

## COMPLEXES PSEUDO-TETRAEDRIQUES DU TITANE A CHIRALITE CENTRO-METALLEE

A. DORMOND, J. TIROUFLET et F. LE MOIGNE

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au CNRS (LA33), Faculté des Sciences Gabriel - 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 7 mai 1975)

### Summary

Several chiral pseudo-tetrahedric complexes of titanium are described. The chiral characteristics have been detected either by NMR owing to diastereotopic groups or by the isolation of diastereoisomeric pairs of different kinds. By asymmetric destruction of some of these complexes, optically active species have been isolated for the first time in the series of organometallic compounds of titanium. For some of this species the only chiral element is an asymmetric titanium atom.

### Résumé

Divers complexes pseudo-tétraédriques chiraux du titane sont décrits. Les caractéristiques chirales ont été mises en évidence soit par RMN en utilisant des groupes diastéréotopes, soit par la séparation effective de paires de diastéréoisomères de différents types. Par destruction asymétrique de certains de ces complexes, des espèces optiquement actives ont été isolées pour la première fois dans la série des composés organométalliques du titane. Pour certaines de ces espèces, le seul élément chiral est un atome de titane asymétrique.

### Introduction

Les composés tétraédriques présentant un environnement asymétrique autour de l'atome central sont bien connus pour les éléments des groupes principaux. Par contre, la synthèse et le dédoublement de structures tétraédriques à chiralité centro-métallée est d'acquisition relativement récente dans la série des éléments de transition [1] et plus particulièrement dans celle du groupe IVB.

On rencontre deux difficultés majeures pour accéder à de tels complexes: absence de méthodes synthétiques générales pour atteindre les espèces  $MLL'L''L'''$

analogues à celles utilisées en chimie carbonée et instabilité cinétique donnant lieu à des réactions de redistribution.

L'introduction d'un ou deux ligands  $\pi$ -liés tels que  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  ou  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$  devait normalement surmonter ces difficultés. En effet, pour les structures correspondantes, les liaisons  $\sigma$  sont renforcées et la possibilité de redistribution diminue. De plus, il est possible d'introduire sur le ligand  $\pi$ -cyclopentadiényle un marquage stéréochimique qui permettra d'approcher la stéréochimie dynamique de la réaction sur des substrats diastéréoisomères non dédoublés.

En toute rigueur, un complexe  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiClA}$  devrait être considéré comme octacoordiné. Mais, si on envisage chaque ligand  $\pi$ -cyclopentadiényle comme un ensemble indissociable, la molécule possède une géométrie quasi-tétraédrique et il est évident qu'elle peut exister sous deux formes énantiomères.

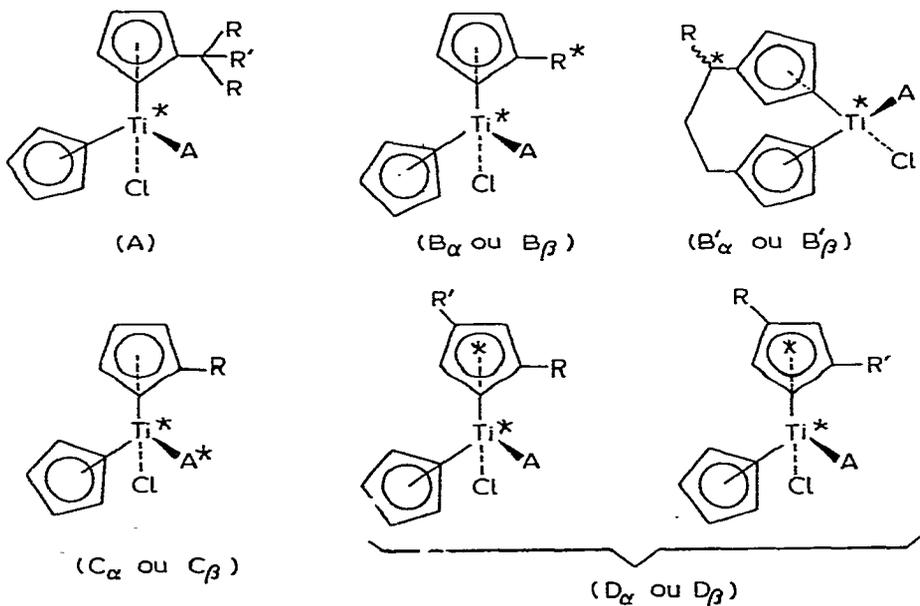
On accède à ces complexes en opérant successivement deux réactions de substitution au départ du trichlorure  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ . On réalise la première substitution par action d'un cyclopentadiényllithium convenablement substitué [2]. La seconde substitution peut être obtenue en opposant au dichlorure soit un organométallique, soit un phénate. Nous avons mis en évidence pour la première fois la chiralité ainsi créée autour d'un atome de titane par analyse RMN de structures du type A présentant sur le cycle substitué des groupes diastéréotopes [3].

Nous avons par la suite publié dans des notes préliminaires les voies d'accès à divers couples de complexes diastéréoisomères [4,5] dont l'un des éléments chiraux est centré sur un atome de titane.

Les deuxième élément chiral peut apparaître selon trois arrangements.

