

**279. Etude sur les composés organométalliques. XVIII¹⁾.
Synthèse et caractérisation du
 μ -oxo-bis (dicyclopentadiénylméthyltitane IV)**

par Hansruedi Surer, Saturnin Claude et André Jacot-Guillarmod

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

(8.XI.78)

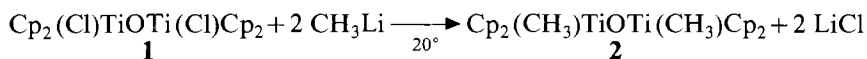
**Studies of Organometallic Compounds XVIII:
Synthesis and Characterisation of
 μ -oxo-bis(dicyclopentadienylmethyltitanium IV)**

Summary

(Cp₂TiCH₃)₂O is obtained by reacting (Cp₂TiCl)₂O with methyllithium. IR., NMR. and MS. spectrum are reported. Autocatalytic decomposition of the product is inferred from differential thermal analytic measurements.

A l'exception du μ -oxo-bis(tribenzyltitane (IV)) [2], les titanoxanes (Cp₂TiX)₂O étudiés (Cp = C₅H₅, X = halogène, CN, NO₃, NCS, OCN, N₃) [3], n'ont pas de liaisons σ Ti-C. Des homologues à liaisons Zr-C ou Hf-C sont toutefois connus: d'une part (Cp₂ZrR)₂O, R = phényle, *p*-tolyle [4], benzyle [5], méthyle [6] et d'autre part (Cp₂HfR)₂O, R = méthyle [7].

Nous avons préparé et caractérisé le μ -oxo-bis(méthyltitanocène), (Cp₂TiCH₃)₂O. La synthèse est réalisée par réaction de (Cp₂TiCl)₂O avec du méthyllithium dans l'éther ou le tétrahydrofurane.



Le composé 2 est caractérisé par l'analyse élémentaire et les spectres IR., RMN. et MS. Le spectre RMN.²⁾ a un singulet à 5,78 ppm (20 H, cyclopentadiényles) et un singulet à 0,48 ppm (6 H, méthyles). Dans le spectre IR. (KBr) on note une bande intense et large entre 700-750 cm⁻¹, caractéristique de la liaison Ti-O-Ti [8], ainsi que les bandes de vibration de valence $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ à 2950 et 2890 cm⁻¹. Les bandes typiques des dérivés dicyclopentadiényl du titane se trouvent à 3105, 1440, 1365, 1130, 1010, 840 et 800 cm⁻¹ [9]. Dans le spectre de masse (introduction directe, source: 100°), le fragment moléculaire est absent. Le signal à *m/e* = 387

¹⁾ Partie XVII, s. [1].

²⁾ Enregistré à 60 MHz dans CCl₄ (δ en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne).

représente la valeur la plus intéressante, car il correspond au fragment $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{TiOTiCp}_2$ (intensité 50%). A relever d'autres fragments importants: 372 ($\text{Cp}_2\text{TiOTiCp}_2$, 83%), 307 ($\text{Cp}_2\text{TiOTiCp}$, 20%), 242 (CpTiOTiCp , 10%), 178 (Cp_2Ti , 100%) et 113 (CpTi , 15%).

Le μ -oxo-bis(dicyclopentadiénylméthyltitane) est thermiquement assez stable. Il fond à 154–155° et se décompose entre 180–190°. Le thermogramme³⁾ montre qu'il s'agit d'une décomposition autocatalytique. Le produit reste inchangé pendant plus de 2 années sous azote à –30°, tandis que les cristaux orange deviennent beige après une exposition de quelques semaines à l'air et à température ambiante.

Nous avons de même obtenu et caractérisé d'autres dérivés $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ où R = phényle, *p*-tolyle, éthyle, phényléthynyle et vinyle [10].

Nous remercions M. le Prof. R. Tabacchi de l'intérêt porté à ce travail. Nous témoignons notre reconnaissance à M. W. Surer, Mettler SA, Greifensee, pour son aide lors de l'établissement des thermoanalyses différentielles.

Partie expérimentale

Toutes les opérations ont été exécutées sous azote. Les solvants ont été séchés de façon habituelle et distillés sous atmosphère inerte sur LiAlH_4 .

$(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ (2). A une suspension de 1,5 g (3,4 mmol) de 1 [11] dans 120 ml d'éther sont ajoutés à température ambiante 52 ml d'une solution étherée de méthyllithium 0,13M. Après filtration, la solution concentrée et refroidie à –25°, laisse déposer environ 0,4 g (30%) de cristaux orange.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{OTi}_2$ (402,23) Calc. C 65,7 H 6,5 Ti 23,8% Tr. C 65,2 H 6,45 Ti 23,5%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. B. Weber, J. Porret & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 61, 2949 (1978).
- [2] A. Jacot-Guillarmod & D. Roulet, *Chimia* 28, 15 (1974); H. Stoeckli-Evans, *Helv.* 57, 684 (1974).
- [3] P. C. Wailes, R. S. P. Coutts & H. Weigold, 'Organometallic Compounds of Titanium, Zirconium and Hafnium', Academic Press, New York 1974, p. 72.
- [4] E. M. Brainina, C. G. Dvoryantseva & R. Kh. Freidlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 156, 1375 (1964).
- [5] E. M. Brainina & M. H. Minacheva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Chim.* 1978, 1676.
- [6] E. Samuel & M. D. Rausch, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 6263 (1973).
- [7] F. R. Fronczek, E. C. Baker, P. R. Sharp, K. N. Raymond, H. G. Alt & M. D. Rausch, *Inorg. Chemistry* 15, 2284 (1976).
- [8] E. Samuel, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 3548.
- [9] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding & R. C. Srivastava, *J. chem. Soc. A* 1969, 2106.
- [10] A. Jacot-Guillarmod, *Helv.*, à paraître.
- [11] S. A. Giddings, *Inorg. Chemistry* 3, 684 (1964).

³⁾ Exécuté sous azote, appareil Mettler TA 2000 (vitesse de chauffage 5°/min).