

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-

lène et deux multiplets à $\delta = 6,42$ et $6,81$ ppm correspondant respectivement aux protons en positions 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique¹⁾.

Le spectre du tétrabenzyltitane que nous avons obtenu par réaction du dibenzylmagnésium et du tétrachlorure de titane dans le pentane [4] (substance I) présente les mêmes caractéristiques (fig. 1).

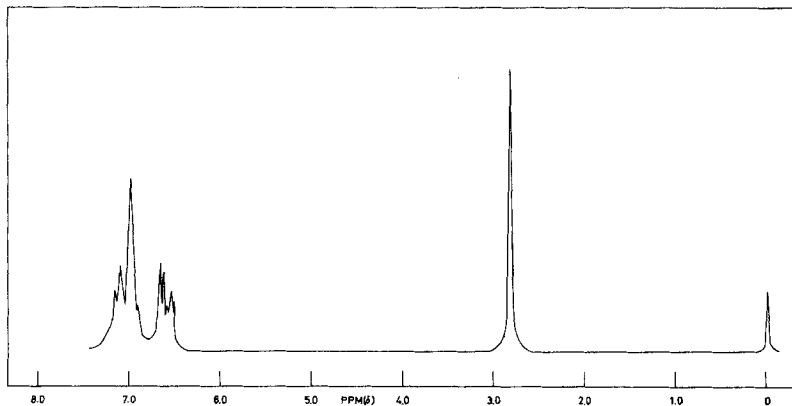


Fig. 1. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitane (substance I) ($R_2Mg + TiCl_4$ dans pentane)

Le singlet pour les deux protons méthylène se trouve à $\delta = 2,83$ ppm. Les deux multiplets des protons 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique sont à $\delta = 6,58$ et $7,0$ ppm.

En revanche, le spectre du tétrabenzyltitane obtenu par action du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane sur le chlorure de benzylmagnésium [5] (substance II) présente des différences importantes par rapport au spectre précédent (fig. 2). Nous observons la présence d'un singlet pour les protons méthylène à $\delta = 2,16$ ppm et d'un autre singlet (légèrement asymétrique) à $\delta = 7,13$ ppm dû aux cinq protons aromatiques. A $\delta = 1,12$ et $3,35$ ppm apparaissent un triplet et un

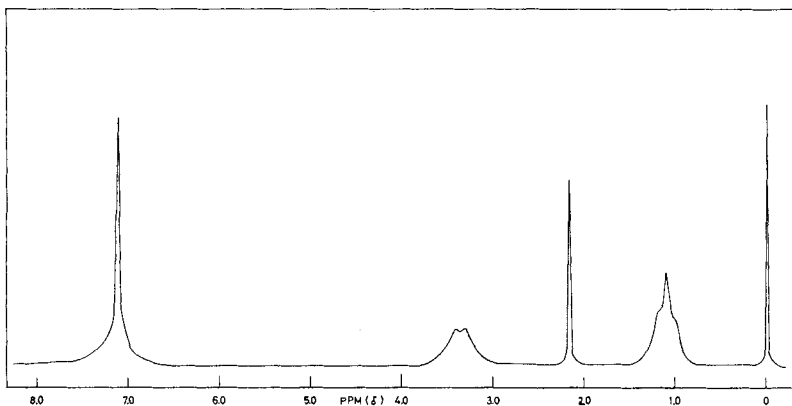


Fig. 2. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitane (substance II) ($TiCl_4 \cdot 2Py + RMgX$ dans éther)

¹⁾ Ce spectre, mesuré dans le d_8 -toluène à 30° , n'est pratiquement pas modifié par l'abaissement de la température à -70°

quadruplet mal résolu, dont la position et le rapport de l'intégrale indiquent la présence d'éther²⁾. La mauvaise résolution des deux multiplets conduit à penser que l'éther joue le rôle de ligand et que l'échange entre les molécules ligandes est très rapide. L'addition d'une trace d'éthanol, d'acétone ou de pyridine provoque un échange de ligand; il y a résolution immédiate du triplet et du quadruplet de l'éther (fig. 3).

