

- [22] *A. I. Vogel*, «Practical Organic Chemistry», p.163, Longmans, London 1958.
 [23] *H. Gilman, E. A. Zoellner & J. B. Dickey*, J. Amer. chem. Soc. *51*, 1576, 1583 (1929).
 [24] *H. Gilman & R. E. Fothergill*, J. Amer. chem. Soc. *51*, 3149 (1929); *F. F. Blicke & L. D. Powers*, J. Amer. chem. Soc. *51*, 3378 (1929).
 [25] *A. Jung*, Bull. Soc. chim. France, 1966, 269.
 [26] *J.-J. Perret*, Helv. *34*, 1531 (1951).
 [27] *C. R. Noller & F. B. Hilmer*, J. Amer. chem. Soc. *54*, 2503 (1932).

233. Etudes sur les composés organométalliques XI [1].

Action du tétrabutoxytitané sur des solutions de Grignard

par **Raffaele Tabacchi, Kamel S. Boustany et André Jacot-Guillarmod**

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

En hommage au professeur *Ch. G. Boissonnas*, à l'occasion de son 70^e anniversaire

(8 X 70)

Summary. The reaction of titanium tetra-*n*-butoxide with phenylmagnesium bromide in ether has been investigated. The species $(C_6H_5)_2Mg$ in the Grignard reagent leads to $(C_6H_5)_4Ti$, whereas the dimeric species $(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2$ produces an insoluble complex $mTi(OBu)_4 \cdot n[(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2]$. Applied to other Grignard reagents, the use of R_2Mg allowed the preparation of tetrabenzyltitanium, tetracyclohexyltitanium and tetramethyltitanium. Crystalline $(C_6H_5)_4Ti$ and $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ have been isolated.

La plupart des organotitanes ont été obtenus par réaction du tétrachlorure de titane avec un composé organométallique, notamment un magnésien [2].

L'emploi d'un alcoolate de titane, avec des solutions de Grignard n'a pas été étudié de manière approfondie. *Hermann & Nelson* [3] rapportent à ce propos que le phénomène de réduction du titane(IV) est important; ainsi, il atteint 98,5% lors de l'addition de bromure de phénylmagnésium au tétrabutoxytitané dans l'éther, en proportion 4:1, à 8°. La décomposition est beaucoup moindre: 2,7%, pour un rapport de réactifs de 2:1.

Dans un précédent mémoire [4], nous avons montré que la formation de titane(III) était pratiquement nulle lors de la préparation de composés TiR_4 à partir de dialkyl- ou de diarylmagnésium et d'alcoolate de titane à 20°, résultat qui suggérait que les halogénures de magnésium, agissant comme acides de *Lewis*, contribuent à l'instabilité des tétraorganotitanes lors de la synthèse.

Toutefois, lorsqu'on emploie dans les mêmes conditions, comme organomagnésien, le bromure de phénylmagnésium, les résultats obtenus confirment ceux de *Hermann & Nelson*. En revanche, à -16°, la réduction du titane(IV) est évitée.

Le présent travail consiste principalement dans l'étude de la réaction entre tétrabutoxytitané et bromure de phénylmagnésium. Nous avons opéré à l'inverse de *Hermann & Nelson*, en ajoutant l'alcoolate à l'organomagnésien, et cela à -16° au lieu de 8°.

Bien que le processus global (a) (v. schéma) puisse être envisagé, la réaction est plus complexe: il est nécessaire, en effet, de faire intervenir les différentes espèces de l'équilibre de *Schlenk* (b). Ainsi, le composant $(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2$ donne avec le

tétrabutoxytitane, un précipité (P) qui ici est du type $m\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$ (essai 1, tableau 1; dans tous les tableaux, les résultats analytiques sont exprimés en mat. ou en mmoles).

