

177. Etudes sur les composés organométalliques

Partie XXI¹⁾

Contribution à l'étude de la décomposition du tétracyclohexyltitane

par Edouard Marc Meyer et André Jacot-Guillarmod*

Institut de chimie de l'Université, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(20.VI.85)

Studies on Organometallic Compounds. Contribution to the Study of Thermal Decomposition of Tetracyclohexyltitanium

Thermal decomposition of tetracyclohexyltitanium proceeds in a different manner for the solid compound and for etheral solution. We propose an explanation of the decomposition mechanisms based on radical reactivities and compare our results with previous literature data.

Introduction. – La décomposition d'un alkyltitane procède de façon privilégiée par l'élimination d'un hydrogène en β du titane. Lorsque cette réaction n'est pas possible, en raison de l'absence de cet hydrogène ou de la géométrie défavorable, la décomposition par rupture homolytique d'une liaison titane-carbone intervient [2]. La décomposition thermique du tétracyclohexyltitane suit une évolution différente selon la présence ou l'absence du solvant [3]. Le rôle de déstabilisation par le chlorure de magnésium, formé lors de la synthèse de composés tétraalkylés du titane à partir d'un réactif de *Grignard* et du tétrachlorure de titane, a de plus été démontré [4].

Dans le présent travail, nous étudions les produits formés à partir du tétracyclohexyltitane ($\text{Ti}(\text{c-Hex})_4$) lors de décompositions menées dans des conditions diverses. Nous précisons l'influence du chlorure de magnésium et du tétrachlorure de titane et cela aussi dans le comportement du tétrabenzyltitane.

Résultats. – *Décomposition du tétracyclohexyltitane solide.* Lorsque le $\text{Ti}(\text{c-Hex})_4$ subit un réchauffement à l'abri de l'air (*ca.* 2° min), son aspect s'altère rapidement. Dès que la température s'élève au-dessus de -10° , le changement de couleurs intervient subitement. De jaune, elle passe au brun-verdâtre, brun-noir, puis noir-violet et finalement au noir. L'analyse des produits de thermolyse, après l'hydrolyse du milieu par H_2SO_4 5% montre que l'on retrouve environ 98–99% des restes cyclohexyles engagés sous forme de: cyclohexane, cyclohexène, benzène, bicyclohexyle et cyclohexylbenzène (*v. Tableau 1*).

¹⁾ Partie XX: [1].

Tableau 1. *Thermolyse de Ti(c-Hex)₄ solide et hydrolyse du résidu*. Résultats en mmole ou ion-mg.

		Essai	
		1	2
Ti(c-Hex) ₄ engagé		4.05	4.03
Analyses	Ti ^{lot}	4.05	4.03
	Mg ²⁺	< 0.05	< 0.10
	Cl ⁻	< 0.01	< 0.03
	Cyclohexane	12.8	12.7
	Cyclohexène	0	0
	Benzène	0.38	0.36
	Cyclohexanol	0	0
	Bicyclohexyle	0.93	0.90
	Cyclohexylbenzène	0.51	0.51
Restes c-Hex retrouvés	16.0	15.9	
% c-Hex retrouvés	99%	99%	

Avant hydrolyse, ces mêmes produits sont présents dans l'extrait à l'éther du mélange de réaction. La partie gazeuse est formée de: méthane, éthane, propane et butane (v. *Tableau 2*). Après cette extraction, le résidu fournit à l'hydrolyse les hydrocarbures gazeux et liquides cités ci-dessus, plus les nonsaturés suivants: éthylène, acétylène, propène, butène, butadiène, cyclohexène (v. *Tableau 2*). La bromolyse ou la chlorolyse de ces résidus permet de déterminer la manière dont ces composés étaient primitivement liés au titane (v. *Tableau 3*).

Tableau 2. *Thermolyse de Ti(c-Hex)₄*. Résultats en mmole.

