

ETUDE DU MECANISME DE LA CYCLOTRIMERISATION CATALYTIQUE DE L'HEXYNE-3 PAR L'INTERMEDIAIRE D'UN COMPLEXE CYCLOBUTADIENIQUE DU NICKEL

P. MAURET et P. ALPHONSE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse (France)

(Reçu le 28 mai 1984)

Summary

The reduction of nickel halide by metals in low oxidation states, in a boiling solution of 3-hexyne in tetrahydrofuran leads to catalytic and quantitative cyclotrimerisation of the unsaturated compound. During the reaction, tetraethylcyclobutadienenickel(II) dibromide can be isolated in appreciable yield. A mechanism is proposed for the cyclotrimerisation.

Résumé

La réduction d'un halogénure de nickel au moyen de métaux de bas potentiel d'oxydo-réduction, dans le tétrahydrofurane à l'ébullition et en présence d'hexyne 3 conduit à la cyclotrimérisation catalytique et quantitative du dérivé insaturé. En cours de réaction on peut isoler le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel(II) avec un rendement appréciable. Un mécanisme est proposé pour la cyclotrimérisation.

La réduction, dans un solvant organique, d'un halogénure d'un métal de transition permet d'obtenir des microparticules métalliques ayant une très grande réactivité. Ces microparticules peuvent être utilisées comme catalyseur d'hydrogénation [1–3] ou pour effectuer des synthèses difficiles ou impossibles à réaliser par d'autres voies [4–11].

Nous avons constaté que la réduction du bromure de nickel par le magnésium en présence d'hexyne-3 conduit à la formation de microparticules métalliques mais on observe préalablement la cyclotrimérisation du composé insaturé.

Beaucoup de mécanismes ont été proposés pour les réactions de polymérisation cyclique des alcynes disubstitués catalysées par des complexes des métaux de transition. Ils peuvent être généralement classés en trois types principaux: le premier suppose un processus concerté au cours duquel trois molécules d'acétyléniques

coordinées au métal se combinent pour donner le trimère cyclique [12]; le second envisage le passage par un métallacyclopentadiène. Un tel intermédiaire a pu être isolé et identifié dans de nombreux cas [13–21]. D'autre part ces métallacycles, mêmes synthétisés suivant d'autres voies [21–24], réagissent à chaud avec une nouvelle molécule d'alcyne pour donner le trimère cyclique; et enfin, le troisième propose le passage par un intermédiaire cyclobutadiénique [25,26]. Cependant, à notre connaissance, en ce qui concerne les complexes du nickel, le passage par un tel intermédiaire n'a pas été démontré jusqu'ici.

Dans cet article nous pensons apporter la preuve que la cyclotrimérisation catalytique de l'hexyne-3 peut être réalisée par l'intermédiaire d'un complexe cyclobutadiénique.

Résultats

La réaction du bromure de nickel sur le magnésium en présence d'hexyne-3 dans le tétrahydrofurane à l'ébullition est rapide (moins de 4 h). Il y a cyclotrimérisation catalytique de l'alcyne en hexaéthylbenzène et nous n'avons obtenu que des traces de polymère linéaire. Plus la concentration initiale en hexyne-3 est forte plus le rendement en trimère est proche de 100% (Tableau 1). On note la formation d'une petite quantité d'hexène-3 (environ 3 mmol) qui ne paraît pas être liée à la concentration initiale en alcyne.

Pour des concentrations initiales en hexyne-3 importantes (supérieures à 200 mmol environ) le mélange réactionnel prend une coloration violette intense dès qu'il atteint l'ébullition. Cette coloration disparaît ensuite peu à peu, le mélange devenant brun alors que l'hexyne-3 n'est pas encore totalement trimérisé. Le complexe responsable de cette coloration violette, le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel(II), a déjà été isolé au laboratoire en petites quantités [27,28].

Pour des concentrations en hexyne-3 inférieures ce complexe violet n'apparaît pas dans le mélange réactionnel, mais il peut se former si on procède à une hydrolyse acide en cours de réaction.

D'autre part, une solution de ce complexe dans le tétrahydrofurane chauffée au reflux en présence d'hexyne-3 ne provoque pas la trimérisation de l'alcyne. Par contre, si on ajoute du magnésium à la solution précédente il y a immédiatement trimérisation quantitative du dérivé insaturé. Si l'alcyne est différent de l'hexyne-3 on obtient le trimère mixte.