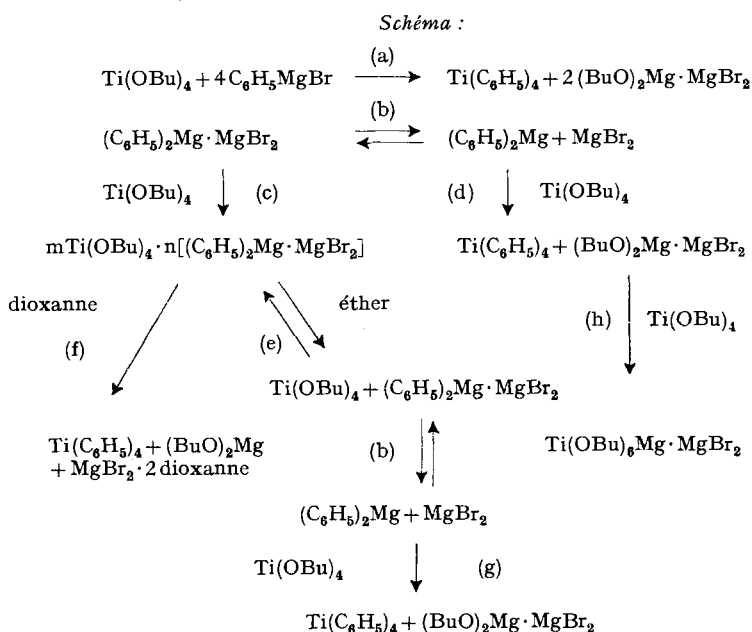
Tableau 1. Essai 1

Addition à -16° , en 20 min, de tétrabutoxytitane (20 mmoles en sol. dans 50 ml d'éther) au bromure de phénylmagnésium (80 mmoles en sol. dans 100 ml d'éther)
Agitation de 60 min à -16° ; analyse du précipité (P) après hydrolyse

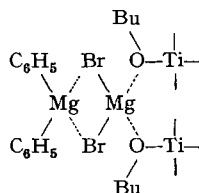
Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	benzène	butanol	Mg ²⁺	Br ⁻
1,0	9,0	28,8	33,0	50,0	51,0

ce qui correspond à: $10 \text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot 14,4[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$

Résultats exprimés en mat. ou en mmoles.



Dans ce complexe, l'alcoolate de titane serait trop éloigné de la liaison carbone-magnésium pour qu'il y ait réaction:



En revanche, la coordination de l'alcoolate avec l'espèce $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$ conduirait rapidement à $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ (essai 2, tableau 2).

Tableau 2. *Essai 2*

Action du tétrabutoxytitané (20 mmoles en sol. dans 50 ml d'éther) *sur le bromure de phénylmagnésium* (80 mmoles en sol. dans 100 ml d'éther)
 Addition en 20 min. Agitation de 60 min à -16° . Passage de CO_2 durant 3 h à -16° séparément sur le filtrat (F) et sur le précipité (P) dispersé dans 100 ml d'éther. Analyse des filtrats (FF et FP) et des précipités (PP et PF), après hydrolyse

Dosé	Filtrat (F)		Précipité (P)	
	FF	PF	FP	PP
Ti ³⁺	0	0	0	0
Ti ⁴⁺	9,4	1,9	1,2	7,6
benzène	28,4	0,8	2,5	37,0
diphényle	traces	traces	traces	traces
butanol	20,3	16,5	2,6	27,8
acide benzoïque	traces	4,0	traces	6,0
Mg ²⁺	10,9	25,0	2,1	48,5
Br ⁻	10,0	27,0	4,0	48,5
ce qui correspond à :				
Ti(C ₆ H ₅) ₄	7,1	–	0,7	–
Ti(OBu) ₆ Mg·MgBr ₂	2,3	–	0,5	–
BuOMgBr	6,0	16,0	–	7,0
mTi(OBu) ₄ ·n[(C ₆ H ₅) ₂ Mg·MgBr ₂]	–	–	–	m = 7,6 n = 18,5
C ₆ H ₅ COOMgBr	–	4,0	–	6,0
MgBr ₂	–	2,2	1,2	–

Dispersé dans l'éther, le complexe $m\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$ évolue lentement vers la formation de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, ce qui n'est pas le cas dans un solvant apolaire comme l'heptane (essais 3 et 4, tableau 3). Il est probable qu'en raison d'une faible solubilité dans l'éther, la succession des réactions (e) (b) (g) puisse intervenir dans l'évolution de ce complexe au sein de ce milieu.

