

*Journal of Organometallic Chemistry*, 132 (1977) 149-162  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

ECHANGE DE LIGANDS MONO- ET  
 PENTA-HAPTOCYCLOPENTADIENYLES EN SERIE DU TITANOCENE

OU KHAN, A. DORMOND et J.P. LETOURNEUX

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au CNRS (LA 33),  
 Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 16 juillet 1976)

SUMMARY

The action of cyclopentadienyl anions on the compounds  $Cp_2TiA_2$  is described (Cp = substituted or non-substituted cyclopentadienyl ring, A = Cl,  $\eta^1$ -Cp or aryloxy group). In all cases the redistribution of cyclopentadienyl ligands, either by direct substitution at the  $\eta^1$  or  $\eta^5$  ligands, or by intermolecular exchange of  $\eta^1$  ligands, was observed.

RESUME

Les auteurs décrivent l'action des anions cyclopentadiéniyles sur les complexes  $Cp_2TiA_2$  (Cp : cycle cyclopentadiéniyle substitué ou non ; A : Cl,  $\eta^1$ -Cp ou reste aryloxy). On assiste dans tous les cas à une redistribution des ligands cyclopentadiéniyles. Celle-ci a lieu par substitution directe au niveau des ligands  $\eta^1$  ou  $\eta^5$ , ou par échange intermoléculaire des ligands  $\eta^1$ .

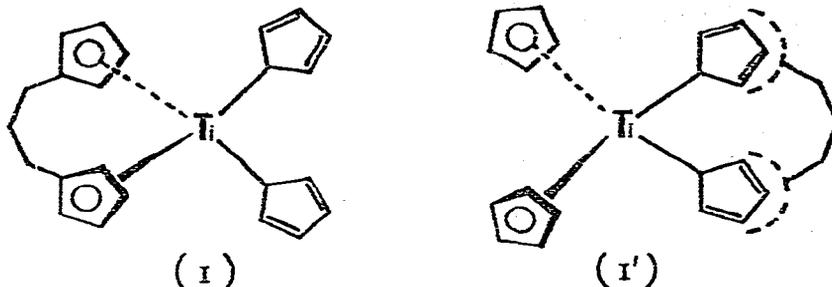
INTRODUCTION

Lorsqu'on oppose un organolithien issu d'un fulvène à un complexe  $(\eta^5-Cp)_2TiCl_2$ , les produits de redistribution isolés en fin de réaction ne sont pas compatibles avec la seule hypothèse d'un réarrangement par l'intermédiaire d'une fluctuation  $\eta^1 - \eta^5$  opérant sur les complexes intermédiaires. Il faut admettre qu'à cette éventuelle fluctuation se superpose un échange des ligands cyclopentadiéniyles [1,2].

D'autre part, l'action du dianion  $(C_5H_4CH_2CH_2CH_2C_5H_4)^{2\ominus}$  sur  $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$  conduit à la formation concurrentielle des deux complexes

tétracyclopentadiényles I et I', dans les proportions  $\frac{I}{I'} = \frac{7}{3}$ . La composition de ce mélange ne varie pas avec le temps de réaction [3].

Ce résultat ne peut être interprété par une fluctuation  $\eta^5 - \eta^1$  de I' qui devrait conduire à la transformation totale de la forme I' en forme I.



Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour interpréter ce résultat. Mais l'éventualité d'un échange des ligands cyclopentadiényles, soit par substitution directe, soit par échange intermoléculaire postérieurement à la condensation est en bon accord avec les données expérimentales.

Afin de préciser le processus d'échange de ligands cyclopentadiényles, ce mémoire décrit les résultats obtenus si on oppose les anions cyclopentadiényles, d'une part aux complexes du type  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$  et aux complexes tétracyclopentadiényles qui en dérivent, d'autre part aux composés  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiA}_2$  où A est un ligand aryl ou aryloxy.

