

## SYNTHESE DE $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ET DE DERIVES EN PRESENCE DE $\text{AlEt}_3$ , A PARTIR DES COMPOSES BENZYL CORRESPONDANTS

BERNARD DEMERSEMAN, GILLES BOUQUET et MICHAEL BIGORGNE

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris (France)*

(Reçu le 9 janvier 1975)

### Summary

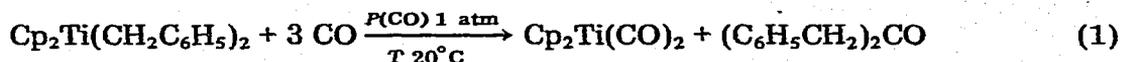
The new compounds  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Ind =  $\pi$ -indenyl, THInd =  $\pi$ -tetrahydroindenyl) have been synthesized. Carbonylation of  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  or  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  with  $\text{AlEt}_3$  readily gives  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  in a very good yield. The derivatives  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  and  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  are prepared the same way. The substitution derivative  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  has also been isolated.

### Résumé

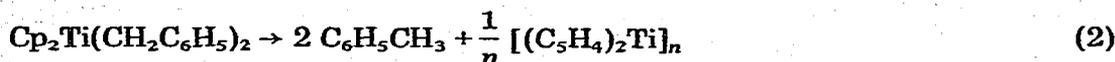
Les composés nouveaux  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Ind =  $\pi$ -indényl, THInd =  $\pi$ -tétrahydroindényl) ont été synthétisés. La carbonylation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ou  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  en présence de  $\text{AlEt}_3$  permet une préparation simple de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  avec de bons rendements. Les composés voisins  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  sont accessibles par cette méthode. Le dérivé de substitution  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  a été aussi isolé.

### Introduction

La réaction de carbonylation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (éqn. 1) a été récem-



ment décrite par Fachinetti et Floriani [1]: alors que la réaction conduite dans l'heptane est pratiquement quantitative, le rendement en  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  devient faible lorsque le solvant est le benzène, par suite du développement d'une réaction concurrente (éqn. 2).



D'après nos observations, la faible solubilité de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dans l'heptane, qui conduirait à des solutions de concentration en  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  inférieure à 0.5 g/l, jointe à la lenteur de la réaction, exclut pratiquement la possibilité d'utiliser cette réaction en tant que méthode de préparation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ .

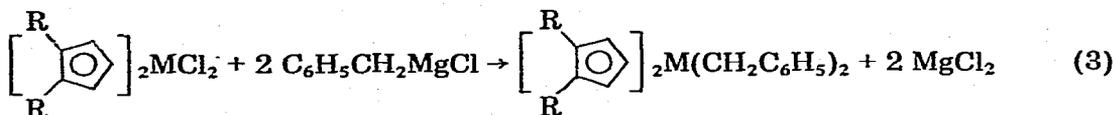
Ces obstacles majeurs ont pu être levés par addition de  $\text{AlEt}_3$  au milieu réactionnel et, d'une façon plus générale, le traitement de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ou  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  par  $\text{AlEt}_3$  à température ordinaire et sous une pression de 1 atm d'oxyde de carbone, permet de préparer  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  plus simplement que la méthode originale [2].

Afin d'étudier la possibilité de généraliser la réaction de carbonylation précédente à d'autres composés, nous avons préparé les composés nouveaux suivants:  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Ind =  $\pi$ -indényle) et  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (THInd =  $\pi$ -tétrahydroindényle) et les avons traités de la même façon que  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

## Partie expérimentale

### Synthèse des dérivés benzyls

Les complexes I ont été préparés selon la réaction décrite pour la préparation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [3] et  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [1] (éqn. 3).



(I)

Les complexes I sont violets lorsque  $\text{M} = \text{Ti}$ , oranges lorsque  $\text{M} = \text{Zr}$  et jaunes lorsque  $\text{M} = \text{Hf}$ . Ils sont très peu solubles dans l'hexane, peu solubles dans l'éther éthylique et moyennement solubles dans le toluène où les composés du titane se décomposent lentement. Ils sont stables à la température ordinaire et, pour  $\text{M} = \text{Zr}$ , très sensibles à l'air et à l'humidité.

La spectroscopie RMN montre un fort déplacement chimique ( $\sim 1$  ppm) des hydrogènes  $>\text{CH}_2$  des groupes benzyl lorsque l'on passe de  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  au cycle substitué  $\pi$ -indényle.