Tableau 3. *Essais 3 et 4*

Addition de 50 ml d'éther (essai 3) *ou de 50 ml d'heptane* (essai 4) *à* $m\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$ *préparé selon essai 1 et traité sous vide pendant 2 h à* -15°
 Agitation de 4 h à -16° . Passage de CO_2 durant 4 h à -16° . Analyse des filtrats (F) et des précipités (P), après hydrolyse

Dosé	Essai 3		Essai 4	
	F	P	F	P
Ti ³⁺	traces	traces	traces	traces
Ti ⁴⁺	2,0	6,0	0,4	7,4
benzène	4,7	27,3	traces	27,0
diphényle	traces	traces	traces	traces
butanol	4,9	25,3	traces	26,0
acide benzoïque	1,1	5,7	traces	3,5
Mg ²⁺	6,5	37,0	0,9	40,0
Br ⁻	9,4	37,5	2,0	41,6
Ti(C ₆ H ₅) ₄ calc.	1,2	–	traces	–

Ce complexe peut être dissocié par action du dioxanne en solution étherée. Selon l'équation (f), il se forme alors du tétraphényltitané avec précipitation de $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{di}$ -

oxanne [5] (essai 5, tableau 4). Relevons que, en raison du peu de solubilité, le complexe ne réagit pratiquement pas avec le gaz carbonique (essai 2, tableau 2).

Tableau 4. *Essais 5 et 6*

Addition de 100 mmoles de dioxanne (essai 5) en sol. dans 50 ml d'éther ou addition de 20 mmoles de Ti(OBu)₄ (essai 6) en sol. dans 50 ml d'éther, à mTi(OBu)₄·n[(C₆H₅)₂Mg·MgBr₂] préparé selon essai 1

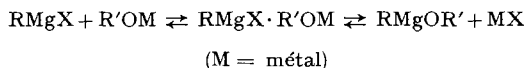
Température –16°. Agitation 60 min à –16°. Analyse respectivement du tout après hydrolyse (essai 6), et du filtrat (F) et du précipité (P) séparément (essai 5)^{a)}

Conditions expérimentales	Essai 5	Essai 6	
addition en min	60	60	
agitation pendant min	180	60	
introduction de CO ₂ pendant min	240	240	
Dosé	F	P	
Ti ³⁺	0	traces	0,4
Ti ⁴⁺	5,4	4,2	69,0
benzène	22,0	4,8	32,0
diphényle	traces	traces	0
butanol	10,2	13,6	224,0
acide benzoïque	traces	10,9	1,3
Mg ²⁺	5,2	35,5	58,5
Br ⁻	0	42,5	52,0
Ti(C ₆ H ₅) ₄ calc.	5,4	–	8,0 ^{a)}
(BuO) ₂ Mg calc.	5,2	–	–

a) Le mélange réactionnel contient en outre (calculé, v. tableau 5): 51 mmoles de Ti(OBu)₄, 10 mmoles de Ti(OBu)₄Mg·MgBr₂ et 30 mmoles de BuOMgBr.

Si l'on utilise un excès de tétrabutoxytitane, par exemple des quantités équimolaires des réactifs, aucun précipité ne se forme. Le complexe insoluble n'est donc qu'un intermédiaire pouvant réagir avec l'alcoolate de titane, comme le prouve d'ailleurs l'essai 6 (tableau 4).

L'existence de tels complexes entre un halogénure d'alkylmagnésium et un alcoolate a déjà été mentionnée par *Wakefield et al.* [5]. Ces auteurs suggèrent d'ailleurs l'équilibre suivant:



L'analyse des filtrats (F) des mélanges réactionnels apporte d'autres précisions concernant le mécanisme.

