

FORMATION DE COMPLEXES TRIHYDRURO METHYLPENTADIENIQUE OU HYDRURO BIS ALLYLIQUE PAR LES REACTIONS DE $(PPh_3)_2ReH_7$ AVEC LE PROPENE

DENISE BAUDRY, JEAN-MICHEL CORMIER, MICHEL EPHRITIKHINE et HUGH FELKIN

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 26 juin 1984)

Summary

$(PPh_3)_2ReH_7$ (I) reacts thermally with propene to give the trihydridodiene complex $(PPh_3)_2(\eta-CH_2=CHMeCH=CHMe)ReH_3$ (II). In the presence of propene, the photolysis of I and II, respectively, gives the bis-allyl hydride compound $(PPh_3)_2(\eta-C_3H_5)_2ReH$ (III).

Résumé

$(PPh_3)_2ReH_7$ (I) réagit thermiquement avec le propène pour donner le composé trihydruro diénique $(PPh_3)_2(\eta-CH_2=CHMeCH=CHMe)ReH_3$ (II). En présence de propène, la photolyse de I ou de II donne le complexe hydruro bis allylique $(PPh_3)_2(\eta-C_3H_5)_2ReH$ (III).

Introduction

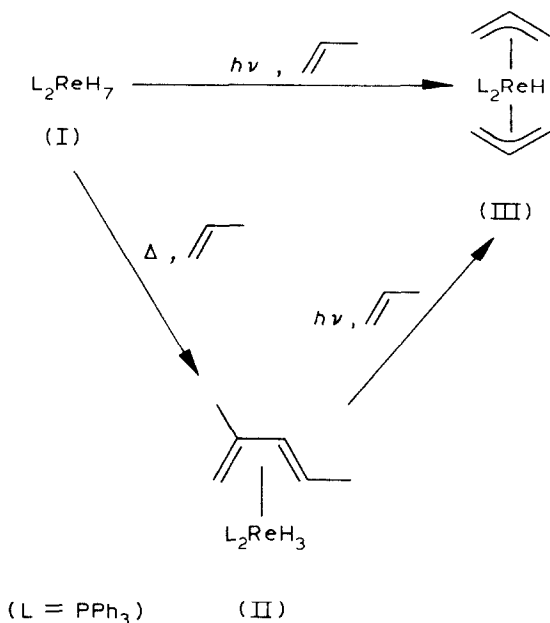
L'heptahydrure $(PPh_3)_2ReH_7$ (I) est un précurseur utile à la synthèse de complexes organométalliques du rhénium [1,2]; en présence de néohexène, il est aussi capable d'activer et de déshydrogéner de façon sélective les hydrocarbures saturés [3,4]. Dans ces réactions, le néohexène, qui joue le rôle d'accepteur d'hydrogène, a été choisi parce que cette oléfine n'a pas de liaison C–H allylique pouvant être préférentiellement activée aux dépens des liaisons C–H des alcanes [5]; les oléfines linéaires C_nH_{2n} ($n \geq 5$) conduisent à la formation des complexes $(PPh_3)_2(\eta\text{-diène-1,3})ReH_3$ [6].

Il nous a semblé intéressant d'étudier la réaction de I avec le propène, oléfine qui peut subir l'activation d'une liaison C–H allylique, sans conduire elle-même à des produits diéniques. Dans cet article, nous présentons les réactions thermique et photochimique de I avec le propène.

Résultats et discussion

L'heptahydrure I réagit avec le propène, en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) au reflux, pour donner avec un rendement de 50%, le composé trihydruro diénique II, isolé sous forme de cristaux incolores stables à l'air (Schéma 1). Le

SCHEMA 1



complexe II a également été préparé [1] en faisant réagir I avec le méthyl-2 ou le méthyl-4 pentadiène-1,3, ainsi qu'avec le méthyl-4 pentène-1. Comme tous les composés (PPh₃)₂(η -diène-1,3)ReH₃ [3,7], II est fluxionnel; des expériences de transfert de saturation de spin [8] mettent en évidence la migration réversible d'un ligand hydrure sur la molécule de diène coordonnée.

