

## STRUCTURE CRISTALLINE ET CONFIGURATION RELATIVE D'UN COMPLEXE DU TITANOCENE PRESENTANT UNE CHIRALITE PLANE ET UNE CHIRALITE CENTREE SUR L'ATOME DE TITANE

C. LECOMTE, Y. DUSAUSOY et J. PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Faculté des Sciences, Centre de 2<sup>e</sup> cycle, Case officielle n° 140, Nancy Cedex (France)*

J. TIROUFLET et A. DORMOND

*Laboratoire de Polarographie organique associé au CNRS, Faculté des Sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 26 décembre 1973)

### Summary

The crystalline structure of the racemic form m.p. 164° C of the compound  $(h^5\text{-3-MeC}_5\text{H}_3\text{C}(\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_5)(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$  has been determined by X-ray diffraction to establish the relative configuration of the two chiral moieties. This compound may be used further as a reference for studies on dynamic stereochemistry around the titanium atom. A systematic absolute nomenclature is proposed for this type of structure.

### Résumé

La structure cristalline de la forme racémique F 164° C du composé  $(h^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-3 CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\text{Cl}$  a été déterminée par analyse cristallographique pour établir la configuration relative des deux éléments chiraux. Ce composé peut être utilisé ultérieurement comme référence pour des études de stéréochimie dynamique sur l'atome de titane. Les auteurs proposent une nomenclature absolue-systématique pour ce type de structure.

### Introduction

La synthèse et le dédoublement de composés chiraux dérivés des éléments de transition constitue actuellement l'un des centres d'intérêt de la chimie organométallique [1].

On peut prévoir que l'étude particulière des structures présentant à la fois une chiralité centrée sur le métal et une chiralité plane sur l'un des cycles  $\pi$ -liés jouera un rôle important dans les approches qui seront tentées pour définir la stéréochimie dynamique qui opère lors de la substitution des ligandes. Il apparaît en effet que la chiralité plane présente un caractère "ménédique"\* plus marqué que celle de la plupart des chiralités centrées. Elle pourra donc être utilisée comme repère pour toutes les transformations qui n'entraîneraient pas la rupture de la liaison  $\pi$  correspondante.

Le nombre des structures connues présentant les deux caractéristiques précédentes apparaît encore très limité. Nous en avons donné un premier exemple dans la série du titanocène [2]. Deux autres exemples ont été récemment signalés pour les dérivés du fer [3] et du manganèse [4]. Mais la configuration relative des deux éléments chiraux n'a pu être définie dans aucun cas par l'analyse des seules données spectroscopiques.

Pour cette raison nous avons dû établir les configurations relatives de l'un des deux diastéréoisomères. (racémique) obtenus par action du diméthyl-2,6 phénol sur le dichlorure de (méthyl-3  $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl-1 cyclopentadiényl) cyclopentadiényl titane.

Ces deux diastéréoisomères correspondent aux structures (I) et (II) (Fig. 1): chlorures de diméthyl-2,6 phénoxy (méthyl-3  $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl-1 cyclopentadiényl) cyclopentadiényl titane. Un seul énantiomère est représenté pour chaque forme.

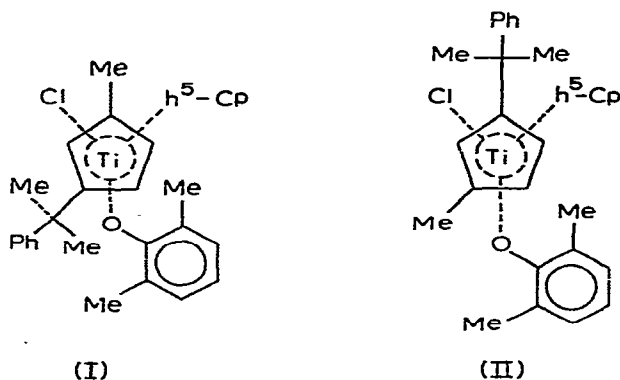


Fig. 1. Configurations relatives des deux diastéréoisomères.

Cette détermination nous a permis en outre (1) de confirmer la disubstitution 1, 3 que nous avons proposée pour le cycle cyclopentadiényle substitué; (2) de préciser la conformation de la molécule à l'état solide.

La structure étudiée est la forme racémique F 164°. Les caractéristiques RMN comparées des deux formes ont été signalées antérieurement [2].