A. Produits dégagés avant hydrolyse			B. Produits dégagés après hydrolyse du résidu A		
	Essai			Essai	
	3	4		3	4
Ti(c-Hex) ₄ engagé	4.65	8.65	Ti(c-Hex) ₄ engagé	4.65	8.65
Analyses:			Analyses:		
gaz dégagés			gaz dégagés		
Méthane	0.20	0.42	Méthane	a)	0.60
Ethane	0.14	0.45	Ethane	a)	0.28
Propane	0.06	0.10	Ethylène	a)	0.06
Butane	0.13	0.65	Acétylène	a)	0.08
extrait à l'éther			Propane	a)	0.10
Cyclohexane	5.72	7.85	Propène	a)	0.16
Cyclohexène	0	0	Butane	a)	0.10
Benzène	0.17	0.20	Butène ^{b)}	a)	0.16
Bicyclohexyle	0.52	0.77	Butadiène	a)	0.19
Cyclohexylbenzène	0.15	0.10	Pentane	a)	0.10
			extrait à l'éther		
			Cyclohexane	0.26	0.81
			Cyclohexène	0.03	0.05
			Benzène	0.15	0.04
			Bicyclohexyle	0.04	0.12
			Cyclohexylbenzène	0.32	0.10
			Cyclohexanol	0.05	0.06
			a) Produit identifié sans dosage.		
			b) Mélange d'isomères.		

Tableau 3. Bromolyse et chlorolyse du résidu de la thermolyse du tétracyclohexyltitan. (Produits identifiés)

Bromolyse	Chlorolyse	Fragment
CH ₂ Br ₂	CH ₂ Cl ₂	-CH ₂ -
	C ₂ H ₄ Cl	-CH ₂ -CH ₂ -
C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ Cl	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
C ₃ H ₆ Br	C ₃ H ₆ Cl ₂	-CH ₂ -CH(CH ₃)-
C ₃ Br ₃ (fragment)	C ₃ H ₅ Cl	-CH ₂ -CH = CH ₂ ^{a)}
	C ₄ H ₉ Cl	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	C ₄ H ₇ Cl	-CH ₂ -CH = CH-CH ₃ ^{b)}
	C ₅ H ₁₁ Cl	-pentyle
	C ₆ H ₁₁ Cl	-cyclohexyle
	C ₆ H ₁₀ Cl ₂	-cyclohexène
	C ₆ H ₅ Cl	-phényle
	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	-benzyne
C ₁₂ H ₁₅ Br		-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₁₁ ^{c)}

a) Structure probable.
 b) Mélange d'isomères.
 c) Le groupe cyclohexyle se trouve probablement sur C(2).

2. *Décomposition du tétracyclohexyltitan en solution étherée.* La décomposition thermique d'un tétraalkyltitan se traduit toujours par la réduction du centre métallique. La mesure du taux de réduction du titane est donc une méthode rapide pour évaluer l'accélération de la réaction. Une solution étherée de Ti(c-Hex)₄ à -30° présente un taux de réduction de 8% après 10h. Si l'on observe aucune accélération de la réduction par adjonction de C₆H₁₁MgCl et (C₆H₁₁)₂Mg, en revanche celle-ci est manifeste avec les espèces MgCl₂ et TiCl₄ (v. *Tableau 4*); il en est de même en ce qui concerne le tétrabenzyl-

Tableau 4. Réaction de Ti(c-Hex)₄ en solution étherée à -30° en présence de divers réactifs. Durée: 5h essais 9, 10; 6h essai 6; 10h essais 5, 7, 8, 11-13. Analyse des produits après hydrolyse par H₂SO₄ 5% à froid. Résultats en mmole ou ion-mg.

	Essai									
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Produits engagés	Témoin	Témoin	Témoin	MgCl ₂	MgCl ₂	TiCl ₄	TiCl ₄	(c-Hex) ₂ Mg	(c-Hex)MgCl	
Ti(c-Hex) ₄	0.81	2.70	0.46	2.31	1.28	1.68	2.35	1.52	1.75	
Réactif	0	0	0	1.08	2.55	1.61	2.05	1.50	1.60	
Taux de réduction	8%	4%	19%	30%	22%	100%	100%	6%	8%	
Analyses										
Ti ³⁺	0.06	0.09	0.09	0.70	0.28	3.29	4.40	0.08	0.13	
Ti ^{tot}	0.81	2.70	0.46	2.31	1.28	3.29	4.40	1.52	1.75	
Mg ²⁺	0.06	0.26	< 0.02	1.08	2.57	0.04	0.08	1.62	1.70	
Cl-	0	0	< 0.01	1.99	5.02	6.44	8.09	0.02	1.65	
Cyclohexane	2.98	10.3	1.63	7.18	4.21	4.27	7.83	9.35	7.08	
Cyclohexène	< 0.01	0.08	0.08	^{a)}	^{a)}	1.31	1.16	< 0.01	< 0.01	
Cyclohexanol	0.06	0.79	0.11	0.33	0.21	0.10	0.19	0.31	0.19	
Bicyclohexyle	traces	traces	0.01	0.04	0.04	0.06	0.05	0.05	0.02	
Chlorocyclohexane	0	0	0	0	0	0.34	0.7	0	0	

