

177. Études sur les composés organométalliques, VIII [1] Synthèse du tétrabenzyltitane

par André Jacot-Guillarmod, Raffaele Tabacchi et Jacques Porret

Institut de chimie de l'Université, Neuchâtel

(1er VII 70)

Summary. Tetrabenzyltitane is prepared by reaction of TiCl_4 on dibenzylmagnesium in pentane or hexane at -20° in the presence of a small amount of ether.

Nous avons montré précédemment [2] qu'il était possible de préparer des solutions éthérées de tétrabenzyltitane par action du tétrachlorure de titane sur le chlorure de benzylmagnésium à -80° . *Giannini & Zucchini* [3], en reprenant cette technique, ont réussi à isoler cet organotitanique sous forme de cristaux rouges F. $70-71^\circ$; ils ont confirmé par ailleurs nos résultats concernant la stabilité de ce composé en solution éthérée.

Si l'on effectue la synthèse en présence d'un ligand approprié, le taux de réduction du titane (IV) est considérablement diminué [4]; ainsi, l'emploi de complexes du type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = pyridine, pipéridine ou quinoléine) à la place du tétrachlorure de titane nous a permis d'obtenir à -16° du tétrabutyl-, du tétraphényl- et du tétrabenzyl-titane en solution éthérée. Le rendement dans ce dernier cas a atteint 70%. Le tétraorganotitanique obtenu est dépourvu du ligand mis en jeu; celui-ci est retrouvé sous forme de complexe avec l'halogénure de magnésium¹⁾.

Ce résultat suggère que les halogénures de magnésium, agissant comme acides de *Lewis*, contribuent de manière importante à l'instabilité des organotitaniques lors de la synthèse. Cette hypothèse paraît être confirmée par le fait que nous n'observons pratiquement aucune réduction du titane(IV) lors de la préparation de composés TiR_4 , à partir de dialkyl- ou de diaryl-magnésium et d'alcoolate de titane à 20° [5].

L'alcoolate de magnésium qui est formé est soluble dans le milieu réactionnel; son élimination difficile limite donc l'intérêt de cette méthode.

L'étude de l'emploi d'un solvant apolaire dans lequel les halogénures de magnésium ne seraient pas solubles, nous a paru de grande importance. Rappelons, à ce propos, que *Thiele & Jakob* [6] précisent que le degré d'alkylation des halogénures de titane dépend notamment de la nature du solvant; ainsi, l'addition de tétrachlorure de titane à un excès de chlorure de méthylmagnésium dans l'hexane donne uniquement le trichlorure de méthyltitane quels que soient la durée de la réaction et l'excès de réactif de Grignard. Dans le même solvant, l'utilisation de bromure de méthylmagnésium et tétrabromure de titane conduit à un mélange de tribromure de méthyltitane et de dibromure de diméthyltitane.

Toujours selon ces auteurs, le chlorure d'éthylmagnésium ne réagit que très lentement avec le tétrachlorure de titane dans le pentane ou dans l'hexane. Bien que

¹⁾ Les complexes suivants peuvent être formés: $\text{MgCl}_2 \cdot 2$ pyridine, $\text{MgBr}_2 \cdot 4$ pyridine, $\text{MgI}_2 \cdot 4$ pyridine.

le chlorure d'allylmagnésium donne, en suspension dans le benzène, une réaction très rapide, on n'obtient que la monosubstitution, même avec un grand excès du magnésien et une longue durée de l'opération.

Mentionnons encore que le tétrachlorure de titane réagit avec le chlorure de méthylaluminium dans l'hexane pour donner le trichlorure de méthyltitane [7]; l'homologue bromé a été préparé par action du tétrabromure de titane avec du diméthylzinc dans le toluène [8]. Par ailleurs, la réaction entre triméthylaluminium et tétrachlorure de titane dans l'hexane ne donne que le dichlorure de diméthyltitane [7].

Dans le présent travail, nous étudions la réaction entre le dibenzylmagnésium et le tétrachlorure de titane, effectuée par addition, à -25° , d'une solution pentanique de tétrachlorure de titane à une suspension de ce diorganomagnésien solide dans du pentane. La réaction terminée, on filtre et on analyse le filtrat et le précipité (voir tableau 1).

Le dibenzylmagnésium est préparé par évaporation de la solution étherée de *Grignard* après précipitation de l'halogénure de magnésium par le dioxanne [9]. Toutefois, le succès de la réaction dépend de la présence d'un peu d'éther. En effet, si après précipitation de l'halogénure et évaporation de la solution étherée, on chauffe le résidu à $30^\circ/0,5$ Torr pendant plusieurs heures, de façon à éliminer au maximum l'éther, le dibenzylmagnésium résultant ne réagit pratiquement pas (tableau 1, essai 1). En revanche, si ce dernier traitement est de courte durée, ou si à du dibenzylmagnésium traité de manière prolongée sous vide, on a rajouté de l'éther (tableau 1, essais 2 et suivants), il y a formation de tétrabenzyltitane.

