

Journal of Organometallic Chemistry, 127 (1977) 139–151
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PROBLEMES DE STEREOCHIMIE DYNAMIQUE EN SERIE DU TITANOCENE

I. SYNTHÈSE DE DIASTEREISOOMERES CHLOROARYLOXY ET DIARYLOXY DERIVES DE COMPLEXES PRESENTANT UNE CHIRALITE PLANAIRE SUR L'UN DES LIGANDS CYCLOPENTADIENYLE

JACK BESANÇON et SIDEN TOP

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences
 Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 8 juillet 1976)

Summary

From the two dichlorides $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiCl}_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2\text{-1,2}$ or -1,3), couples of diastereoisomeric chloroaryloxy [$\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{Cl})\text{OPh}$] or of diastereoisomeric diaryloxy [$\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OPh}')\text{OPh}$], titanocene derivatives, are prepared in several ways. In each case, the diastereoisomeric complexes are separated and identified. These complexes are starting substrates which can be used for dynamic stereochemistry of the ligand substitution process which will be discussed in a following paper.

Résumé

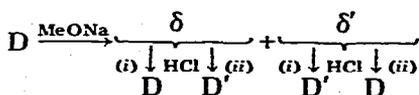
Au départ des deux dichlorures $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiCl}_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2\text{-1,2}$ ou -1,3) des couples de composés diastéréoisomères chloroaryloxy [$\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{Cl})\text{OPh}$] ou diaryloxy [$\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OPh}')\text{OPh}$], dérivés du titanocène sont préparés par différentes voies. Dans chacun des cas, les complexes diastéréoisomères sont préparés et identifiés. Ces complexes sont des substrats adaptés à l'étude de la stéréochimie dynamique du processus de substitution des ligands qui sera étudié dans le mémoire suivant.

Introduction

La synthèse de complexes chiraux du titanocène du type $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiXY}$ qui possèdent une géométrie quasi-tétrahédrique a fait l'objet de notes préliminaires [1] et tout récemment on a pu accéder à des complexes présentant une activité optique tirant sa seule origine d'une asymétrie autour de l'atome de titane

[2]. Le dédoublement réalisé utilise la substitution stéréospécifique d'un ligand OR par un ligand Cl par action de l'acide chlorhydrique en milieu benzénique sur les formes optiquement actives des complexes diastéréoisomères $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{Ti}^*(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OR}$ (OR = $\text{OCH}_2\text{CHMeC}_6\text{H}_5$). Mais l'absence de support physico-chimique n'a pas permis de préciser le déroulement stéréochimique de cette transformation. Si on se réfère à la chimie du carbone, il a été établi que l'action de l'acide chlorhydrique sur la forme active de l' α -phénéthyl phényl ether conduit au chlorure d' α -phénéthyle avec un minimum de 85–90% de rétention de configuration. Mais on ne peut admettre, a priori, que la rupture d'une liaison Ti—OR et la rupture d'une liaison C—OR opère selon le même mécanisme et la même stéréochimie dynamique.

La stéréochimie dynamique de la substitution de ligands a été largement étudiée dans le cas de complexes plan-carrés et octaédriques mais, pour les systèmes tétrahédrique ou quasi-tétrahédrique, les exemples connus sont limités à quelques complexes des éléments de transition des colonnes VI, VII, et VIII [3]. Dans la série des complexes quasi-tétrahédriques du titane, plusieurs approches récentes ont été présentées pour tenter de définir la stéréochimie dynamique de la substitution d'un ligand σ -lié en utilisant comme support des dérivés du type $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiXY}$. On a en particulier établi des filiations stéréochimiques entre les deux diastéréoisomères D et D' correspondant à la structure $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiXC}_6\text{F}_5$, par l'intermédiaire des diastéréoisomères δ et δ' de structure $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiOMeC}_6\text{F}_5$ qui correspondent, selon la systématique présentée récemment [1b], à l'arrangement (Ti^* , $\text{C}^*\text{-}\pi$) où le carbone asymétrique est porté par un noyau cyclopentadiényle ou inséré dans un pont triméthylène joignant les deux groupes cyclopentadiényles (respectivement $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^*\text{TiOMeY}$ et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{HC}_5\text{H}_4\text{TiOMeY}$)



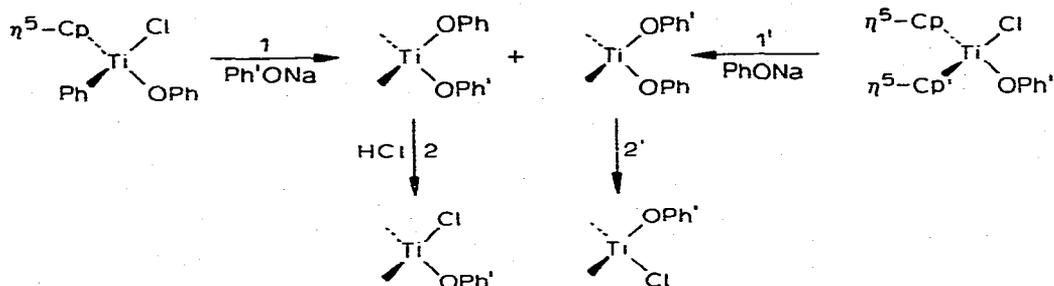
δ représente le diastéréoisomère majoritaire et δ' le diastéréoisomère minoritaire obtenus au premier stade

Le bilan stéréochimique global dépend des paramètres chimiques et on a observé les deux possibilités *i* ou *ii* [4,1c]. Le deuxième stade est en général stéréospécifique. Mais on ne peut espérer définir avec certitude la stéréochimie dynamique des deux stades que si la configuration relative des diastéréoisomères D, D', δ et δ' est connue.

