

CHLORURES DE MONO- ET DIALKYL-ZIRCONOCÈNE ET -HAFNOCÈNE

P. RENAUT, G. TAINURIER* et B. GAUTHERON

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

(Reçu le 3 octobre 1977)

Summary

Condensation of cyclopentadienyl anions obtained from fulvenes and tetrachloride metal to prepare $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$, R = alkyl; M = Zr or Hf is described. The prochiral complexes $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$ are prepared in a similar way from MCl_4 (M = Zr), but the best method uses $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$ or $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{HfCl}_3$, 2THF. Preparation of this adduct is described.

Résumé

La condensation d'anions cyclopentadiényliques issus de fulvènes sur MCl_4 conduit aux composés $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$, R = alkyl; M = Zr ou Hf. Les composés $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$ ont été préparés à partir de ZrCl_4 ou mieux à partir des trichlorures $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$ ou $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{HfCl}_3$, 2THF. La synthèse de ce dernier complexe est décrite.

Introduction

Bien que les dichlorures de titanocène portant des groupes alkyles sur les cycles cyclopentadiényles soient connus depuis fort longtemps [1], les composés isolentiques du zirconium et du hafnium ont été relativement peu étudiés. Si l'on excepte les complexes dérivant de l'indène ou du fluorène [2], la série des dichlorures de zirconocène et hafnocène substitués se limite au type $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ dans lequel chaque cycle cyclopentadiényle porte un groupe méthyle [3] ou un groupe t-butyle [4]. Or, il est bien connu dans la série des métallocènes que l'introduction d'un substituant modifie dans des proportions souvent importantes les caractéristiques physiques et chimiques du complexe. A l'appui de cette affirmation on peut remarquer par exemple les différences considérables qui existent entre les hydrures $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_n$ [5,6] et $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{ZrH}_2$ [7]. Pour cette raison il paraissait intéressant d'étendre la série des complexes $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$.

D'autre part, on ne connaît aucun complexe prochiral du zirconium et du

TABLEAU 1

COMPLEXES DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM PRÉPARÉS SUIVANT LES VOIES A OU B

R	Chlorure de départ	Fuivène dérivé de:	Méthode	F (°C)	Rdt. (%)	Formule ^a	Spectre de masse (principaux fragments) ^b (<i>m/e</i>)
<i>(RCp)₂MCl₂</i>							
Me ₂ CH	ZrCl ₄	MeCOMe	A	135	31	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ Zr	374 (M) ⁺ , 338 (M - HCl) ⁺ , 323 (M - HCl - Me) ⁺ , 302 (M - 2 HCl) ⁺ , 267 (M - RCp) ⁺
Me ₂ CH	HfCl ₄	MeCOMe	A	129	21	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ Hf	464 (M) ⁺ , 428 (M - HCl) ⁺ , 413 (M - HCl - Me) ⁺ , 357 (M - RCp) ⁺ , 107 (RCp) ⁺
PhCH ₂	ZrCl ₄	PhCHO	A	118	27	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₂ Zr	470 (M) ⁺ , 434 (M - HCl) ⁺ , 315 (M - RCp) ⁺ , 279 (M - HCl - RCp) ⁺
PhCH ₂	HfCl ₄	PhCHO	A	110	31	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₂ Hf	405 (M - RCp) ⁺ , 155 (RCp) ⁺
PhCHMe	ZrCl ₄	PhCOMe	A	146-150 ^c	35	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ Zr	498 (M) ⁺ , 462 (M - HCl) ⁺ , 329 (M - RCp) ⁺ , 419 (M - RCp) ⁺
PhCHMe	HfCl ₄	PhCHO	B	138-142 ^c	77	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ Hf	526 (M) ⁺ , 490 (M - HCl) ⁺ , 348 (M - RCp) ⁺
PhCMe ₂	ZrCl ₄	MeCOMe	B	215	63	C ₂₈ H ₃₀ Cl ₂ Zr	493 (M - Cp) ⁺ , 260 (M - 2 HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
PhCMe ₂	HfCl ₄	MeCOMe	B	211	41	C ₂₈ H ₃₀ Cl ₂ Hf	
<i>(RCp)₁CpMCl₂</i>							
Me ₂ CH	ZrCl ₄	MeCOMe	A	116	17 ^d	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ Zr	332 (M) ⁺ , 296 (M - HCl) ⁺ , 281 (M - HCl - Me) ⁺ , 267 (M - Cp) ⁺ , 260 (M - 2 HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
Me ₂ CH	CpZrCl ₃	MeCOMe	A	116	42	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ Zr	"
Me ₂ CH	CpHfCl ₃ , 2THF	MeCOMe	A	105	62	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ Hf	422 (M) ⁺ , 386 (M - HCl) ⁺ , 371 (M - HCl - Me) ⁺ , 357 (M - Cp) ⁺ , 315 (M - RCp) ⁺
PhCH ₂	ZrCl ₄	PhCHO	A	140	25 ^d	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ Zr	380 (M) ⁺ , 344 (M - HCl) ⁺ , 315 (M - Cp) ⁺ , 279 (M - Cp - HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
PhCH ₂	CpZrCl ₃	PhCHO	A	149	30	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ Zr	380 (M) ⁺ , 344 (M - HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
PhCHMe	ZrCl ₄	PhCOMe	A	134	15 ^d	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ Zr	279 (M - Cp - HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
PhCHMe	CpZrCl ₃	PhCHO	B	134	30	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ Zr	304 (M) ⁺ , 358 (M - HCl) ⁺ , 329 (M - Cp) ⁺ , 293 (M - Cp - HCl) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
PhCMe ₂	CpZrCl ₃	MeCOMe	B	162	71	C ₁₉ H ₂₀ Cl ₂ Zr	"
PhCMe ₂	CpHfCl ₃ , 2THF	MeCOMe	B	152	50	C ₁₉ H ₂₀ Cl ₂ Hf	408 (M) ⁺ , 373 (M - Cl) ⁺ , 343 (M - Cp) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺
Me ₃ C	CpZrCl ₃	MeCOMe	B	140	31	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ Zr	433 (M - Cp) ⁺ , 315 (M - RCp) ⁺
							346 (M) ⁺ , 331 (M - Me) ⁺ , 311 (M - Cl) ⁺ , 295 (M - Cl - CH ₄) ⁺ , 281 (M - Cp) ⁺ , 225 (M - RCp) ⁺