Dans l'ensemble, nous avons procédé de la façon suivante après filtration: la solution a été traitée au gaz carbonique à –16°, puis filtrée à nouveau. Le nouveau précipité (PF) et la solution résultante (FF) ont été hydrolysés, puis on a dosé Ti³⁺, Ti⁴⁺, benzène¹⁾, diphényle, butanol, acide benzoïque²⁾, Mg²⁺ et Br⁻.

Un bilan concernant le butanol est difficile à établir puisque selon la littérature [8] l'hydrolyse des alcoolates de titane n'est pas quantitative. Pour notre part, nous avons constaté que l'hydrolyse du tétrabutoxytitane avec de l'acide sulfurique 2N à –16°

¹⁾ Permet le dosage de la liaison Ti–C, non affectée par l'action du CO₂ [7].

²⁾ Indique le nombre d'équivalents de magnésien n'ayant pas réagi.

ne libérait que la moitié de la quantité théorique du butanol. Si avant l'hydrolyse, on traite le mélange réactionnel au gaz carbonique sec durant 3 heures, l'hydrolyse atteint les trois-quarts. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un carbonate d'alkyl-titane [9] lequel libérerait quantitativement l'alcool [10].

Il est à relever que la carbonatation du filtrat (F) des produits de réaction donne un précipité (PF) qui libère à l'hydrolyse une quantité importante de butanol et qui contient aussi Mg^{2+} et Br^- (essai 2, tableau 2). Cette opération permet donc d'éliminer la majeure partie de $BuOMgBr$. La formation d'un carbonate peu soluble, à partir de l'alcoolate mixte, pourrait expliquer ce fait.

Dans le filtrat (FF), la valeur du rapport benzène/titane suggère la présence de $(C_6H_5)_3TiOBut$. Toutefois, cette hypothèse est à écarter, car on obtient davantage de butanol qu'elle ne l'exige; pour les mêmes raisons, nous devons aussi éliminer l'hypothèse d'un reliquat de tétrabutoxytitane n'ayant pas réagi.

En revanche, on peut envisager la présence de $Ti(OBu)_6Mg \cdot MgBr_2$ formé selon la réaction (h). En effet, on sait [11] qu'en mélangeant une solution d'alcoolate de titane avec une solution d'alcoolate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dans des proportions adéquates, on obtient un composé ayant la structure d'un sel³⁾. Bien que l'expérience montre que la pyridine précipite complètement l'halogénure de magnésium associé à l'alcoolate de magnésium $(BuO)_2Mg \cdot MgBr_2$, son action paraît nulle sur $Ti(OBu)_6Mg \cdot MgX_2$ (essais 7–10, tableau 5).

Tableau 5. *Essais 7–10*
Action de $Ti(OBu)_4$ sur $BuOMgX$ à -16°

Durée de l'addition 15 min. Agitation 60 min à -16° . Passage de CO_2 durant 3 h à -16° . Addition de 50 ml de pyridine sur le filtrat (F) et d'autant sur le précipité (P) dispersé dans 100 ml d'éther anhydre. Analyse après hydrolyse.

Conditions expérimentales	Essai 7		Essai 8		Essai 9		Essai 10	
$BuOMgX$, X =	J		J		Cl		Br	
quantités dans 90 ml éther	40		40		40		40	
$Ti(OBu)_4$ dans 50 ml éther	20		40		20		12	
Dosé	F	P	F	P	F	P	F	P
Ti^{4+}	20,0	0	40,0	0	20,0	0	11,8	traces
butanol	100,0	0	159,0	0	96,0	4,0	69,2	traces
Mg^{2+}	32,0	10,0	31,2	7,5	28,5	11,5	22,6	16,1
X^-	25,0	18,5	22,3	16,5	20,0	17,5	11,8	30,2
pyridine	16,0	34,5	29,0	21,9	30,0	19,4	22,0	55,0
$Ti(OBu)_6Mg \cdot MgBr_2^a)$	12,5	–	11,1	–	10,0	–	14,3	–
$(BuO)_2Mg^b)$	7,0	–	9,0	–	8,5	–	4,8	–
$Ti(OBu)_4^c)$	7,5	–	15,0	–	10,0	–	5,7	–

a) b) c): calculé pour a) à partir de X^- ; pour b) à partir de Mg^{2+} ; pour c) à partir de Ti^{4+} .