Le premier arrangement ( $\text{Ti}^*, \text{C}^*\text{-}\pi$ ) porte un carbone asymétrique sur un noyau cyclopentadiényle  $\pi$ -lié (B) ou un carbone asymétrique en  $\alpha$  sur un pont triméthylène joignant les deux groupes cyclopentadiényles (B') [5,6].

Le deuxième arrangement ( $\text{Ti}^*, \text{A}^*\text{-}\sigma$ ) porte un atome de carbone asymétrique sur le substituant A  $\sigma$ -lié (C).



Enfin, l'un des deux noyaux cyclopentadiényles  $\pi$ -liés peut constituer un élément chiral intrinsèque s'il porte deux substituants différents. Dans ce dernier cas, ( $\text{Ti}^*$ ,  $\text{P}^*\text{-}\pi$ ), le deuxième élément chiral est caractérisé par une asymétrie planaire ( $\text{P}^*\text{-}\pi$ ) et les deux diastéréoisomères correspondent aux deux configurations relatives  $\text{D}_\alpha$  et  $\text{D}_\beta$ .

Notre objectif ultime était la recherche d'une activité optique tirant sa seule origine d'une asymétrie autour de l'atome de titane. Des essais systématiques de dédoublement utilisant la voie classique de séparation des diastéréoisomères et de régénération du complexe de départ sans rupture d'une liaison titane—ligand ont échoué.

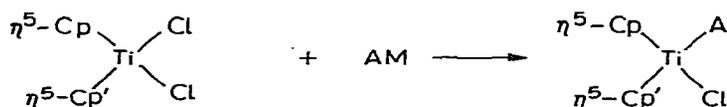
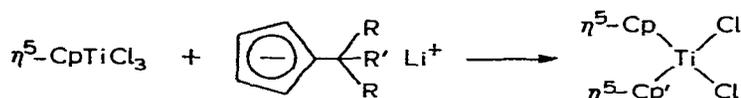
Par contre, nous avons pu accéder à des complexes optiquement actifs par destruction asymétrique partielle de différentes espèces racémiques. Dans certains cas, l'activité optique mise en évidence tire son unique origine d'un environnement asymétrique autour du seul atome de titane.

## Résultats et discussion

### (A) Complexes racémiques

#### (1) Dérivés du type A

Nous avons utilisé deux types de "sonde" diastéréotope pour mettre en évidence la chiralité centrée sur l'atome de titane des complexes A. Pour certains composés, le groupe diastéréotope est porté par un ligand  $\pi$ -cyclopentadiényle (complexes I, II, III, V). Pour d'autres composés, le ligand  $\sigma$ -lié porte également un groupe diastérotopes (IV, VI, VII). La synthèse comprend deux étapes et utilise dans chaque cas les anions cyclopentadiényles puis les phénates appropriés. Les anions cyclopentadiényles utilisés au premier stade sont obtenus par action de  $\text{LiAlH}_4$  ou d'un organolithien sur le fulvène précurseur :



Les complexes racémiques ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ )TiAX (I-VII) et les com-

plexes symétriques de référence ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ )TiA<sub>2</sub> (VIII-X) étudiés correspondent aux structures suivantes:

I:	R = Me,	R' = Ph,	X = Cl,	A = OPh;
II:	R = Me,	R' = Ph,	X = Br,	A = OPh;
III:	R = Me,	R' = Ph,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> -2,4,6;
IV:	R = Me,	R' = Ph,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> MeCHMe <sub>2</sub> -3,6;

V:	R = Me,	R' = H,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,6;
VI:	R = Me,	R' = H,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> MeCHMe <sub>2</sub> -3,6;
VII:	R = Ph,	R' = H,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> MeCHMe <sub>2</sub> -3,6;
VIII:	R = Me,	R' = H,	X = Cl,	A = OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph( <i>ortho</i> );
IX:	R = Me,	R' = Ph,	X = Cl,	A = OPh;
X:	R = Me,	R' = H,	X = Cl,	A = OPh.

Si l'on prépare le complexe I au départ d'un phényllithium issu du bromobenzène, l'échantillon isolé est toujours souillé de dérivé bromé provenant de la substitution partielle de l'atome de chlore par l'atome de brome libéré au stade de la formation de l'organométallique. Pour isoler ce complexe exempt de brome, il est indispensable de préparer le cyclopentadiényllithium substitué par action, sur le diméthylfulvène, d'un phényllithium issu du chlorobenzène. Le dérivé bromé II a pu être isolé exempt de chlore après cristallisation fractionnée du mélange des dérivés chlorés et bromés obtenus au départ de bromobenzène.

Ces deux dérivés donnent des fragmentations caractéristiques en spectrométrie de masse:  $M^+ - C_5H_5$ ,  $M^+ - OPh$ ,  $M^+ - C_5H_4CMe_2Ph$ ,  $M^+ - X$  (X = Cl ou Br).