Dans ces deux séries, l'analyse cristallographique des complexes étudiés aurait normalement pu permettre l'accès aux configurations relatives et à la stéréochimie dynamique des réactions, mais dans l'un des cas [4] les deux diastéréoisomères n'ont pu être isolés à l'état cristallisé et, dans l'autre cas, un premier examen des cristaux a fait apparaître certaines difficultés.

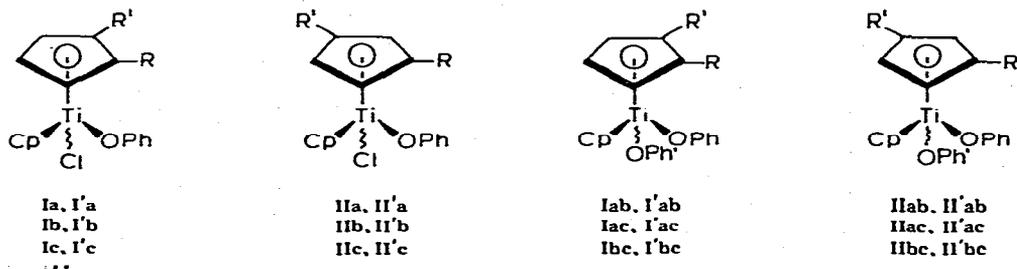
Parallèlement, nous avons mis au point les méthodes d'accès aux complexes diaryloxy dissymétriques dérivés du titanocène [5]. Ces substrats sont apparus adaptés pour définir la stéréochimie des réactions d'échange de ligands apparais-

sant dans les transformations 1 (ou 1') et 2 (ou 2') :



Ces deux réactions ont été étudiées au départ de chacune des formes diastéréoisomères des couples de complexes I, I' et II, II'.

Dans le cadre de la systématique qui a été proposée [1b] ces complexes présentent les caractéristiques stéréochimiques $Ti^*P^*\pi$ (Ti^* symbolise une chiralité centrométallée et $P^*\pi$ une chiralité planaire sur l'un des ligands π).



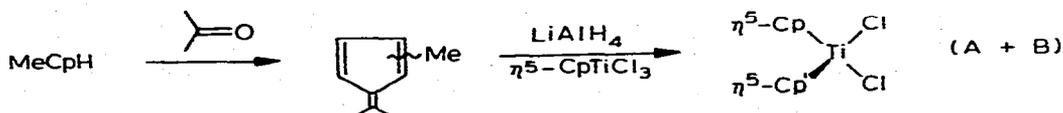
Les sigles a, b, c, ab, ac et bc définissent le ou les deux ligands aryloxy :
a = $OC_6H_3Me_2$ -2,6; b = OC_6H_4Cl -2; c = OC_6H_3Me -3-i-Pr-6. Dans tous les cas
R = CH_3 ; R' = $CH(CH_3)_2$ *.

Ce mémoire décrit la synthèse des divers stéréoisomères. En s'appuyant sur des données spectroscopiques de rayons X et de RMN, il définit pour certains d'entre eux les configurations relatives. Le prochain mémoire discutera les stéréochimies dynamiques et plus particulièrement celle de la substitution 2 (ou 2').

Discussion et résultats

Préparation des complexes des séries a, b, c (I et I'); (II et II')

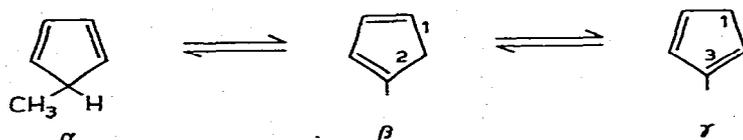
Accès aux deux dichlorures de π -cyclopentadiényl π -[(méthyl isopropyl) cyclopentadiényle]titane (F. $210^\circ C$ et F. $157^\circ C$). Au départ de méthyl cyclopentadiène technique (MeCpH) on accède théoriquement aux deux dichlorures de titanocène A et B selon :



* Pour les complexes diaryloxy symétriques cités dans le texte, nous utilisons les sigles aa, bb ou cc.

Ces deux dichlorures correspondent aux deux possibilités de substitution sur le cycle cyclopentadiényle substitué (isomère 1,2 et isomère 1,3). Dans cette réaction, nous avons effectivement isolé deux dichlorures: une forme F. 210°C qui correspond à l'isomère 1,2 et une forme F. 157°C qui correspond à la structure 1,3*.