Nous avons effectué le même type de réaction avec d'autres couples halogénure/métal réducteur. En l'absence d'alcyne, la réduction est quantitative et les propriétés

TABLEAU 1

EVOLUTION DU RENDEMENT EN TRIMÈRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HEXYNE-3

(NiBr₂ + Mg + EtC≡CEt dans le THF (50 cm³), NiBr₂ 24 mmol, Mg 24 mmol)

Hexyne-3 (mmol)	97	127	195	292
Rendement en hexaéthylbenzène (%)	87	87	93	97

TABLEAU 2

RENDEMENTS EN TRIMÈRE POUR DIFFÉRENTS COUPLES HALOGÉNURE/MÉTAL RÉDUCTEUR

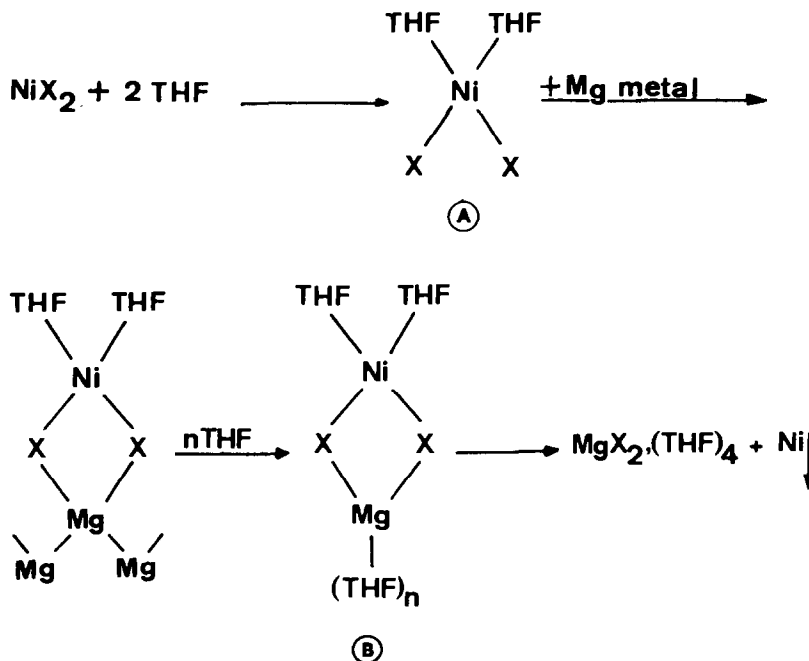
(NiX₂ 24 mmol, Mg 24 mmol, hexyne-3 = 100 mmol)

Halogénure	Métal réducteur		
	Na	Mg	Zn
NiI ₂	50	40	15
NiCl ₂		70	
NiBr ₂		90	

cataytiques du nickel réduit obtenu sont pratiquement identiques quelque soit le couple utilisé [2]. Quand le mélange réactionnel contient l'alcyne, on constate (Tableau 2) que le rendement en trimère est très différent selon la nature du couple halogénure métal réducteur.