\* Le qualificatif "ménédique" a été proposé pour définir la propriété d'un élément de structure qui reste inchangé lors de nombreuses transformations chimiques, par exemple la structure aromatique [5]. Nous étendons ici ce qualificatif à la caractéristique chirale.

## Résultats

La forme racémique de ce composé cristallise dans l'holoèdrie du système monoclinique avec les paramètres suivants:  $a = 14.16 \pm 0.02$ ,  $b = 12.91 \pm 0.02$ ,  $c = 13.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.9 \pm 0.5^\circ$ .

La présence des réflexions sur  $h0l$  ( $h + l = 2n$ ) et sur  $0k0$  ( $k = 2n$ ) conduit au groupe spatial  $P2_1/n$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre à 3 cercles, CAD 3 Nonius, en utilisant la radiation  $K_\alpha$  du cuivre: 1939 réflexions indépendantes satisfaisant au critère  $\sigma(I)/I < 0.20$  ont été utilisées pour résoudre la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la petite taille du cristal.

Les signes des facteurs de structure normalisés ( $E(H) > 1.4$ ) ont été déterminés directement à l'aide du programme d'addition symbolique automatisée LSAM [6]. Des sections de la densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier ont fait apparaître l'ensemble de la structure parmi de nombreux pics parasites. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient individuel

TABLEAU 1  
COORDONNEES FRACTIONNAIRES ET ECART-TYPE ( $\times 10^5$ )

	x	y	z
C(1)	49449(51)	35465(50)	12532(58)
C(2)	57174(57)	36804(53)	6646(56)
C(3)	65391(50)	38410(53)	13468(55)
C(4)	62944(47)	37605(48)	23661(60)
C(5)	52976(42)	36154(43)	22934(49)
C(6)	46492(49)	36678(53)	31582(55)
C(7)	42250(41)	47662(51)	31231(49)
C(8)	48053(46)	56286(52)	30551(61)
C(9)	44548(63)	66299(58)	30876(76)
C(10)	35072(70)	67799(70)	31617(92)
C(11)	29315(64)	59669(80)	32404(97)
C(12)	32788(49)	49513(63)	32087(75)
C(13)	52279(70)	35275(66)	42041(67)
C(14)	38841(52)	28165(60)	29884(82)
C(15)	66916(66)	10941(74)	2145(87)
C(16)	72497(55)	19643(63)	4121(70)
C(17)	77092(51)	19082(66)	14144(87)
C(18)	74337(55)	9632(65)	18369(31)
C(19)	67950(53)	4892(58)	11047(92)
C(20)	61872(52)	8866(50)	36234(62)
C(21)	56653(50)	-402(54)	36442(73)
C(22)	59131(57)	-6982(67)	45134(72)
C(23)	66144(64)	-4292(69)	52765(85)
C(24)	71277(60)	4467(65)	52274(75)
C(25)	69187(56)	11260(58)	43880(66)
C(26)	75118(64)	21065(71)	43665(92)
C(27)	48806(58)	-3091(63)	28512(82)
C(28)	55885(69)	37316(73)	-4832(64)
Cl	46641(13)	13468(15)	6647(17)
O	59401(31)	15742(32)	28531(38)
Ti	60629 (8)	20827 (9)	15528(10)

TABLEAU 2  
COEFFICIENTS DU TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE

	$10^6 \beta_{11}$	$10^6 \beta_{22}$	$10^6 \beta_{33}$	$10^6 \beta_{12}$	$10^6 \beta_{13}$	$10^6 \beta_{23}$
C(1)	4943	2706	3978	- 263	972	1791
C(2)	7515	1430	2770	-1668	5092	5048
C(3)	5980	1407	5515	- 301	6697	3758
C(4)	5007	1256	6227	172	3910	1562
C(5)	4458	207	3082	622	1414	4297
C(6)	5545	3311	5011	- 992	4670	1247
C(7)	4138	4869	4744	- 353	1816	1989
C(8)	4916	4638	6741	-1308	4288	- 662
C(9)	7232	4844	8985	377	2636	-2726
C(10)	7143	7063	10207	- 441	2621	-2222
C(11)	5691	7042	11490	- 545	4735	5035
C(12)	5430	5874	11868	- 57	4289	-1021
C(13)	8952	4479	3578	126	1090	4917
C(14)	6655	3871	9239	- 117	7683	2585
C(15)	6998	9556	9911	-2924	9317	-2645
C(16)	7313	6617	7595	- 898	11400	3259
C(17)	3992	8476	14415	-2706	7753	-5353
C(18)	4387	5957	11282	- 617	4523	1423
C(19)	6452	3294	14176	- 616	10382	962
C(20)	6006	3762	4735	860	2146	668
C(21)	6564	3818	8081	- 788	7534	-592
C(22)	9021	3229	11784	212	13632	1212
C(23)	8727	7341	6813	1099	6003	1965
C(24)	7888	7718	6528	-1083	4668	1595
C(25)	6162	6174	6263	758	1524	-2165
C(26)	5972	7642	10084	969	-2459	274
C(27)	7938	5629	10300	166	4941	-1546
C(28)	10295	4767	3748	-1703	5185	7329
Cl	5654	5322	8445	- 340	877	- 411
O	4720	3583	5662	- 71	1289	928
Ti	3947	3181	5219	- 359	2045	- 375

d'agitation thermique isotrope conduit à l'indice résiduel  $R = 0.095$  en tenant compte de la diffusion anormale des atomes de titane et de chlore.

Des sections de la différence de la densité électronique révèlent alors la position des atomes d'hydrogène. En fixant les coordonnées fractionnaires de ces derniers et en leur affectant une valeur du facteur d'agitation thermique isotrope égale à  $6 \text{ \AA}^2$ , l'indice résiduel s'abaisse à  $R = 0.085$ . Les derniers cycles d'affinement des coordonnées fractionnaires de tous les atomes ont été conduits en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes de titane, chlore, oxygène et carbone. L'indice résiduel final\*  $R$  obtenu est égal à 0.062. Les Tableaux 1 et 3 donnent les valeurs des coordonnées atomiques fractionnaires et leurs écarts types, le Tableau 2 donne les composantes  $\beta_{ij}$  du tenseur d'agitation thermique de chaque atome (Ti, Cl, C, O) défini selon l'expression:

$$T_j = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$$

\* La liste des facteurs de structure calculés et observés peut être obtenue chez les auteurs.

TABLEAU 3

COORDONNEES DES ATOMES D'HYDROGENE ET ECARTS-TYPE ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
H(C1)	4187(82)	3489(86)	866(111)
H(C3)	7264(79)	4040(87)	1083(110)
H(C4)	6771(78)	3809(81)	3051(112)
H(C8)	5546(76)	5546(83)	3017(105)
H(C9)	4970(79)	7245(80)	3080(121)
H(C10)	3240(85)	7629(87)	3177(107)
H(C11)	2266(78)	5969(84)	3272(113)
H(C12)	2781(75)	4287(88)	3238(107)
H(C15)	6153(78)	1041(87)	-422(100)
H(C16)	7445(82)	2492(78)	-111 (97)
H(C17)	8264(78)	2408(78)	1752(106)
H(C18)	7685(74)	633(86)	2649(102)
H(C19)	6499(65)	-15(89)	1322(125)
H(C22)	5490(76)	-1262(89)	4286 (97)
H(C23)	6839(83)	-937(91)	6107(103)
H(C24)	7736(67)	634(84)	5953(117)
H(C28)	4925(84)	3578(91)	-852(110)
H'(C28)	5611(77)	2982(83)	-966(112)
H''(C28)	6238(80)	4050(83)	-768(108)
H(C27)	4910(73)	-387(82)	2210(112)
H'(C27)	4491(76)	-1032(81)	3002(113)
H''(C27)	4363(67)	180(86)	2756(103)
H(26)	8011(78)	2061(84)	3694(107)
H'(C26)	7090(79)	2752(84)	4337 (97)
H''(C26)	8324(80)	1924(78)	4768(106)
H(C13)	5920(79)	4101(84)	4342(115)
H'(C13)	4712(78)	3344(89)	4701(109)
H''(C13)	5505(77)	2790(84)	4248(100)
H(C14)	3444(79)	2779(89)	3600 (86)
H'(C14)	3375(81)	2978(84)	2301(109)
H''(C14)	4310(80)	2098(87)	3055(114)

### Configuration relative de la molécule

La structure globale de la molécule est représentée sur les Fig. 2 et 3. Ces figures sont respectivement des projections de la molécule sur le plan défini par C(2), C(3) et C(16) et sur le plan de base  $\alpha 0y$ .