Ce résultant apparaît normal compte-tenu des possibilités de migration de l'atome d'hydrogène [6] selon:



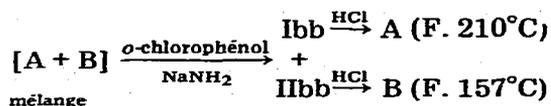
Seules les formes β et γ sont susceptibles de réagir sur l'acétone pour conduire au mélange des deux méthylfulvènes intermédiaires ($\beta \rightarrow$ isomère 1,2; $\gamma \rightarrow$ isomère 1,3).

A ce stade, on peut accéder aux deux dichlorures A et B selon deux voies:

Voie A: Séparation des deux fulvènes isomères par chromatographie en phase vapeur selon Smith [7]. Cette technique permet d'isoler 80% de fulvène-1,3 et 20% de fulvène-1,2. On traite ensuite séparément chacun des fulvènes par la quantité stoechiométrique de LiAlH_4 et on oppose finalement l'organométallique obtenu à CpTiCl_3 . Dans ces conditions, le fulvène minoritaire donne le dichlorure A, F. 210°C; le fulvène majoritaire donne l'isomère B, F. 157°C**.

Cette synthèse présente l'inconvénient d'exiger une séparation chromatographique en phase gazeuse qui apparaît très laborieuse.

Voie B: Séparation des deux dichlorures au départ du produit brut issu du mélange de fulvènes selon le mode opératoire décrit précédemment. Cette séparation utilise une transformation chimique préalable du mélange des dichlorures en dérivés diaryloxy Ibb et Iibb selon:



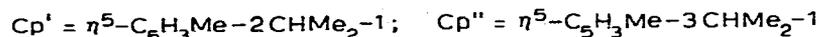
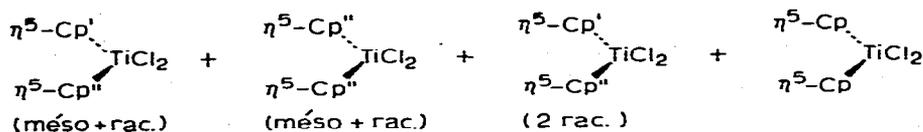
L'action de l'*o*-chlorophénol sur le mélange de dichlorure A + B en présence de NaNH_2 donne un mélange des deux dérivés diaryloxy Ibb F. 40°C et Iibb F. 144°C qui peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de Kieselgel. On régénère ensuite les deux dichlorures A et B par rupture de la liaison Ti—O sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu benzénique.

Dans la réaction décrite plus haut conduisant au mélange de dichlorures A + B, on isole également un mélange de dichlorures résultant d'un échange des coordinats cyclopentadiényles. Ce mélange représente environ 10% du brut réactionnel. Il est composé des quatre produits de redistribution théoriquement

* Ce résultat rectifie certaines attributions erronées qui avaient été proposées dans une note préliminaire [1b]. Il est conforme aux structures retenues dans le mémoire définitif correspondant [12].

** Une variante de cette voie consiste à réaliser la série de transformation au départ du mélange de fulvènes et à séparer le mélange de dichlorures sur couche mince de Kieselgel mais la séparation nécessite plusieurs éluions successives.

accessibles (les trois premiers composés peuvent d'ailleurs exister sous plusieurs formes stéréochimiques) *:

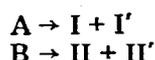


Les résultats concernant l'identification de ces différentes structures seront publiés dans un prochain mémoire [8].

Les données RMN des composés A, B, Ibb, IIbb, sont rassemblées dans le Tableau 1. Les caractéristiques essentielles de ces composés nous ont servi de base pour la discussion concernant la détermination des configurations relatives des couples de diastéréoisomères dérivés des dichlorures A et B.

Chlorure d'aryloxy di- π -cyclopentadiényle titane: a, b, c (I et I'), (II et II')

Par action sur les phénates convenables, les dichlorures A et B conduisent aux couples des diastéréoisomères correspondants, soit respectivement:



Les phénates sont généralement préparés in situ en utilisant l'amidure de sodium en suspension dans le toluène et la réaction est réalisée au reflux du solvant en opposant le phénol au dichlorure dans les proportions rigoureusement stœchiométriques (1/1).

Mais cette méthode conduit aux complexes Ib, I'b ou IIb, II'b avec des rendements médiocres par suite de la formation concurrente des dérivés de symétrisation Ibb ou IIbb.

Deux autres méthodes ont été utilisées pour tenter d'améliorer le pourcentage des complexes Ib, I'b et IIb, II'b:

- Préparation du phénate par action du sodium pulvérulent,
- Réalisation au départ de Ibb ou IIbb d'une substitution sélective d'un seul ligand OPh par un atome de chlore en additionnant lentement une solution benzénique acidulée par HCl.