^{a)} THF gêne le dosage du cyclohexène.

Tableau 5. Réaction de $TiBz_4$ avec $MgCl_2$ et $TiCl_4$ en solution étherée à -20° , durée 3,5 h. Analyse des produits après hydrolyse par H_2SO_4 5% à froid. Résultats en mmole ou ion-mg.

Produits engagés	Essai	
	14 $MgCl_2$	15 $TiCl_4$
$TiBz_4$	1.35	1.19
Réactif	2.60	1.30
Taux de réduction	47%	100%
Analyses		
Ti^{3+}	0.64	2.49
Ti^{tot}	1.35	2.49
Mg^{2+}	2.66	0.06
Cl^-	5.27	5.20
Toluène	5.42	3.78
Alcool benzylique	0.15	0.05
Bibenzyle	0.17	0.43
Chlorure de benzyle	0	0

titane (v. *Tableau 5*). L'influence de KCl ou de KCl complexé au bicyclohexyl-18 couronne-6 est nulle.

Discussion. – La rupture homolytique de la liaison titane-carbone est vraisemblablement la voie essentielle de la décomposition du tétracyclohexyltitane étant donné la conformation de la molécule. L'évolution ultérieure du système réactionnel dépend de la réactivité du radical organique formé, ainsi que de celle du fragment organométallique.

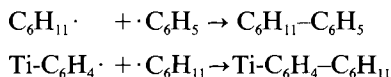
Le fait que le tétrabenzyltitane se décompose de manière identique en solution et à l'état solide, donc sans participation du solvant, s'explique par la faible réactivité du radical benzyle et par la facilité de l'organométallique à perdre un hydrogène en α du titane [5].

Dans le cas de méthyl-titane Cl_3TiCH_3 , $Cp_2Ti(CH_3)_2$ et $Ti(CH_3)_4$, la réactivité du radical organique est supérieure. Ainsi dans les alcanes normaux et le benzène, le solvant n'intervient pas dans la décomposition. En revanche, le toluène sert de source d'hydrogène [6].

En ce qui concerne le cyclohexyltitane, la participation du solvant (Et_2O) est vraisemblable, étant donné la diversité des produits obtenus lors de la décomposition à l'état cristallin par rapport aux produits issus de la réaction dans l'éther. Par ailleurs, la proportion de titane réduit est toujours supérieure à celle observée pour le cyclohexène ou le bicyclohexyle; en revanche la proportion de cyclohexane est importante. L'absence du solvant capable de réagir avec les radicaux cyclohexyles issus de la rupture de liaisons titane-carbone provoque une série de nouvelles réactions. On observe notamment l'aromatization d'une partie des groupes cyclohexyles fonctionnant comme donneurs d'hydrogène. Cette réaction conduit soit à des espèces phényltitane ou benzynetitane comme l'indique la présence de chlorobenzène et d'*o*-dichlorobenzène lors de la chlorolyse. La formation de benzynes est observée dans le cas du diphenyltitanocène [7] et du diphenylzirconocène [8].

Ces résultats permettent d'expliquer la formation du cyclohexylbenzène de 2 manières: par couplage des radicaux cyclohexyle et phényle donnant du cyclohexylbenzène sans

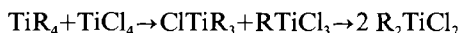
liaison titane-carbone; par addition d'un radical cyclohexyle à une entité benzynetitane conduisant à une espèce cyclohexylphényltitane. A l'hydrolyse, on retrouverait aussi du cyclohexylbenzène. Ces 2 mécanismes, représentés par les équations suivantes tiennent compte du fait qu'on retrouve du cyclohexylbenzène déjà lors de la thermolyse, ainsi qu'après l'hydrolyse du résidu.