^a Les composés pour lesquels une formule moléculaire est indiquée ont donné les résultats analytiques correspondant à cette formule. ^b Sont indiqués les fragments correspondant à 90°Zr et 180°Hf. ^c Point de fusion du mélange des deux diastéréoisomères. ^d La séparation chromatographique utilisée entraîne des pertes variables.

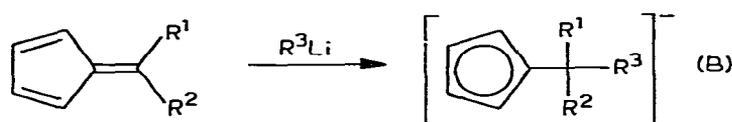
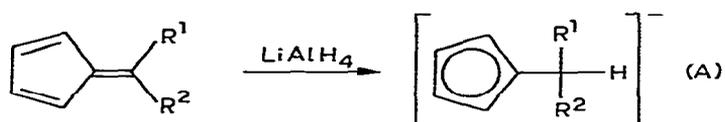
hafnium. Or ces composés sont les précurseurs des complexes pseudo-tétraédriques à chiralité centrométallée, dont l'intérêt est évident pour l'approche stéréochimique des mécanismes réactionnels.

Cet article est consacré à la synthèse des dichlorures de zirconocène et de hafnocène du type $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2 = (\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ et $(\eta^5\text{RC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2 = (\text{RCp})\text{CpMCl}_2$. Les premiers résultats de ce travail ont fait l'objet de publications préliminaires [8,9].

Résultats et discussion

Complexes $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$

Ces complexes ont été obtenus à partir du tétrachlorure métallique et de divers anions alkylcyclopentadiényles. Ces anions peuvent être facilement préparés à partir de fulvènes par les voies classiques A et B:



La voie A a l'avantage de fournir un anion directement utilisable. La voie B est plus délicate. En effet, il est nécessaire d'éviter les réactions d'échange d'halogène au moment de la condensation sur le tétrachlorure métallique, ce qui oblige à préparer le lithien R^3Li à partir du dérivé chloré correspondant. De plus plusieurs essais ont montré que le rendement final en dichlorure du métallocène dépend très étroitement de la pureté du lithien cyclopentadiénylique intermédiaire; ces lithiens ont été isolés en mettant à profit leur insolubilité dans l'éther éthylique. L'ordre d'introduction des groupes R^1 , R^2 , R^3 n'est pas indifférent, tout au moins dans le cas de groupes aryles [10]. Enfin, dans le cas des complexes accessibles par les deux méthodes, des essais préliminaires ont montré que la voie B apparaît souvent préférable. Le Tableau 1 indique les rendements obtenus.