La structure correspond donc à la forme (i). La désignation de ce type de composé en nomenclature systématique absolue exige certaines conventions\*.

Un premier choix s'impose au départ: on peut assimiler ces complexes soit à des complexes octaédriques dans lesquels les cyclopentadiényles joueraient le rôle de ligandes bidentés, soit à des complexes pseudo-tétraédriques si on relie conventionnellement l'atome métallique au centre des deux cycles  $\pi$ -liés.

Nous retiendrons la deuxième convention car elle présente l'avantage de s'articuler directement sur la nomenclature *R,S* des composés carbonés chiraux.

Nous proposons en outre les règles suivantes:

\* Nous remercions le Professeur Prelog qui a bien voulu nous guider dans le choix des règles de nomenclatures qui sont exposées ici.

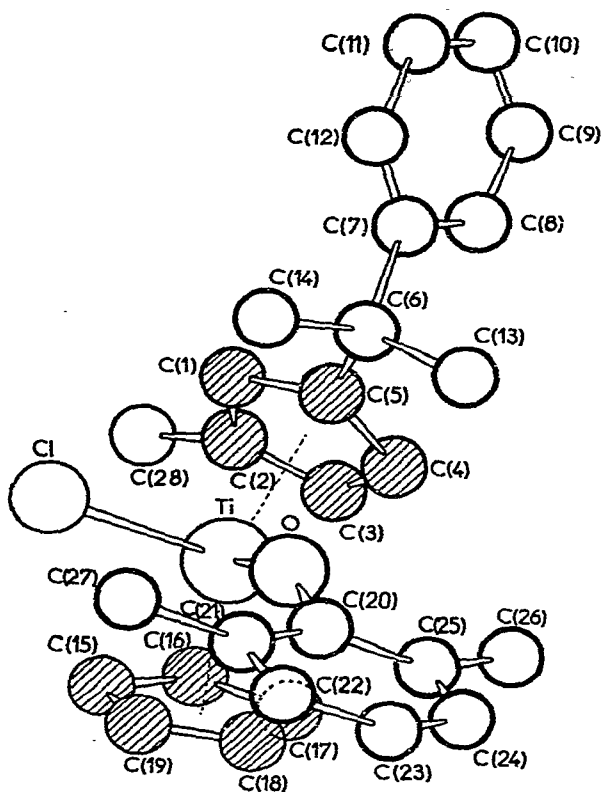


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan défini par les atomes C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>16</sub>.

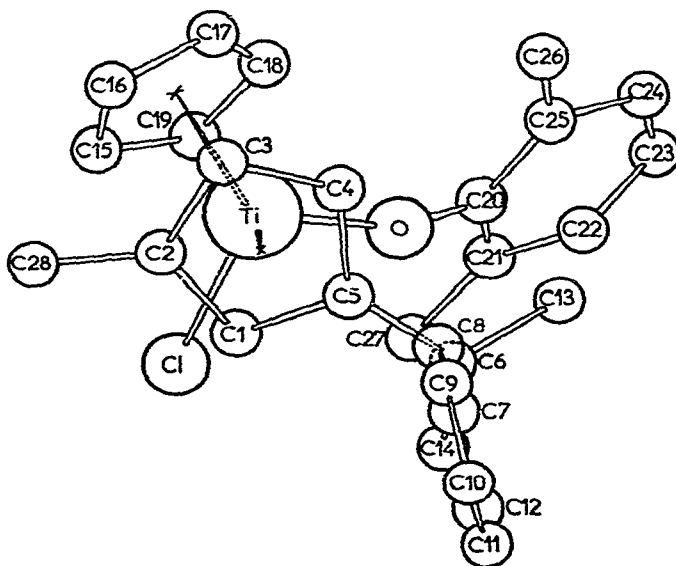


Fig. 3. Projection de la molécule sur le plan  $xy$ .