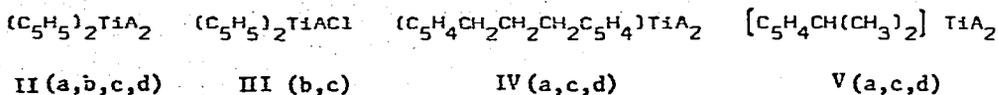
#### ACTION DES ANIONS CYCLOPENTADIENYLES SUR LES DICHLORURES DE TITANOCENE ET ECHANGE DES LIGANDS SUR LES COMPLEXES TETRACYCLOPENTADIENYLES OBTENUS.

Les complexes tétracyclopentadiényles sont extrêmement sensibles à l'action de l'air et de l'oxygène et leur dosage présente de nombreuses difficultés. Pour résoudre ces problèmes analytiques, nous avons recherché une réaction instantanée et sélective des liaisons  $\text{Ti}-\eta^1\text{-Cp}$  conduisant à des produits stables et facilement identifiables.

Nous avons utilisé, à cet effet, l'action de  $\text{CCl}_4$  qui conduit quantitativement aux dichlorures du type  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  par coupure exclusive des liaisons  $\text{Ti}-\eta^1\text{-Cp}$ . Ces dichlorures sont facilement dosables après cristallisation.

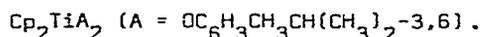
Dans les conditions expérimentales utilisées, les liaisons  $\text{Ti}-\text{O}$ ,  $\text{Ti}-\text{C}$  et  $\text{Ti}-\eta^5\text{-Cp}$  restent inaltérées. Cette inertie a été vérifiée sur les composés II à V. Ceux-ci soumis pendant 18 heures à l'action de  $\text{CCl}_4$  à 20°C ne montrent aucune altération sensible en fin de réaction.\*

\* Ia subit une légère destruction conduisant à des produits non identifiés.



a, A = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; b, A = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ; c, A = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; d, A = OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3.

Tous les complexes tétracyclopentadiényles ont été préparés en condensant une mole du dichlorure de titanocène convenable avec deux équivalents d'anion cyclopentadiényle [4]. Lorsque ces complexes ne peuvent être isolés à l'état cristallisé, on contrôle l'absence de dichlorure de départ dans les produits de réaction. On traite les complexes tétracyclopentadiényles obtenus par CCl<sub>4</sub> et le brut réactionnel obtenu est immédiatement dosé par spectroscopie R.M.N ou après transformation des dichlorures en leurs analogues diaryloxylés [5] :



Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1.

Dans les séquences réactionnelles A et C<sub>1</sub>, on retrouve normalement "in fine" les dichlorures de départ avec des rendements quantitatifs. La séquence F conduit exclusivement au dichlorure ponté. Par contre, la réaction G donne un mélange des deux dichlorures symétriques [3].

Si l'on compare les résultats obtenus selon les séquences B<sub>1</sub> et D<sub>1</sub>, les résultats montrent qu'au stade de la condensation, il n'y a pas exclusivement une substitution des ligands Cl par les anions cyclopentadiényles. En effet, une telle exclusivité conduirait :

- soit à l'isolement, dans chaque cas, du seul dichlorure de départ si l'on admet l'hypothèse d'un complexe intermédiaire rigide (sans possibilité de fluctuation η<sup>1</sup> - η<sup>5</sup> pour le dérivé tétracyclopentadiényle),
- soit à une identité des pourcentages des produits de redistribution dans l'hypothèse d'un complexe intermédiaire avec possibilité de fluctuation η<sup>1</sup>-η<sup>5</sup>.

