

278. Etudes sur les composés organométalliques. XVII¹⁾. Synthèse du tétracyclohexyltitane

par Jean-Bernard Weber, Jacques Porret et André Jacot-Guillarmod

Institut de Chimie de l'Université, 51, avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(14. VIII. 78)

Studies of Organometallic Compounds. XVII. Synthesis of Tetracyclohexyltitanium

Summary

Tetracyclohexyltitanium is prepared by reaction of TiCl_4 or $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_9)_4$ with dicyclohexylmagnesium in pentane or ether at -30° . Some aspects of its reactivity and its decomposition are described.

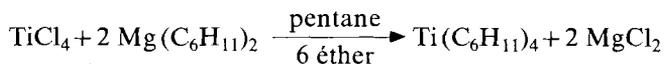
Introduction. - Depuis une vingtaine d'années, les composés organiques du titane font l'objet d'une intense activité de recherche. Alors que les succès ont été importants avec les dérivés du titanocène, les réussites dans la synthèse de nouveaux composés à 4 liaisons σ -alkylées sont rares. On ne connaît en effet pas plus d'une quinzaine de ceux-ci, car leur accès est difficile en raison de leur instabilité thermique et de leur grande réactivité avec l'oxygène et l'eau.

Dans le cas du tétrabenzyltitane, le phénomène classique de réduction du titane IV est fortement limité si l'on procède à l'alkylation du tétrachlorure de titane par le diorganomagnésien dans le pentane à -20° [2]. Cette technique, reprise par *Ibekwe & Myatt* [3] a permis de préparer le tétrabenzylvanadium.

Préparation du tétracyclohexyltitane. - Nous avons préparé et isolé le tétracyclohexyltitane par une méthode analogue à celle indiquée ci-dessus pour le tétrabenzyltitane ou par alkylation du tétrabutoxytitane par le dicyclohexylmagnésium dans le pentane ou l'éther. Mais la préparation de cet organométallique n'a pas été possible par échange entre le tétraméthyltitane et le tricyclohexylbore, à l'image de la synthèse du tétrabenzyltitane décrite par *Zdunneck & Thiele* [4]:



a) *Alkylation du tétrachlorure de titane par le dicyclohexylmagnésium.* L'alkylation de TiCl_4 par le dicyclohexylmagnésium nécessite 6 équivalents d'éther pour être complète comme avec le dibenzylmagnésium:



¹⁾ Partie XVI, s. [1].

L'insolubilité du chlorure de magnésium dans le milieu hydrocarboné permet de préparer des solutions de tétracyclohexyltitane exemptes de ce sel (*cf. Tabl. I*). Avec des concentrations de réactants bien définies et en refroidissant rapidement la solution filtrée, il est possible d'isoler l'organotitanique à l'état cristallin. Les rendements sont toutefois faibles (5 à 10%) et variables selon les essais, et, de plus, il est souvent nécessaire de recristalliser le tétracyclohexyltitane dans le pentane.

Le tétracyclohexyltitane se présente sous la forme de cristaux jaunes, stables à -50° pendant quelques jours, à -80° pendant plusieurs semaines. Il s'enflamme spontanément à l'air en dégageant une forte odeur de cyclohexanol. Sa solubilité est d'environ 2 mmol/l d'éther et de 5 mmol/l de pentane à -30° . A cette température, les solutions brunissent rapidement, par suite de la décomposition.

b) *Alkylation du tétrabutoxytitane par le dicyclohexylmagnésium*. Bien que le premier composé organique avec une liaison titane-carbone de type σ ait été préparé par alkylation d'un alcoolate de titane [5], cette méthode n'a été que peu étudiée; pourtant, son efficacité pour la préparation d'espèces TiR_4 sans réduction notable du titane (IV) a été démontrée [6].

