

*Journal of Organometallic Chemistry*, 186 (1980) 77–83  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REACTION DE METATHESE DES OLEFINES INDUITE PHOTOCHIMIQUEMENT EN PRESENCE D'UN COMPLEXE DE METAL DE TRANSITION

### VI \*. EXISTENCE PROBABLE D'UN METALLODICHLOROCARBENE PRIMAIRE

F. GARNIER, P. KRAUSZ,

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, associé au CNRS, 1 rue Guy de la  
 Brosse, 75005 Paris (France)*

et H. RUDLER \*

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

(Reçu le 6 juillet 1979)

#### Summary

Photochemically induced metathesis of  $RCH=CHR'$  olefins with  $W(CO)_6$  and  $CCl_4$  gives  $RCH=CCl_2$  and  $R'CH=CCl_2$ .

$W(CO)_6$  in  $CCl_4$  reacts under illumination with cyclic enol ethers to give products resulting from the insertion of metallodichlorocarbene moieties into the carbon-carbon double bond. A mechanism for the formation of these compounds is outlined.

#### Résumé

La réaction de métathèse des oléfines  $RCH=CHR'$  induite photochimiquement en présence de  $W(CO)_6$  et  $CCl_4$  conduit à des produits de structure  $RCH=CCl_2$  et  $R'CH=CCl_2$ .

Dans le cas des éthers d'énols cycliques le système  $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$  fournit des produits résultant de l'insertion d'entités métallodichlorocarbéniques dans la double liaison carbone-carbone. Un mécanisme de formation de ces produits est donné.

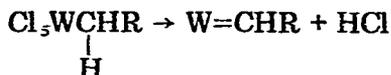
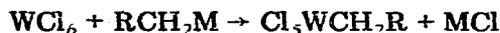
---

\* Pour partie V voir réf. 1.

## Introduction

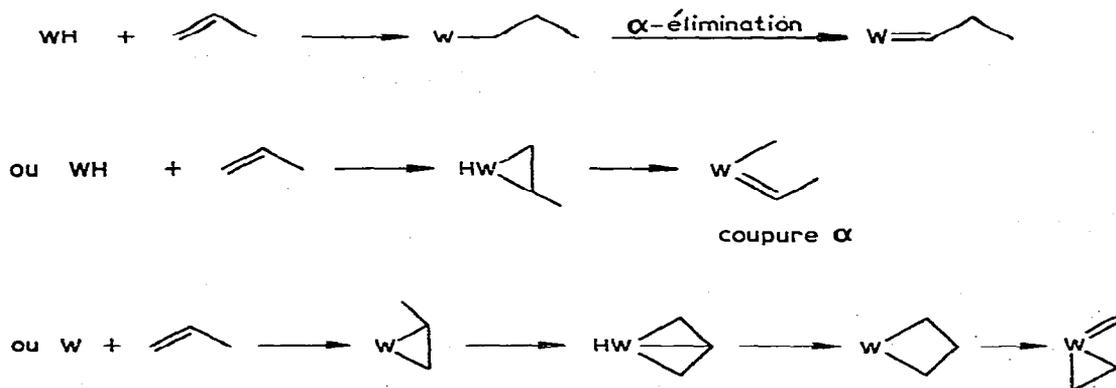
Bien que l'intervention de complexes métallocarbéniques soit généralement admise dans la réaction de métathèse des oléfines [2], le mécanisme de formation de ces entités n'a pas encore été élucidé complètement. La complexité du milieu réactionnel qui associe métal de transition, cocatalyseur, solvant et oléfines, a conduit à de nombreuses hypothèses.

Le premier mécanisme, qui associe  $WCl_6$  et un organométallique  $RCH_2M$ , fait intervenir l' $\alpha$ -élimination qui produit un carbène primaire selon le Schéma 1 [3,4].



SCHEMA 1

Le deuxième mécanisme fait intervenir des hydrures de tungstène [5] selon le Schéma 2.



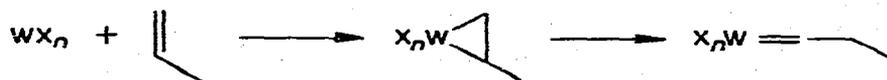
SCHEMA 2

Le troisième mécanisme fait intervenir des métaux carbonyles [6] selon le Schéma 3



SCHEMA 3

Enfin, le mécanisme proposé par Dolgoplosk [7] et qui fait intervenir le mécanisme inverse du réarrangement carbène  $\rightarrow$  oléfine selon le Schéma 4:



SCHEMA 4

Il apparaît donc que la plupart des mécanismes font intervenir une interac-

tion directe entre le dérivé du métal de transition et le cocatalyseur.