En ce qui concerne le bicyclohexyle, nos résultats montrent qu'il est produit presque exclusivement lors de la thermolyse, donc par couplage radicalaire.

La fragmentation de groupes cyclohexyles n'intervient qu'en très faible mesure et de façon non sélective. Relevons le fait que les hydrocarbures volatils non saturés sont retenus intégralement dans la sphère de coordination du titane à l'aide de liaisons du type π . De nombreuses liaisons titane-carbone du type σ existent encore dans le résidu de thermolyse. Le méthane libéré lors de l'hydrolyse du résidu provient exclusivement de groupes méthylènes, soit pontés, soit carbéniques. Il n'existe donc pas de groupes méthyles dans le résidu.

L'action de TiCl_4 sur le tétracyclohexyltitane en solution se traduit par la formation d'une quantité plus importante de cyclohexène, signe évident d'une réaction procédant par élimination d'un atome d'hydrogène en β . La conformation du tétracyclohexyltitane ne s'y prêtant pas, on peut penser à l'évolution vers un système moins encombré:



L'échange de ligands, qui n'est pas en désaccord avec la théorie de *Pearson*, conduit à des halogénures d'alkyltitane pouvant subir l'élimination d'un atome d'hydrogène en β . Ces espèces sont moins stables que les composés tétraalkylés [9]. Simultanément, nous observons la formation de chlorocyclohexane, vraisemblablement selon l'équation:



Une réaction analogue, avec formation de chlorure de méthyle, a été observée dans le cas de la décomposition trichlorométhyltitane en présence de TiCl_4 [10].

Relevons encore que la réaction du tétrabenzyltitane avec TiCl_4 ne conduit pas à la formation de chlorure de benzyle. Très probablement, la réactivité du radical benzyle n'est pas suffisante.

L'action du chlorure de magnésium n'est certainement pas du même type, car il ne peut pas avoir réaction d'échange de ligand, tant avec le tétracyclohexyltitane qu'avec le tétrabenzyltitane [2]. La déstabilisation peut être en revanche liée à une association des deux antagonistes labilisant la liaison titane-carbone.

Les auteurs remercient les professeurs *F. L'Eplattenier*, *J. G. Noltes*, *R. Tabacchi* et *L. M. Venanzi* de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère inerte et sèche (N_2 ou Ar). Les réactifs et solvants sont purifiés et séchés selon les méthodes classiques.

Préparation du tétracyclohexyltitane selon [3]: $Ti(O-n-C_4H_9)_4 + 2 Mg(c-Hex)_2$.

Préparation du tétrabenzyltitane selon [4].

Décompositions en solution: solutions étherées saturées à -30° . Les réactifs sont ajoutés en solution étherée ($MgCl_2/THF$ et $TiCl_4$ /pentane). Les dosages sont effectués à l'aide des méthodes décrites [3].

Décomposition du tétracyclohexyltitane solide. Les réactions sont effectuées sous vide et à l'abri de la lumière; vitesse de réchauffement: $2^\circ/min$ (essais, 1, 3, 4), $0,5^\circ/min$ (essai 2). Les produits sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide de témoins et par spectrographie de masse (appareil *Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L*).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Roulet, J. Capéros, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1475.
- [2] E. M. Meyer, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1982.
- [3] J. B. Weber, J. Porret, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2949.
- [4] A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi, J. Porret, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1491.
- [5] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357.
- [6] G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, A. V. Malisheva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **1967**, *173*, 1353; J. D. McCowan, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1083; F. S. D'Yachkovskii, N. E. Khrusheh, A. E. Silov, *Kin. i Katal.* 1968, *9*, 1106 (*Chem. Abstr.* **1969**, *70*, 36865); G. J. Erskine, D. A. Wilson, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 119; E. Maslovsky, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 25.
- [7] J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 411; C. P. Boekel, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meiger, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 371.
- [8] G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3659.
- [9] K. Boustany, K. Bernauer, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1305.
- [10] H. de Vries, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1961**, *80*, 866.