

Il se forme des traces de C₂ (éthylène et éthane) et de C₃ (propane et propène), des traces de phényl éthane et de phényl-1 propane. Les 3 produits principaux ont un R_f voisin du phényl-2 pentène-2 (phénylpentènes).

Réaction du tétraméthylétain avec l'hexachlorure de tungstène. A une suspension de WCl₆ (400 mg, 1 mmol) dans l'hexane (15 ml) on ajoute Me₄Sn (0.28 ml, 2 mmol). La solution brune devient brun vert (formation de Cl₅W-CH₃?). La phase gazeuse est analysée par CPV Porapak 70–90, d 0.6.

quantité relative pour 1 cm³ de gaz

R	après 15 mn	après 40 mn	après 18 h	
CH ₄	4.5	1830	4506	40960
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	14	534	1766	2927
C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	43	2.4	2.4	3.9
cyclopropane	56	1	3.3	147
CH ₃ Cl	81		0.7	2.13

Métathèse du tétraméthyléthylène

Tétraméthyléthylène seul. (a) A une solution de WCl₆ (40 mg, 0.1 mmol) dans PhCl (4 ml) on ajoute successivement à 20°C Ph₂SiH₂ (0.04 ml, 0.2 mmol) puis Me₂CCMe₂ (0.5 ml, 4.16 mmol). Après 15 min la phase gazeuse est analysée par CPV (Porapak, 100–110, *d* 0.9 cm).

(b) La même expérience est recommencée et arrêtée après 10 min par l'injection de 0.2 ml d'eau, la phase gazeuse est analysée par CPV (Porapak, 90–120, *d* 1.1 cm) et ainsi que la phase liquide (SE 30, 80–120, *d* 1.28 cm).

phase gazeuse	XVII	XV	XVI	XIV	XIII	X
(a)	23.6	1	6.8	117	146	45
(b)	147		1	25	38	non déterminé

phase liquide (b): VIII, 835; X, 162; XI, 167; XIII + XIV, 1.

Métathèse d'un mélange de tétraméthyléthylène (VIII) et d'hexène-3 (VI). A une solution de WCl₆ (60 mg; 0.15 mmol) dans PhCl (2 ml) on ajoute Ph₂SiH₂ (0.1 ml) et les oléfines VIII (0.3 ml; 2.9 mmol) et VI (0.25 ml; 2 mmol). Le mélange est analysé après 20 min par CPV (SE 30; 90–150, *d* 0.8): *R* 22.4%.

Formule	n.i. ^a	n.i.	VIII + XII	n.i.	n.i.	n.i.	XI	VI	IX	VIII
<i>r</i>	20	23	27	40.5	45	49.5	64.5	76	77	93.5
Valeurs relatives	1	1	40.3	2	5.8	2.5	129.3	708	344	480

^a n.i. = non identifié.

Bibliographie

- (a) R.H. Grubbs et A. Miyashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7418; (b) K.H. Thiele, A. Russek, R. Opitz, B. Mohai et W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **412** (1975) 16.
- (a) J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C7; (b) J.P. Soufflet, D. Commereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, (1973) 169; (c) R. Nakamura, S. Matsumoto et E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1976) 1019.
- R.P.A. Sneeden et H.H. Zeiss, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **7** (1968) 951; voir aussi réf. 7.
- J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood et R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5964 et réf. citées.
- J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) C15.
- J.P. Soufflet, D. Commereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, (1973) 276.
- La réaction inverse est connue (a) ainsi que la réaction directe avec l'éthylène (b) et le tétraméthyl-

- éthylène (b). (a) H.A. Knoche, Ger. Pat. 2,024,835 (1970), Chem. Abstr., 74 (1971) 44118b; A.M. Popov, R.A. Fridman, E.Sh. Finekl'strein, N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, A.N. Bashkirov, Yu.E. Kryukov et L.G. Liborov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., (1973) 1429; Chem. Abstr., 79 (1973) 91638j; (b) C.J. Crain, J. Catalysis, 13 (1969) 110.
- 8 N.J. Cooper et M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 761.
 - 9 D.N. Clark et R.R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 6774.
 - 10 J.F. Biemann, H. Hemmer et J. Levisalles, Chemistry of alkenes, Interscience, New York, 1970, tome 2, chap. 5, p. 215.
 - 11 R.F. Heck, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5518;
 - 12 F.C. Whitmore et A.H. Homeyer, J. Amer. Chem. Soc., 55 (1933) 4194.
 - 13 R.A. Benkeser, J.J. Hazdra et M.L. Burrous, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5374.
 - 14 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 195.