Le tétracyclohexyltitane est avantageusement préparé selon cette méthode, dans le pentane ou l'éther, à -30° :



Tableau I. *Alkylation de $TiCl_4$ par $(C_6H_{11})_2Mg$, entre -25° et -30° dans le pentane en présence de 6 équiv. d'éther par équiv. de titane*

Essai n°	1	2	3	4	5	6
<i>Conditions expérimentales</i>						
mmol de $(C_6H_{11})_2Mg$	39,6	51,0	91,0	126	0,84	120,2
en susp. dans ml pentane	1300	1400	1000	800	1200	1400
mmol de $TiCl_4$	19,0	24,5	44	60	41	58
mmol d'éther	114	147	264	360	246	360
en sol. dans ml pentane	100	100	200	200	100	100
introd. $TiCl_4$, durée en min.	120	120	120	75	40	60
réaction totale, durée en min.	120	120	375	270	220	360
conservation à -80° , en h	-	-	40	40	40	40
<i>Analyses de tétracyclohexyltitane</i>						
Ti^{3+}	a)	a)	b)	b)	c)	c)
Ti^{total}	0	0	0,7	0,1	0,3	0,3
Mg^{2+}	6,1	9,0	5,2	3,0	5,6	8,3
Cl^-	0	0	0,2	0	0	0
Cl^-	0	0	0,2	0,1	0	0
cyclohexane	30,5	43,1	19,7	12,4	22,6	32,8
cyclohexène	6,4	6,6	0,5	0,2	0	0,8
dicyclohexyle	3,8	4,3	-	-	0,2	0,4
cyclohexane Ti^{total}	5,00	4,79	3,79	4,13	4,04	3,95
(cyclohexane-cyclohexène) Ti^{total}	3,95	4,06	-	-	-	-
rendement (%)	32,1	36,7	11,8	5,0	13,6	14,3

a) Analyse des filtrats des milieux réactionnels. Ces filtrats contiennent aussi un excès de cyclohexane et cyclohexène, seuls produits solubles issus de la décomposition. Le bilan RH/Ti doit être corrigé en conséquence: $RH-R(-H)/Ti$.

b) Analyse de cristaux obtenus par refroidissement de a) pendant 40 h à -80° .

c) Cristaux de type b) recristallisés dans du pentane.

Les rendements en produit cristallin sont généralement supérieurs à ceux obtenus lors de l'alkylation du tétrachlorure de titane (*cf. Tabl. 2*). En outre, les opérations souvent compliquées dans ce genre de synthèse, sont simplifiées en raison de la solubilité des espèces magnésiennes $R_nMg(OC_4H_9)_{2-n}$ ($n=0,1$) formées. Il est ainsi possible de cristalliser TiR_4 directement dans le milieu, sans filtration préliminaire.

Les milieux réactionnels sont colorés en brun-rouge et ne s'altèrent que peu à -30° (contrairement aux filtrats selon a)). Dans le pentane, la rapide disparition de la suspension initiale de dicyclohexylmagnésium lors de l'addition du tétrabutoxytitané indique qu'il y a réaction. Toutefois, la limpidité du milieu à -30° en rapport avec la faible solubilité de TiR_4 suggère une réaction incomplète; le taux d'alkylation du titane n'est en effet que de 58%²⁾ et varie peu avec le temps. Les espèces partiellement alkylées sont vraisemblablement très solubles, comme le dibenzyl-diéthoxytitané [7]. Le tétracyclohexyltitané est obtenu par refroidissement de la solution à -80° (13%). En revanche, dans l'éther, il cristallise à -30° déjà. Dans ce solvant, le taux d'alkylation de 55% après 2 h de réaction, atteint 60% après 7 h et 63% après 24 h; le rendement en produit cristallisé, après refroidissement à -80° , est pratiquement doublé (25%). La réaction évolue donc lentement, vraisemblablement

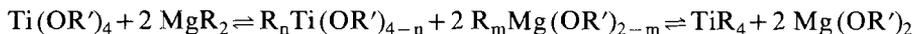
Tableau 2. Alkylation de $Ti(OC_4H_9)_4$ par le dicyclohexylmagnésium dans le pentane ou l'éther à -30°
Après réaction, tous les milieux ont été maintenus pendant 40 h à -80°