$\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . A 5 g de  $\text{Ind}_2\text{TiCl}_2$  (14.3 mmol) dans 50 ml d'éther éthylique est ajoutée, à  $0^\circ\text{C}$  et sous atmosphère d'azote, une solution de 30 mmol de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  dans 50 ml d'éther. Après réaction, le précipité est séparé par filtration, séché puis dispersé dans une solution aqueuse chlorhydrique refroidie par de la glace.  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  insoluble, est séparé par filtration, lavé rapidement par un peu de méthanol et d'éther éthylique, puis séché sous vide. Rendement: 5 g, soit 75%. Des aiguilles violettes de  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sont obtenues par recristallisation dans un mélange éther éthylique/hexane. Analyse: trouvé: C, 83.11; H, 6.12.  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Ti}$  calc.: C, 83.51; H, 6.08 %.

$(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  est préparé comme le composé précédent, avec un rendement équivalent, à partir de  $(\text{THInd})_2\text{TiCl}_2$ . Ce

dernier est obtenu en agitant pendant 4 h dans un autoclave, un mélange de 10 g de  $\text{Ind}_2\text{TiCl}_2$ , 0.5 g de platine Adams et 50 ml de THF sous une pression de 200 atm d'hydrogène. On ajoute ensuite 100 ml de chlorure de méthylène. La solution est filtrée, évaporée sous vide. Le résidu est lavé avec 100 ml d'éthanol, puis 20 ml d'éther et séché sous vide.  $(\text{THInd})_2\text{TiCl}_2$  est obtenu avec un rendement de 60%, sensiblement plus élevé qu'en opérant sous une pression de 1 atm [4]. Analyse: trouvé: C, 81.45; H, 7.70.  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Ti}$  calc.: C, 82.08; H, 7.69%.

$\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Les opérations sont effectuées sous atmosphère d'azote. Un mélange de 2.5 g de  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  (6.4 mmol) et de 13 mmol de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  dans 50 ml d'éther est agité pendant 24 h à 20°C. Après réaction, la solution est diluée avec 50 ml de toluène puis filtrée. L'addition d'un excès d'hexane (200 ml) à la solution, suivie d'un refroidissement à -20°C, provoque la formation de cristaux oranges de  $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Rendement: 1.5 g, soit 50%. Analyse: trouvé: C, 75.42; H, 5.78.  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Zr}$  calc.: C, 76.32; H, 5.56%.

$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  est préparé comme le composé précédent avec un rendement de 65% à partir de  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ . Analyse: trouvé: C, 58.73; H, 4.92.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Hf}$  calc.: C, 58.74; H, 4.89%.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ à partir de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$

4 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sont mis en suspension dans 150 ml d'heptane, dans un flacon relié à une jauge graduée contenant l'oxyde de carbone. 3 ml de  $\text{AlEt}_3$  sont ensuite ajoutés au moyen d'une seringue et le milieu réactionnel est agité pendant 20 h à température ordinaire. La solution obtenue est versée, sous atmosphère inerte, sur une colonne garnie d'alumine (alumine neutre pour chromatographie PROLABO) de 2 cm de diamètre et 25 cm de hauteur. L'éluition par un mélange à volumes égaux de benzène et d'heptane fournit une solution rouge.  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  cristallise par évaporation lente sous vide de cette solution. Rendement: 2.2 g, soit 80%.

*Remarque:* En cours de réaction, l'examen du milieu réactionnel par spectroscopie infrarouge montre, à côté des fréquences C—O (1975 et 1897  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ , une bande supplémentaire à 1997  $\text{cm}^{-1}$  qui disparaît en fin de réaction. Cette bande semble due à une interaction entre  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et  $\text{AlEt}_3$ , car elle est observable par addition de  $\text{AlEt}_3$  à une solution de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  dans l'heptane. Par contre, elle n'apparaît pas lorsque le solvant est le benzène.

$\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  sont préparés de la même façon à partir des composés benzyl correspondants.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ à partir de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$

3 g de  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  [5] sont mis en suspension dans 100 ml d'heptane. Sous atmosphère de CO, 3 ml de  $\text{AlEt}_3$  sont ajoutés au moyen d'une seringue, provoquant la dissolution de  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  pour donner une solution verte. Après absorption de CO pendant 20 h à 20°C, la solution obtenue est traitée comme précédemment. Rendement: 1 g, soit 30%.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$