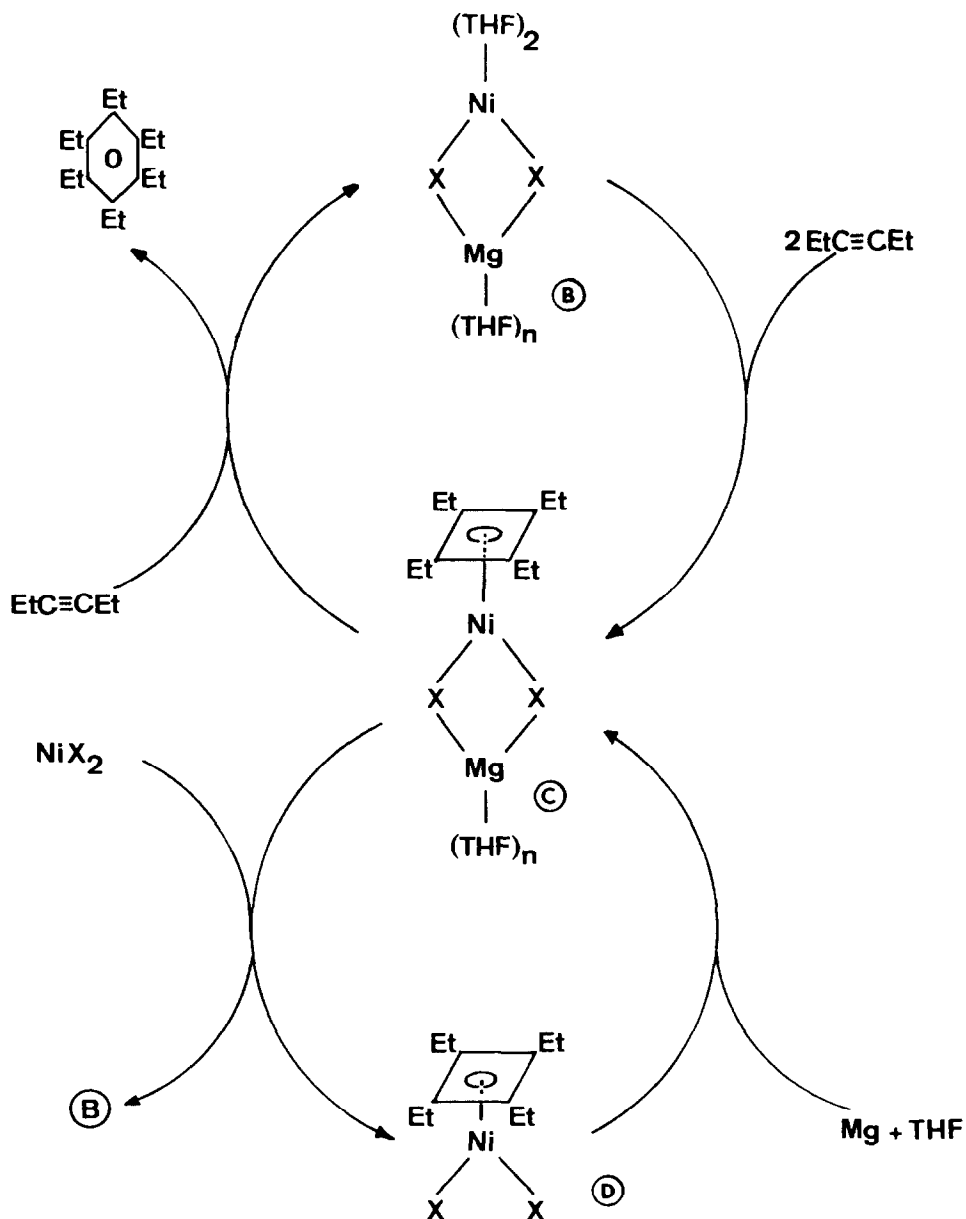
Discussion

Nous avons étudié précédemment la réaction dans le THF (en présence d'hexyne-3) du bromure de nickel sur le bromure de mésitylmagnésium [27]. Lorsqu'on remplace le dérivé organomagnésien par le magnésium on constate les différences suivantes: la polymérisation qui était prédominante ne s'effectue pratiquement plus et le rendement en trimère tend vers 100% alors qu'il ne dépassait pas 20% avec le magnésien.

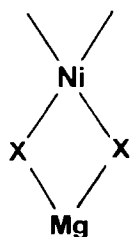


SCHEMA 1

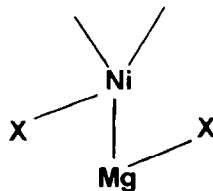
Si on effectue la réduction de l'halogénure de nickel par une quantité équimolaire de magnésium et si l'on ajoute l'acétylénique lorsque tout le magnésium a réagi, on constate que l'alcyne n'est pas trimérisé. D'autre part, si on effectue la réduction du bromure de nickel par le magnésium en présence d'hexyne-3 et que, après 3 h de chauffage au reflux, on ajoute une quantité supplémentaire d'alcyne, on constate que seul l'hexyne-3 introduit initialement a été trimérisé, le supplément ajouté n'a pas réagi. Ceci montre que le complexe responsable de la trimérisation est très instable.