Les pourcentages des couples de diastéréoisomères et des dérivés de symétrisation obtenus (calculés par rapport au dichlorure mis en oeuvre) sont indiqués pour chacune des séries 1,2 et 1,3 dans les différents types de réaction:

	Série 1,2		Série 1,3	
	Ib + I'b	Ibb	IIb + II'b	IIbb
NaNH ₂	10%	40%	20%	10%
(Na pulvérulent)	25%	22%	25%	0.5%
(Benz/HCl)	10%	(75%) ^a	15%	(60%) ^a

^a Rendement en dichlorure.

* Certains de ces composés ont déjà été préparés par une voie différente [9].

TABLEAU 1
DONNEES RMN (δ , ppm) DES COMPOSES A, B, Ibb et IIbb

Composés	Me ^a	Me ^b	H ^c	Cp ^d
A	s 2.30 (3)	d 1.05 d 1.09 (6)	m 3.09 (1)	s 6.56 (5)
Ibb	s 2.12 (3)	d 0.99 d 1.19 (6)	m 2.85 (1)	s 6.23 (5)
B	s 2.24 (3)	d 1.10 d 1.20 (6)	m 3.11 (1)	s 6.54 (5)
IIbb	s 2.14 (3)	d 1.02 d 1.18 (6)	m 2.86 (1)	s 6.26 (5)

^a Méthyles de Cp'. ^b Méthyles diastéréotopes du groupe CH(Me)₂. ^c H du groupe isopropyle. ^d Pic principal des protons du cycle cyclopentadiényle non substitué.

La méthode au sodium pulvérulent apparaît la plus adaptée dans le cas étudié (*o*-chlorophénol) pour éviter la symétrisation.

Le Tableau 2 donne les caractéristiques des divers couples de diastéréoisomères isolés après séparation chromatographique sur couche mince de Kieselgel et recristallisation dans l'hexane.

Il apparaît que seule la réaction diastéréogène réalisée au départ de l'*o*-chlorophénol est nettement stéréosélective. Cette stéréosélectivité est moins marquée pour les autres phénols considérés, mais les divers essais effectués aussi bien au départ du dichlorure A que du dichlorure B ont toujours conduit aux couples de diastéréoisomères pour lesquels le complexe I (ou II) est majoritaire.

Pour définir les configurations relatives des divers couples de diastéréoisomères, les critères spectroscopiques (IR, RMN) ne peuvent être utilisés au départ par suite de l'absence de repères caractéristiques. Seule l'analyse cristallographique peut apporter la référence indiscutable. Cette analyse a été faite sur la forme F. 150°C du couple IIa, II'a (Oph = OC₆H₃Me₂-2,6 et sur la forme F. 134°C du couple IIb, II'b (Oph = OC₆H₄Cl-2 qui correspondent dans les deux cas à la forme diastéréoisomère minoritaire [10]. Ces deux complexes présentent la même configuration relative et présentent sensiblement la même conformation (Fig. 1).

Cette détermination doit être rapprochée de celle réalisée sur la forme racémique F. 164°C, majoritaire, du diméthyl-2,6 phénoxy (méthyl-3 α,α -diméthyl

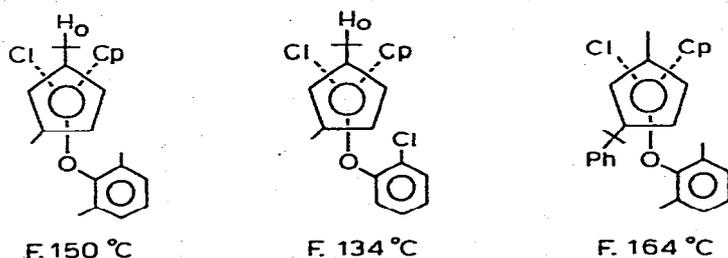


Fig. 1. Configurations, déterminées par analyse cristallographique, des complexes "minoritaires" IIa (isomère F. 150°C) et IIb (isomère F. 134°C). A droite (à titre comparatif), configuration d'un complexe appartenant à la série "majoritaire".

TABLEAU 2
 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COUPLES DE DIASTEREISOIMERES

Phénol	Com- plices no.	Rdt. (%)	Pour- cent- tage rela- tifs	E ^c (C)	Formule	Analyses Tr. (calc.) %			
						C	H	Cl	Ti
HOC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6	Ia	60 ^a	(60) ^b (40) ^b	186	(C ₂₀ H ₂₂ OC ₂ Ti)	67,55 (67,61)	6,87 (6,90)	9,34 (9,07)	12,36 (12,25)
	I'a			181		67,38	7,19	9,17	12,24
	IIa	60	55 45	120		67,45	7,11	9,13	11,75
	II'a			150		67,85	7,01	9,03	12,06
HOC ₆ H ₃ Cl-2	Ib	10	80 20	125	(C ₂₂ H ₂₇ OCITi)	60,68 (60,47)	5,50 (5,58)	18,11 (17,85)	12,19 (12,06)
	I'b			100		60,64	5,59		
	IIb	20	70 30	114		60,67	5,75	17,73	12,19
	II'b			134		60,33	5,72	17,98	12,20
HOC ₆ H ₃ Me-3- CHMe ₂ -6	Ic	30	60 40	110	(C ₂₄ H ₃₁ OCITi)	68,82 (68,82)	7,29 (7,46)	8,84 (8,46)	11,13 (11,44)
	I'c			126		68,91	7,20	8,55	11,27
	IIc	73	55 45	122		68,99	7,67	8,37	11,83
	II'c			135		68,56	7,36	8,29	11,37