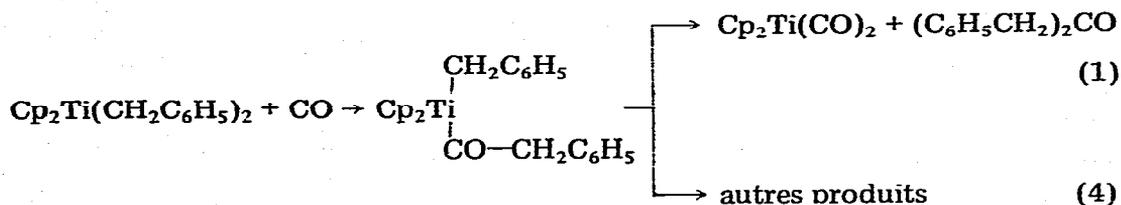
1 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et 8 ml de  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  sont chauffés dans un autoclave de 50 ml pendant 3 jours à 40°C. Toutes les 24 h l'autoclave est refroidi à -80°C

et l'oxyde de carbone éliminé sous vide. Après réaction, l'excès de  $P(CH_3)_3$  est retiré sous vide et le résidu dissous dans 50 ml d'hexane. La solution est filtrée sous argon puis refroidie à  $-25^\circ C$ .  $Cp_2Ti(CO)[P(CH_3)_3]$  cristallise lentement sous la forme de cristaux marrons.

### Carbonylation de $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$

Expérimentalement, pour une solution initiale  $5 \times 10^{-2} M$  de  $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$  dans le benzène, le toluène ou l'*ortho*-xylène, sous une pression d'oxyde de carbone de 1 atm, le rendement en  $Cp_2Ti(CO)_2$  est de 15% et reste constant dans un intervalle de température allant de  $20^\circ C$  (réaction terminée en 3 jours) à  $50^\circ C$  (réaction terminée en quelques heures).

La comparaison du volume de CO absorbé et de la quantité de  $Cp_2Ti(CO)_2$  formé (déterminée par l'addition d'une solution d'iode dans le toluène) montre que, dans les solvants aromatiques, la réaction concurrente de 1 fait intervenir 1 CO/Ti et que, par conséquent, cette réaction concurrente ne consiste pas en la simple décomposition du produit de départ (éqn. 2), mais en une réaction 4. On peut penser que, si la réaction 1 débute par une insertion de CO dans une liaison  $Ti-CH_2C_6H_5$  [1, 6], la réaction concurrente 4 fait intervenir le même intermédiaire selon le schéma réactionnel:



où la réaction 1 est déjà connue [1]. Selon cette hypothèse, la réaction 4 serait d'ordre supérieur à 1 par rapport au composé d'insertion intermédiaire. En effet, 1 devient pratiquement exclusive en opérant dans l'heptane, c'est à dire en milieu très dilué, tandis qu'une augmentation de pression de CO tend à faire diminuer la quantité de  $Cp_2Ti(CO)_2$  formé, ce qui a été vérifié pour  $P(CO)$  100 atm.

Les produits obtenus dans la réaction 4 résulteraient d'une polymérisation du composé d'insertion intermédiaire par établissement de liaisons titane-oxygène, par analogie avec la réaction de l'oxyde de carbone sur  $Zr(CH_2C_6H_5)_4$  [7].

*Remarque:* Il semble que la réaction de carbonylation de  $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$  n'ait pas lieu dans l'heptane rigoureusement pur et que la présence d'une faible proportion d'hydrocarbure aromatique soit nécessaire à la réaction.

### Carbonylation de $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$ en présence de $AlEt_3$

En ajoutant au milieu réactionnel une quantité de  $AlEt_3$  telle que le rapport  $Al/Ti$  soit au moins égal à 1, la réaction 1 devient exclusive, quel que soit le solvant, heptane ou benzène, et la vitesse de la réaction est fortement augmentée, permettant d'opérer sur une suspension de  $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$  dans l'heptane (Fig. 1).

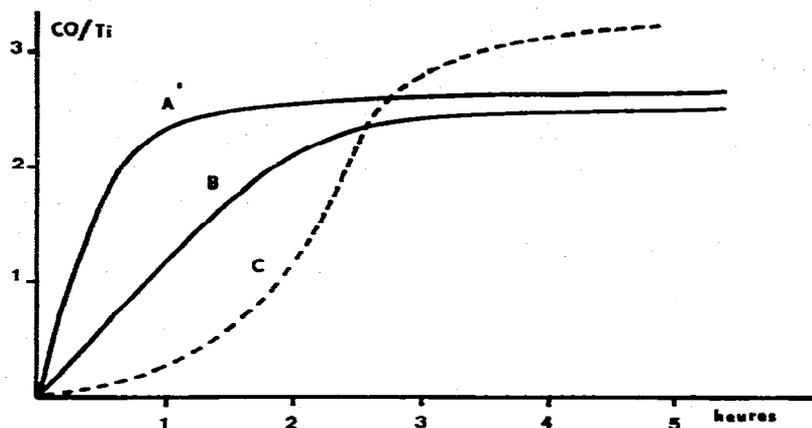
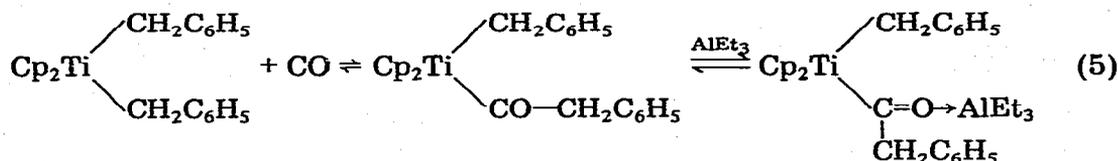


Fig. 1. Absorption de CO par une suspension de 2 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dans 100 ml d'heptane en présence de  $\text{AlR}_3$ . (P 1 atm, T 20°C). (A) 2.8  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}$ ; (B) 1.4  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}$ ; (C) 2  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{Ti}$ .