Mais trois autres données apparaissent caractéristiques.

a) l'apparition de dichlorure symétrique Cp'<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> au cours de la réaction B<sub>0</sub> où l'on utilise un défaut d'anion cyclopentadiényle par rapport au dichlorure Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> ;

b) le remplacement du groupe méthyle par un groupe isopropyle sur les cycles η<sup>5</sup>-cyclopentadiényles du dichlorure initial ne modifie pas les pourcentages relatifs des dichlorures (séquences D<sub>1</sub> et E).

TABLEAU I

Dichlorure initial	Anion cyclopentadiényle	Pourcentage des complexes obtenus			Sigle de la séquence réactionnelle
		Cp <sub>2</sub>	CpCp <sub>1</sub>	(Cp <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>⊖</sup>	100	-	-	A
	1C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	55	40	5	Bo
	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	45	30	25	B <sub>1</sub>
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	-	-	100	C <sub>1</sub>
	2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>⊖</sup>	15	40	45	D <sub>1</sub>
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>⊖</sup>	15	40	45	E
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>⊖</sup>	0	0	100	F
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>⊖</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	30	0	70	G

Dans tout ce qui suit, Cp<sub>1</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>

c) les proportions des produits formés apparaissent sensiblement invariantes lorsqu'on fait varier le temps de la réaction. En effet, si le traitement par  $\text{CCl}_4$  intervient après 48 heures, on retrouve les mêmes pourcentages.

On doit donc conclure qu'à la réaction de substitution des ligands Cl par les anions cyclopentadiényles se superpose une réaction de substitution directe des ligands cyclopentadiényles.

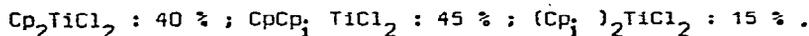
Le tableau 2 rapporte les résultats expérimentaux obtenus lorsque l'on ajoute dans les différents cas un excès de l'anion par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour obtenir, intermédiairement, le dérivé tétracyclopentadiényle. On doit s'attendre, dans ces conditions, à une réaction de l'excès d'anion sur le dérivé tétracyclopentadiényle.

Les résultats apparaissent, à priori, assez singuliers :

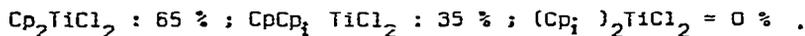
- si on oppose un excès d'anion  $\text{Cp}_i^\ominus$  à  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , on augmente tout d'abord le pourcentage du complexe final portant deux ligands  $\eta^5 - \text{Cp}_i$ . Mais les proportions relatives des divers composés tendent ensuite vers une limite atteinte pour un rapport dichlorure/anion  $< 1/4$  (séquences  $B_2$ ,  $B_3$  et  $B_4$ ).

L'opération inverse qui oppose  $(\text{Cp}_i)_2\text{TiCl}_2$  à l'anion  $\text{Cp}^\ominus$  (séquences  $D_1$  à  $D_5$ ) montre une augmentation très rapide des pourcentages des ligands  $\eta^5 - \text{Cp}$  dans les produits de redistribution, pour un rapport  $\frac{\text{dichlorure}}{\text{anion}} = \frac{1}{10}$ , on obtient quantitativement  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

Par ailleurs, l'action de  $\text{Cp}^\ominus$  sur  $(\text{Cp}_i)_4\text{Ti}$  dans le rapport complexe tétracyclopentadiényle  $= \frac{1}{2}$  donne, après traitement à  $\text{CCl}_4$ , un mélange des trois dichlorures où prédomine nettement  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  :



Dans les mêmes conditions, l'action de  $\text{Cp}_i^\ominus$  sur  $\text{Cp}_4\text{Ti}$  conduit au mélange des dichlorures :



D'autre part, si on oppose en quantités stoechiométriques  $\text{Cp}_4\text{Ti}$  et  $(\text{Cp}_i)_4\text{Ti}$ , on retrouve, après traitement par  $\text{CCl}_4$  et quel que soit le temps de réaction (de 1 h à 48 h), les trois dichlorures de redistribution, dans le même rapport :