Complexes $(\text{RCp})\text{CpZrCl}_2$

L'accès aux dichlorures de monoalkylzirconocène peut être envisagé à partir des deux substrats: ZrCl_4 et CpZrCl_3 .

(a) ZrCl_4 . La substitution successive d'un atome de chlore par un reste cyclopentadiényle, puis d'un deuxième atome de chlore par un reste alkylcyclopentadiényle devrait théoriquement conduire au dichlorure attendu. En fait l'action d'une mole de cyclopentadiénylesodium sur une mole de tétrachlorure de zirconium, suivie de l'addition d'une mole d'anion alkylcyclopentadiényle conduit au mélange des deux dichlorures Cp_2ZrCl_2 et $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$. Ce résultat montre que la réaction ne s'arrête pas au stade de la monosubstitution d'un chlore, mais

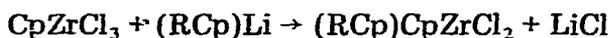
conduit directement au composé disubstitué malgré le défaut de réactif. Ces résultats sont identiques si l'on inverse l'ordre d'introduction des deux anions cyclopentadiényles.

Par contre, une addition simultanée des deux cyclopentadiénylsodium donne bien le mélange des deux dichlorures symétriques et du dichlorure dissymétrique:



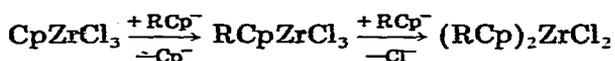
La séparation chromatographique des trois composants du mélange est possible à condition d'utiliser un éluant contenant du chlorure d'hydrogène dissous. Ces conditions ont permis d'isoler les trois complexes $(\text{RCp})\text{CpZrCl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}$, PhH_2 , PhCHMe).

(b) CpZrCl_3 : La voie précédente à l'avantage d'utiliser un substrat commercial, cependant elle entraîne des difficultés expérimentales considérables au niveau de la séparation des complexes. Ces difficultés n'ont pas pu être surmontées dans les cas où $\text{R} = \text{Me}$, Me_3C ou PhCMe_2 . Ces complexes, ainsi que ceux précédemment préparés à partir de ZrCl_4 ont été obtenus par action de l'alkylcyclopentadiényllithium sur CpZrCl_3 selon:

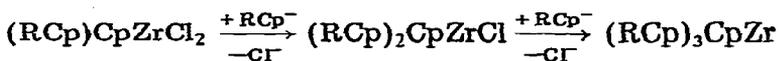


Cette voie apparaît donc plus générale que la précédente, toutefois, il faut signaler la présence, à côté du composé cherché, d'une certaine quantité de dichlorure de dialkylzirconocène. Ce produit de symétrisation apparaît en quantité généralement faible mais non négligeable dans le cas où $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}$ ou Me_3C . Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat qui a déjà été signalé dans la série du titane [11].

(1) Remplacement d'un reste cyclopentadiényle par un reste alkylcyclopentadiényle à partir de CpZrCl_3 ou à partir de $(\text{RCp})\text{CpZrCl}_2$:



(2) Redistribution des ligands en passant par des complexes intermédiaires contenant trois ou quatre ligands cyclopentadiényles:



Complexes $(\text{RCp})\text{CpHfCl}_2$

Comme on pouvait le prévoir, compte tenu des résultats obtenus dans le cas du zirconium, la condensation simultanée des anions Cp^- et RCp^- sur le tétrachlorure de hafnium conduit au mélange des trois dichlorures de hafnocène possibles. Ces complexes ont été mis en évidence par chromatographie sur couche mince, toutefois leur stabilité, dans les conditions utilisées est trop faible pour permettre leur séparation à des fins préparatives. D'autre part, plusieurs essais de cristallisation fractionnée ont échoué.

Cet échec nous a amenés à tenter la synthèse de CpHfCl_3 . Les données de la littérature relatives aux trihalogénures de cyclopentadiénylhafnium sont très fragmentaires: le tribromure CpHfBr_3 a été mentionné dans un brevet, mais n'apparaît pas avoir été caractérisé de façon sûre [12]. D'autre part,

TABLEAU 2

DEPLACEMENT CHIMIQUE (δ , ppm) DES PROTONS CYCLOPENTADIENYLIQUES DANS LES COMPLEXES DES METAUX DE LA COLONNE IVA

M	Cp ₂ MCl ₂	CpMCl ₃	Réf.
Ti	6.58 (THF)	7.28 (THF)	14
Zr	6.50 (THF)	6.65 (THF)	14
Hf	5.82 (C ₆ D ₆)	6.33 (THF)	—

Chandrasekaran [13] mentionne la couleur de CpHfCl₃ sans autre donnée.