Essai n°		7 ^{a)}	8 ^{b)}	9 ^{a)}		10 ^{b)}		11 ^{c)}		
<i>Conditions expérimentales</i>										
mmol de $(C_6H_{11})_2Mg$		107,0	65,1	39,6		65,1		40,3		
en solution ml solvant		1100	260	500		260		160		
mmol de $Ti(OC_4H_9)_4$		53,4	32,6	19,8		32,6		20,1		
en solution ml solvant		50	100	20		100		50		
introd. $Ti(OC_4H_9)_4$ en min		75	65	60		65		100		
réaction en min.				420		350		285		
mmol de pyridine				79,2		130,2		80,5		
en solution ml solvant				50		50		50		
introd. pyridine en min.				40		50		20		
réaction en min.		215	220	90		95		185		
réaction en min. (total)				510		445		470		
<i>Analyses</i>										
		d)	d)	e)	f)	d)	e)	d)	e)	d)
Ti^{3+}	ion-mg	0,2	0,4	2,7	0,5	0	3,1	0,2	0,1	0,3
Ti^{4+}	ion-mg	7,0	8,0	12,4	3,2	3,7	21,8	10,6	11,6	8,6
Mg^{2+}	ion-mg	0,4	1,4	29,1	11,5	0,5	68,4	1,8	43,5	1,1
butanol	mmol	-	-	55,3	20,8	0,5	130,1	-	79,6	-
cyclohexane	mmol	28,0	36,1	69,4	9,2	16,8	45,5	45,0	22,7	37,6
cyclohexène	mmol	0	0,1	3,9	0,1	0,1	4,6	0,1	1,9	0,1
ac. cyclohexanecarboxylique	mmol	-	-	-	-	-	40,6	-	20,7	-
taux d'alkylation	%	-	-	-	-	-	68,7	-	74,4	-
cyclohexane Ti^{4+} (total)	-	4,00	4,51	-	-	4,5	-	4,2	-	4,4
rendement	%	13,1	24,5	-	-	18,7	-	32,5	-	42,8

a) Solvant: pentane. b) Solvant: éther. c) Solvant: éther; la pyridine a été l'alcoolate de titane. d) Cristaux. e) Filtrat. f) Part du précipité soluble dans l'éther.

2) Réaction de CO_2 dans le milieu, (60 min. à -30°), hydrolyse, détermination de RCO_2H .

sous l'effet du déplacement de l'équilibre dû à la cristallisation de TiR_4 . Cet équilibre est schématisé par l'équation suivante:



$$n = 1, 2, 3, m = 1, 2, R = C_6H_{11}, R' = C_4H_9$$

Nous avons tenté de déplacer l'équilibre par adjonction de pyridine tant dans le pentane que dans l'éther. Dans les deux cas, le rendement en TiR_4 cristallisé est nettement supérieur, respectivement 19% et 32%. Cet effet semble correspondre à une complexation du dibutoxymagnésium.

L'adjonction de pyridine à -30° dans le milieu réactionnel pentanique (limpide à cette température) provoque l'apparition d'un précipité; celui-ci devient plus abondant par refroidissement à -80° . Repris à l'éther, il libère des cristaux de tétracyclohexyltitane. L'analyse de la solution étherée révèle la présence du complexe $Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2 Py$ à côté de TiR_4 .

Le rendement plus élevé dans l'éther est vraisemblablement lié de plus au déplacement d'équilibre, déjà constaté précédemment en absence de pyridine, provoqué par la cristallisation de l'organotitanique, moins soluble dans l'éther que dans le pentane. Le déplacement de l'équilibre est mesuré par l'accroissement en fonction du temps du taux d'alkylation qui peut atteindre 84% après 24 h à -30° .

Le meilleur rendement en tétracyclohexyltitane cristallisé a été observé lorsque la pyridine a été introduite dès le départ formant le complexe $Mg(C_6H_{11})_2 \cdot 2 Py$ [8] (*cf. Tabl. 2, essai 11*).

Comportement thermique du tétracyclohexyltitane. - Les composés organométalliques σ -alkylés portant un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en β du métal sont moins stables que ceux qui en sont exempts. Plusieurs mécanismes de décomposition ont été proposés. Selon *Wilkinson* notamment [9], une telle décomposition est favorisée par la migration de l'atome d'hydrogène du carbone en β sur le métal. Des quantités équivalentes d'alcène et d'alcane sont libérées, ainsi que cela a été démontré pour les complexes du butylcuivre(1) avec la triphénylphosphine [10].

Dans le cas du titane, la plus grande stabilité des dérivés à groupes benzyle, néopentyle et tétrakistriméthylsilylméthyle, de même que l'échec des nombreuses tentatives de synthèse de composés tels le tétraéthyl- ou le tétrabutyltitane [11] [12] paraissent confirmer cette explication. Relevons toutefois l'existence des tétraadamantyl- et tétranorbonyltitane, dont la grande stabilité pourrait s'expliquer par la rigidité des substituants organiques [13].