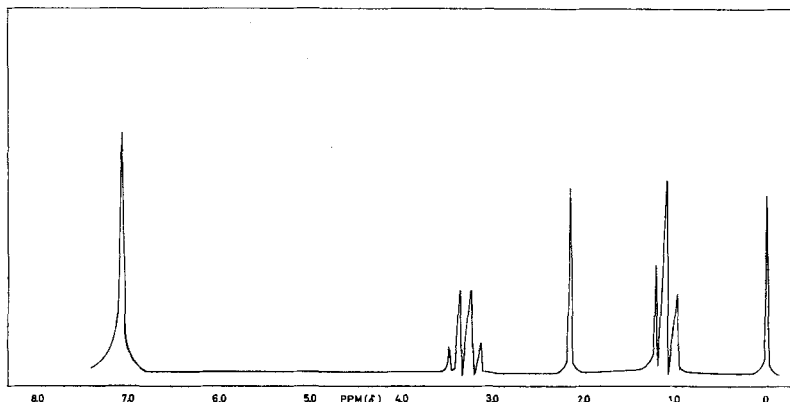


Fig. 3. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitanium de la fig. 2, après adjonction d'éthanol

En solution étherée, à 37°, les deux singulets à $\delta = 2,31$ ppm (CH_2^-) et à $\delta = 7,2$ ppm (C_6H_5^-) sont toujours présents. L'abaissement de la température provoque vers -40° le dédoublement et un léger déplacement du singulet correspondant aux protons aromatiques. A -60° , nous obtenons en effet deux pics principaux à $\delta = 7,25$ et $7,30$ ppm. La position du signal des protons méthylène est moins influencée.

Le spectre du tétrabenzyltitanium obtenu par action du tétrabutoxytitanium sur le chlorure de benzylmagnésium à -16° [1] (substance III) présente des analogies avec celui de la fig. 1. Toutefois, l'intégration montre que le rapport protons aromatiques-protons méthylène (5:2) est atteint seulement si l'on additionne tous les signaux entre 2,1 et 3,0 ppm. Dans ce spectre, on observe en effet plusieurs singulets à $\delta = 2,80$; 2,66; 2,33 et 2,15 ppm qui correspondent à des protons méthylène différents³⁾. Cette substance est semble-t-il un mélange de I et de II.

L'addition de pyridine à la substance III transforme en quelques heures son spectre en celui de la substance II.

Il ressort donc de ces résultats que le spectre du tétrabenzyltitanium est différent suivant la méthode de synthèse utilisée. L'étude de la littérature nous a permis d'expliquer ces différents spectres.

Le spectre du π -benzyl-dicarbonyl-cyclopentadienyle molybdène [6] ou des composés substitués du type (1,2,7-trihaptobenzyl)-(pentahapto-cyclopentadienyl) di-

²⁾ Le tétrabenzyltitanium est obtenu par évaporation de la solution étherée provenant de la réaction ou par cristallisation lente dans l'éther à -30°

L'évaporation prolongée (3-4 h sous vide de 10^{-3} Torr) ne permet pas l'élimination complète de l'éther et conduit à une augmentation de la quantité de dibenzyle initialement présente (singulet à $\delta = 2,75$ ppm correspondant aux quatre protons méthylène).

³⁾ La partie du spectre qui correspond à l'éther est mal résolue, comme c'est le cas pour la substance II (fig. 2).

carbonyle du molybdène et du tungstène [7] montrent vers 60°⁴⁾ un singulet pour les protons méthylène et deux multiplets pour les protons aromatiques.

D'après *King & Fronzaglia* [6], ces spectres peuvent être expliqués par trois mécanismes:

- rotation du groupe benzyle autour de l'axe passant par les carbones 4, 1 et 7,
- révolution du groupe $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ autour du noyau aromatique,
- passage rapide entre deux composés π par l'intermédiaire d'un composé σ benzylique («end run»).

Aussi pour *Cotton & Marks* [7] le passage d'une à l'autre des quatre configurations énantiomorphes équivalentes se fait par un dérivé benzylique 7-monohapto.

Bien que nous ne puissions pas comparer directement le tétrabenzyltitane aux composés que nous venons de citer, la ressemblance des spectres de RMN., en particulier celui du produit I ou de celui de *Giannini* [2], avec le spectre de *King & Fronzaglia* [6] ou *Cotton* [7], mérite d'être relevée.