Le tétraphényltitane a été obtenu sous forme de cristaux jaunes foncés, F. 45° (déc.), à partir du filtrat (FF), et son spectre de RMN. a été déterminé [12].

³⁾ Des composés $Ti(OR)_6M_2$ ou $Ti(OR)_6M'$ (M = métal alcalin, M' = métal alcalino-terreux) ont été préparés [11].

L'emploi du chlorure de benzylmagnésium nous a permis d'obtenir le tétrabenzyltitane, sous forme de cristaux rouges (F. 70°) et dont le spectre de RMN a également été établi [12] (voir essai 11, tableau 6). Le tétracyclohexyltitane et le tétraméthyl-

Tableau 6. *Essai 11*

Action du tétrabutoxytitane (20 mmoles en sol. dans 50 ml éther) sur le chlorure de benzylmagnésium (80 mmoles en sol. dans 100 ml éther) à -16°

Addition en 20 min. Passage de CO_2 durant 4 h à -16° . Analyse du filtrat après hydrolyse.

Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	RH	R-R	butanol	R-COOH	Mg ²⁺	Cl ⁻
0	16,5	66,0	traces	1,3	0	1,2	1,2

RH/Ti⁴⁺ = 4,0 rendement en $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4 \approx 80\%$.

Tableau 7. *Essai 12*

Action du tétrabutoxytitane (17 mmoles en sol. dans 50 ml éther) sur le chlorure de cyclohexylmagnésium (70 mmoles en sol. dans 100 ml éther) à -16°

Addition en 20 min. Passage de CO_2 4 h à -16° . Analyse du filtrat après hydrolyse.

Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	RH	R-R	butanol	R-COOH	Mg ²⁺	Cl ⁻
0	7,6	31,0	0	traces	0	0,5	0,4

RH/Ti⁴⁺ = 4,1 rendement en $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4 \approx 45\%$.

titane ont pu être préparés en solution étherée (essai 12, tableau 7). Enfin, mentionnons que différents complexes de ces tétraorganotitanes et du tétraphényltitane avec des amines tertiaires ont déjà été préparés et étudiés par nos soins [13].

Partie expérimentale – 1. *Produits de départ.* – 1.1. Le tétrabutoxytitane, le chlorure de benzyle, le bromure de phényle et le chlorure de cyclohexyle, produits du commerce (*Fluka*), ont été distillés avant l'emploi.

1.2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ ont été préparés de façon habituelle [14]. Le magnésium est en excès de 10% par rapport à l'halogénure organique. Le titre des solutions est déterminé par acidimétrie [14].

1.3. BuOMgCl , BuOMgBr et BuOMgI ont été préparés à 20° par addition de 40 mmoles de butanol dans 20 ml d'éther à 40 mmoles de réactif de *Grignard* dans 70 ml d'éther. Les analyses ont été effectuées sur le filtrat et sur le précipité formé. Afin d'obtenir un produit pur et notamment exempt d'hydrocarbures, nous avons de préférence utilisé le bromure et le chlorure de butylmagnésium pour la synthèse de resp. BuOMgBr et BuOMgCl , et l'iodure de méthylmagnésium pour celle de BuOMgI .

2. *Réactions du tétrabutoxytitane avec les organomagnésiens.* – 2.1. L'addition de la solution étherée du tétrabutoxytitane au réactif de *Grignard* a été effectuée sous agitation (température à l'intérieur du ballon -16°) et sous azote sec. La filtration a lieu également sous azote, à -30° . Le précipité est lavé avec 3×50 ml d'éther anhydre.

Dans les essais 2-4 et 7-12, l'excès éventuel de RMgX est détruit par passage de CO_2 sec à -16° . Dans le cas des essais 3, 4, 7-12, le passage du CO_2 a été effectué sur l'ensemble des produits de réaction, et dans le cas de l'essai 2, séparément sur le filtrat et le précipité (celui-ci dispersé dans de l'éther).