^a Rendement global, ^b Pourcentages relatifs calculés à partir des poids brut effectivement isolés (phénol + N₂H₄).

benzyl-1 cyclopentadiényle) cyclopentadiényle titane dont la conformation privilégiée à l'état solide a déjà été publiée et est représentée sur la Fig. 1 [11]. On peut raisonnablement en déduire que la conformation à l'état solide des complexes majoritaires, diastéréoisomères des formes F. 150°C et F. 134°C, sera sensiblement la même que celle du complexe F. 164°C. Si on construit les diverses formes en modèles compacts, il apparaît d'ailleurs que la substitution de l'hydrogène du reste isopropyle par un reste phényle, n'apporte pas de contrainte stérique suffisante pour imposer une transformation radicale de la conformation globale privilégiée de la molécule. La seule contrainte se situe au niveau des groupes CHMe₂ et CMe₂Ph du cycle cyclopentadiényle et place l'hydrogène et le phényle dans des sites opposés.

Pour les complexes porteurs du reste isopropyle, l'hydrogène est en position *endo* par rapport à l'atome de titane, alors que pour les complexes porteurs du groupe C(Me)₂Ph, le reste Ph se trouve en position *exo*.

Ces remarques montrent que l'atome de chlore se situera toujours entre le reste méthyle et le reste isopropyle du cycle cyclopentadiényle substitué. Le ligand aryloxy se situera alors soit à proximité du méthyle dans le cas des isomères minoritaires, soit vers l'isopropyle dans le cas des isomères majoritaires.

En s'appuyant sur ces résultats cristallographiques, on peut alors discuter les données RMN essentielles des couples de complexes dans la série 1,3. Les caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau 3.

Si l'on compare les signaux des deux diastéréoisomères II et II', pour les différents phénols a, b et c, on remarque que tous les complexes minoritaires II' présentent un blindage des protons du groupe méthyle et un déblindage du proton H₀ et des protons des méthyles diastérotopes du groupe isopropyle du ligand cyclopentadiényle, par rapport aux mêmes protons des complexes majoritaires II.

TABLEAU 3

DONNEES RMN (δ , ppm) DES COMPOSES IIa, II'a, IIb, II'b, IIc, II'c

Certaines valeurs ont déjà été rapportées [12] mais nous les redonnons intentionnellement pour supporter notre discussion et être utilisées afin de comparaison avec les incréments signalés plus loin dans la série 1,2 (Tableau 4)

Composés	Me ^a	Me ^b	H ₀ ^c	Cp ^d	Me ^e
IIa	s 2.17 (3)	d 1.05 (6) d 1.16	m 2.75 (1)	s 6.14 (5)	s 2.10 (6)
II'a	s 2.10 (3)	d 1.16 (6) d 1.18	m 2.90 (1)	s 6.13 (5)	s 2.10 (6)
IIb	s 2.20 (3)	d 1.11 (6) d 1.13	m 2.85 (1)	s 6.23 (5)	
II'b	s 2.13 (3)	d 1.15 (6) d 1.19	m 3.00 (1)	s 6.24 (5)	
IIc	s 2.20 (3)	d 1.11 (6) d 1.16	m 2.86 (2)	s 6.24 (5)	s 2.30 (3) ^f
II'c	s 2.10 (3)	d 1.17 (6)	m 2.95 (2)	s 6.23 (5)	s 2.29 (3)

^a Méthyles de Cp'. ^b Méthyles diastérotopes du groupe CH(Me)₂. ^c H du groupe isopropyle. ^d Pic principal des protons du cycle cyclopentadiényle non substitué. ^e Méthyles du groupe aryloxy. ^f Méthyles du groupe CH(Me)₂ du thymol: IIc d 1.16 (6); II'c d 1.17 (6).

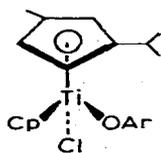


Fig. 2.

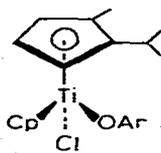


Fig. 3.

En outre, si l'on compare les glissements chimiques du dichlorure F. 157°C avec ceux du complexe diaryloxy F. 144°C, on observe à la fois un blindage des protons du groupe méthyle et des protons du groupe isopropyle dans le composé diaryloxy.