TABLEAU 2

Dichlorure initial	Anion cyclopentadiényle	Pourcentage des complexes obtenus			Sigle de la séquence réactionnelle
		Cp 2	CpCp <sub>1</sub>	(Cp <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	$2Cp_1^{\ominus}$	45	30	25	B <sub>1</sub>
	4 "	25	30	45	B <sub>2</sub>
	5 "	25	30	45	B <sub>3</sub>
	10 "	25	35	40	B <sub>4</sub>
$(C_5H_4CH_3)_2TiCl_2$	$2Cp^{\ominus}$	15	40	45	D <sub>1</sub>
	4 "	60	35	5	D <sub>2</sub>
	6 "	85	15	traces	D <sub>3</sub>
	8 "	95	traces	0	D <sub>4</sub>
	10 "	100	0	0	D <sub>5</sub>

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  : 25 % ;  $\text{CpCp}_i\text{TiCl}_2$  : 40 % ;  $(\text{Cp}_i)_2\text{TiCl}_2$  : 35 % .

Dans les mêmes conditions,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et  $(\text{Cp}_i)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dissous dans le THF à reflux ne conduisent pas au complexe mixte  $\text{CpCp}_i\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  en quantité décelable.

De même, les complexes mixtes  $\text{CpCp}_i\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  et  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  soumis au même traitement ne donnent pas les composés symétriques qui résulteraient d'un échange intermoléculaire des ligands cyclopentadiényles.

L'ensemble de ces résultats autorise les conclusions suivantes :

a) les réactions d'échange de ligands cyclopentadiényles ont lieu, non seulement au cours de la formation du complexe tétracyclopentadiényle, mais sur le complexe lui-même.

b) au niveau des complexes tétracyclopentadiényles, les réactions d'échange concernent vraisemblablement les deux types de liaisons  $\eta^5$  et  $\eta^1$ .

En effet, les résultats apparemment contradictoires obtenus pour les deux séries de réactions B et D peuvent s'interpréter en considérant comme facteur dominant une réaction d'échange des ligands  $\eta^1$  cyclopentadiényles ayant lieu préférentiellement dans le sens

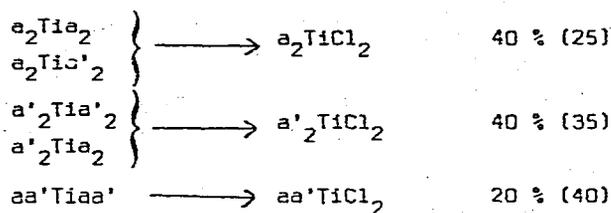


suivi par un réarrangement  $\eta^1-\eta^5$ .

c) au niveau des complexes tétracyclopentadiényles interviennent également des réactions intermoléculaires de redistribution des ligands cyclopentadiényles.

Si on compare ces complexes à leurs analogues  $\text{Cp}_2\text{TiA}_2$ , ces réactions affectent vraisemblablement les ligands  $\eta^1$  cyclopentadiényles. Un réarrangement  $\eta^1-\eta^5$  permettrait alors de rendre compte des résultats obtenus.

Si on représente les complexes tétracyclopentadiényles par la systématique  $a_2\text{Ti}a_2$ ,  $a_2\text{Ti}a'_2$  etc..., au niveau de ces dérivés tétra-, on peut concevoir l'existence de 5 isomères qui se groupent de la façon suivante pour donner les dichlorures (les résultats expérimentaux sont donnés entre parenthèses) :



Les résultats expérimentaux montrent une légère prépondérance des ligands  $\eta^5-C_5H_4CH_3$  (110/90), en bon accord avec ce que nous avons observé précédemment (tableau 1).

Mais l'analyse de nos résultats pose évidemment le problème de la rigidité stéréochimique des divers complexes cyclopentadiényles. On sait, en effet, que le tétracyclopentadiényltitane présente une fluctuation  $\eta^1 \rightarrow \eta^5$  à la température ordinaire [4].