1. On désignera tout d'abord la chiralité centrée sur l'atome métallique, par exemple  $R_{Ti}$ .

2. La hiérarchie des ligandes  $\pi$  dans l'échelle des séquences de Cahn, Ingold et Prelog sera définie en considérant la somme des numéros atomiques de tous les atomes du ligande qui interviennent dans la liaison  $\pi$ . Au ligande  $h^5-C_5H_5$  sera donc affecté un numéro atomique de  $5 \times 6 = 30$ . Au ligande  $\pi$ -allyle ( $h^3-C_3H_5$ ) sera affecté un numéro atomique de  $3 \times 6 = 18$ , même si ce ligande fait partie intégrante d'un cycle plus large tel que le cycle cycloheptatriényle. Mais Zn (30) aura priorité sur  $h^3-C_5H_5$  (30).

3. Si les groupes  $\pi$ -liés sont du même type on considère leurs propres substituants.

4. Si l'un des ligandes  $\pi$ -liés présente une disubstitution dissymétrique entraînant la chiralité plane cette chiralité sera définie en faisant référence à la chiralité centrée sur l'atome du cycle qui a priorité selon la règle déjà utilisée en série métallocénique [7]. L'indication de la chiralité correspondante sera suivie de l'indice  $p$ . Un groupe  $R_p$  précédera un groupe  $S_p$ .

Si on adopte ces conventions, la forme étudiée F 164° est un mélange racémique défini par les configurations relatives de ses deux constituants énantiomères [ $S_{Ti} S_p + R_{Ti} R_p$ ]. La forme diastéréoisomère que nous avons également préparée [2] et qui n'a pu être obtenue à l'état cristallisé est définie par les configurations relatives [ $R_{Ti} S_p + S_{Ti} R_p$ ].

## Caractéristiques moléculaires et conformation

Les Tableaux 4 et 5 donnent les distances et les angles valentiels interatomiques. Le Tableau 6 donne les équations des plans moyens et les distances des atomes à ces plans.

La géométrie autour de l'atome de titane peut être définie, en coordination pseudo-tétraédrique déformée, par la position des atomes de chlore et d'oxygène et la position des centres de gravité des anneaux cyclopentadiényles Cp(1) et Cp(2). L'angle Cp(1)—Ti—Cp(2) est de  $130.8^\circ$  ( $\sigma = 0.3^\circ$ ) et l'angle O—Ti—Cl de  $98.5^\circ$  ( $\sigma = 0.2^\circ$ ). Le plan O—Ti—Cl forme avec les plans moyens des cycles Cp(1) et Cp(2) des angles respectivement égaux à  $27$  et  $26^\circ$ .

La longueur de la liaison Ti—Cl,  $2.374 \text{ \AA}$  ( $\sigma = 0.002 \text{ \AA}$ ) est très voisine de celle trouvée pour  $[(CH_2)_3(C_5H_4)] (TiCl_2)$  [8]. La distance Ti—O,  $1.862 \text{ \AA}$ , est plus longue que celle trouvée dans la structure  $(CpTiCl_2)_2O$  ( $1.78 \text{ \AA}$ ) [9].

La valeur de l'angle Ti—O—C(20) ( $150.6^\circ$ ) apparaît remarquable. Elle se situe en effet entre celle d'un angle C—O—C et celle de l'angle Ti—O—Ti qui correspond à une colinéarité des trois atomes dans le composé  $(CpTiCl_2)_2O$  [9]. Les distances Ti—Cp(1) et Ti—Cp(2) entre l'atome de titane et le centre de gravité des anneaux sont comparables entre elles ( $2.12$  et  $2.09 \text{ \AA}$ ) et voisines de celles trouvées pour le composé  $[(CH_2)_3(C_5H_4)_2 TiCl_2]$  ( $2.06 \text{ \AA}$ ).

Les distances titane—carbones du cycle Cp(2) non substitué ont des valeurs voisines ( $2.37$  à  $2.43 \text{ \AA}$ ). Par contre, il apparaît que le titane s'écarte sensiblement de l'axe de symétrie du cycle substitué Cp(1).

