

Preliminary communication

Diastéréoisomérisation dans la série du titanocène

F. LE MOIGNE, A. DORMOND, J.C. LEBLANC, C. MOÏSE et J. TIROUFLET

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 12 mars 1973)

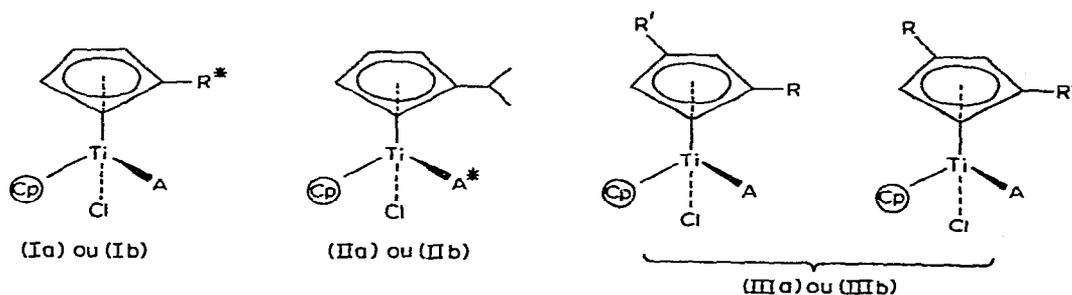
Nous avons mis en évidence récemment l'existence d'une chiralité centrée sur l'atome métallique dans certains dérivés du titanocène pseudotétraédriques, par analyse RMN de structures du type $\text{CpCp}'\text{TiClA}$ présentant des groupes diastérotopes¹.

Si ces structures présentent un deuxième élément chiral, elles peuvent en principe être isolées sous deux formes diastéréoisomères.

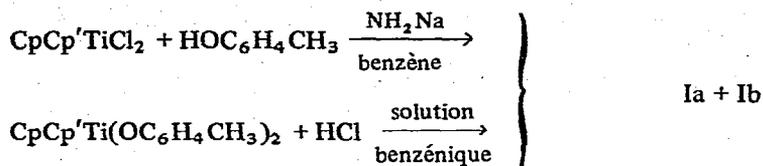
Le deuxième élément chiral peut apparaître selon trois possibilités que nous désignerons par Ti^* , $\text{C}^*-\pi$; Ti^* , $\text{C}^*-\sigma$; Ti^* , $\text{P}^*-\pi$.

La première classe (I) porte un carbone asymétrique sur le noyau cyclopentadiényle π -lié. La deuxième classe (II) porte un carbone asymétrique sur le substituant σ -lié. Enfin, l'un des noyaux cyclopentadiényle π -lié peut constituer un élément chiral intrinsèque s'il porte deux substituants différents. Dans ce dernier cas, le deuxième élément chiral est caractérisé par une asymétrie plane ($\text{P}^*-\pi$) et les deux diastéréoisomères correspondent aux deux arrangements IIIa et IIIb.

Nous avons isolé des couples de diastéréoisomères (sous formes racémiques) correspondant à ces trois possibilités.



Classe I (Ti, C*-π).* Les deux diastéréoisomères ont été isolés dans le cas de R* = CH(CH₃)C₆H₅ et A = OC₆H₄CH₃ (*ortho*) soit au départ de CpCp'TiCl₂ (F 182°C) soit au départ de CpCp'Ti(OC₆H₄CH₃)₂ selon:



Le mélange brut est chromatographié sur couche préparative (éluant: hexane/éther 8/2). Le composé Ia: F 108–109°C, qui migre le premier est recristallisé dans le mélange benzène hexane. Le deuxième isomère Ib n'a pu être obtenu à l'état cristallin.

Les caractéristiques RMN essentielles des deux composés de départ et des deux diastéréoisomères sont données au Tableau 1.

TABLEAU 1

| | | CH ₃ ^b | H ^c | Cp ^d | CH ₃ ^e | |
|---|--|------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|---------|
| CpCp'TiCl ₂ ^a | | d 1.60(3) | q 4.42(1) | 6.42 | | |
| CpCp'Ti(OC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ | | d 1.37(3) | q 3.98(1) | 6.12 | 2s (2.14; 2.16)(6) | |
| | Cl | Ia | d 1.45(3) | q 4.35(1) | 6.15 | 2.05(3) |
| CpCp'Ti | | | | | | |
| | OC ₆ H ₄ CH ₃ | Ib | d 1.48(3) | q 4.20(1) | 6.22 | 2.00(3) |

^a δ (intensité). Cp = C₅H₅; Cp' = C₅H₄CHMeC₆H₅. ^b CH₃ porté par Cp'. ^c H du groupe CHMeC₆H₅. ^d Pic principal des protons cyclopentadiéniques. ^e CH₃ du groupe aryloxy.