Si l'on condense le dicyclopentadiénylmagnésium sur le tétrachlorure de hafnium, dans les conditions utilisées par Reid (xylène, 110°C) pour préparer CpZrCl₃ [14], on obtient essentiellement le dichlorure Cp₂HfCl₂, toutefois, on note la présence d'un autre composé caractérisé en RMN par un singulet à δ 6.25 ppm (C₆D₆, TMS). La même condensation effectuée à 0°C donne exclusivement le dichlorure, par contre, si on opère à la température du reflux de la décaline, on obtient un mélange nettement enrichi en le composé qui présente un signal à δ 6.25 ppm. La recristallisation du brut réactionnel dans le THF conduit avec un rendement global de 25% au complexe CpHfCl₂, 2THF. L'identification de ce composé repose sur la spectroscopie de RMN, la spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire. En ce qui concerne la valeur du déplacement chimique des protons cyclopentadiényliques de ce complexe (δ 6.33 ppm pour l'adduit; δ 6.25 ppm avant addition de THF), on peut remarquer qu'elle correspond au déblindage normalement observé lorsqu'on passe du complexe Cp₂MCl₂ au complexes CpMCl₃ (Tableau 2).

De plus, l'utilisation de l'adduit précédent comme précurseur des dichlorures prochiraux (RCp)₂CpHfCl₂ peut, en outre, être considérée comme une caractérisation supplémentaire de ce composé.

Ces complexes (Tableau 1) s'obtiennent lorsqu'on oppose, mole à mole, un anion cyclopentadiényle substitué à HfCl₃. Dans les deux exemples étudiés la réaction s'accompagne, comme dans le cas des complexes du zirconium ou du titane d'une redistribution des ligands qui entraîne notamment la présence du complexe (RCp)₂HfCl₂ dans le brut réactionnel. Cependant, ce composé peu abondant est facilement éliminé par recristallisation.

Caractéristiques physicochimiques des dichlorures de zirconocène et de hafnocène substitués

Le Tableau 1 appelle plusieurs remarques:

(1) La perte de symétrie provoquée par la substitution au niveau des ligands cyclopentadiényles entraîne un abaissement du point de fusion. Cet abaissement est encore plus important dans le cas des structures prochirales (RCp)₂CpMCl₂, et traduit vraisemblablement la disparition de l'axe C₂ existant dans les complexes (RCp)₂MCl₂. On peut noter en outre que la présence d'un ou de deux groupes alkyles sur les cycles augmente généralement la solubilité des dichlorures dans les solvants courants.

(2) Enfin, en ce qui concerne les spectres de RMN des complexes préparés, on

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES DE RMN DES PROTONS CYCLOPENTADIENYLIQUES DES COMPOSES (RCp)₂MCl₂ ET (RCp)CpMCl₂ (δ ppm, CDCl₃, TMS)

R	(RCp)CpZrCl ₂		(RCp) ₂ ZrCl ₂	(RCp)CpHfCl ₂		(RCp) ₂ HfCl ₂
	H Cp	H R—Cp	H R—Cp	H Cp	H R—Cp	H R—Cp
Me ₂ CH	6.47s	6.32m	6.25m	6.34s	6.19m	6.15m
Me ₃ C	6.45s	6.40m	6.32q			
PhCH ₂	6.40s	6.28m	6.21s			6.08s
PhCHMe	6.38s	5.96m	5.85m			5.75m
		6.30m	6.12m			6.04m
		6.55m	6.50m			6.39m
PhCMe ₂	6.22s	6.39m	6.02t	6.14s	6.25m	5.88t
			6.35t		6.34m	6.23t

constate d'importantes modifications au niveau des signaux des protons cyclopentadiényliques (Tableau 3). Si l'on compare en effet les complexes isoleptiques des métaux de la Colonne IVA, on note la séquence $\delta\text{Cp}(\text{Ti}) > \delta\text{Cp}(\text{Zr}) > \delta\text{Cp}(\text{Hf})$ qui traduit l'électronégativité relative décroissante des trois atomes métalliques.