Ces caractéristiques peuvent s'interpréter en admettant que tous les noyaux blindés doivent être situés dans la zone diamagnétique du domaine d'anisotropie du reste aryloxy et on peut alors définir la position du reste aryloxy dans la molécule. La cohérence des résultats de l'analyse spectroscopique s'appuyant au départ sur les données cristallographiques indiscutables, justifie alors l'utilisation des critères spectroscopiques, pour la détermination des configurations relatives des trois couples de diastéréoisomères et permet d'attribuer aux complexes majoritaire II la structure représentée sur la Fig. 2.

Dans la série 1,2, nous ne disposons pas de support cristallographique pour discuter des structures des différents complexes monoaryloxylés. La détermination des configurations relatives des trois couples de diastéréoisomères ne peut être avancée que sur la seule base des données RMN ¹H. On peut cependant tenter d'appliquer à cette série le même type de raisonnement que nous avons utilisé pour la série 1,3.

Il existe un parallélisme entre les données RMN de la série 1,3 et celle de la série 1,2. Les trois caractéristiques RMN que nous avons indiquées pour la série 1,3 se retrouvent en effet pour la série 1,2, soit respectivement pour les incréments des diverses familles de protons (Tableau 4).

Cette cohérence interne nous conduit à proposer pour les complexes majoritaires I de la série 1,2, la structure représentée sur la Fig. 3. Mais il est bien évident, que seule une analyse cristallographique permettrait également dans ce cas d'atteindre une certitude absolue.

TABLEAU 4
CARACTERISTIQUES RMN DES COMPOSES DE LA SERIE 1,2

	Me	H ₀	Me(i-Pr)
Δδ(Ia - I'a)	+0.07	-0.20	-0.11
Δδ(IIa - II'a)	+0.06	-0.20	-0.10
Δδ(Ib - I'b)	+0.09	-0.08	-0.04
Δδ(IIb - II'b)	+0.07	-0.15	-0.05
Δδ(Ic - I'c)	+0.04	-0.05	-0.05
Δδ(IIc - II'c)	+0.10	-0.09	-0.05

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote et tous les solvants utilisés sont anhydres.

CpTiCl_3 est synthétisé à partir de Cp_2TiCl_2 [13],

Les spectres de RMN ont été relevés sur JEOL C 60 HL ou sur Hitachi—Perkin—Elmer R 27 dans CDCl_3 en utilisant le TMS comme référence interne.

Les solvants sont désignée par: E, éther; BZ, benzène; He, hexane; P, pentane.

2,6,6- et 3,6,6-Triméthylfulvènes

A une solution d'éthylate de sodium (préparée à partir de 23 g de sodium et 350 ml d'alcool éthylique), on ajoute goutte à goutte, en agitant à la température du laboratoire, une solution obtenue en mélangeant 80 g (1 M) de méthylcyclopentadiène technique fraîchement distillé et 65 g d'acétone (1.1 M). On laisse sous agitation pendant une nuit. On ajoute alors au mélange réactionnel 1 l d'eau et la phase organique orangée qui surnage est isolée par décantation puis séchée sur chlorure de calcium. Après évaporation et distillation (Eb. 40–50°C/2–3 mmHg) on isole 80 g d'une huile orangée qui contient 90% du mélange de fulvènes. Dans ce mélange, les deux isomères sont dans le rapport: fulvène-1,2/fulvène-1,3 1/4 (Analyse chromatographique en phase vapeur).

La séparation chromatographique en phase vapeur des deux fulvènes est effectuée sur une fraction de distillation: Eb. 50°C relativement plus riche en fulvène 1,2. Cette chromatographie est réalisée sur une colonne à 20% de "Carbowax" sur celite.

Caractéristiques de la colonne utilisée: Longueur: 20 pieds (610 cm); diamètre extérieur: 3/8 pouce (9.5 mm); température de la colonne: 150°C; débit du gaz vecteur (He-U): 200 ml min⁻¹.

Les temps de rétention sont respectivement pour les fulvènes-1,3 et -1,2, 20 et 30 min et les caractéristiques RMN (δ , ppm) de ces deux fulvènes sont voisines de celles signalées par Smith [7]. (Fulvène 1,2: Me (s) 2.27; CH(Me)₂ 2.22; protons cycliques (m) 6.05–6.50. Fulvène 1,3: Me (s) 2.07; CH(Me)₂ 2.12; protons cycliques 6.10–6.57.)

Dichlorures A F. 210°C et B F. 157°C

Ces deux dichlorures ont été obtenus selon trois voies:

1. Par séparation chromatographique du mélange de dichlorures A + B issu du mélange de fulvènes;
2. Par l'intermédiaire des dérivés diaryloxy Ibb et Ibb;
3. Séparément au départ de chacun des fulvènes isolés plus haut.