Lorsque la réaction utilise au premier stade la réduction du fulvène par LiAlH<sub>4</sub>, on met en jeu 1 mole de LiAlH<sub>4</sub> pour 1 mole de fulvène et le mélange reste fortement réducteur. La solution prend une teinte bleue ou verte lorsqu'on passe en solution chlorhydrique, ce qui décèle la formation de complexes du titane de valences inférieures. L'agitation à l'air provoque la réoxydation en Ti<sup>IV</sup> et la présence de HCl permet d'obtenir le dichlorure attendu. Il est significatif à cet égard que, si le premier stade de la réduction utilise un organolithien, on obtient, même sans traitement par HCl, des quantités appréciables de CpCp'TiCl<sub>2</sub>; au contraire, si ce premier stade est une réduction par LiAlH<sub>4</sub>, on n'isole pas, en l'absence de HCl, le dichlorure attendu, mais des composés non identifiés présentant une forte bande d'absorption IR caractéristique de la liaison Ti—O.

D'autre part, et même en utilisant un défaut de CpTiCl<sub>3</sub>, on isole toujours une petite quantité de Cp'Cp'TiCl<sub>2</sub>. La présence de ce dichlorure peut être attribuée soit à des échanges intermoléculaires de ligands [7-9], soit à la formation d'intermédiaires du type  $(\eta^5-Cp_2)Ti(\eta^1-Cp'_2)$  qui, après fluctuation  $\sigma-\pi$  et action de HCl au niveau des liaisons  $\eta^1$  conduisent aux divers dichlorures.

Les spectres de RMN des composés I-VII montrent une non équivalence pour les groupes diastéréotopes des restes isopropyles et cuményles portés par le cycle cyclopentadiényle. Les spectres RMN des composés IV et VI montrent également la diastéréotopie des groupes méthyles du ligand aryloxy  $\sigma$ -lié.

La non équivalence observée pour ces divers composés est d'origine conformationnelle et non conformationnelle, car elle disparaît pour les composés VIII, IX et X qui ne présentent pas d'asymétrie au niveau de l'atome de titane.

Les caractéristiques RMN de ces divers composés sont rassemblées dans le Tableau 1.

## (2) Diastéréoisomères des types B et B' (Ti<sup>\*</sup>; C<sup>\*</sup>- $\pi$ )

Les complexes du type B qui portent un groupe chiral sur le substituant  $\pi$ -lié sont accessibles au départ de fulvènes dissymétriques:

TABLEAU I

Composé	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	Cp <sup>d</sup>
I	{ s 1,11 (3) s 1,72 (3)	-	-	6,20
II	{ s 1,65 (3) s 1,70 (3)	-	-	6,26
III	d 1,78 (3)	-	{ s 2,10 (6) s 2,24 (3)	6,13
IV	{ d 1,17 (3) d 1,20 (3)	{ s 1,84 (3) s 1,61 (3)	s 2,28 (3)	6,19
V	{ d 1,13 (3) d 1,19 (3)	-	s 2,12 (6)	6,22
VI	m 1,13 (12)	-	s 2,28 (3)	6,18
VII	-	{ d 1,03 (3) d 1,08 (3)	s 1,30 (3)	6,10
VIII	s 0,72 (6)	-	-	5,86
IX	s 1,66 (6)	-	-	6,14
X	s 1,01 (6)	-	-	6,04

- a. méthyles diastéréotopes portés par le reste cyclopentadiényle  
 b. méthyles diastéréotopes du groupe aryloxy  
 c. méthyles du groupe aryloxy  
 d. pic principal des protons cyclopentadiényles

⑥



(R = H, R' = Me, R'' = Et ou Ph)

Nous les avons signalés dans une note préliminaire [4] et ils ont depuis été étudiés plus en détail par J.C. Leblanc et al. [10].

L'accès aux complexes B' utilise comme précurseur le dichlorure de l'[\alpha-méthyltriméthylène]-1,1' titanocène XI qui est préparé selon une méthode analogue à celle déjà utilisée pour la synthèse du composé non méthylé [6].

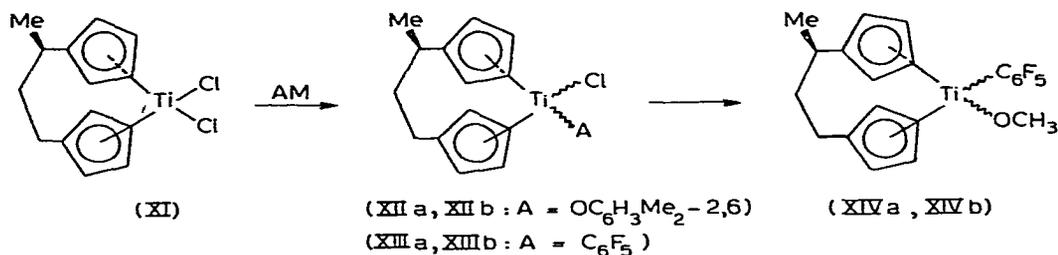
L'action du diméthyl-2,6 phénol sur XI en présence de NaNH<sub>2</sub> conduit aux deux diastéréoisomères XIIa et XIIb qui ont pu être séparés chromatographiquement.

Le chlorure de phénylmagnésium donne également deux isomères, mais ces composés sont peu stables et n'ont pu être séparés à l'état pur.

Par contre, le bromure de pentafluorophénylmagnésium conduit avec de bons rendements aux deux diastéréoisomères XIIIa et XIIIb. Les traces de

dérivés bromés présentes dans les produits bruts sont facilement éliminées par chromatographie.