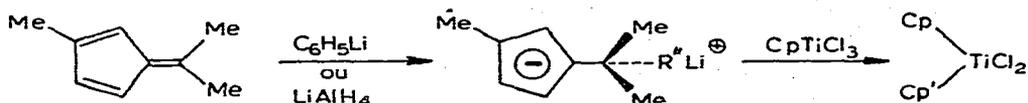
Classe II (Ti, C*-σ).* Le complexe CpCp'TiCl₂ [Cp' = C₅H₄CH(CH₃)₂] est opposé à la forme racémique du phénol HOC₆H₄CH(CH₃)C₆H₅ (*ortho*). Après séparation chromatographique, les deux diastéréoisomères (racémiques) sont purifiés par cristallisation dans l'hexane. L'isomère IIa qui migre le premier fond à 129°; le deuxième isomère IIb fond à 107–108°. Les spectres RMN des deux formes (Tableau 2) se différencient nettement, en particulier par la morphologie du signal des méthyles diastérotopes. Pour IIa, il y a quasi coalescence de chaque composante des deux doublets (Δδ < 0.02 ppm). Pour IIb, les deux doublets sont nettement séparés mais le signal apparaît sous forme d'un triplet par suite de la superposition de deux composantes (Δδ ≈ 0.12 ppm).

TABLEAU 2

| | CH ₃ ^b | H ^c | Cp ^d | CH ₃ ^e | H ^e |
|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|----------------|
| IIa | d 1.10(6) | m 2.98(1) | 5.94 | d 1.50(3) | q 4.19(1) |
| IIb | 2d (0.97; 1.09)(6) | m 2.96(1) | 6.27 | d 1.54(3) | q 4.21(1) |

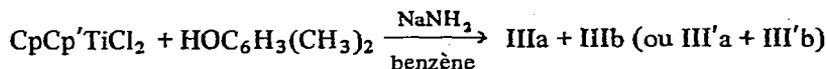
^a δ (intensité). ^b Méthyles diastérotopes. ^c H du groupe isopropyle. ^d Pic principal des protons cyclopentadiéniques. ^e Méthyle et proton du groupe aryloxy.

Classe III (Ti^* , $P^*-\pi$). Dans cette classe, nous avons isolé deux couples de diastéréoisomères au départ du méthyl-3 diméthyl-6,6 fulvène:



($R'' = H$ ou C_6H_5 ; $Cp' =$ noyau cyclopentadiényle substitué).

Au deuxième stade, on fait réagir le dichlorure sur le diméthyl-2,6 phénol:



Les deux diastéréoisomères correspondant à $R = CH_3$ et $R' = C(Me)_2C_6H_5$ sont séparés par chromatographie sur plaque. L'isomère IIIa élué en tête n'a pu être cristallisé, le deuxième isomère IIIb fond à $164^\circ C$.

Dans la séquence qui conduit au couple de diastéréoisomères correspondant à $R = CH_3$, $R' = CHMe_2$, on isole au premier stade les deux dichlorures $\pi-C_5H_5 \pi-C_5H_4CHMe_2TiCl_2$, F $210^\circ C$ et $(\pi-C_5H_4CHMe_2)_2TiCl_2$, F $191^\circ C$. Le dichlorure F $210^\circ C$ conduit aux deux diastéréoisomères attendus: F $150^\circ C$ (III'a) et F $114^\circ C$ (III'b). Les spectres RMN des deux couples de diastéréoisomères sont nettement différenciés (Tableau 3).

TABLEAU 3

| | CH_3^b | CH_3^c | H^d | Cp^e | CH_3^f |
|-------|--------------------|-----------|-----------|--------|-----------|
| IIIa | 2s (1.64; 1.84)(6) | s 2.05(3) | | 5.86 | s 2.05(6) |
| IIIb | 2s (1.52; 1.80)(6) | s 2.08(3) | | 6.07 | s 2.08(6) |
| III'a | 2d (1.19; 1.21)(6) | s 2.14(3) | m 3.01(1) | 6.26 | s 2.14(6) |
| III'b | 2d (1.09; 1.21)(6) | s 2.20(3) | m 2.78(1) | 6.23 | s 2.14(6) |

^a δ (intensité). ^b Méthyles diastéréotopes. ^c Méthyle de Cp' . ^d H du groupe isopropyle.

^e Pic principal des protons cyclopentadiéniques. ^f Méthyles du groupe aryloxy.

La relation de diastéréoisomérisation que nous attribuons à ces deux couples nous semble indiscutable. En effet, bien que le fulvène de départ ait été obtenu à partir d'un méthylcyclopentadiène technique qui contient du méthyl-2 cyclopentadiène, on sait que le fulvène qui dérive de cet isomère s'élimine rapidement^{2,3}. D'autre part, le dichlorure de titanocène utilisé au deuxième stade apparaît chromatographiquement pur.

Les diverses réactions diastéréogènes utilisées pour l'accès aux diastéréoisomères apparaissent fort peu stéréosélectives dans les conditions expérimentales utilisées. Tous les diastéréoisomères signalés ont été analysés par spectrométrie de masse. Les spectres diffèrent peu pour les deux représentants d'un même couple et on observe toujours les fragments $M^+ - Cp$, $M^+ - Cp'$, $M^+ - Cl$; $M^+ - A$.

Tous les couples de diastéréoisomères isolés sont relativement stables. Ils constituent des substrats appropriés pour définir le mécanisme de la substitution au niveau de l'atome de titane et plus particulièrement la stéréochimie dynamique de cette substitution qui est actuellement inconnue.

Une étude cristallographique est en cours pour l'identification stéréochimique de chacun des diastéréoisomères des diverses familles.

Les spectres RMN-ont été enregistrés dans CDCl_3 avec le TMS comme référence interne.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, 3 (1973) 257.
- 2 W.B. Smith, S. Bieseimer et D.L. Davenport, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2853.
- 3 N. El Murr et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 82.