Les cycles cyclopentadiényles sont plans et réguliers. La distance moyenne carbone—carbone est de  $1.406 \text{ \AA}$  ( $\sigma = 0.01 \text{ \AA}$ ), la moyenne des angles de liaisons

TABLEAU 4  
DISTANCES DE LIAISON

Ti—Cl	2.375(2)	Ti—Cp(1)	2.120(7)
Ti—O	1.862(5)	Ti—Cp(2)	2.089(9)
Ti—C(1)	2.467(7)	Ti—C(15)	2.431(11)
Ti—C(2)	2.393(7)	Ti—C(16)	2.390(9)
Ti—C(3)	2.393(7)	Ti—C(17)	2.371(8)
Ti—C(4)	2.422(7)	Ti—C(18)	2.413(8)
Ti—C(5)	2.510(6)	Ti—C(19)	2.410(8)
C(1)—C(2)	1.426(11)	C(15)—C(16)	1.381(12)
C(2)—C(3)	1.398(10)	C(16)—C(17)	1.402(13)
C(3)—C(4)	1.431(11)	C(17)—C(18)	1.416(13)
C(4)—C(5)	1.416(9)	C(18)—C(19)	1.383(13)
C(5)—C(1)	1.404(10)	C(19)—C(15)	1.402(15)
C(5)—C(6)	1.549(10)	C(6)—C(7)	1.539(9)
C(8)—C(9)	1.388(10)	C(9)—C(10)	1.371(14)
C(10)—C(11)	1.341(14)	C(11)—C(12)	1.403(13)
C(12)—C(7)	1.379(9)	C(7)—C(8)	1.393(9)
C(6)—C(13)	1.527(11)	C(6)—C(14)	1.541(10)
O—C(20)	1.362(8)	C(20)—C(21)	1.409(10)
C(21)—C(22)	1.435(12)	C(22)—C(23)	1.370(13)
C(23)—C(24)	1.352(13)	C(24)—C(25)	1.415(12)
C(25)—C(20)	1.390(11)	C(25)—C(26)	1.522(12)
C(21)—C(27)	1.472(11)	C(2)—C(28)	1.503(11)

TABLEAU 5  
ANGLES DE LIAISON

Cl—Ti—O	98.5(2)	Cp(2)—Ti—Cl	104.4(2)
Cp(1)—Ti—Cp(2)	130.8(3)	Cp(2)—Ti—O	107.9(3)
Cl—Ti—Cp(1)	104.0(2)	Cp(1)—Ti—O	106.5(2)
C(1)—C(2)—C(3)	107.6(6)	C(15)—C(16)—C(17)	107.2(8)
C(2)—C(3)—C(4)	108.4(6)	C(16)—C(17)—C(18)	109.0(8)
C(3)—C(4)—C(5)	107.4(6)	C(17)—C(18)—C(19)	107.2(8)
C(4)—C(5)—C(1)	108.0(6)	C(18)—C(19)—C(15)	107.2(8)
C(5)—C(1)—C(2)	108.5(6)	C(19)—C(15)—C(16)	109.3(8)
C(3)—C(2)—C(28)	129.2(7)	C(4)—C(5)—C(6)	124.2(7)
C(1)—C(2)—C(28)	123.0(7)	C(1)—C(5)—C(6)	121.2(7)
C(5)—C(6)—C(14)	109.3(6)	C(7)—C(6)—C(13)	107.6(6)
C(5)—C(6)—C(13)	110.9(6)	C(7)—C(6)—C(14)	112.8(6)
C(5)—C(6)—C(7)	106.4(5)	C(13)—C(6)—C(14)	109.7(6)
C(6)—C(7)—C(8)	120.5(6)	C(6)—C(7)—C(12)	122.5(6)
C(8)—C(7)—C(12)	116.9(6)	C(7)—C(8)—C(9)	121.8(7)
C(8)—C(9)—C(10)	119.4(8)	C(9)—C(10)—C(11)	120.3(10)
C(10)—C(11)—C(12)	120.7(10)	C(11)—C(12)—C(7)	120.8(8)
Ti—O—C(20)	150.6(4)	O—C(20)—C(21)	118.7(6)
O—C(20)—C(25)	119.8(6)	C(20)—C(21)—C(22)	116.1(7)
C(21)—C(22)—C(23)	121.5(8)	C(22)—C(23)—C(24)	121.6(9)
C(23)—C(24)—C(25)	119.6(8)	C(24)—C(25)—C(20)	119.7(7)
C(25)—C(20)—C(21)	121.4(7)	C(20)—C(21)—C(27)	122.6(7)
C(24)—C(25)—C(26)	117.8(8)	C(22)—C(21)—C(27)	121.2(7)
C(20)—C(25)—C(26)	122.4(7)		