Les spectres R.M.N des mélanges obtenus au stade "tétracyclopentadiényle" des séquences B<sub>1</sub>, D<sub>1</sub> et E ne sont pas exploitables pour déceler une éventuelle fluctuation des complexes mixtes constituant ces mélanges.

Nous avons, par contre, obtenu quelques renseignements significatifs pour le complexe  $(Cp_i)_4Ti$ .

Remarquons, tout d'abord que, pour ce complexe, et dans l'hypothèse d'une rigidité stéréochimique, on ne peut postuler la présence des trois isomères possibles qui diffèrent par la position du substituant  $CH_3$  sur les ligands  $\eta^1$  par suite de la fluctuation probable 1-2 de la liaison  $\eta^1$  cyclopentadiényl-titane [6].

Le composé  $(Cp_i)_4Ti$  est obtenu sous forme d'une huile verte noir qu'il n'a pas été possible d'isoler sous forme cristalline. Son spectre de R.M.N a été tracé dans le benzène et dans  $C_6D_6$ . On observe pour les protons méthyles deux signaux distincts : un singulet à  $\delta = 1,6$  ppm et un massif mal différencié entre  $\delta = 1,8$  et 2 ppm.

Les glissements chimiques de ces signaux sont comparables respectivement à ceux observés pour les protons méthyles de  $(Cp_i)_2Ti(C_6H_5)_2$  :  $\delta = 1,55$  ppm et pour les protons méthyles des méthylcyclopentadiènes :  $\delta = 1,90$  ppm.

La nette différenciation des signaux dûs aux groupes méthyles traduit vraisemblablement pour ce complexe une rigidité structurale à la température expérimentale et à l'échelle de temps R.M.N. Pour une structure fluctuante, on devrait observer une coalescence des signaux des  $CH_3$  portés par les cycles  $\eta^1$  et  $\eta^5$ .

La différence observée entre  $(Cp)_4Ti$  et  $(Cp_i)_4Ti$  du point de vue de la rigidité stéréochimique interdit toute conclusion générale sur le comportement des autres complexes tétracyclopentadiényles.

Cependant, quelle que soit la rigidité de ces complexes, ils sont susceptibles d'échange de ligands, soit en présence d'anions cyclopentadiényles par substitution directe  $\eta^5$  ou  $\eta^1$ , soit par échange intermoléculaire, probablement au niveau des ligands  $\eta^1$ .

Le phénomène d'échange apparaît donc extrêmement complexe. Nous avons tenté de le simplifier en étudiant l'échange direct des ligands  $\eta^5$ -cyclopentadiényles à partir de structures où l'échange  $\eta^1$ - $\eta^5$  ne peut opérer.

REACTION D'ÉCHANGE DES LIGANDS  $\eta^5$ -CYCLOPENTADIÉNYLES DANS LES COMPLEXES DU TYPE  $Cp_2TiA_2$  (A = aryl ou aryloxy)

Nous avons vu précédemment que, contrairement à ce qui se passe pour les dérivés tétracyclopentadiényles, les complexes du type  $Cp_2TiA_2$  ne sont pas susceptibles de conduire à des échanges intermoléculaires de ligands  $\eta^5$ .

D'autre part, le comportement de ces composés vis-à-vis des anions cyclopentadiényles apparaît fondamentalement différent de celui des dichlorures ou des composés tétracyclopentadiényles. Les liaisons Ti-Ar et Ti-OAr sont, en effet, relativement inertes et la réaction des anions cyclopentadiényles se limite apparemment à un déplacement du ligand  $\eta^5$ .

Nous avons opposé des anions cyclopentadiényles à divers composés  $Cp_2TiA_2$ . Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 3.

Les composés diaryloxy ont été préparés par condensation du phénol approprié sur le dichlorure de titanocène en présence de  $NaNH_2$  [5].