L'action du méthylate de sodium sur XIIIa ou XIIIb donne un mélange de XIVa et XIVb. Les complexes XIII et XIV ont été isolés à l'état cristallisé. On peut donc envisager de les utiliser comme substrats aptes à une analyse cristallographique indispensable pour définir la stéréochimie dynamique des échanges de ligands.



2. Les caractéristiques RMN de ces composés sont rassemblées dans le Tableau 2.

### (3) Diastéréoisomères du type C (Ti<sup>\*</sup>, A<sup>\*</sup>-σ)

La structure CpCp<sup>\*</sup>TiCl<sub>2</sub> [Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>Ph] est opposée à la forme racémique du phénol HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeEt (*para*).

Le mélange de diastéréoisomères attendus XVa et XVb n'a pu être séparé. Mais la présence des deux diastéréoisomères a pu être décelée par l'analyse RMN du mélange. Si les doublets dûs respectivement aux CH<sub>3</sub> diastéréotopes portés par le reste cyclopentadiényle ( $\delta = 1.70$  ppm) et à un CH<sub>3</sub> du groupe sec-butyle ( $\delta = 1.21$  ppm) sont confondus, les triplets caractéristiques des protons CH<sub>3</sub> du groupe éthyle apparaissent différenciés (respectivement  $\delta = 0.82$  et  $0.78$  ppm).

Par contre, nous avons pu séparer par chromatographie les deux diastéréo-

TABLEAU 2

Composé	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	OCH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>
XI	1,28	-	-
XIIa	1,22	-	2,08
XIIb	1,24	-	2,10
XIIIa	1,31	-	-
XIIIb	1,26	-	-
XIVa	1,28	4,24	-
XIVb	1,24	4,30	-

- a. doublet du CH<sub>3</sub> porté par le pont  
 b. singulet du groupe méthoxy  
 c. singulet des CH<sub>3</sub> portés par le groupe aryloxy

TABLEAU 3

Composé	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	Cp <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	H <sup>e</sup>
XVIa	d 1,10 (6)	m 2,98 (1)	5,94	d 1,50 (3)	q 4,19 (1)
XVIb	{ <sup>d</sup> 0,97 <sup>d</sup> 1,09 (6)	m 2,96 (1)	6,27	d 1,54 (3)	q 4,21 (1)

- a. méthyles diastéréotopes  
 b. H du groupe isopropyle  
 c. pic principal des protons cyclopentadiéniques  
 d et e. méthyle et proton méthylénique du groupe aryloxy

isomères XVIa et XVIb ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2\text{TiClOC}_6\text{H}_4\text{CHMePh}$ ) obtenus à partir de la forme racémique du phénol  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHMePh}$  (*ortho*).

Les spectres RMN des deux formes se différencient en particulier par la morphologie du signal des méthyles diastéréotopes. Pour XVIa, il y a quasi-coalescence de chaque composante des deux doublets ( $\Delta\delta < 0.02$  ppm). Pour XVIb, les deux doublets sont nettement séparés, mais le signal apparaît sous la forme d'un triplet par suite de la superposition de deux composantes.

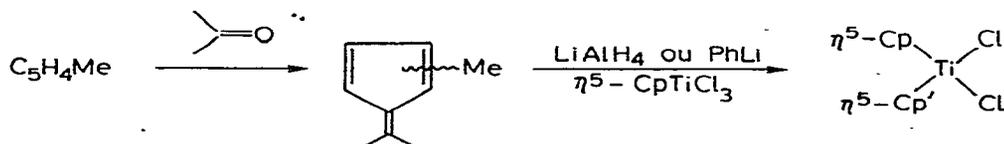
Nous espérons utiliser les complexes du type XVI pour tenter un dédoublement d'un complexe quasi-tétraédrique du titane. Nous avons tenté de préparer dans ce but, au départ des complexes XVI, des dérivés diaryloxy du type  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiOPhOPh}'$ . L'utilisation d'un phénol optiquement actif et l'élimination stéréospécifique finale du groupe phénoxy correspondant par HCl devrait conduire à un aryloxychlorure actif. Mais nous n'avons pu dans cette série atteindre les dérivés diaryloxy mixtes\*.

Dans le même but, le (–)-menthol a été condensé sur les structures  $\text{CpCp}'\text{-TiCl}_2$  [ $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$  ou  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2$ ]. La réaction évolue normalement mais les produits obtenus ne sont pas stables dans les conditions chromatographiques utilisées et se décomposent rapidement à température ambiante. Si l'on part de  $\text{Cp}_2\text{TiClOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$ , la réaction avec le (–)-menthol ou le (–)-mentholate de sodium conduit à une symétrisation totale et le seul produit identifiable est  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}]_2$ .

Des tentatives de dédoublement par l'intermédiaire de phénols ou d'acides benchrotréniques actifs ont également échoué\*\*.

#### (4) Diastéréoisomères du type D ( $\text{Ti}^*, \text{P}^*\text{-}\pi$ )

Au départ du méthylcyclopentadiène technique, on accède théoriquement à deux dichlorures de titanocène selon:



\* Des complexes diaryloxy mixtes du type  $\eta^5\text{-Cp}^2\text{TiOPhOPh}'$  ont été cependant récemment isolés dans des séries voisines [11].