Voie 1

D'une manière générale, le mode opératoire conduisant directement aux dichlorures est le suivant:

A la température du laboratoire, une solution de 24 g (0.2 M) de mélange de fulvènes dans 200 ml d'éther anhydre est versée lentement sur une suspension de 6.78 g de LiAlH_4 dans 100 ml d'éther anhydre. On maintient une agitation vigoureuse pendant 5 h puis l'organométallique obtenu est versé par petites frac-

tions dans une solution de 44 g (0.2 M) de CpTiCl_2 dans 500 ml d'éther. La solution vire progressivement du jaune au noir en passant par une coloration rouge-brun intense. On laisse l'agitation 15 min après l'addition complète du mélange de fulvènes. Le mélange brut est ensuite soumis à un barbotage d'HCl gazeux pendant 5 min, puis traité par de l'éther saturé d'eau et enfin par HCl au 1/5. Après extraction au benzène, lavage à HCl 1/10 puis à l'eau, on sèche la phase organique sur CaCl_2 . L'évaporation du solvant conduit à 55 g de solide rouge foncé.

Ce brut est alors traité deux fois pendant 10 min au noir animal dans du benzène saturé d'HCl. Cette opération conduit après filtration et évaporation à un solide rouge Sr.

La séparation chromatographique des deux dichlorures A et B est très délicate car elle nécessite plusieurs éluations successives, ce qui entraîne une décomposition progressive des dichlorures. Nous avons donc réalisé cette opération sur un échantillon de 0.8 g de Sr, en travaillant sur couche mince de Kieselgel G 7731 (éluant $\text{BZ}_{\text{HCl}}/\text{He}$ 4/1). Après 5 éluations, on isole après extraction au benzène et recristallisation dans le mélange BZ/He :

— 0.2 g de cristaux rouges très fins F. 210°C (tête d'éluion) * correspondant au dichlorure A. (Trouvé: C, 54.94; H, 5.96; Cl, 23.37; Ti, 15.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Ti}$ calc.: C, 55.11; H, 5.94; Cl, 23.24; Ti, 15.70%.)

— 0.3 g de cristaux rouges F. 157°C : dichlorure B. (Trouvé: C, 55.39; H, 6.04; Cl, 23.22; Ti, 15.63%.)

Voie 2

(a) *Préparation des complexes diaryloxy Ibb et Ibb*. Le solide Sr (55 g) isolé plus haut est dissous dans 600 ml de benzène anhydre. A cette solution benzénique, on ajoute sous forte agitation 12 g (0.32 M) de NaNH_2 puis on laisse tomber goutte à goutte une solution de 32 ml d'*o*-chlorophénol dans 130 ml de benzène. Après agitation à la température du laboratoire pendant environ 1/2 h, le brut réactionnel est filtré sur entonnoir de Bücher puis évaporé. L'huile rouge obtenue est chromatographiée sur colonne de Kieselgel 7734 (éluant E/HE 1/8). On isole deux fractions d'éluion:

— la fraction de tête, qui après évaporation donne 28 g d'une huile orangée. Cette fraction contient les deux produits attendus et le mélange de complexes symétriques et dissymétriques diaryloxylés $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$, $\text{Cp}''_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ et $\text{Cp}'\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPh})_2$.

— la fraction de queue, qui conduit après évaporation à 7 g d'huile rouge qui correspond au mélange des complexes de monosubstitution.

Une nouvelle chromatographie sur Kieselgel G 7731 (éluant E/He 1/10) de la fraction de tête permet d'isoler quatre bandes d'éluion:

La 1ère donne une huile orangée qui contient le mélange des complexes symétriques et dissymétriques.

La 2e abandonne après évaporation 9 g de cristaux orangés du complexe diaryloxylé Ibb, F. $144^\circ\text{C}(\text{He})$. (Trouvé: C, 64.07; H, 5.38; Cl, 14.67; Ti, 9.66. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ti}$ calc.: C, 63.82; H, 5.36; Cl, 14.49; Ti, 9.72%.)

* Cette chromatographie révèle également des traces de dichlorures symétriques $(\text{Cp}')_2\text{TiCl}_2$ et dissymétriques $\text{Cp}'\text{Cp}''\text{TiCl}_2$ qui migrent devant le composé A.

La 3e bande conduit après évaporation et recristallisation dans le pentane à 2 g de l'isomère diaryloxylié Ibb F. 40°C (cristaux orangés, (He) *),

La dernière bande fournit 0.02 g de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ F. 156°C (He). Ce complexe a été identifié à un échantillon authentique obtenu au départ de Cp_2TiCl_2 [5].

(b) *Coupage des complexes Ibb et IIbb par HCl.* On opère sur 2 g (4.1×10^{-3} M) de complexe diaryloxy. Le composé est dissous dans 100 ml de benzène et sous agitation vigoureuse, on ajoute par petites fractions du benzène saturé en HCl.

L'évolution de la coupure est suivie par CCM (éluant E/He 1/1). Lorsque le produit de départ est totalement "coupé", on évapore le solvant et le solide rouge obtenu est recristallisé dans le mélange BZ/P. On isole finalement:

- au départ du complexe F. 40°C, 1 g de dichlorure F. 210°C (rdt. 77%),
- au départ de l'isomère F. 144°C, 1,2 g de dichlorure F. 157°C (rdt. 94%).