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  est isolé par chromatographie sur alumine avec un rendement de 80% (voir partie expérimentale).

Puisque sous atmosphère d'azote il n'y a pas de réaction décelable entre  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et  $\text{AlEt}_3$  dans ces conditions expérimentales, il est permis de supposer que  $\text{AlEt}_3$  réagit initialement sur le composé d'insertion intermédiaire par établissement d'une liaison de coordination  $>\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{AlEt}_3$ , empêchant la réaction concurrente 4.

L'augmentation de la vitesse de la réaction 1 avec la concentration en  $\text{AlEt}_3$  (Fig. 1) peut s'expliquer par un déplacement d'équilibre si l'insertion de CO est réversible (éqn. 5). L'insertion réversible de CO dans la liaison  $\text{Ti}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$



de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  où le produit d'insertion  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  a été isolé [6] supporte ces hypothèses.

La carbonylation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  devient plus complexe lorsque  $\text{AlEt}_3$  est remplacé par  $\text{AlMe}_3$  ainsi que le montre la Fig. 1: vitesse initiale d'absorption de CO très faible, stoechiométrie de la réaction mal définie par rapport au CO. Cependant, en fin de réaction, la quantité de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  formé est sensiblement la même que celle obtenue avec  $\text{AlEt}_3$ .

Les composés  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  réagissent également avec l'oxyde de carbone en présence de  $\text{AlEt}_3$ , mais aucun complexe carbonylé n'a pu être détecté.

La carbonylation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  en présence de  $\text{AlEt}_3$  est applicable aux composés voisins  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et  $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Les solutions obtenues après chromatographie montrent en spectroscopie infrarouge les fréquences C—O attribuables aux dérivés carbonylés  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et  $(\text{THInd})_2$ .

TABLEAU 1

## SPECTRES IR DES COMPOSES PREPARES

| Composé  | $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup> |
|--|--|
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$                        | 1975, 1897 [8]                                     |
| $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$                       | 1978, 1911, 1905                                   |
| $(\text{THInd})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$                   | 1962, 1886, 1883                                   |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ | 1863,  |

<sup>a</sup> Solution heptane.

$\text{Ti}(\text{CO})_2$ . Pour ces deux composés la bande C—O de plus basse fréquence est dédoublée, indiquant l'existence probable de deux isomères.

*Remarque:* Dans  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  l'un des groupes CO peut être substitué par le ligand  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  à 40°C selon une réaction incomplète. Le monosubstitué est caractérisé par spectroscopie infrarouge (Tableau 1).

### Carbonylation de $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ et $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ en présence de $\text{AlEt}_3$

Dans des conditions expérimentales analogues aux précédentes (solution dans le benzène ou suspension dans l'heptane,  $T$  20°C,  $P(\text{CO})$  1 atm, présence d'un excès de  $\text{AlEt}_3$ ) et avec des vitesses de réaction du même ordre de grandeur,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  et  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  conduisent à  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  avec un rendement de 30% par rapport au titane mis en jeu.

Il y a également réaction entre  $\text{CpTiCl}_3$  et CO en présence de  $\text{AlEt}_3$  bien qu'aucun complexe carbonyle n'ait été détecté.

Ces réactions complexes, puisque de stoechiométrie non déterminée, présentent des différences avec la carbonylation de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  où le rôle de  $\text{AlEt}_3$  se résume à celui de catalyseur sélectif de la réaction 1. Cependant, la similitude des conditions réactionelles, plus particulièrement les analogies cinétiques, laisse penser qu'il existe des points communs entre leurs mécanismes réactionnels.

### Bibliographie

- 1 G. Fachinetti et C. Floriani, *Chem. Commun.*, (1972) 654.
- 2 J.G. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1287.
- 3 H.J. de Liefde Meijer et F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 651.
- 4 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3548.
- 5 M.L.H. Green et C.R. Lucas, *J. Chem. Soc. D*, (1972) 1000.
- 6 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C5.
- 7 C.J. Attridge, B. Dobbs et S.J. Maddock, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C55.
- 8 F. Calderazzo, J.J. Salzmann et P. Mosimann, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 65.