TABLEAU 6

## DISTANCES (Å) ET EQUATIONS DES ATOMES DES PLANS MOYENS DES CYCLES CYCLOPENTADIENIQUES ET BENZENIQUES

Equation du plan moyen cyclopentadiénique C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)

$$-0.2964 x + 1.8760 y - 0.0222 z = 6.5474$$

Distances des atomes au plan moyen

C(1)	-0.004	C(2)	-0.01	C(3)	-0.019
C(4)	0.019	C(5)	0.015	C(6)	0.233
C(28)	0.072				

Equation du plan moyen cyclopentadiénique C(15)—C(16)—C(17)—C(18)—C(19)

$$1.4871 x - 0.8697 y - 0.6244 z = 12.6253$$

Distances des atomes au plan moyen

C(15)	0.006	C(16)	0.001	C(17)	-0.008
C(18)	0.013	C(19)	-0.012		

Angle entre les deux normales des plans moyens 126.25°

Equation du plan moyen benzénique C(7)—C(8)—C(9)—C(10)—C(11)—C(12)

$$0.1437 x + 0.0176 y + 1.6360 z = 7.5850$$

Distances des atomes au plan moyen

C(7)	0.000	C(8)	0.004	C(9)	0.008
C(10)	-0.010	C(11)	0.009	C(12)	-0.003
C(6)	0.083				

Equation du plan moyen benzénique C(20)—C(21)—C(22)—C(23)—C(24)—C(25)

$$1.3196 x - 0.8708 y - 0.8979 z = 5.5967$$

Distances des atomes au plan moyen

C(20)	-0.015	C(21)	0.006	C(22)	0.008
C(23)	-0.015	C(24)	0.007	C(25)	0.009
C(26)	0.028	C(27)	-0.033	O	-0.111

est de 105° (0.7°), l'écart maximum des atomes des cycles aux plans moyens (calculés par une méthode de moindres carrés) n'excède pas 0.02 Å. Il faut par ailleurs remarquer que les méthyles C(13) et C(14) sont distants de l'atome d'oxygène de 3.25 et 3.23 Å, valeurs comparables à la somme des rayons de Van der Waals du radical méthyle (2 Å) et de l'oxygène (1.40 Å). De plus, les deux carbones des méthyles C(13) et C(26) sont à une distance de 3.72 Å. Cet ensemble d'encombrement stérique est probablement à l'origine de l'écart du carbone C(6) au plan moyen cyclopentadiényle Cp(1) (0.233 Å), à l'origine de l'écart à la planéité entre l'oxygène et le cycle benzénique auquel il est lié (0.11 Å), et à l'origine du glissement du plan Cp(1) par rapport à l'atome de titane, les deux carbones C(1) et C(5) étant anormalement éloignés du métal de 2.47 et 2.51 Å ( $\sigma = 0.006$ ).

L'angle que forme le plan benzénique défini par les atomes C(7) ··· C(12) avec le plan Cp(1) est de 90°, celui entre le cycle benzénique (C(20) ··· C(25)) et le plan Ti—O—Cl est de 28°.

Enfin, si l'on prend comme repère l'axe Ti—Cp(1), la géométrie globale de la molécule correspond à une conformation quasi décalée qui place l'atome de chlore (moins encombrant que  $h^5$ -Cp et OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>) face à la zone la plus encombrée du cycle substitué (Fig. 1).

On comparera utilement les valeurs trouvées pour ce composé et celle reportées récemment pour le dichlorure de pentaméthylcyclopentadiényl(cyclopentadiényl)titane [10].

**Bibliographie**

- 1 H. Brunner, 6th Intern. Conf. Organometall. Chem., Amherst, 1973, Abstr. papers p.7.
- 2 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C13.
- 3 T.G. Attig, P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C21.
- 4 F. Le Moigne et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C14.
- 5 D. Lloyd et D.R. Marshall, Proc. Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem., réd. par E. Bergmann et B. Pullman, Academic Press, 1971, Vol. III, p. 85.
- 6 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A.* 27 (1971) 368; G. Germain et M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. B.* 24 (1968) 91.
- 7 K. Schlögl, *Topics in Stereochemistry*, Interscience, New York, 1967, vol. I, p. 39.
- 8 B.R. Davis et I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 75.
- 9 P. Corradini et G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5511.
- 10 T.L. Khotsyanova et S.I. Kuznetsov, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 155.