Tous les produits de réaction ont été isolés et séparés par chromatographie. Ils ont été identifiés à des échantillons originaux par comparaison de leurs spectres RMN.

Si on excepte  $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  peu stable, la réaction est pratiquement quantitative et il n'y a pas de destruction appréciable. Les complexes diaryloxy conduisent à leurs homologues  $\eta^5$ -mono et disubstitués et le pourcentage des produits issus d'une réaction d'échange est important. Ce pourcentage varie en fonction du temps et la réaction semble tendre vers un équilibre.

On constate que la réaction de substitution de ligand a lieu plus facilement lorsqu'on oppose l'anion  $C_5H_4CH_3^\ominus$  à  $(C_5H_5)_2TiA_2$  que lorsqu'on oppose l'anion  $C_5H_5^\ominus$  à  $(C_5H_4CH_3)_2TiA_2$ .

Ce résultat est comparable avec celui obtenu dans la série des dichlorures. La répartition statistique des ligands cyclopentadiényles est en faveur du ligand le plus électrodonneur.

L'absence totale de réactivité de la structure pontée peut être at-

TABLEAU 3

Pourcentage des complexes  $Cp_j Cp_k TiA_2$  \* obtenus par échange de ligands  $\eta^5$

Complexe initial	Anion cyclopentadiényle	Temps de réaction	Pourcentage des complexes obtenus		
			$(Cp_j)_2 TiA_2$	$(Cp_j Cp_k) TiA_2$	$(Cp_k)_2 TiA_2$
$(C_5H_5)_2 Ti(C_6H_5)_2$	$Cp_1^\ominus$	2 h	destruction	-	-
$(C_5H_5)_2 Ti(OC_6H_5)_2$	"	3 h	45	50	5
	"	16 h	15	60	25
	"	48 h	15	60	25
$(C_5H_5)_2 Ti(thym)^{**}_2$	"	3 h	35	50	15
$(C_5H_4CH_3)_2 Ti(thym)_2$	$Cp^\ominus$	6 h	95	5	0
"	"	24 h	90	10	2
$(C_5H_4CH_2CH_2C_5H_4)Ti(thym)_2$	"	24 h	100	-	-
"	"	48 h	100	-	-

\*  $Cp_j$  = cycle cyclopentadiényle du substrat de départ.  $Cp_k$  = cycle cyclopentadiényle provenant de l'anion

\*\* Thym :  $OC_6H_3CH_2CH_3$ -3,6

tribuée à la rigidité du pont triméthylène joignant les deux cycles  $\eta^5$  cyclopentadiényles.

L'ensemble de ces résultats montre la complexité du processus d'échange des ligands cyclopentadiényles dans les diverses structures étudiées. Cette complexité devra être prise en considération pour l'interprétation des données de stéréochimie dynamique obtenues sur des substrats portant comme repère stéréochimique des ligands cyclopentadiényles substitués.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été conduites sous atmosphère d'argon U désoxygéné et desséché.

Les solvants sont distillés sur  $\text{LiAlH}_4$  ou sodium benzophénone et conservés sous atmosphère d'argon sur tamis moléculaire 4 Å.

L'isolement des composés tétracyclopentadiényles nécessite l'absence totale d'oxygène et d'humidité ; les solvants réactionnels et RMN utilisés pour ces manipulations ont été conservés sur sodium benzophénone et distillés directement dans l'appareillage.

Les spectres RMN de ces complexes sont relevés sur des échantillons conservés en tubes scellés.

#### REACTIONS DE REDISTRIBUTION DANS LES REACTIONS D'ACCES AUX COMPLEXES TETRACYCLOPENTADIENYLES.

- Condensation des dichlorures avec les anions cyclopentadiényles  
(mode opératoire général).

