

## DERIVES DU TITANOCENE PRESENTANT DEUX LIGANDS *pentahapto* A CHIRALITE PLANAIRE. SEPARATION ET IDENTIFICATION DES DIFFERENTES FORMES STEREOCHIMIQUES

J. BESANÇON, J. TIROUFLET, S. TOP et B.H. EA

*Laboratoire de Polarographie Organique (L.A. 33 associé au C.N.R.S.), Université de Dijon,  
 Faculté Gabriel BP 138 21004 Dijon Cédex (France)*

(Reçu le 26 novembre 1976)

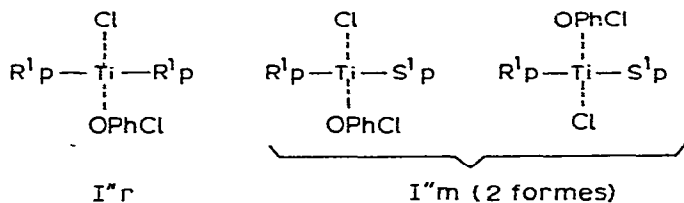
### Summary

Starting from technical methylcyclopentadiene two trimethylfulvenes are obtained (2,6,6 and 3,6,6 derivatives). When the corresponding cyclopentadienyl anions [ $\text{Cp}^{1*}$  and  $\text{Cp}^{2*}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCHMe}_2$ , 1,2 or 1,3)] are treated with  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$  a complex mixture of substituted titanocene dichlorides is obtained. Some of them are redistribution compounds in which the two *pentahapto* ligands bear a planar chirality. The symmetric ( $\text{Cp}^{1*}_2\text{TiCl}_2$  and  $\text{Cp}^{2*}_2\text{TiCl}_2$ ) and mixed ( $\text{Cp}^{1*}\text{Cp}^{2*}\text{TiCl}_2$ ) dichlorides are obtained separately from  $\text{TiCl}_4$  and the respective fulvene or a mixture of fulvenes, but these chlorides are still, in each case, a mixture of several stereochemical forms. For the symmetric chlorides the separation and identification of these forms can be brought about by a preliminary transformation into diaryloxy [ $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OAr})_2$ ] or chloroaryloxy [ $\text{Cp}_2^*\text{TiClOAr}$ ] complexes. For the separation of the mixed chlorides it is necessary to use the dithiolato complex of 1,2-dimercapto-4-methylbenzene which has two prochiral enantiopic faces.

### Résumé

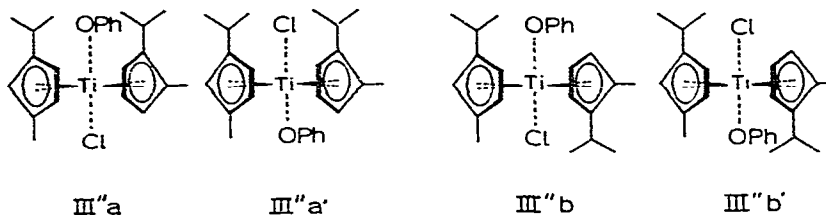
Au départ de méthylcyclopentadiène technique, on peut obtenir deux triméthylfulvènes (dérivés 2,6,6 et 3,6,6). Quand on oppose à  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{TiCl}_3$  les anions cyclopentadiényles correspondants [ $\text{Cp}^{1*}$ ;  $\text{Cp}^{2*}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_3\text{MeCH}(\text{Me})_2$ , 1,2 ou 1,3)], on obtient un mélange complexe de dichlorures de titanocène substitués. Certains sont des produits de redistribution avec deux ligands *pentahapto* porteurs d'une chiralité planaire. Les dichlorures symétriques ( $\text{Cp}^{1*}_2\text{TiCl}_2$  et  $\text{Cp}^{2*}_2\text{TiCl}_2$ ) ou mixte ( $\text{Cp}^{1*}\text{Cp}^{2*}\text{TiCl}_2$ ) peuvent être obtenus séparément par action de  $\text{TiCl}_4$  sur des fulvènes convenables ou le mélange de fulvènes mais ces chlorures sont eux-mêmes constitués par un mélange de plusieurs formes stéréochimiques. Pour les chlorures symétriques, la séparation et l'identification de ces formes peut être faite grâce à une transformation préliminaire en com-





(quand  $\text{R}^1\text{p} = \text{R}^2\text{p}$  et  $\text{S}^1\text{p} = \text{S}^2\text{p}$   $\text{I}''\text{r} \rightarrow \text{II}''\text{r}$  et  $\text{I}''\text{m} \rightarrow \text{II}''\text{m}$ )

La même monosubstitution faite sur les dichlorures dissymétriques (racémiques) IIIa et IIIb doit donner les complexes monoaryloxy (racémiques) III''a à III''b' \*.