Les quantités utilisées et les détails expérimentaux sont consignés dans les différents tableaux. Les résultats des dosages sont exprimés en mat. ou en mmoles. L'hydrolyse a été réalisée à -16° , par addition d'acide sulfurique 2N.

3. *Analyses.* – 3.1. Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , halogénures, benzène, toluène, diphenyle et dibenzyle, voir [2].

3.2. Cyclohexane et butanol: dosés dans la couche étherée par chromatographie de partage gaz-liquide avec étalon interne (octane pour le cyclohexane, méthyl-2-pentanol pour le butanol);

appareil *Perkin-Elmer*, modèle F7 (détecteur d'ionisation de flamme); colonne 2 m, diamètre 3 mm; phase fixe 5% de silicone caoutchoutée SE 52 sur céliste.

3.3. Les acides benzoïque, phénylacétique et cyclohexane carboxylique ont été dosés dans la solution aqueuse par acidimétrie.

4. *Tétraphényltitane*: Isolé à partir des filtrats de plusieurs essais conduits selon l'essai 3, par évaporation de l'éther et cristallisation fractionnée des résidus dans le pentane. Obtenu au total 100 mg de cristaux jaunes, F. 45° (déc.). PM. (par tonométrie dans le benzène): 356 (calc. 354). Dosage d'une prise après hydrolyse: obtenu 1,4 ion-mg Ti^{4+} ; 4,6 mmoles benzène. Spectre de RMN. v. [12].

5. *Tétrabenzyltitane*: Isolé à partir des filtrats de plusieurs essais conduits selon l'essai 11. Cristaux rouges, F. 70° (litt. [15] 70°). Spectre de RMN. v. [12].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie X, *Helv.* 53, 1965 (1970).
 [2] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1080 (1967).
 [3] *D. F. Herman & W. K. Nelson*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3877, 3882 (1953).
 [4] *G. J. Dubsy, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* 24, 17 (1970).
 [5] *G. J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 52, 1735 (1969).
 [6] *B. J. Wakefield*, *Organomet. Chemistry Rev.* 1, 150 (1966).
 [7] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1305 (1967).
 [8] *R. Feld & P. L. Cowe*, «The Organic Chemistry of Titanium», p. 19, Butterworths, London 1965.
 [9] *V. Grignard*, «Traité de chimie organique», tome V, p. 653, Masson, Paris 1937.
 [10] *V. Lund, J. C. Gjalbaek & C. Faurholt*, *Dansk. Tidskr. Farm.* 21, 247 (1947) [*Chem. Abstr.* 42, 1888 (1948)].
 [11] *J. R. Caldwell*, brev. USA 2720502 (1952); *H. Meerwein & Th. Bersin*, *Liebigs Ann. Chem.* 476, 113 (1929).
 [12] Partie XII, *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 53, 1977 (1970).
 [13] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* 24, 271 (1970).
 [14] *H. Gilman, E. A. Zollner & J. B. Dickey*, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 1576 et 1583 (1929).
 [15] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv.* 53, 1491 (1970); *U. Giannini & U. Zucchini*, *Chem. Commun.* 1968, 940.

234. Etude sur les composés organométalliques XII [1]

Etude de composés tétraorganiques du titane par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

par **Raffaele Tabacchi** et **André Jacot-Guillarmod**

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

En hommage au professeur *Ch. G. Boissonnas*, à l'occasion de son 70^{me} anniversaire

(2 X 70)

Summary. Tetrabenzyltitanium, tetraphenyltitanium, and tetramethyltitanium were studied by using NMR. spectroscopy. The spectrum of tetrabenzyltitanium depends on the procedure of its preparation. An interpretation of this finding is proposed.

Récemment, *Giannini & Zucchini* [2] ont décrit le spectre du tétrabenzyltitane obtenu par action du tétrachlorure de titane sur le réactif de *Grignard* à basse température [3]. Ce spectre montre un singulet à $\delta = 2,75$ ppm pour les deux protons méthy-