Lors de l'alkylation du tétrachlorure de titane, nous observons aussi la dismutation du reste organique (*cf. Tabl. 1*). Toutefois, la décomposition du tétracyclohexyltitane pur, à l'état solide ou en solution dans l'éther paraît s'effectuer essentiellement selon d'autres voies (*cf. Tabl. 3*). En effet, dans les deux cas, la quantité de cyclohexène formée est faible; il en est de même pour le dicyclohexyle provenant du couplage des restes organiques. Bien que la quantité de cyclohexane retrouvée soit

Tableau 3. Décomposition du tétracyclohexyltitane

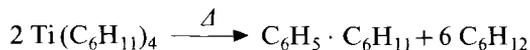
Essai n°	12 ^{a)}			13 ^{b)}		
<i>Conditions expérimentales</i>						
température initiale	- 80°			- 50°		
température finale	+ 20°			+ 20°		
durée totale (h)	72			72		
<i>Analyses</i>	témoin ^{c)}	résidu	filtrat	témoin ^{c)}	résidu	filtrat
Ti ³⁺	0,03	3,3	-	0,03	2,2	-
Ti ^{total}	0,7	4,9	0,02	0,8	6,6	0
Mg ²⁺	-	-	-	-	0	-
Cl ⁻	0	0	-	0	0	-
cyclohexane	2,7	0,3	8,3	3,1	0,3	15,1
cyclohexène	0	0,2	0,1	0,1	0,2	1,6
cyclohexanol	0,02	0,1	0	0,01	0,2	0,1
bicyclohexyle	0,02	0,1	0,8	0,04	0,06	1,8

a) Décomposition de tétracyclohexyltitane cristallin.

b) Décomposition d'une solution étherée de tétracyclohexyltitane, préparée à partir de produit recristallisé.

c) Analyse d'un échantillon du produit soumis à la décomposition.

importante, le bilan de tous les restes organiques est déficitaire³⁾ par rapport à la quantité de tétracyclohexyltitane engagée. Dans la décomposition de l'organotitanique à l'état solide, nous avons mis en évidence la formation de cyclohexylbenzène⁴⁾. La présence d'un reste aromatique indique qu'un reste cyclohexyle a servi de donneur d'hydrogène. En envisageant un processus bimoléculaire, nous illustrons ce phénomène à l'aide d'une équation globale qui explique aussi la formation de cyclohexane⁵⁾:



Par contre, la formation de cyclohexane observée lors de la décomposition en solution étherée ne peut être expliquée, pour le moment, qu'avec l'intervention du solvant.

Réactivité. - Le tétracyclohexyltitane se comporte d'une manière analogue aux autres organotitaniques σ -alkylés vis-à-vis de l'eau, l'iode et l'oxygène. Tandis que la réaction avec les deux premiers provoque la rupture des liaisons titane-carbone, l'oxygène s'y insère libérant après hydrolyse les quantités stoechiométriques de cyclohexanol. L'insertion de l'anhydride carbonique dans cette même liaison est peu importante, 5% après 40 h à - 30° dans le pentane, et semble liée à la décomposition

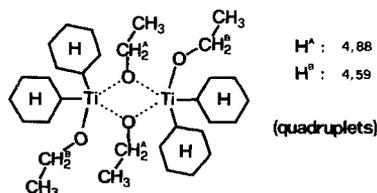
3) L'aspect déficitaire du bilan des restes organiques ne trouve une explication que dans la rupture des cycle aliphatiques. Dans ce cas, il y aurait aussi libération de composés volatils (éthane, éthylène, etc.) que nous n'avons pas cherché à mettre en évidence.

4) Détermination par couplage chromatographie en phase vapeur/spectrographie de masse.

5) Le dosage approximatif du cyclohexylbenzène paraît être en accord avec l'équation. Le solide noir obtenu est du titane avec absence presque complète de restes cycloaliphatiques.

de l'organométallique, puisqu'elle ne se produit pas à -80° . Cette observation trouve une certaine analogie dans les résultats enregistrés dans le cas du diphenyltitanocène, où l'insertion de CO_2 ne se fait qu'après le chauffage de l'échantillon, impliquant sa décomposition partielle [14].