Notre tétrabenzyltitane de structure tétraédrique, apparemment dépourvu de ligand, ne peut probablement pas, en raison de l'empêchement stérique, exister sous la forme d'un composé 1, 2, 7-trihaptobenzylique pur. Cependant, il semble que l'interaction entre le titane et le groupe benzylique n'est pas assez forte pour empêcher, même à basse température, la rotation des protons méthylène. Cette interaction semble, par contre, suffisante pour pouvoir différencier les protons en *ortho* (2 et 6) du noyau aromatique, des trois autres. Les deux «doublets» formant le multiplet correspondant aux deux protons en *ortho* pourraient indiquer que la distance de ces derniers par rapport au titane est différente.

N'oublions pas que le titane est électroniquement non saturé et qu'il pourrait être coordonné soit par les électrons π du noyau aromatique soit par le système 1, 2, 7-trihaptobenzylique. Il est connu que les systèmes métal-allyliques [8] [9] peuvent exister sous forme statique ou dynamique. Le passage entre ces deux formes peut être provoqué par un changement de température ou de ligand. Un phénomène intéressant est mentionné par *Wilke* [9] à propos du bis-(π -allyl)-nickel qui donne normalement un spectre compliqué du type A_2B_2X . La synthèse du même composé par une réaction mettant en jeu de l'ammoniac⁵⁾ conduit à un produit ayant les mêmes propriétés physico-chimiques, mais un spectre beaucoup plus simple (type A_4X). Il est important de remarquer qu'un tel système métal-allyle dynamique peut être obtenu aussi par addition de petites quantités d'ammoniac ou de pyridine au composé qui donne le spectre du type A_2B_2X .

Le tétrabenzyltitane obtenu par la méthode de *Boustany* et coll. [5] est, d'après les analyses, dépourvu de pyridine, mais ce produit entre en jeu pendant la synthèse.

Le spectre simplifié (produit II) que nous avons obtenu est probablement le signe que nous avons aussi à faire à un système «dynamique» du type décrit par *Wilke*. La preuve que nous pouvons en donner est que l'addition de pyridine au produit I nous conduit à obtenir le spectre du produit II.

⁴⁾ Déjà à 20°, le spectre ne permet plus de distinguer chaque proton méthylène et aromatique comme c'est le cas à - 30°.

⁵⁾ Cette substance est complètement éliminée au cours de la réaction sous forme de complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

La synthèse qui part du tétrabutoxytitane doit conduire d'abord à du tétrabenzyltitane ayant la structure tétraédrique de I. La présence d'un ligand le transforme ensuite en un système «dynamique» et, si la quantité de ce ligand est suffisante, en complexe octaédrique.

En résumé, il apparaît que la structure du tétrabenzyltitane obtenu soit à partir du réactif de *Grignard*, soit à partir du diorganomagnésien et du tétrachlorure de titane (substance I) est certainement du type 1,2,7-trihaptobenzylrique. En revanche, le tétrabenzyltitane obtenu à partir du réactif de *Grignard* et du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane a vraisemblablement la structure σ -benzylrique due à la présence d'une trace de ligand. L'échange du ligand étant certainement très rapide, la molécule est comparable au système dynamique décrit par *Wilke* [9].

Un travail récent [10] a aussi montré que l'addition d'un ligand plus fort⁶⁾ transforme un composé du type π -benzyl-bis-(triéthylphosphine)-palladium(II) tétrafluoroborate en composé σ -benzylrique. Mentionnons encore que le spectre du benzylmanganèse-pentacarbonyle (composé ayant une liaison σ métal-carbone) décrit par *Noack, Schaerer & Calderazzo* [11] montre un pic asymétrique à $\delta = 7,07$ ppm (protons aromatiques) et un singulet à $\delta = 2,36$ ppm⁷⁾ (protons méthylène). Ces valeurs, ainsi que l'allure du spectre, se rapprochent des résultats que nous avons obtenus pour le tétrabenzyltitane sous forme de la substance II.

Récemment, *Zucchini et al.* [12] ont décrit le spectre de RMN. du tétrabenzylzirconium, qui correspond à celui que décrivent *Giannini & Zucchini* [2] pour le tétrabenzyltitane.

Noack, Schaerer & Calderazzo [11] ont aussi étudié le phénylmanganèse-pentacarbonyle. Dans ce cas, le spectre de RMN. montre deux multiplets à $\delta = 7,67$ et $6,97$ ppm correspondant aux protons 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique.