Il est difficile d'expliquer la différence de réactivité entre l'heptahydrure I et le complexe (PPh₃)₃RuH₄ qui, lorsqu'ils sont chauffés en présence de propène, donnent respectivement le composé diénique II et le composé bis allylique (PPh₃)₂(η -C₃H₅)₂Ru [9]. La formation du composé II implique le couplage de deux molécules de propène. La dimérisation du propène en oléfines, en particulier les méthyl pentènes, est une réaction d'intérêt industriel; elle est catalysée par des composés aluminiques ou des complexes de métaux de transition [10]. La réaction de I avec le propène ne livre pas de méthyl pentènes de façon catalytique; le produit II est, à notre connaissance, le premier exemple d'un complexe organométallique ayant un ligand en C(6) isolé dans une réaction de dimérisation du propène.

L'irradiation (lampe Hg, 100 W) à 20°C d'une solution de I dans le benzène, dans laquelle passe un courant de propène, donne le complexe III, jaune et stable à l'air, avec un rendement de 30% (Schéma 1); un résultat analogue est obtenu à 0°C en utilisant le THF comme solvant. Le composé III présente un spectre de RMN caractéristique des dérivés bis allyliques [9,11]: de façon similaire à celle des complexes (CO)₂(η -C₃H₅)₂M (M = Fe, Ru), ce spectre de RMN évolue avec la

température, indiquant une fluxionalité liée à la mobilité des ligands allyle [11]. Le ligand hydrure de III donne un signal triplet à haut champ qui ne varie pas entre -25 et $+50^{\circ}\text{C}$.

Il est tentant d'expliquer la stabilité du complexe III par le fait que la migration de l'hydrure sur le ligand allyle ne soit pas observée [12]. Les composés hydruro-allyliques, intermédiaires postulés dans les réactions d'isomérisation [13] et de métathèse des oléfines [14], sont en général peu stables et c'est seulement dans certains cas qu'ils ont pu être isolés et caractérisés [12,15].

Avant de conclure à une réactivité différente, thermique et photochimique, de l'heptahydrure I avec le propène, il nous fallait vérifier la stabilité du complexe II dans les conditions de formation de III, et vice versa. Si le complexe III est stable dans le milieu réactionnel de la transformation $\text{I} \rightarrow \text{II}$, nous avons constaté que l'irradiation de II en présence de propène livre le complexe III. Dans cette réaction, les ligands allyle de III ne proviennent pas de la coupure du ligand diénique de II. En effet, l'irradiation du complexe pentadiénique $(\text{PPh}_3)_2(\eta\text{-CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CHMe})\text{ReH}_3$ [1] en présence de propène donne également le produit III; celui-ci n'est pas obtenu lorsque la photolyse de ce composé pentadiénique ou de II est faite en l'absence de propène. L'obtention de III à partir de II indique que la transformation $\text{I} \rightarrow \text{III}$ pourrait être la succession de deux étapes $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$. Il serait dans ce cas nécessaire que la transformation de I en II soit induite par la lumière puisque la transformation photochimique $\text{I} \rightarrow \text{III}$ peut se faire à 0°C , température à laquelle la réaction thermique $\text{I} \rightarrow \text{II}$ n'est pas observée.

Partie expérimentale

Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80; les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au TMS, en utilisant le chlorure de méthylène- d_2 et le toluène- d_8 comme références internes. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI MS 50. Le THF a été distillé sur sodium-benzophénone. Le benzène, les méthyl-2 et -4 pentadiènes-1,3 et le méthyl-4 pentène-1 (Fluka purum) ont été utilisés sans purification. Le propène, fourni par ESSO, ne contient pas d'hydrocarbures en C(6) (analyse CPG, colonne $\beta\beta'$ ODPN). L'heptahydrure I a été préparé selon la méthode décrite dans la réf. 1. Les irradiations ont été faites dans des réacteurs en Pyrex avec une lampe Hanau de 100 W à vapeur de mercure (moyenne pression).