En procédant à une alcoolyse contrôlée du tétracyclohexyltitané, nous avons préparé et isolé le dicyclohexyldiéthoxytitané. Dans le spectre RMN.⁶⁾ on observe les signaux des groupes méthylène à 4,59 et 4,88 ppm. Ce dédoublement montre que la molécule est associée en dimères (*cf. Fig.*) à l'image du dibenzyl-diéthoxytitané [7] dont l'analyse par diffraction des rayons X a confirmé l'association dans les cristaux [1]. Les triplets des groupes méthyle sont situés dans le multiplet 0,6–2,3 ppm des restes cycloaliphatiques.



Avec les composés carbonylés, le tétracyclohexyltitané donne les réactions habituelles des organométalliques. Ainsi la benzophénone conduit au produit de réduction et aux produits d'addition 1,2 et 1,6, la benzylidène-acétone aux produits d'addition 1,2 et 1,4.

Nous remercions M. le Professeur *R. Tabacchi* de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont conduites sous N_2 sec; les réactifs sont purifiés et séchés avant l'emploi.

Préparation du dicyclohexylmagnésium. Selon [8].

Alkylation du tétrachlorure de titane (Tableau 1). TiCl_4 est ajouté goutte à goutte à la suspension de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$ dans le pentane refroidi et contenant 6 équiv. d'éther par atome de titane. Le milieu réactionnel est filtré à -30° . Le filtrat est hydrolysé et analysé. Pour obtenir TiR_4 à l'état cristallin, le filtrat est recueilli dans un bain à -80° .

Alkylation du tétrabutoxytitané (Tableau 2). L'alcoolate est ajouté goutte à goutte dans la suspension pentanique ou solution étherée de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$. Après réaction, le milieu est refroidi à -80° . Le solvant est séparé par filtration et les cristaux sont séchés sous vide avant d'être dissous dans de l'éther et analysés.

Recristallisation du tétracyclohexyltitané. On agite à -30° pendant 60 min. le mélange de TiR_4 et de solvant pour faire une solution saturée. Cette solution est filtrée (filtre G4) et le filtrat refroidi à -80° .

Alcoolyse du tétracyclohexyltitané. A une solution de TiR_4 de titre connu, on ajoute 2 équiv. d'éthanol. Après évaporation du solvant et séchage du résidu, celui-ci est redissous dans un minimum de pentane. Les cristaux jaunes obtenus après 3 jours de conservation à -80° sont isolés par essorage. Dicyclohexyldiéthoxytitané: très soluble dans l'éther et le pentane, F. $42-44^{\circ}$ (déc.).

⁶⁾ Enregistré à 60 MHz dans CS_2 à -30° (δ en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne).

Décomposition (Tabl. 3). a) *Cristaux*: après réchauffage à 20°, le résidu noir obtenu est lavé à l'éther; celui-ci est éliminé par filtration.

b) *Solution étherée*: un résidu noir se forme en cours de décomposition. Il est séparé de la solution par essorage, puis lavé.

Méthodes analytiques. Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Cl^{-} (cf. [12]). Les cyclohexane, cyclohexène, bicyclohexyle, cyclohexanol, butanol (après extraction) sont dosés par CPG, par la méthode de l'étalon interne. L'acide cyclohexanecarboxylique est déterminé par acidimétrie. Les spectres de RMN, ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Varian A60A*. Les produits de réaction avec les composés carbonylés ont été déterminés par couplage CPG./SM.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *H. Stoeckli-Evans*, *Helv.* 58, 373 (1975).
- [2] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv.* 53, 1491 (1970).
- [3] *S. D. Ibekwe & J. Myatt*, *J. organometal. Chemistry* 31, C-65 (1971).
- [4] *P. Zdunneck & K. H. Thiele*, *J. organometal. Chemistry* 22, 659 (1970).
- [5] *D. F. Herman & W. K. Nelson*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3877, 3882 (1953).
- [6] *G. J. Dubsy, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* 24, 17 (1970).
- [7] *U. Giannini & U. Zucchini*, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1968, 940.
- [8] *G. J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 52, 1735 (1969).
- [9] *G. Wilkinson*, *Chimia* 27, 165 (1973); *G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland & G. Wilkinson*, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 1369.
- [10] *G. M. Whitesides, E. J. Panek & E. R. Stedronsky*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 232 (1972).
- [11] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1305 (1967).
- [12] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 50, 1080 (1967).
- [13] *R. M. G. Roberts*, *J. organometal. Chemistry* 63, 159 (1973); *B. K. Bower & H. G. Tennent*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 2513 (1972).
- [14] *I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struckhov & M. E. Vol'pin*, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 972.