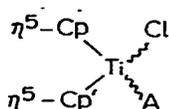
\*\* Les dérivés du benzène tricarbonyle chrome présentant deux substituants différents en 1,2 ou 1,3 sont chiraux (chiralité planaire). La décomplexation photochimique supprime cette chiralité.

Ces deux dichlorures correspondent aux deux possibilités de substitution sur le cycle cyclopentadiényle substitué (isomère 1,2 et isomère 1,3). Nous avons supposé primitivement [4] que, conformément à certaines données de la littérature [12,13], dans le mélange de fulvènes intermédiaire, le méthyl-2 fulvène était nettement minoritaire et s'éliminait par distillation.

En fait, pour la structure  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2$  nous n'avons décelé qu'un seul composé XVII et ce dichlorure correspond à la structure 1,3.

Par contre, pour la structure  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2\text{TiCl}_2^*$ , on isole deux dichlorures: une forme F. 210°C qui correspond à l'isomère 1,2 et une forme F. 164°C qui correspond à l'isomère 1,3 XVIII.

Par action sur les phénates convenables ces dichlorures conduisent à des couples de diastéréoisomères, soit respectivement: XVII  $\rightarrow$  XIXa + XIXb; XVIII  $\rightarrow$  XXa + XXb; XVIII  $\rightarrow$  XXIa + XXIb.



(XIXa, XIXb :  $\eta^5\text{-Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCMe}_2\text{Ph}$ , A =  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$ ;

XXa, XXb :  $\eta^5\text{-Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2$ , A =  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$ ;

XXIa, XXIb :  $\eta^5\text{-Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2$ , A =  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{MeCHMe}_2\text{-3,6}$ )

La configuration relative de XIXb a été déterminée par analyse cristallographique [14]. Cette analyse donne en outre la position relative des substituants Me et  $\text{CMe}_2\text{Ph}$  et établit la structure 1,3 du dichlorure XVII.

Dans la réaction conduisant principalement au dichlorure XVIII, on isole non seulement le dichlorure 1,2  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ , mais également des quantités appréciables de dichlorures  $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$  (formes *méso* et racémiques [8]).

Dans les échantillons XXa et XXb, on décèle des traces d'isomères 1,2, mais les échantillons XXIa et XXIb apparaissent chromatographiquement purs.

Le Tableau 4 rassemble les caractéristiques RMN de ces composés.

Les diverses réactions diastéréogènes conduisant aux diastéréoisomères portant un halogène  $\sigma$ -lié apparaissent fort peu stéréosélectives dans les conditions expérimentales utilisées. Par contre, on observe une stéréosélectivité souvent très nette au cours de la substitution du second halogène par un reste méthoxy, mais cette stéréosélectivité semble dépendre de la nature du groupe inducteur.

Tous les diastéréoisomères isolés sont stéréochimiquement stables à l'état solide et ne s'épimérisent pas par chauffage prolongé dans la plupart des solvants. Toutefois, il y a épimérisation partielle par un long séjour dans  $\text{CCl}_4$  à température ambiante ou un chauffage à reflux de quelques heures dans le même solvant.

### (B) Complexes optiquement actifs

Nous avons signalé plus haut l'échec des tentatives faites pour dédoubler un racémique par séparation de diastéréoisomères actifs. La stéréostabilité des dif-

\* L'analyse cristallographique et la description détaillée des divers stéréoisomères de cette série sera publiée ultérieurement.

TABLEAU 4

Composé	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	H <sup>d</sup>	Cp <sup>e</sup>
XVII	s 1,69 (6)	s 2,22 (3)	-	-	6,20
XVIII	{ d 1,11 d 1,22 (6)	s 2,23 (3)	-	m 3,05 (1)	6,50
XIXa	{ s 1,64 s 1,84 (6)	s 2,05 (3)	s 2,05 (6)	-	5,86
XIXb	{ s 1,52 s 1,80 (6)	s 2,08 (3)	s 2,08 (6)	-	6,07
XXa	{ d 1,19 d 1,21 (6)	s 2,14 (3)	s 2,14 (6)	m 3,01 (1)	6,26
XXb	{ d 1,09 d 1,21 (6)	s 2,20 (3)	s 2,14 (6)	m 2,78 (1)	6,23
XXIa	d 1,16 (12)	s 2,06 (3)	s 2,28 (3)	m 2,95 (2)	6,22
XXIb	{ d 1,08 (3) d 1,15 (9)	s 2,21 (3)	s 2,30 (3)	m 2,95 (2)	6,22

- a. méthyles diastéréotopes  
 b. méthyles du Cp'  
 c. méthyles du groupe aryloxy  
 d. H du groupe isopropyle  
 e. pic principal des protons cyclopentadiéniques

férentes espèces de complexes diastéréoisomères laissait pourtant prévoir la possibilité d'une activité optique liée à la présence d'un atome de titane asymétrique.

Nous avons cherché à mettre en évidence cette possibilité par destruction asymétrique partielle de complexes racémiques.

Divers réactifs susceptibles d'induire cette destruction asymétrique ont été utilisés sur des formes racémiques des complexes A et D: acide (-)-camphosulfonique, acides (+)- et (-)-tartriques, (-)-quinine, (+)- et (-)-phénylalanines, acides (+)- et (-)-mandéliques. Seuls les acides mandéliques nous ont permis de mettre nettement en évidence l'apparition d'une activité optique.