$(\text{PPh}_3)_2(\eta\text{-CH}_2=\text{CHMeCH}=\text{CHMe})\text{ReH}_3$ (II)

(a) *Par la réaction de I avec les méthyl-pentadiènes-1,3 ou le méthyl-4 pentène-1.* Une solution de l'heptahydrure I (250 mg) et de méthyl-2 pentadiène-1,3 (0.5 ml) dans le THF (20 ml) est chauffée au reflux pendant 15 min. La solution jaune est évaporée sous pression réduite pour donner une mousse jaune pâle. De l'acétone est ajoutée (5 ml), la solution obtenue dépose rapidement des cristaux jaune pâle de II, qui sont lavés et séchés sous vide (180 mg, Rdt. 65%). Un échantillon analytique incolore de II est préparé en recristallisant ces cristaux dans le mélange acétone- CH_2Cl_2 (Trouvé: C, 58.24; H, 4.98; P, 7.15; Cl, 7.88. $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{P}_2\text{Re}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ calc.: C, 58.70; H, 5.11; P, 7.05; Cl, 7.96%). Spectre de masse $m/e = 792$ pour ^{187}Re ($M - 4$).

Le même mode opératoire, utilisant le méthyl-4 pentadiène-1,3 et le méthyl-4 pentène-1 à la place du méthyl-2 pentadiène-1,3 conduit à la formation de II avec un rendement de 60% et de 55%, respectivement.

II, RMN du ^1H , 35°C , $\delta(\text{toluène-}d_8)$: 7.8 et 7.0 (30H, m, PPh_3), 3.58 (1H, m, H(3)), 2.20 (3H, s, CH_3), 2.0 (masqué par toluène- d_8 , H(1 *syn*)), 1.57 (3H, d, J 5.5 Hz, CH_3), -0.68 (1H, m, H(4)), -1.06 {1H, m, H(1 *anti*)}, -5.75 ppm (3H, t, J 26 Hz, ReH_3).

L'irradiation du signal à -5.75 ppm entraîne la diminution de l'intensité des signaux -1.06 ppm (60%), -0.68 ppm (30%) et à 2.0 ppm (la diminution d'intensité de ce signal ne peut être mesurée à cause de son recouvrement par le signal du toluène- d_8). Vers 0°C , on observe la coalescence du signal des hydrures qui se résout, à -60°C , en deux signaux à -2.80 ppm (1H, t, J 38 Hz) et à -7.03 ppm (2H, m) [1,7].

(b) *Par la réaction de I avec le propène.* Un courant de propène est dégagé pendant 15 min dans une solution au reflux de I (250 mg) dans le THF (20 ml). La solution est évaporée sous pression réduite pour donner une mousse jaune. Le chromatogramme ($\beta\beta'$ -ODPN) de la solution montre 3 pics dans la région des hydrocarbures en C(6) (Rdt. 40%); ces produits n'ont pas été identifiés. L'addition d'acétone (5 ml) à la mousse donne une solution qui dépose rapidement des cristaux jaune pâle de II; ceux-ci sont lavés puis séchés sous vide (140 mg, Rdt. 50%).