A 1,25 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  agités dans 10 ml de THF, on ajoute goutte à goutte 10 ml d'une solution M de méthylcyclopentadiényl-sodium. La coloration passe rapidement du rouge au bleu noir. Après 3 h d'agitation, on évapore le solvant. L'huile bleu foncé est dissoute dans l'hexane et filtrée pour éliminer NaCl formé. La solution bleu noir est concentrée et refroidie à  $-80^\circ\text{C}$ . On obtient une huile bleu foncé qui ne cristallise pas.

- Contrôle de la disparition du dichlorure de départ sur le mélange réactionnel.

On prélève 1 ml de solution. Ce prélèvement est soumis à l'oxydation à l'air. Le THF est évaporé et le résidu dissous dans le benzène est condensé avec le phénol en présence de  $\text{NaNH}_2$ .

La CCM sur Kieselgel 7731 montre l'absence des composés diphénoxy liés issus d'éventuels dichlorures.

Dans les mêmes conditions, on décèle un excès de 5 % de  $Cp_2TiCl_2$  introduit au départ, sous forme des trois complexes de redistribution  $Cp_2Ti(O\phi)_2$ ,  $CpCp_1Ti(O\phi)_2$  et  $(Cp_1)_2Ti(O\phi)_2$ .

- Réaction avec  $CCl_4$ , retour aux dichlorures.

Sur l'huile isolée ou sur la solution brute, on injecte rapidement 1 ml de  $CCl_4$ . La solution vire immédiatement au rouge. On évapore à sec et on lave deux fois le résidu solide avec le minimum d'hexane pour éliminer les composés non identifiés provenant de l'action de  $CCl_4$  sur les cyclopentadiènes  $\sigma$ -liés. Après dissolution dans 10 ml de  $CH_2Cl_2$  et traitement rapide par du charbon activé à froid, on évapore à sec. Le résidu cristallisé est dosé par spectroscopie RMN dans  $CDCl_3$  \*.

- Action d'un excès d'anion cyclopentadiényle sur les complexes tétracyclopentadiényles formés "in situ".

Le mode opératoire est identique au précédent, la solution est divisée en deux parties qui sont traitées par 2 ml de  $CCl_4$  respectivement après 3 h et 48 h. Le dosage, après traitement, est effectué de la même manière.

PREPARATION DE  $Cp_4Ti$ .

Le mode opératoire est voisin de celui utilisé par Cotton et Coll [4].

A 2,5 g de  $Cp_2TiCl_2$  ( $10^{-2}$  M) dissous dans 50 ml de THF à  $-10^\circ C$ , on ajoute lentement et en agitant 20 ml d'une solution M de cyclopentadiénylesodium dans le THF. La solution bleu noir est évaporée après 4 h d'agitation, le résidu partiellement cristallisé est dissous dans 100 ml de toluène, la solution est filtrée et concentrée aux 3/4. Par refroidissement lent à  $-80^\circ C$ , on obtient 2,6 g de cristaux bleu-noir. Rdt (80 %). (Le spectre RMN tracé dans le toluène à température ambiante montre deux signaux à 5 et 5,9 ppm).

L'action de  $CCl_4$  conduit quantitativement à  $Cp_2TiCl_2$ .

PREPARATION DE  $(Cp_1)_4Ti$ .

Le mode opératoire est identique au précédent. L'huile brute vert noirâtre est dissoute dans 100 ml d'hexane. La solution est filtrée,

\* Un mélange étalon des trois dichlorures attendu, dans des proportions voisines de celles relevées, ne subit pas de variations appréciables de composition après un traitement identique.

concentrée et refroidie progressivement à  $-80^{\circ}\text{C}$ . On obtient une huile épaisse vert noir qu'on n'a pu cristalliser. Rdt 75 à 90 %. Le spectre RMN a été tracé dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

L'action de  $\text{CCl}_4$  conduit quantitativement à  $(\text{Cp}_i)_2\text{TiCl}_2$ .