De plus, pour les dichlorures prochiraux (RCp)CpMCl₂, le déplacement chimique des protons du cycle non substitué dépend très étroitement de la nature du groupe R porté par le cycle opposé. Ainsi, pour R = Me₂CH, Me₃C (M : Zr) ce déplacement est très proche de celui observé pour Cp₂ZrCl₂ (δ 6.52 ppm). Par contre, si le substituant R contient un groupe phényle, la résonance des protons du cycle non substitué est déplacée vers les champs forts. Le blindage le plus important est observé dans le cas du complexe (PhCMe₂Cp)CpZrCl₂ dont les protons du cycle non substitué résonnent à δ 6.22 ppm. Ces résultats peuvent s'interpréter comme l'ont fait Sullivan et Little [1] dans la série du titane en envisageant une conformation privilégiée du groupe R plaçant le cycle C₅H₅ dans la zone diamagnétique du reste phényle porté par le cycle opposé. Toutefois, cette interprétation doit être envisagée avec prudence. En effet, on observe une rupture peu nette dans les valeurs des déplacements chimiques des protons du cycle non substitué dans les complexes portant un groupe aryle, par rapport à ceux qui comportent un groupe alkyle. L'effet diamagnétique du groupe phényle n'apparaît donc pas suffisant pour expliquer à lui seul les valeurs observées; il faudrait tenir compte, en outre, de l'effet électronique du substituant transmis par l'intermédiaire de l'atome métallique.

Dans le cas des composés symétriques (RCp)₂MCl₂, l'influence d'un substituant sur les protons du cycle opposé se manifeste de la même façon. En effet, si l'on prend comme référence le complexe (PhCMe₂Cp)CpHfCl₂, on observe pour le déplacement chimique des protons du cycle substitué les valeurs δ 6.25 et 6.34 ppm. Par contre, si l'on envisage le complexe (PhCMe₂Cp)₂HfCl₂, ce qui revient à substituer le cycle libre du composé précédent, on obtient les valeurs δ 5.88 et 6.23 ppm. L'introduction du deuxième substituant entraîne donc un effet de blindage pour les protons cyclopentadiényliques du cycle opposé.

Partie expérimentale

Les synthèses ont été conduites en atmosphère inerte, mais la purification des dichlorures obtenus a été effectuée sans inconvénient en présence d'air ambiant. Les fulvènes ont été préparés par les méthodes classiques [15,16] et purifiés par chromatographie ou distillation.

Les chlorures métalliques $ZrCl_4$ (Merck) ou $HfCl_4$ (Alpha Inorganics) ont été utilisés sans purification préalable.

Synthèse des dichlorures de dialkylmétallocène

Méthode A. A une suspension refroidie à $0^\circ C$ d'aluminohydru de lithium (0.94 g, 25 mmol) dans 200 ml de THF, on ajoute une solution de 25 mmol de fulvène dans 10 ml de THF. Le mélange résultant est ajouté lentement à une suspension de 12.5 mmol de tétrachlorure métallique. Après agitation pendant 12 h, on traite par l'éther saturé d'eau et d'acide chlorhydrique, puis on filtre. Le précipité est extrait au chlorure de méthylène. Le complexe est ensuite isolé par évaporation puis purifié par recristallisation dans l'heptane ou dans le mélange benzène/hexane.

Méthode B. A une solution de 100 mmol de fulvène dans 80 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte, 100 mmol de lithien préparé à partir de chlorobenzène ou de chlorométhane. On agite pendant 1 h, puis on purifie le lithien cyclopentadiénylique intermédiaire par lavages successifs à l'éther.

Ce lithien est ensuite dissous dans le THF, puis ajouté à une suspension de 45 mmol de tétrachlorure métallique dans 150 ml de THF à $0^\circ C$. On agite pendant douze heures puis on évapore et recristallise (benzène/hexane).

Synthèse des dichlorures de monoalkylzirconocène

(a) A partir de $ZrCl_4$. A une suspension de $ZrCl_4$ (4.66 g, 20 mmol) dans 30 ml de THF, on ajoute lentement et simultanément: (1) la solution préparée à $-40^\circ C$ à partir de 0.48 g (20 mmol) d'hydru de sodium et de 1.32 g (20 mmol) de cyclopentadiène fraîchement distillé et (2) la solution obtenue par réduction de 20 mmol de fulvène par 20 mmol de $LiAlH_4$ dans 30 ml de THF. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant une nuit, puis traité par de l'éther saturé d'acide chlorhydrique. On filtre, puis on évapore.