SCHEMA 2



(a)



(b)

SCHEMA 3

Il se forme "in situ" et se conserve tant que le milieu réactionnel contient du monomère. Ensuite il se décompose pour donner du nickel divisé noir et du bromure de magnésium. Nous proposons le mécanisme montré dans le Schéma 1.

Bien que le bromure de nickel anhydre soit peu soluble dans le tétrahydrofurane, il donne une solution rose à partir de laquelle se dépose un composé cristallisé **A** de couleur violette dont l'analyse correspond à la formule $\text{NiBr}_2, 2 \text{ THF}$. Le composé **A** réagit sur le magnésium métallique pour donner le complexe **B**. En l'absence d'alcyne, **B** se décompose rapidement pour donner des microparticules de nickel et du bromure de magnésium, qui cristallise avec quatre molécules de solvant [29].

En présence d'hexyne-3 (Schéma 2) il y a formation de l'intermédiaire cyclobuta-diénique **C**. Celui-ci peut, soit réagir sur une nouvelle molécule d'alcyne conduisant au trimère et régénérant **B**, soit réagir avec une molécule de bromure de nickel pour donner le complexe **B** et le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel **D**. Ce dernier, en réagissant sur le magnésium régénère **C**.

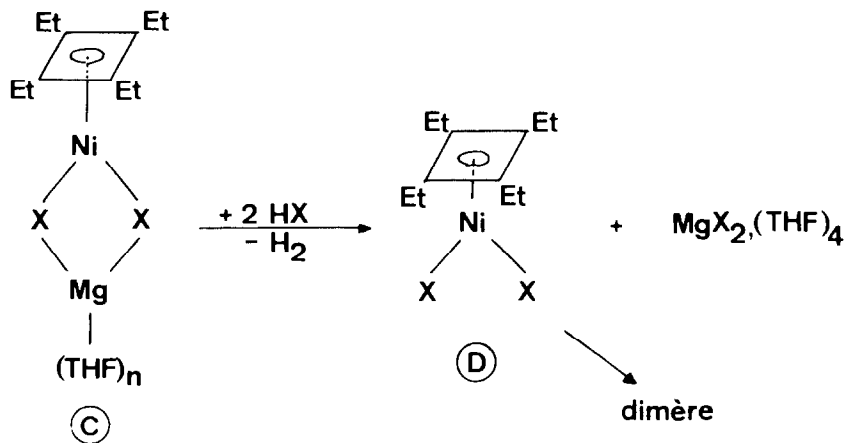
A partir du schéma réactionnel du Schéma 1 on pourrait supposer qu'en présence d'hexyne-3, **B** évolue vers la formation d'un complexe du type $\text{Ni}(\text{THF})_2(\text{alcyne})_2$ ne contenant ni les halogènes, ni le métal réducteur. Mais alors, l'activité catalytique d'un tel complexe ne devrait pas dépendre de la nature de l'halogénure de nickel et du métal réducteur utilisé. Or, sur le Tableau 2, on voit clairement qu'il y a une étroite dépendance entre les rendements en trimère et la nature du couple halogénure métal réducteur. Les entités **B** et **C** doivent donc contenir à la fois les halogènes et le métal réducteur. Nous avons proposé une structure de type **a** (Schéma 3).

On peut aussi envisager une structure du type **b**, impliquant une liaison Ni-Mg par analogie avec la structure déjà proposée par Felkin pour les dérivés inorganomagnésiens [30,31].

Lorsqu'on effectue l'hydrolyse acide de **C** (avec l'acide chlorhydrique ou bromhydrique au demi) on obtient le complexe violet **D** (qui se dimérise aussitôt formé) (Schéma 4).

Le complexe **D** est stable en milieu acide; une hydrolyse acide en cours de réaction permet d'obtenir **D** avec un rendement appréciable puisque la quantité ainsi formée à partir de **C** vient s'ajouter à celle qui est déjà présente dans le milieu réactionnel. Ceci nous a permis d'obtenir jusqu'à 6.2 g de complexe **D**, soit 40% de nickel complexé (pour 8 g de bromure de nickel et 30 g d'hexyne-3).