Afin de mieux cerner le problème de la formation du métallocarbène primaire, nous avons utilisé le système  $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$  [8].

### Résultats; mise en évidence du métallocarbène primaire

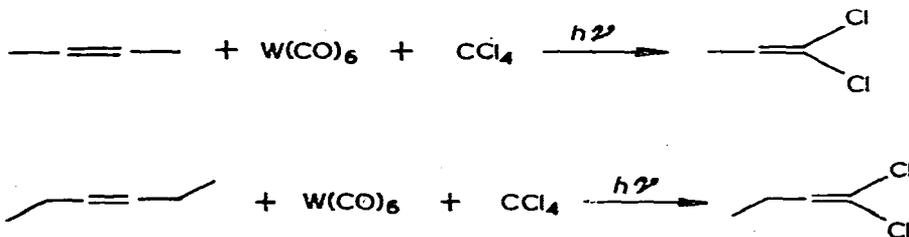
La mise en évidence du métallocarbène primaire a toujours été faite de façon indirecte en observant la formation de traces de produits secondaires formés au début de la réaction de métathèse.

L'existence d'un métallocarbène dans le système  $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$  a été discutée dans un article antérieur [9] sur la base d'une étude cinétique.

Plusieurs espèces avaient déjà été observées dans ce système catalytique: une première espèce, très réactive et instable,  $W(CO)_5Cl$ , provenant de l'interaction entre  $W(CO)_6$  et  $CCl_4$  [8], et une deuxième espèce beaucoup plus stable,  $Cl_2W(CO)_4$ , qui peut être préparée par ailleurs [10], mais qui cependant n'est pas l'espèce active dans la réaction de métathèse.

Comme dans les autres systèmes catalytiques, de faibles quantités de produits secondaires devraient se former en début de réaction et pourraient apporter une idée sur la structure d'un métallocarbène primaire.

Ainsi, le butène-2 et l'hexène-3, irradiés en présence de  $W(CO)_6$  et  $CCl_4$ , fournissent respectivement du dichloro-1,1 propène et du dichloro-1,2 butène.

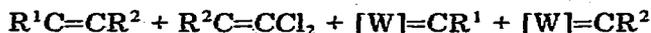
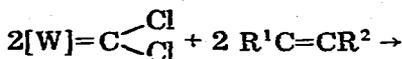


SCHEMA 5

La réaction de métathèse du pentène-2 fournit, à côté du butène-2 et de l'hexène-3, des traces des deux dérivés dichlorés précédents.

Ces résultats montrent qu'il existe vraisemblablement une entité métallocarbénique dichlorée  $[W]=C \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , le complexe primaire, qui réagit avec les oléfines

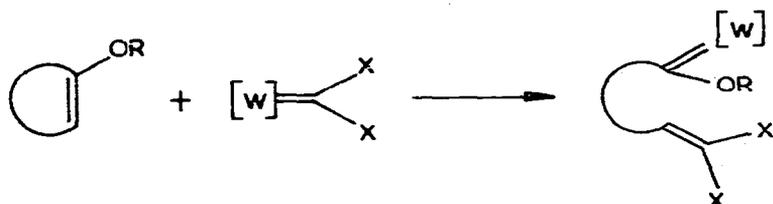
pour donner les dérivés dichlorés et les carbènes actifs en métathèse, selon le Schéma 6.