On mélange à température ambiante des solutions benzéniques d'acide mandélique et du complexe racémique. Après plusieurs heures de réaction à l'abri de la lumière, le complexe du titane n'ayant pas réagi est isolé par chromatographie. Dans de nombreux cas, ce résidu présente une activité optique notable:



Les essais ont porté sur divers substrats racémiques A et sur des couples de

TABLEAU 5

N°	temps en heures	quanti. initia. mg	quanti. finale mg	$[\alpha]_D$
VI $\alpha$ <sup>a</sup>	96	80	22,3	+ 28°
VI $\beta$	96	80	28	- 29°
VII $\alpha$	113	150	52	+ 9,5°
VII $\beta$	113	150	54	- 9°
III $\alpha$	87	350	132,2	= 0°
III $\beta$	87	350	114,6	= 0°
XXII $\alpha$	68	140	118 <sup>c</sup>	-
XXII $\beta$	68	140	133 <sup>c</sup>	-
XXIII $\alpha$	89 <sup>b</sup>	300	55	- 22,5°
XXIII $\beta$	89 <sup>b</sup>	300	62	+ 21,5°
XXIV $\alpha$ <sup>d</sup>	96	182	100	= 0°
XXIV $\beta$ <sup>d</sup>	96	182	92	= 0°

Rapport acide mandélique/A = 0,6 dans le benzène à 20°C

- a)  $\alpha$  = acide mandélique lévogyre,  
 $\beta$  = acide mandélique dextrogyre  
 b)  $t^\circ$  = 35°  
 c) pas de destruction apparente  
 d) produit achiral de référence

diastéréoisomères racémiques D qui présentent deux éléments chiraux autour de l'atome de titane.

Le Tableau 5 donne les pouvoirs rotatoires spécifiques obtenus au départ de diverses structures A (III, VI et VII) et de structures analogues:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{TiClOC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  (XXII),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{TiClOC}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{-2,6}$  (XXIII) et d'un produit achiral de référence ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TiClOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>MeCHMe<sub>2</sub>-3,6 (XXIV).

Les activités optiques restent relativement modestes et ces résultats peuvent être attribués à différentes causes: faible rendement optique, faible pouvoir rotatoire des énantiomères purs ou racémisation rapide.

Il est indiscutable que l'activité optique décelée est due à la présence d'un environnement chiral autour de l'atome de titane. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'une réaction de destruction conduite dans les mêmes conditions, mais au départ d'un complexe symétrique, n'entraîne aucune manifestation d'activité optique.

Au départ des substrats D, l'activité optique devient nettement plus élevée et on observe normalement une différenciation entre les deux diastéréoisomères

TABLEAU 6

	diastéréo. a	q <sup>té</sup> finale en mg	[α](D) brut	[α](D) après séparation TLC	
	D			diast.a	diast.b
20	XXa α <sup>b</sup>	52,2	+ 15°	} peu d'isomérisation fractions non séparées	
	XXa β	45,4	- 14°		
	XXb α	29	+ 93°		
	XXb β	32	- 92°		
21	XXIa α	5,5	+ 263°	+ 255°	≈ + 300°
	XXIa β	7,5	- 240°	-	-
	XXIb α	8,5	+ 483°	≈ + 150°	+ 525°
	XXIb β	8,3	- 433°	≈ - 130°	- 486°

a) rapport molaire acide mandélique/D = 1  
quantité initiale de D : 100 mg dans 50 ml de benzène  
temps de réaction : 240 heures.

b) α : acide mandélique lévogyre  
β : acide mandélique dextrogyre

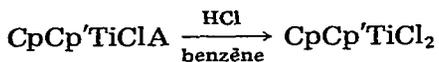
La différence des valeurs absolues observées n'est guère supérieure à la précision des mesures.

de chaque couple. Les résultats sont reportés dans le Tableau 6.

Au cours de la réaction de destruction asymétrique, on observe une isomérisation plus ou moins importante. Il est possible de séparer le résidu optiquement actif par chromatographie en ses deux fractions diastéréoisomères.

L'activité optique de ces diastéréoisomères est la résultante de la part de la chiralité planaire et de la part de la chiralité centro-métallée.

On peut éliminer la chiralité centro-métallée par action de HCl:



Par exemple, la fraction  $[\alpha]_D = -486^\circ$  correspondant à une destruction partielle de XXIb donne un dichlorure présentant un pouvoir rotatoire de  $[\alpha]_D = -35^\circ$ .

Ce résultat suggère que, pour ce composé tout au moins, la part de l'activité optique due à la présence d'une chiralité planaire est relativement faible par rapport à celle résultant de la présence d'une chiralité centro-métallée.

Cette conclusion suppose toutefois que la coupure chlorhydrique n'entraîne pas de modification au niveau du plan de chiralité. Or, la fraction  $-35^\circ$  conserve son pouvoir rotatoire après action prolongée de HCl. D'autre part, si on soumet un diastéréoisomère non actif à l'action de l'acide chlorhydrique, on récupère exclusivement le composé  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ . Ceci prouve qu'il y a pas, dans ces conditions, symétrisation, même partielle par rupture des liaisons  $\pi$ .