Mis à part le trimère et le complexe **D** nous n'avons obtenu aucun autre produit



SCHEMA 4

en quantité décelable lors de l'hydrolyse acide en cours de réaction [32]. La formation de **C** peut s'effectuer selon un mécanisme analogue à celui montré par Maitlis [33,34] pour les complexes du palladium: *cis* insertion préalable de l'alcyne dans la liaison M–X suivie de la *cis* insertion d'une autre molécule d'acétylénique dans le complexe résultant. Mais dans notre cas les formes intermédiaires doivent être très fugitives puisque nous n'avons pas pu les mettre en évidence.

Si on fait réagir le complexe **D** sur le magnésium, il donne **C**. Nous avons fait réagir le complexe **D** sur le magnésium en présence d'un dérivé acétylénique symétrique $\text{RC}\equiv\text{CR}$ autre que l'hexyne-3 [35]. On obtient après réaction, le trimère mixte ($\text{C}_6\text{R}_2\text{Et}_4$; 90% par rapport à **D** pour $\text{R} = \text{Me}$). Il y a également formation du trimère C_6R_6 puisque **C** après avoir donné le trimère mixte régénère **B** qui peut à son tour trimériser $\text{RC}\equiv\text{CR}$.

D'autre part le bilan de la conversion hexyne/hexaéthylbenzène (très voisin de 100%) impose la transformation totale en dérivé benzénique du tétraéthylcyclobutadiène complexé.

Conclusion

La cyclotrimérisation de l'hexyne-3 qui intervient lors de la réaction du magnésium sur un halogénure de nickel en présence de cet alcyne est une réaction pratiquement univoque: la trimérisation catalytique est quantitative ce qui facilite l'étude de son mécanisme.

L'entité catalytique n'a pu être isolée, mais on a pu apporter la preuve que, pendant la réaction, une fraction importante du nickel (jusqu'à 40%) se trouve complexée par un ligand cyclobutadiénique. Le fait de ne mettre en évidence que le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel, à l'exclusion de tout autre intermédiaire réactionnel, semble en faveur d'un mode unique de trimérisation.

La disparition complète de tout dérivé cyclobutadiénique en fin de réaction et le bilan de la conversion hexyne-3/hexaéthylbenzène montre que le mécanisme de la trimérisation passe nécessairement par un intermédiaire cyclobutadiénique.

La réaction d'un alcyne symétrique différent de l'hexyne-3 sur le bromure de

tétraéthylcyclobutadiène nickel en présence de magnésium, conduit à la formation du trimère mixte et apporte la preuve indiscutable de ce mécanisme.

Partie expérimentale

Nous faisons réagir, sous azote, l'halogénure de nickel anhydre (24 mmol) sur le magnésium (24 mmol) dans une solution d'hexyne-3 en quantité variable dans le tétrahydrofurane (50 cm³). Le mélange est vigoureusement agité et porté à l'ébullition à reflux.

(1) Mise en évidence de la trimérisation catalytique

Après 4 h d'ébullition la réaction est terminée; le contenu du réacteur est évaporé à sec par chauffage modéré (30°C) sous vide. Les produits volatils sont récupérés dans un piège. La fraction légère ainsi obtenue est analysée et dosée par chromatographie en phase gazeuse (colonne TCEP ou Carbowax 1000 à 70°C). Le résidu solide est épuisé au pentane afin de récupérer le trimère (hexaéthylbenzène). La solution obtenue est concentrée puis analysée et dosée par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 à 200°C).

(2) Mise en évidence du bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel(II)

Après environ une heure d'ébullition, le mélange réactionnel est rapidement refroidi à 20°C. Puis il est évaporé à sec par chauffage modéré (30°C) sous vide. Le résidu solide est tout d'abord épuisé au pentane pour extraire le trimère (le complexe cyclobutadiénique est insoluble dans le pentane) puis lavé au toluène jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus en violet. La solution toluénique contient presque uniquement le complexe cyclobutadiénique. Ce dernier est ensuite recristallisé dans l'acétone. Pour 30 g d'hexyne on a obtenu selon les expériences entre 2 et 4 g de complexe.