SCHEMA 6

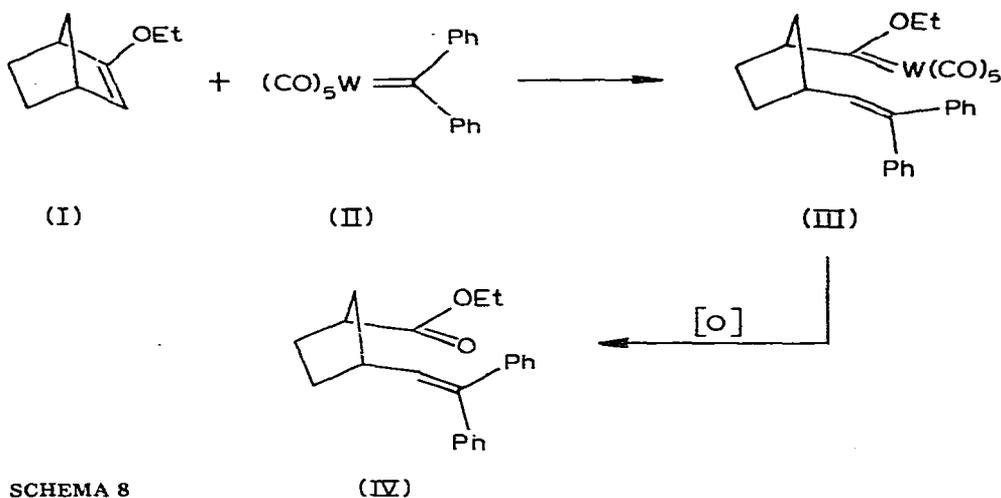
Un autre façon de montrer que ce métallocarbène primaire se forme à partir de  $W(CO)_6$  et  $CCl_4$ , en l'absence des oléfines, consiste à irradier  $W(CO)_6$  dans  $CCl_4$  et à ajouter au milieu réactionnel ainsi obtenu, en l'absence ou en présence de lumière, un substrat susceptible de réagir de façon caractéristique. Ce sont les

éthers d'énols, et notamment les éthers d'énols cycliques qui permettent d'effectuer cette réaction [11] selon le Schéma 7.



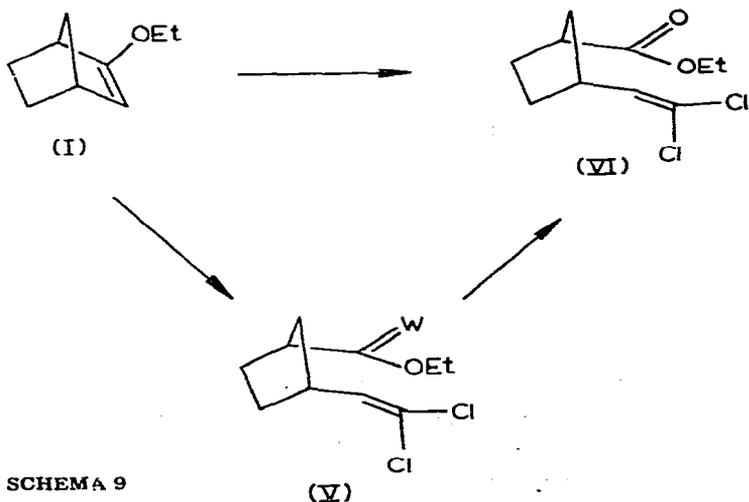
SCHEMA 7

Ceci a été illustré récemment [11] dans le cas de l'éther d'énol du norcamphre I, très réactif, et du métallocarbène II (Schéma 8).



SCHEMA 8

Ces éthers d'énols cycliques présentent en effet l'avantage de fournir de précisions à la fois sur la nature du carbène se trouvant sur le métal et sur les autres



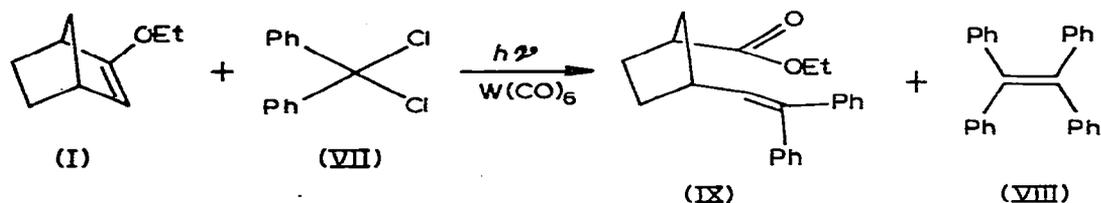
SCHEMA 9

ligands présents dans le complexe.

Si on ajoute à  $W(CO)_6/CCl_4$ , après une irradiation de 4 h, un excès de I, on isole, après chromatographie sur gel de silice, un composé VI qui provient formellement de l'insertion d'un métallocarbène  $W \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$  dans la double liaison carbone-carbone de l'éther d'énol, suivie d'oxydation (ou de réarrangement) selon le schéma 9.

Le produit secondaire le plus important est le produit d'addition de  $\cdot CCl_3$  sur l'éther d'énol I.

Lorsque l'on opère en photoirradiation (irradiation continue du milieu), les rendements en VI sont plus élevés. Le même type de réaction a pu être observé quand on part de I,  $W(CO)_6$  et du dichlorodiphénylméthane VII. On isole, à côté de tétraphényléthylène VIII, le produit d'insertion-oxydation IX qui avait déjà été isolé antérieurement [11].