Ces résultats montrent que la stéréostabilité des complexes du titanocène est suffisante pour isoler des composés actifs présentant soit un plan de chiralité soit un centre de chiralité sur l'atome métallique.

Nous n'avons pas précisé définitivement le mode de destruction des complexes. Toutefois, il apparaît qu'au cours de la réaction, le groupe aryloxy est éliminé car on isole les phénols correspondants dans les produits de la réaction. De plus, la présence dans le réactif de destruction asymétrique de deux sites susceptibles de former des liaisons  $\sigma$  ne semble pas suffisante pour entraîner une destruction asymétrique notable car on n'observe pas de pouvoir rotatoire appréciable avec les acides tartriques actifs.

### Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les solvants sont séchés sur sodium et distillés sur  $\text{LiAlH}_4$ .

$\text{CpTiCl}_3$  est la qualité Strem utilisée sans autre purification ou est synthétisé à partir de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  [16].

Les spectres de RMN ont été relevés sur Jeol C60 HL ou sur Hitachi—Perkin—Elmer R24 dans  $\text{CDCl}_3$  en utilisant le TMS comme référence interne.

Les pouvoirs rotatoires ont été relevés dans  $\text{CCl}_4$  pour la raie D du sodium.

#### Dichlorures $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiCl}_2$

0.09 mol de fulvène sont réduits par 0.09 mol de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther anhydre. La bouillie gris-clair obtenue est ajoutée lentement à une solution vivement agitée de 0.12 mol de  $\text{CpTiCl}_3$  dans l'éther anhydre. L'addition terminée, on continue l'agitation 1 h, refroidit à  $-10^\circ\text{C}$  et hydrolyse avec précaution la suspension brun noir par  $\text{HCl}$  2 N. La solution bleu vert obtenue est agitée vigoureusement à l'air. La coloration passe au rouge et le plus souvent des cristaux de  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$  se déposent à l'interface des deux phases. On filtre, épuise la phase aqueuse au chlorure de méthylène, lave une fois les solutions organiques avec  $\text{HCl}$  N et sèche sur  $\text{MgSO}_4$ .

Par évaporation, on obtient de 50 à 80% de  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$  toujours souillé de traces de  $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ .

Les deux produits sont séparés soit par chromatographie sur gel de silice (benzène/éther 8/2 +  $\text{HCl}$  gazeux), soit par cristallisation fractionnée dans l'éther.

#### Dichlorure ponté: $di\text{-}\eta^5\text{-}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{TiCl}_2$

|  
Me

A une suspension de 4.8 g (0.2 mol) de  $\text{NaH}$  dans 100 ml de THF anhydre, on ajoute à  $-80^\circ\text{C}$ , 20 g de cyclopentadiène et réchauffe lentement sans dépasser  $-10^\circ\text{C}$ . La réaction terminée, l'excès de cyclopentadiène est évaporé et le cyclopentadiénylesodium est dissous dans 100 ml de THF. On refroidit à  $-80^\circ\text{C}$  et ajoute lentement 21.6 g (0.1 mol) de dibromo-1,3 butane. La réaction est immédiate. On filtre et lave sous azote pour éliminer  $\text{NaBr}$  et recueille le filtrat sur 3.6 g de  $\text{NaH}$ . La réaction est poursuivie 24 h à  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ . La solution de dianion brut est ajoutée à une suspension agitée de 19 g (0.1 mol) de  $\text{TiCl}_4$  dans l'éther anhydre à  $20^\circ\text{C}$ . Après 1 h d'agitation, on hydrolyse par  $\text{HCl}$  2 N et le THF est

éaporé. La phase aqueuse et le précipité rouge sont épuisés par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , porte 1 h à reflux avec du noir animal et évapore avec précaution. Après lavage à l'éther et recristallisation dans le benzène, on isole 3.5 g de fins cristaux brun-violet.

*Complexes  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiAcl}$  ( $A = \text{Ph}$  ou  $\text{C}_6\text{F}_5$ )*

A une solution agitée de  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$  dans le benzène à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte la quantité stoechiométrique de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  ou  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ . Après 10 min, le produit réactionnel jaune-orangé est filtré, décoloré et évaporé à sec. Une chromatographie sur colonne de gel de silice donne le produit attendu et un peu de  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$ . Rendement 70 à 80%.

*Complexes  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiClOAr}$*

A une solution agitée bouillante de  $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$  dans le benzène, on ajoute un fort excès de  $\text{NaH}$  et, goutte à goutte, la quantité stoechiométrique de phénol dans le benzène. On suit la réaction par chromatographie (TLC) et lorsque toute la matière première a disparu, on filtre, passe au noir et évapore à sec. Une chromatographie rapide sur colonne de gel de silice sépare le composé monophénoxylié du complexe disubstitué et de traces de produits non identifiés. Rendement 50 à 90%.

*Complexe  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OMe}$*

Au mélange VIIa/VIIb, ou à chacun des diastéréoisomères en solution benzénique, on ajoute goutte à goutte le méthylate de sodium préparé dans le benzène. On filtre aussitôt après la fin de l'addition et recristallise le solide jaune obtenu dans le pentane. Rendement  $\approx 100\%$ .