L'éther joue probablement le rôle de complexant pour le tétrachlorure de titane²⁾, dont la forme active serait un complexe octaédrique; en effet, dans une telle structure, la liaison Ti-Cl est plus faible que dans le tétrachlorure de titane tétraédrique [11].

Autre fait significatif: si l'on remplace $TiCl_4$ par du tétrabutoxytitane, la réaction évolue aussi vers la formation du tétraorganotitanique [5] (voir aussi tableau 2). Avec le tétra-isopropoxytitane et surtout avec le tétra-*t*-butoxytitane, les rendements en $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ sont faibles³⁾ et il y a un taux élevé de décomposition. Il est certain que, selon l'encombrement stérique présenté par le tétraalcoxytitane, le degré d'association intermoléculaire, qui confère au système une forme octaédrique, doit être différent.

Le tétrabenzyltitane pur (cristaux bruns-rouges F. env. 70°) a été isolé par cristallisation à partir de la solution pentanique obtenue selon l'essai 2, tableau 1. Nous avons pu étudier la formation de complexes de cet organotitanique avec la pyridine, le 2,2'-dipyridyle et différentes amines tertiaires [1].

Dans le spectre de RMN. du tétrabenzyltitane (obtenu selon le procédé décrit) dans le d_7 -toluène à 37° , les 2 protons méthyléniques sont révélés par un singulet à

²⁾ Le diorganomagnésien traité sous vide à 30° contient certainement encore l'éther de coordination; il est, en effet, difficile de l'éliminer complètement [10].

³⁾ L'intensité de la couleur rouge indiquant la formation de $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ va en décroissant, en passant du tétrabutoxy- au tétra-isopropoxy- et au tétra-*t*-butoxy-titane. Par ailleurs, la quantité de $C_6H_5CH_2COOH$ retrouvée après passage du CO_2 va en croissant; elle indique la quantité de $(C_6H_5CH_2)_2Mg$ qui n'a pas réagi. Rappelons que la liaison Ti-C est stable vis-à-vis du CO_2 [12].

$\delta = 2,83$ ppm, et les protons 2, 6 et 3, 4, 5, par deux multiplets, respectivement à $\delta = 6,58$ et $7,00$ ppm.

Ce résultat est conforme à celui mentionné récemment par *Giannini & Zucchini* [3].

Relevons que le spectre de RMN. du produit obtenu par mise en jeu de $\text{TiCl}_4 \cdot 2$ pyridine dans l'éther et le réactif de *Grignard* [4] est différent; en effet, on y trouve un singulet pour les deux protons méthyléniques à $\delta = 2,16$ ppm et un singulet (légèrement asymétrique) à $\delta = 7,13$ ppm pour les cinq protons aromatiques.

L'interprétation de ces différents spectres fera l'objet d'une prochaine communication.

A l'aide du procédé décrit ci-dessus, nous avons également préparé les tétracyclohexyl- et tétrabutyl-titanes. Les résultats de ces travaux seront communiqués ultérieurement.

Partie expérimentale. – 1. *Préparation du dibenzylmagnésium.* Nous avons ajouté à la solution de *Grignard* la quantité de dioxanne nécessaire à la précipitation du chlorure de magnésium, soit une mole par ion-gramme de chlore initial. Dans la solution étherée de dibenzylmagnésium obtenue, on a dosé sur une prise, après hydrolyse, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Mg^{2+} , Cl^- et dioxanne. Dans l'ensemble, les solutions obtenues étaient exemptes de chlorure de magnésium et ne contenaient pas plus de 1–2% de dioxanne. La solution de dibenzylmagnésium a été évaporée à sec, et le résidu, repris au pentane afin de dissoudre le dibenzyle formé. Après décantation, le résidu a été maintenu à $30^\circ/0,5$ Torr pendant 1 h.