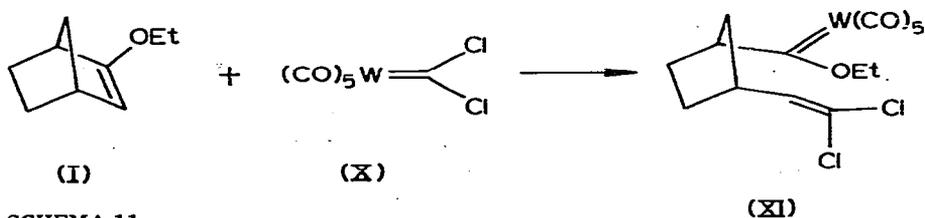


SCHEMA 10

Ces résultats permettent donc de suggérer que dans la réaction de métathèse des oléfines, catalysée par le système  $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$ , il se forme, par photoinduction, à partir de  $W(CO)_6$  et  $CCl_4$ , un carbène primaire  $[W]=CCl_2$ .

### Discussion

Pour préciser la structure du métallocarbène primaire,  $[W]=CCl_2$ , on doit se poser les questions suivantes: quel est le degré d'oxydation du tungstène dans cette entité et quelle est la nature des autres ligands portés par le métal. Une réponse partielle à ces deux questions peut être apportée par les résultats de la réaction sur l'éther d'énol I. En effet, dans l'hypothèse d'un intermédiaire à 18 électrons du type  $(CO)_5W=CCl_2$  (X) on peut s'attendre à obtenir, par insertion, un nouveau métallocarbène stable XI, selon le schéma 11 [11]:



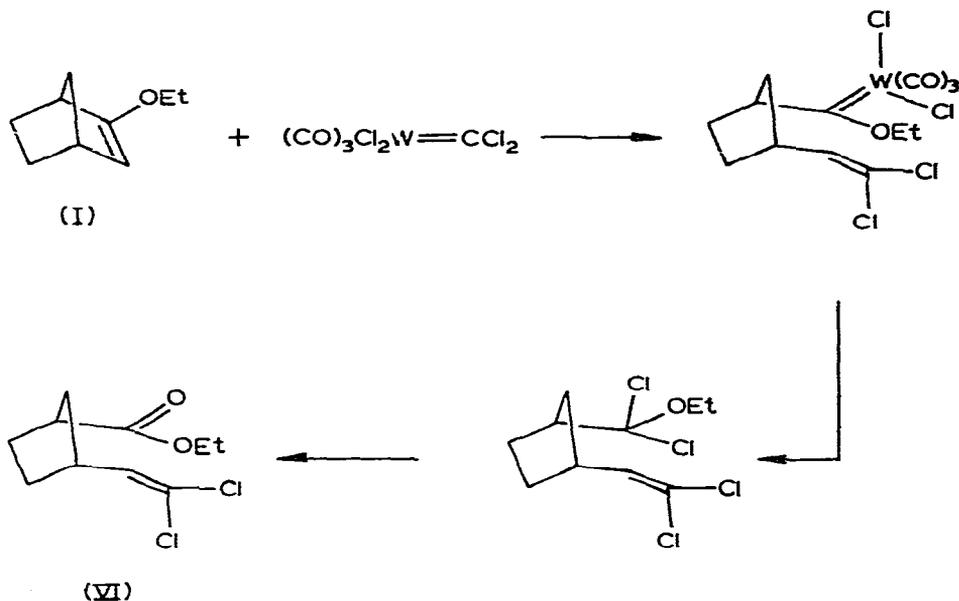
SCHEMA 11

Les carbènes complexes de type XI sont stables dans les conditions de cette

réaction; or on n'observe pas XI mais uniquement le produit VI.

Il reste donc l'hypothèse d'une structure à 16 électrons telle que  $(\text{CO})_4\text{W}=\text{CCl}_2$ , déjà proposée par Jenkins et col. [12] ou  $(\text{CO})_3\text{Cl}_2\text{W}=\text{CCl}_2$ .