Voie 3

Au départ de chacun des fulvènes:

(a) *Dichlorure A.* Selon le mode opératoire décrit plus haut, au départ de 0.7 g 2,6,6-triméthylfulvène, on isole après recristallisation dans le mélange BZ/P 0.66 g de dichlorure F. 210°C.

(b) *Dichlorure B.* Le traitement de 1.8 g de 3,6,6-triméthylfulvène fournit après recristallisation 2 g de cristaux rouges fondant à 157°C **.

Chlorures d'aryloxy di- π -cyclopentadiényle titane: a, b, c (I et I')(II et II')

Ces complexes sont obtenus selon deux voies:

1. Action du phénol convenable sur les dichlorures A et B soit en présence de NaNH_2 , soit en présence de sodium;
2. Coupure ménagée des dérivés diaryloxy correspondants.

Voie 1

Méthode générale de synthèse:

(a) *En présence de NaNH_2 :* Une solution benzénique (80 ml) de 4×10^{-3} mol de dichlorure A (ou B) est portée au reflux du solvant sous atmosphère d'azote. A cette solution bouillante, on ajoute un excès de NaNH_2 en suspension dans du toluène, en maintenant une agitation magnétique vigoureuse.

On laisse ensuite tomber goutte à goutte une solution de 4×10^{-3} mol du phénol convenable dans 30 ml de benzène pendant environ 1/2 h. Le mélange réactionnel est alors laissé au reflux du benzène pendant encore 1/2 h.

Après filtration et évaporation, l'huile rouge obtenue est chromatographiée sur couche mince préparative de Kieselgel G 7731 (épaisseur 0.5 mm; éluant E/He 1/10). Les diastéréoisomères isolés après évaporation du solvant sont recristallisés dans l'hexane. Les caractéristiques physiques et les rendements calculés à partir des poids bruts effectivement isolés sont rapportés dans le Tableau 2.

* L'analyse élémentaire fournit une teneur en C et H toujours excédentaire due à la présence de traces d'o-chlorophénol.

** Une analyse CCM révèle au cours de la synthèse la présence de dichlorures symétriques, uniquement dans le cas de la préparation du dichlorure F. 157°C.

(b) *En présence de Na*: Cette méthode a été envisagée uniquement au départ de l'*o*-chlorophénol. On prépare initialement $4 \times 10^{-3} M$ de sodium finement pulvérisé en agitant vigoureusement ce sodium dans du toluène bouillant. Le toluène est ensuite décanté et remplacé par 7 ml de THF. On ajoute alors $4 \times 10^{-3} M$ de phénol et on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à disparition du sodium.

Cette solution de phénate est versée goutte à goutte sur $4 \times 10^{-3} M$ de dichlorure A (ou B) en solution dans 20 ml de THF et portée à douce ébullition.

Le mélange réactionnel est laissé 1 h au reflux du solvant sous bonne agitation. Après traitement convenable, la séparation chromatographique est réalisée comme précédemment.

Voie 2

Cette voie a été utilisée uniquement dans le cas des complexes Ibb et IIbb.

Cette coupure est réalisée sur 1 g ($2.04 \times 10^{-3} M$) de complexe diaryloxy dissous dans 50 ml de benzène. Le benzène saturé d'acide chlorhydrique est ajouté goutte à goutte sous agitation vigoureuse et à la température du laboratoire.

L'évolution de la réaction est suivie par analyse chromatographique sur couche mince de Kieselgel G 7731 (éluant E/He 1/10). Dès la disparition du produit de départ, on évapore le solvant et le solide rouge obtenu est chromatographié sur plaques de gel de silice. On isole après recristallisation dans l'hexane:

— au départ de Ibb: 50 mg du complexe monosubstitué Ib, F. 125°C, 10 mg du diastéréoisomère I'b, F. 100°C.

— au départ de IIbb: 80 mg du complexe II'b, F. 134°C, 45 mg du diastéréoisomère Iib, F. 114°C.

Bibliographie

- 1 (a) J. Tiroufflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257; (b) F. le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tiroufflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C 13; (c) A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tiroufflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C.* 280 (1975) 477.
- 2 C. Moise, J.C. Leblanc et J. Tiroufflet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6272.
- 3 H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 249.
- 4 J.C. Leblanc, C. Moise et T. Bounthakna, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C.* 278 (1974) 973.
- 5 J. Besançon, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 63.
- 6 (a) S. McLean et P. Haynes, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 2385; (b) A. Laporterie, J. Dubal et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) C3; (c) R.B. Larrabee, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 313.
- 7 W.B. Smith, S. Biesemeier et D.L. Deavenport, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1971) 2853.
- 8 J. Besançon et al., *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 9 A. Dormond, Ou. Khan et J. Tiroufflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C.* 278 (1974) 1207.
- 10 J. Besançon, S. Top, J. Tiroufflet, C. Lecomte, Y. Dusausoy et J. Protas, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 153.
- 11 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tiroufflet et A. Dozmond, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 67.
- 12 A. Dormond, J. Tiroufflet et F. le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 71.
- 13 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.