*Séparation des diastéréoisomères*

Dans tous les cas, les diastéréoisomères ont été séparés par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant, éther/hexane: 5/95 ou 10/90), au besoin par plusieurs éluations successives.

*Destruction asymétrique*

A une solution benzénique du substrat racémique, on ajoute l'acide mandélique-(+) ou (-) dans des rapports stoechiométriques indiqués aux Tableaux 5 et 6. La solution est abandonnée à l'abri de la lumière pendant un temps variable (60 à 240 h). On chromatographie sur colonne de gel de silice pour séparer l'acide et les produits de réaction. Le pouvoir rotatoire est déterminé sur le produit cristallisé ou sur le brut de chromatographie.

Dans les cas des composés D, une seconde séparation (TLC) permet d'isoler les diastéréoisomères formés par épimérisation.

Les caractéristiques physiques des produits synthétisés sont rassemblées dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

N°	F	formule brute	M	ANALYSE							
				Ti		C		H		Cl (ou Br)	
				tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.
I	149°-150°	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> TiOCl	424,4	10,78	11,29	70,24	70,69	5,52	5,89	8,49	8,36
II	153°-155°	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> TiOBr	468,8	10,44	10,21	63,39	63,98	5,74	5,33	16,86	17,04
III	157°	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> TiOCl	466,4	10,02	10,27	71,59	72,04	6,33	6,65	7,40	7,61
IV	118°	C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> TiOCl	480,4	9,72	9,97	78,84	72,44	6,61	6,87	7,79	7,39
V	115°	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> TiOCl	376,4	13,20	12,72	67,09	66,95	6,69	6,64	9,40	9,43
VII	159°	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> TiOCl	521,4	9,01	9,19	75,74	75,94	5,21	4,99	6,98	6,80
VIII	153°-154°	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> TiO <sub>2</sub>	557,9	8,72	8,58	79,43	79,58	6,20	6,09	-	-
XI	198°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> TiCl <sub>2</sub>	302,9	15,76	15,81	55,06	55,46	5,41	5,28	23,10	23,44
XIIa	153°	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> TiOCl	388,4	12,40	12,33	67,96	67,97	6,58	6,44	9,32	9,14
XIIb	127°	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> TiOCl	388,4	12,07	12,07	67,54	67,54	6,46	6,46	9,29	9,29
XIIIa	174°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> TiClF <sub>5</sub>	434,4	10,72	11,02	54,89	55,24	3,97	3,68	8,45	8,17
XIIIb	182°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> TiClF <sub>5</sub>	434,4	10,82	10,82	55,02	55,02	4,18	4,18	8,34	8,34
XIVa	114°	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> TiOF <sub>5</sub>	429,9	11,36	11,14	58,33	58,62	4,75	4,42	-	-
XIVb	142°	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> TiOF <sub>5</sub>	429,9	11,10	11,10	58,24	58,24	4,81	4,81	-	-
XVIa	129°	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> TiOCl	452,4	10,17	10,59	71,78	71,62	6,32	6,41	7,57	7,85
XVIb	107°-108°	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> TiOCl	452,4	10,50	10,50	72,17	72,17	6,61	6,61	8,22	8,22
XVII	165°	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> TiCl <sub>2</sub>	380,9	12,46	12,57	62,95	63,00	5,74	5,77	19,22	18,64
XVIII	164°	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> TiCl <sub>2</sub>	304,9	15,76	15,71	54,48	55,10	5,78	5,90	23,91	23,28
XIXb	164°	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> TiOCl	466,4	10,44	10,27	71,83	72,04	6,52	6,64	7,79	7,61
XXa	114°	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> TiOCl	390,4	12,47	12,27	67,29	67,62	6,73	6,91	9,44	9,09
XXb	150°	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> TiOCl	390,4	12,25	12,25	67,52	67,52	7,14	7,14	9,41	9,41
XXIa	134°	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> TiOCl	418,4	11,70	11,45	68,96	68,83	7,40	7,41	8,48	8,48
XXIII	168°-169°	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> TiOCl	486,4	9,63	9,85	73,28	74,01	5,39	5,55	7,37	7,30
XXIV	118°	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> TiOCl	361,4	13,47	13,25	66,82	66,41	5,72	6,09	9,54	9,82

Les composés VI, IX, X, XVa + XVb, XIXa, XXIb, XXII, n'ont été analysés que par spectroscopie R.M.N.

## Bibliographie

- 1 H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 249.
- 2 M.F. Sullivan et W.F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 277.
- 3 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, 3 (1973) 257.
- 4 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C13.
- 5 A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 280 (1975) 477.
- 6 M. Hillman et A.J. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 123.
- 7 J.L. Calderon, F.A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3587.
- 8 A. Dormond, Ou Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1207.
- 9 A. Dormond, Ou Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 280 (1975) 389.
- 10 J.C. Leblanc, C. Moïse et Tep Bounthakna, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 278 (1974) 973.
- 11 J. Besançon, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 12 W.R. Smith, S. Biesemeier et D.L. Davenport, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1971) 257.
- 13 N. El Murr et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 82.
- 14 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet et A. Dormond, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 67.
- 15 C. Moïse, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetrahedron Lett.*, 19 (1974) 1723.
- 16 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.