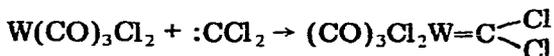
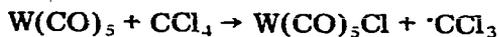
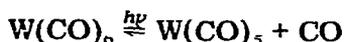
Muetterties et Höcker [13,14] ont clairement souligné que l'activité métathétique est liée à la présence de ligands halogénés. La formation de VI, à partir de I s'expliquerait facilement dans l'hypothèse d'une intervention de métallobcarbène de type  $(\text{CO})_3\text{Cl}_2\text{W}=\text{CCl}_2$ , selon le Schéma 12.



SCHEMA 12

Il est également à signaler que la présence de ligands halogénés permet la formation de complexes dimétalliques  $\mu$ -halogénés [1,16] déjà envisagés dans la réaction de métathèse des oléfines, et en général plus stables.

La caractérisation au cours de ce processus, des entités  $\text{W}(\text{CO})_6$  [8],  $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$  [8] et  $\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  [10] nous amène à proposer la séquence réactionnelle suivante:



Le carbène primaire ainsi formé est apte à engendrer les métallobcarbènes actifs dans la réaction de métathèse des composés insaturés.

## Partie expérimentale

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil JEOL HA 60.

Les spectres de masse ont été enregistrés à 75 et 70 eV au centre de Spectrochimie de l'Université de Paris VI.

Les réactions photochimiques ont été conduites comme dans les références 8 et 9.

### Préparation de VI

On irradie une solution de  $\text{W}(\text{CO})_6$  (3.52 g,  $10^{-2}$  mol) dans  $\text{CCl}_4$  (100 ml) pendant 4 h en présence de I (1.3 g,  $10^{-2}$  mol). On évapore le solvant sous vide, à température ordinaire. Le résidu est repris par du pentane, et après filtration, chromatographié sur gel de silice.

On élue successivement, à l'éther de pétrole (EP),  $\text{W}(\text{CO})_6$  puis au mélange EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  (98/2) l'ester VI (110 mg, Rdt. 4.6%, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.8 ppm, 1 H, d ( $J$  9 Hz); 4.10 ppm, 2 H, l; 1.35 ppm, 3 H, t; 2.71 ppm, 2 H, m; 1.8 ppm, 6 H, m. Spectre de masse:  $m/e$  236, 238 et 240) et au mélange EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  (97/3) le trichlorométhyl norcamphre, et enfin au mélange EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  (95/5) le norcamphre.

### Préparation de IX

On irradie une solution de  $\text{W}(\text{CO})_6$  (3.52 g,  $10^{-2}$  mol) dans l'hexane (100 ml), en présence de  $\text{Ph}_2\text{CCl}_2$  (2.3 g,  $10^{-2}$  mol) pendant 4 h.

On traite comme dans le cas précédent, chromatographie sur gel de silice; on élue à l'éther de pétrole du tétraphényléthylène (400 mg), et au mélange EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  (98/2), le produit IX (540 mg, Rdt. 16%); puis au mélange EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  (95/5) successivement de la benzophénone et du norcamphre.

Les différents composés sont identifiés à des échantillons authentiques.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les professeurs J.E. Dubois et J. Levisalles pour leurs encouragements et leurs fructueuses discussions.

## Bibliographie

- 1 F. Garnier, P. Krausz et J.E. Dubois, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) 195.
- 2 Pour revues récentes voir: (a) J.J. Rooney et M. Stewart, *Catalysis*, **1** (1978) 277; (b) R.H. Grubbs, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 24, Wiley, New-York, 1978, p. 1.
- 3 J.P. Soufflet, D. Commereuc et Y. Chauvin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér., C* **276** (1973) 169.
- 4 E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 951.
- 5 (a) D.T. Laverty, J.J. Rooney et A. Stewart, *J. Catal.*, **45** (1976) 110; (b) J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C7. (c) M. Ephritikhine, M.L.H. Green et R.E. Mackenzie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 619.
- 6 M.F. Farona et W.S. Greenlee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 759.
- 7 B.A. Dolgoplosk, K.L. Makovetsky, T.G. Golenko, Y.U. Korshak et E.I. Timyakova, *Eur. Pol. J.*, **10** (1974) 901.
- 8 P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 437.
- 9 P. Krausz, J. Guillerez et F. Garnier, *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 97.
- 10 A. Agapiou et E. McNelis, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 47.
- 11 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 259.
- 12 A.J. Birch et I.D. Jenkins, *J. Org. Chem.*, **51** (1976) 547.
- 13 M.T. Mocella, R. Rovner et E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4689.
- 14 H. Höcker et F.R. Jones, *Makromol. Chem.*, **161** (1972) 251.
- 15 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **164** (1979) 251.