Le mélange des trois dichlorures de zirconocène est ensuite séparé par chromatographie sur silice Merck 7734 par élution avec le mélange benzène/hexane/tétrachlorure de carbone 4/1/1 contenant HCl dissous (0.04 mmol l^{-1}). On fractionne systématiquement et les fractions sont analysées par chromatographie sur couche mince (silice Merck 7731, éluant précédent, observation en lumière UV 366 nm). On obtient dans l'ordre d'élution: le composé symétrique $(RCp)_2ZrCl_2$; le dichlorure cherché $(RCp)CpZrCl_2$; enfin, le dichlorure de zirconocène.

(b) A partir de $CpZrCl_3$. $CpZrCl_3$ a été préparé selon le mode opératoire décrit par Reid [14]. L'utilisation d'un excès de 10% de $ZrCl_4$ évite la formation parasite de Cp_2ZrCl_2 .

A une suspension de 2.5 g (9.55 mmol) de $CpZrCl_3$ dans 60 ml de THF, on ajoute, sous azote et en agitant, une solution contenant 9.55 mmol d'anion alkylcyclopentadiényle (préparé selon l'une des deux méthodes A ou B). On main-

tient l'agitation pendant une nuit, on acidifie (méthode A), puis on évapore et recristallise dans l'heptane.

Synthèse des dichlorures de monoalkylhafnocène

$CpHfCl_3$, 2THF. Cette synthèse est entièrement conduite en atmosphère inerte. A une suspension de 7.65 g (24 mmol) de tétrachlorure de hafnium dans 15 ml de décaline (mélange commercial Fluka distillé au préalable sous azote) portée à reflux, on ajoute en 1 h une suspension de 1.68 g : 11 mmol de dicyclopentadiénylmagnésium [17] dans 30 ml de décaline. Le reflux est maintenu une demi-heure supplémentaire. Le mélange réactionnel refroidi à 0°C est additionné de 40 ml de pentane, puis filtré. Le précipité est lavé au pentane, extrait au benzène. L'évaporation du benzène laisse un résidu qui est recristallisé dans le THF. On obtient 3 g de cristaux incolores très sensibles à l'air. F_{dec} 125°C (capillaire). Rdt. 25%. Analyse: tr.: C, 30.31; H, 4.25; Cl, 21.66. $C_{13}H_{21}O_2Cl_3Hf$ calc.: C, 31.59; H, 4.28; Cl, 21.52% RMN (δ , ppm) (C_6D_6 , réf. int. TMS): 1.37m (8); 3.85m (8); 6.33s (5). Masse: 350 ($CpHfCl_3$)⁺ 5%; 315 ($CpHfCl_2$)⁺ 100%; 289 ($C_3H_3HfCl_2$)⁺ 30%; 250 ($HfCl_2$)⁺ 12%; 66 (C_5H_6)⁺ 53%; 65 (C_5H_5)⁺ 60%.

(*MeCHCp*) $CpHfCl_2$ et (*PhCMe_2Cp*) $CpHfCl_2$. La synthèse de ces composés est en tout point semblable à celle des composés isoleptiques du zirconium décrite ci-dessus.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Vincent Atger pour sa collaboration technique.

Bibliographie

- 1 M.F. Sullivan et W.F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 277.
- 2 E. Samuel et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.
- 3 L.T. Reynolds et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.
- 4 A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.M. Brainina, N.S. Kochetkova, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci.*, (1969) 1220.
- 5 B.D. James, R.K. Nandz et M.G.H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1979.
- 6 P.C. Wailes et H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 7 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner et J.E. Bercaw, *J. Amer. Soc. Chem.*, 98 (1976) 6733.
- 8 G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut et P. Etievant, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 281 (1975) 951.
- 9 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.* 127 (1977) C35.
- 10 S. Couturier, B. Gautheron, P. Renaut et G. Tainturier, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 284 (1977) 323.
- 11 OU Khan, A. Dormond et J.P. Letourneux, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 149.
- 12 A.E. Barkdoll et J.C. Lorenz, *U.S. Pat.* 3038915 1952.
- 13 E.S. Chandrasekaran, R.H. Grubbs et C.H. Brubaker Jr., *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 49.
- 14 A.F. Reid et P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 329.
- 15 G. Crane, C.E. Boord, A.L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1237.
- 16 J.L. Kice et F.M. Parham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3792.
- 17 W.F. Barber, *Inorg. Synth.*, 6 (1960) 11.