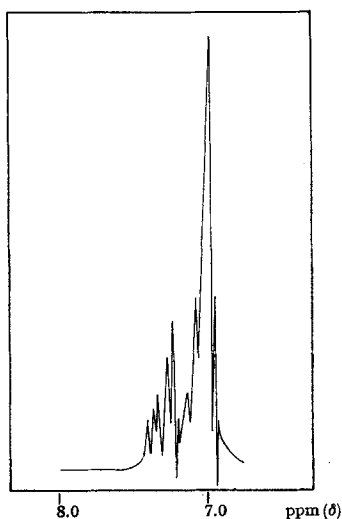


Fig. 4. Spectre de RMN. du tétraphényltitane

⁶⁾ Le tétrahydrofurane est présent comme solvant de cristallisation.

⁷⁾ Solvant: CCl_4 .

King & Bisnette [13] mentionnent que les protons phényle de $C_6H_5Fe(C_5H_5)(CO)_2$ absorbent à $\delta = 7,26$ et $6,79$ ppm (multiplets), mais aucun autre détail n'est donné.

Le tétraphényltitane [1] donne un spectre (fig. 4) ressemblant beaucoup à celui du phénylmanganèse-pentacarbonyle [11]. Nous trouvons en effet deux multiplets à $\delta = 7,31$ et $7,00$ ppm. L'intégrale nous confirme le rapport 2:3.

La position des signaux des deux protons en *ortho* pourrait indiquer que dans ce cas, par comparaison au tétrabenzyltitane, l'interaction métal-noyau aromatique est bien majeure⁸⁾.

En admettant que le tétraphényltitane possède une structure tétraédrique, on pourrait penser qu'en l'absence d'un solvant ou d'un ligand pouvant coordonner le métal, cette coordination, qui semble indispensable pour la stabilité du tétraorganotitanique, se fait par interaction intramoléculaire. Cette interaction peut être rompue par complexation ou par solvatation. Dans un tel cas, tous les protons aromatiques doivent être équivalents. En effet, en solution étherée et dans les complexes avec des amines [14], le spectre du tétraphényltitane montre un seul pic à $\delta = 7,36$ ppm.

Pour compléter notre étude sur le spectre de RMN. des composés tétraorganotitaniques, nous avons encore mesuré le spectre du tétraméthyltitane en solution étherée. Dans ce cas, nous avons observé un seul pic (singulet) à $\delta = 0,68$ ppm.

Cette valeur semble être en accord avec les données de la littérature [15] pour des composés du même groupe.

Partie expérimentale. – 1. Les *tétraorganotitaniques* ont été préparés et analysés d'après [4] (substance I), [5] (substance II), [1] (substance III, tétraphényltitane et tétraméthyltitane).

2. Les *solvants deutériés* sont des produits *Merk* (d_3 -toluène pour le tétrabenzyltitane) et *CIBA* (d_6 -benzène pour le tétraphényltitane).

3. Tous les échantillons ont été mis en solution sous atmosphère d'azote.

4. Les *spectres de RMN.* ont été relevés à l'aide d'un appareil *Varian A 60 A* à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie XI, *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 53, 1971 (1970).
- [2] *U. Giannini & U. Zucchini*, *Chem. Commun.* 1968, 940.
- [3] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1080 (1967).
- [4] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv.* 53, 1491 (1970).
- [5] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1305 (1967).
- [6] *R. B. King & A. Fronzaglia*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 709 (1966).
- [7] *F. A. Cotton & T. J. Marks*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1339 (1969).
- [8] *E. Steinrück*, Thèse TH Aachen, 1965, p.13; *F. A. Cotton, J. W. Faller & A. Musco*, *Inorg. Chemistry* 6, 179 (1967).
- [9] *G. Wilke*, Conférence présentée au 3^{me} symposium sur la chimie organométallique, Munich 1967, 184; Butterworths, London 1968.
- [10] *R. R. Stevens & G. D. Shiev*, *J. Organomet. Chemistry* 21, 495 (1970).
- [11] *K. Noack, U. Schärer & F. Calderazzo*, *J. Organomet. Chemistry* 8, 517 (1967).
- [12] *U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati & R. D'Angelo*, *Chem. Commun.* 1969, 1174.
- [13] *R. B. King & M. B. Bisnette*, *J. Organomet. Chemistry* 2, 15 (1964).
- [14] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* 24, 271 (1970).
- [15] *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, «Progress in NMR. Spectroscopy», vol.4, Pergamon Press, London 1969.

⁸⁾ La position des signaux des protons 3, 4 et 5 est pratiquement la même dans les deux spectres.