Tableau 1. Réaction par addition de TiCl_4 à $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ à -20° dans pentane^{a)} ou hexane^{b)}
Analyse après hydrolyse du tout pour les essais 1–4 et d'un aliquot pour les essais 5–7

Essai N°	1 a)	2 a)	3 a)	4 a)	5 b)	6 b)	7 a)
<i>Conditions expérimentales</i>							
mmoles R_2Mg	23,2	21,1	11,8	28,3	68	69	82
en sol. dans ml pentane ou hexane							
mmoles TiCl_4	100	100	100	100	200	200	200
+ mmoles éther	10	10	4,5	12	30	30	35
en sol. ml pentane ou hexane	0	40	27	72	180	180	210
introd. TiCl_4 , durée en min	100	100	100	100	150	150	150
réaction totale, durée en min	120	120	120	120	150	150	150
	240	240	240	240	270	270	270
<i>Analyse (mmoles ou ions-mg)</i>							
Ti^{3+}	0	0	0	0	0	0	0
Ti^{4+}	9,3	1,4	1,3	4,7	11,0	12,5	11,9
Mg^{2+}	0	0	0	0	traces	0	0
Cl^-	37,0	0,2	0	0	0	0,1	0
RH	traces	4,9	4,6	17,7	42,2	49,8	45
RH/Ti IV	–	3,5	3,5	3,8	3,8	4,0	3,8

2. *Réaction avec le tétrachlorure de titane* (v. Tableau 1). Dans le récipient contenant le dibenzylmagnésium, on place la quantité voulue de pentane ou d'hexane et on refroidit à -20° .

Le tétrachlorure de titane ou le mélange tétrachlorure de titane-éther en solution dans le pentane ou l'hexane est ajouté goutte à goutte sous agitation et sous atmosphère d'azote, la température étant maintenue à -20° . Après réaction, on filtre et analyse les filtrats après hydrolyse.

Tableau 2. Réaction par addition de $Ti(OR)_4$ à $(C_6H_5CH_2)_2Mg$ à -25° dans le pentane
Analyse des filtrats (F.) et des précipités (P.) après hydrolyse

Essai N°	8		9		10	
R	<i>n</i> -C ₄ H ₉		<i>i</i> -C ₃ H ₇		<i>t</i> -C ₄ H ₉	
<i>Conditions expérimentales:</i>						
mmoles $(C_6H_5CH_2)_2Mg$	24		32		31	
en sol. dans ml pentane	100		100		100	
mmoles $Ti(OR)_4$	10		13		14	
en sol. dans ml pentane	100		100		100	
durée min						
introd. $Ti(OR)_4$	120		120		120	
réaction totale	240		240		240	
action CO ₂	120		120		120	
<i>Analyse</i> (mmoles ou ion-mg)	F.	P.	F.	P.	F.	P.
Ti ³⁺	0,1	0	1,8	0	2,6	
Ti ⁴⁺	7,6	3,5	6,6	3,5	1,7	10,7
Mg ²⁺	5,9	17,1	4,4	25,0	0	31,1
C ₆ H ₅ CH ₂	13,8	10,4	9,6	17,6	10,0	8,5
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	0	12,0	0	23,6	0	37,8
Ti(CH ₂ C ₆ H ₅) ₄	3,4	—	— ^{a)}	—	— ^{a)}	—

^{a)} Ne peut pas être évalué en raison de la présence d'une quantité trop importante de Ti³⁺. Pour l'essai 8, cette évaluation a été faite sur la base du quotient C₆H₅CH₂/4.

3. Réaction avec les tétraalcoxytitanes (v. Tableau 2). On procède comme indiqué ci-dessus; le tétraalcoxytitane est ajouté sans aucune adjonction d'éther à -25° . Le temps de réaction une fois écoulé, on fait passer un courant de CO₂ à -25° pendant 2 h puis on filtre.

4. Méthodes analytiques. Ti³⁺, Ti⁴⁺, Mg²⁺, Cl⁻, toluène, voir [2].

L'acide phénylacétique est extrait de la couche étherée par une solution aqueuse de NaOH puis libéré par H₂SO₄ et dosé par acidimétrie.

Le dioxanne contenu dans $(C_6H_5CH_2)_2Mg$ a été déterminé après hydrolyse et extraction à l'éther, par chromatographie en phase vapeur, en même temps que le toluène [2]. Les spectres de RMN. ont été relevés à l'aide d'un appareil Varian A 60 A.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie VII: R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 271 (1970).
- [2] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1080 (1967).
- [3] M. Giannini & M. Zucchini, *Chem. Commun.* 1968, 940.
- [4] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1305 (1967).
- [5] G. J. Dubsy, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 17 (1970).
- [6] K. H. Thiele & K. Jakob, *Z. anorg. allg. Chem.* 356, 195 (1968).
- [7] C. Beerman & H. Bestian, *Angew. Chem.* 71, 169 (1959).
- [8] H. de Vries, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 80, 866 (1961).
- [9] G. J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 52, 1735 (1969).
- [10] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* 88, 1218 (1955).
- [11] G. S. Rao, *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 176 (1960).
- [12] D. F. Herman & W. K. Nelson, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3877, 3882 (1953).