La substitution des deux ligands Cl des dichlorures précédents par un ligand bidentate présentant deux faces énantiotopes, tel le toluène-3,4 dithiol, entraîne par ailleurs diverses conséquences stéréochimiques susceptibles d'être utilisées pour atteindre la structure du dichlorure de départ:

(1) si le dichlorure est dissymétrique ( $\text{CpCp}^1\text{TiCl}_2$ ) avec un reste cyclopentadiényle substitué qui ne porte pas de repère chiral, on n'obtiendra qu'un seul complexe racémique;

(2) si le dichlorure présente un élément chiral sur le ligand cyclopentadiényle (substituant chiral ou chiralité planaire) [4], on isolera un couple de diastéréoisomères racémiques;

(3) lorsque le dichlorure de départ présente deux ligands cyclopentadiényles structurellement identiques mais chiraux, on doit accéder à trois structures, une structure racémique et deux structures *méso*.

(4) enfin, si le dichlorure porte deux ligands différemment substitués et chiraux, quatre complexes dithio racémiques sont théoriquement accessibles

\* La désignation des divers composés signalés dans ce mémoire pose un problème complexe compte tenu de la multiplicité des arrangements pour une formule brute donnée. Pour faciliter la lecture, nous avons adopté la systématique suivante:

(a) les exposants 1 et 2 définissent la position relative des deux substituants sur les anneaux cyclopentadiényles (série 1,2 et 1,3);

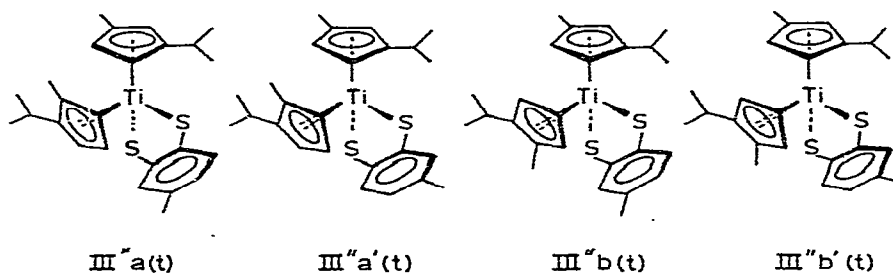
(b) les sigles ' et '' sont attribués respectivement aux complexes diaryloxy et aux complexes monoaryloxy (la nature du phénol est précisé dans chaque cas spécifique s'il y a lieu);

(c) les indices a, b, a', b' définissent les divers arrangements stéréochimiques s'il y a lieu;

(d) enfin, le signe (t) sera ajouté toutes les fois que nous considérons des complexes bidentés dérivés du toluène-3,4 dithiol;

(e) les indices r et m définissent la stéréochimie (racémique ou *méso*).

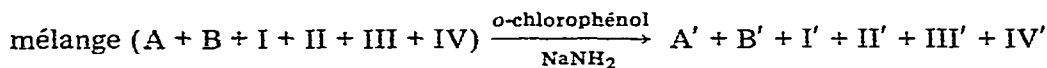
a III'' a(t) a III'' b' (t)]:



Ce mémoire décrit la démarche utilisée pour l'identification: (a) des trois séries I, II et III et (b) des diverses formes stéréochimiques à l'intérieur de ces trois séries.