$(\text{PPh}_3)_2(\eta\text{-CH}_2\text{=CH=CH}_2)_2\text{ReH}$ (III)

(a) *A partir de I.* Une solution de I (300 mg) dans le benzène (90 ml) dans laquelle passe un courant de propène est irradiée pendant 3 h à 20°C . L'évaporation, sous pression réduite, de la solution jaune laisse un résidu qui est chromatographié sur alumine (activité I). Le pentane élue une fraction dont l'évaporation livre le composé III sous forme de poudre jaune (100 mg, Rdt. 30%). Une recristallisation dans le mélange méthanol/ CH_2Cl_2 permet d'obtenir un échantillon analytique (Trouvé: C, 63.25; H, 5.62; P, 7.75. $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Re}$ calc.: C, 63.55; H, 5.17; P, 7.81%). Spectre de masse $m/e = 790$ pour ^{187}Re ($M - 4$).

L'irradiation dans le THF conduit à 20°C à la formation de III (Rdt. 24%) et à 0°C , à la formation de III (Rdt. 35%) accompagné de I (5%).

III, RMN du ^1H , 35°C , $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 7.5 et 7.2 (30H, m, PPh_3), 2.95 (2H, m, H *meso*), 1.2 et 0.2 (8H, m, H *syn* et *anti*), -5.40 (1H, t, J 42 Hz, ReH). A -25°C , les ligands allyle donnent lieu à 4 signaux d'intensités relatives 2/2/4/2 [8], à 2.73, 1.47, 0.86 et 0.05 ppm.

III, RMN du ^1H , 35°C , $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.6 et 7.0 (30H, m, PPh_3), 3.5 (2H, m, H *meso*), 1.5 et 0.9 (8H, m, H *syn* et *anti*), -5.1 ppm (1H, t, J 42 Hz, ReH). Le spectre à 50°C est identique au précédent sauf que le massif entre 2 et 1 ppm s'est résolu en deux signaux d'intensités égales à 1.55 ppm (H *syn*) et à 0.95 ppm (H *anti*); à 75°C , nous avons noté la lente transformation de III en un composé que nous n'avons pas caractérisé.

(b) *A partir de II.* Une solution du composé II (100 mg) dans le benzène (90 ml) dans laquelle passe un courant de propène est irradiée pendant 30 min à 20°C . L'évaporation du solvant laisse une huile jaune qui est chromatographiée sur Al_2O_3 (activité I). L'élution par le pentane donne une fraction dont l'évaporation livre le composé III (40 mg, Rdt. 40%) sous forme de poudre jaune.

La même expérience, faite à partir de $(\text{PPh}_3)_2(\eta\text{-CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHMe})\text{ReH}_3$ à la place de II, conduit également à III, caractérisé par RMN.

Bibliographie

- 1 D. Baudry, M. Ephritikhine et H. Felkin, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 363.
- 2 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) C7; D. Baudry, J.-C. Daran, Y. Dromzee, M. Ephritikhine, H. Felkin, Y. Jeannin et J. Zakrzewski, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, (1983) 813.
- 3 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin et J. Zakrzewski, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 1283.
- 4 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin et R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 788.
- 5 R.H. Crabtree, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic et J.M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 107.
- 6 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin et J. Zakrzewski, résultats non publiés.
- 7 D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin et J. Zakrzewski, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 391.
- 8 S. Forsen et R.A. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2892; M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971, p. 126.
- 9 D.J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, *Nouveau J. Chim.*, 1 (1977) 141.
- 10 G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley and Sons, New York, 1980, p. 56.
- 11 M. Cooke, R.J. Goodfellow, M. Green et G. Parker, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 16; A.N. Nesmeyanov, Y.A. Ustynyuk, I.I. Kritskaya et G.A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 395.
- 12 T.H. Tulip et J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4201.
- 13 M.L.H. Green, *Organometallic Compounds*, Methuen, Londres, Vol. 2, 1968, p. 318.
- 14 M. Ephritikhine, M.L.H. Green et R.E. MacKenzie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 619.
- 15 H. Bönemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 736; J.W. Byrne, H.U. Blaser et J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3871; E.O. Sherman et P.R. Schreiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 223; O.W. Howarth, C.H. McAteer, P. Moore et G.E. Morris, *ibid.*, (1981) 506.