#### REACTION ENTRE $\text{Cp}_4\text{Ti}$ ET LE METHYLCYCLOPENTADIENYLSODIUM.

On prépare  $\text{Cp}_4\text{Ti}$  à partir de 2,5 g de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ( $10^{-2}$  M). Après évaporation du solvant, le résidu solide est redissous dans 5 ml de THF et on ajoute lentement, en agitant, 10 ml de solution M de méthylcyclopentadiénylsodium dans le THF. La solution est divisée en 2 parties, le traitement par  $\text{CCl}_4$  a lieu sur le produit brut respectivement après 3 h et 48 h.

Les dichlorures de redistribution sont dosés par spectroscopie RMN.

#### REACTION ENTRE $(\text{Cp}_i)_4\text{Ti}$ ET LE CYCLOPENTADIENYLSODIUM.

Même mode opératoire et dosage identique au précédent.

#### REACTIONS ENTRE $\text{Cp}_4\text{Ti}$ et $(\text{Cp}_i)_4\text{Ti}$ .

On prépare  $\text{Cp}_4\text{Ti}$  à partir de 1,25 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  et  $(\text{Cp}_i)_4\text{Ti}$  à partir de 1,4 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) de  $(\text{Cp}_i)_2\text{TiCl}_2$ .

Après réaction, les bruts réactionnels sont dissous dans 10 ml de THF et mélangés. Le mélange est agité et des prélèvements sont effectués après 1 h, 24 h, 48 h. Après coupure par  $\text{CCl}_4$  et traitement, le mélange de dichlorure est dosé par spectroscopie RMN. On retrouve pour chaque prélèvement les trois dichlorures dans des proportions identiques.

#### PREPARATION DE $(\text{Cp}_i)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

A 1,39 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) de  $(\text{Cp}_i)_2\text{TiCl}_2$  dans 20 ml de THF, on ajoute goutte à goutte 10 ml de solution M de phényllithium.

La solution jaune est évaporée et le résidu solide recristallisé dans l'hexane. On obtient 1,2 g de cristaux jaunes. F =  $91-92^{\circ}\text{C}$ . Rdt 70 %.

#### ESSAI D'ECHANGE ENTRE $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ et $(\text{Cp}_i)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Un mélange de  $10^{-3}$  M de chacun des deux composés est dissous dans 10 ml de THF et agité à reflux 48 h. Après évaporation à sec, une CCM comparative ne décèle que les deux produits de départ sans formation de  $\text{CpCp}_i\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

#### PREPARATION DE $\text{CpCp}_i\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Préparation analogue à celle de  $(\text{Cp}_i)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , cristaux jaunes, F =  $127^{\circ}\text{C}$ .

Ce composé dissous dans le THF et porté à reflux ne montre pas de symétrisation après 48 heures (CCM).

#### ECHANGE DE LIGANDS $\eta^5$ CYCLOPENTADIENYLES.

Dans une solution agitée de  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $Cp_2TiR_2$  dans 5 ml de THF, on injecte en une seule fois 10 ml de solution M ( $10^{-2}$  M) de méthylcyclopentadiénylsodium dans le THF.

Après 3 heures, on ajoute rapidement 1 ml de  $CCl_4$ . La solution est immédiatement chromatographiée sur couche mince de gel de silice et les divers constituants sont identifiés par analyse RMN.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A. DORMOND, OU KHAN et J. TIROUFLET, C.R. Acad. Sci., Paris, Série C, 278 (1974) 1207.
- (2) - A. DORMOND, OU KHAN et J. TIROUFLET, C.R. Acad. Sci., Paris, Série C, 280 (1975) 389.
- (3) - A. DORMOND, OU KHAN et J. TIROUFLET, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 321.
- (4) - J.L. CALDERON, F.A. COTTON et J. TAKATS, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3587.
- (5) - K. ANDRÁ, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 567.
- (6) - F.A. COTTON, T.J. MARKS, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 7523.