(3) Hydrolyse acide en cours de réaction

Après environ 1 h d'ébullition le mélange réactionnel est rapidement refroidi à 20°C. On fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique 6N (20 cm³) sous agitation et en refroidissant car la réaction est très exothermique. Après hydrolyse, on rajoute du toluène et on laisse décanter, il y a séparation en deux phases. La phase aqueuse est épuisée au toluène et la solution toluénique est ajoutée à la phase organique. Après neutralisation la solution obtenue est évaporée à sec sous vide. Le résidu est épuisé au pentane pour extraire le trimère puis repris par le toluène jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus. La solution toluénique contient le complexe cyclobutadiénique et de faibles quantités (en général moins de 100 mg) de bromo-1 butanol. Le complexe cyclobutadiénique est purifié par recristallisation dans l'acétone. Pour 30 g d'hexyne on a obtenu jusqu'à 6.2 g de complexe. Dans ce dernier cas, l'halogénure de nickel anhydre était mis au préalable au contact du tétrahydrofurane jusqu'à transformation intégrale en cristaux violets de NiBr₂·2THF.

(4) Action du butyne-2 sur le bromure de tétraéthylcyclobutadiènenickel en présence de magnésium

Le mode opératoire est identique à celui de la réaction avec l'hexyne-3 mais le bromure de nickel est remplacé par le complexe cyclobutadiénique. En outre on

utilise un réfrigérant modifié avec circulation d'alcool à -30°C .

A partir de 4.4 mmol de complexe on a obtenu 4 mmol de trimère mixte $\text{C}_6\text{Me}_2\text{Et}_4$.

Bibliographie

- 1 J.B. Leprince, N. Collignon et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 367 (1976) 3.
- 2 P. Alphonse, Thèse Doctorat 3è cycle, Toulouse, Fr., Juin 1979.
- 3 P. Mauret et P. Alphonse, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 3322.
- 4 R.D. Rieke, S.J. Uhm et P.M. Hudnall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 269.
- 5 R.D. Rieke, K. Ofele et E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 76 (1974) C19.
- 6 H.F. Klein et H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 944.
- 7 H.F. Klein et H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2515
- 8 H.H. Karsch, H.F. Klein et H. Schmidbauer, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200
- 9 R.D. Rieke, W.J. Wolf, N. Kujunzic et A.V. Kavaliunas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4159.
- 10 R.D. Rieke, A.V. Kavaliunas, L.D. Rhyne et D.J.J. Fraser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 246.
- 11 A.V. Kavaliunas et R.D. Rieke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5944.
- 12 G.N. Schrauzer, P. Glockner et S. Eichler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 185
- 13 J.T. Mague et G. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 542.
- 14 J.T. Mague, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1610.
- 15 J.P. Collman, J.W. Kang, W.F. Little et M.F. Sullivan, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1298.
- 16 J. Eisch et G.A. Damasevitz, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C19
- 17 H. Yamazaki et N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 22.
- 18 H. Yamazaki et N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 431.
- 19 K. Moseley et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1604.
- 20 K. Moseley et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 169.
- 21 J.J. Eisch et J.E. Galles, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C23.
- 22 E. Muller, E. Langer, H. Jakle et H. Muhm, *Tetrahedron Lett.*, 60 (1970) 5271.
- 23 S.A. Gardner, H.B. Gordon et M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) 179.
- 24 S.A. Gardner et M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 415.
- 25 M. Tsutsui et H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6255.
- 26 A.N. Nesmeyanov, A.I. Gusev, A.A. Pasynskii, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova et Y.T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 739.
- 27 P. Mauret, G. Guerch et S. Martin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, 284 (1977) 747.
- 28 G. Guerch, P. Mauret, J. Jaud et J. Galy, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 3747.
- 29 M.C. Perucaud et M.T. Le Bihan, *Acta Cryst. B*, 24 (1968) 1502
- 30 H. Felkin, G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 31 H. Felkin, P.J. Knowles, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) C14
- 32 Lors de l'hydrolyse acide il se forme de faibles quantités (moins de 100 mg) de bromo-1 butanol, mais il s'agit d'un produit d'hydrolyse du tétrahydrofuranne.
- 33 P.M. Maitlis, *Accounts Chem. Res.*, 9 (1976) 93.
- 34 E.A. Kelly, P.M. Bailey et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1977) 289.
- 35 On a en premier lieu utilisé le butyne-2 ($\text{R} = \text{Me}$); mais une étude en cours avec d'autres alcynes symétriques aboutit aux mêmes résultats.