### Résultats et discussion

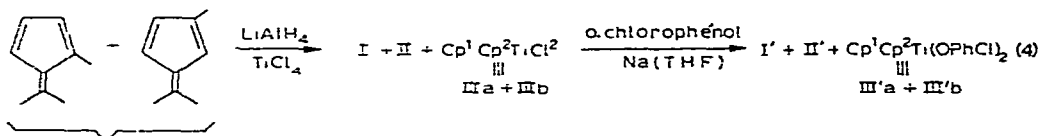
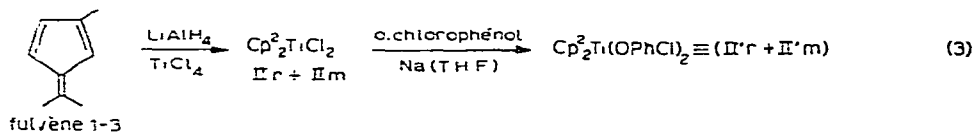
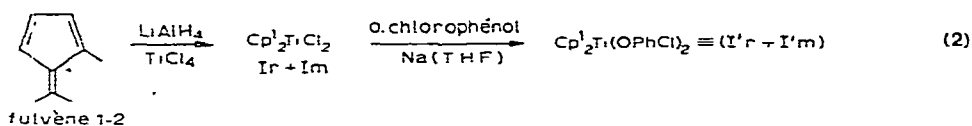
Les dichlorures obtenus selon la réaction 1 ne peuvent être séparés directement par les méthodes chromatographiques classiques. Il est nécessaire d'utiliser une transformation chimique préalable du mélange de dichlorures en dérivés diaryloxy correspondants selon:



L'action de l'*o*-chlorophénol sur le mélange de dichlorures (A+B+I+II+III+IV) en présence de NaNH<sub>2</sub> donne un mélange de complexes diaryloxy qui peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Cette chromatographie permet de mettre effectivement en évidence six fractions d'éluion qui s'étalent sur un chromatogramme, par *R<sub>f</sub>* décroissants, selon la séquence: II', I', III', B', A' et IV'.

Les dérivés I', II' et III' qui existent également sous deux formes stéréochimiques ont pu être identifiés respectivement aux complexes diaryloxy des séries 1,2; 1,3 et mixtes, en utilisant les filiations suivantes:



On soumet dans une première étape  $\text{TiCl}_4$  à l'organolithien du fulvène convenable, isolé selon la méthode signalée précédemment [3], et, dans une deuxième étape, les dichlorures obtenus sont opposés au sel de sodium de l'*o*-chlorophénol en milieu THF.

Cette première démarche permet de définir dans la fraction correspondant aux produits de redistribution I + II + III + IV le pourcentage des différentes séries formées au cours de la synthèse envisagée (eq. 1) et de rendre compte quantitativement du phénomène de redistribution des différents ligands  $\pi$ -liés.

#### Pourcentages relatifs des produits de redistribution

Complexes I (Série 1,2) 10%, Complexes II (Série 1,3) 25%, Complexes III (Série mixte) 60%, Complexes IV ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) 5%.

L'Analyse de ces résultats montre que:

- tous les produits de redistribution prévisibles ont été effectivement isolés;
- la réaction de redistribution favorise les complexes qui ont des substituants donneurs et dans ce cas ce sont les dichlorures mixtes qui se forment préférentiellement.

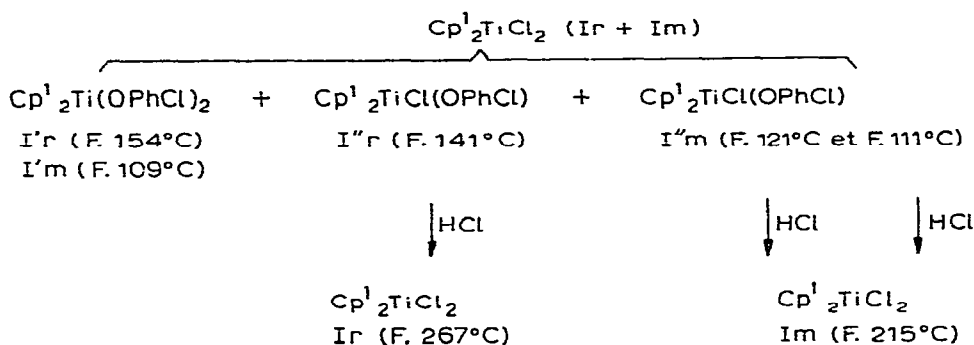
#### Identification des dichlorures $I_r + I_m$ , $II_r + II_m$ , $III_a + III_b$

##### Série 1,2

Les diverses transformations envisagées pour atteindre les dichlorures I, racémique et *méso* sont données dans le Schéma 1.

#### SCHEMA 1.

TRANSFORMATIONS REALISEES A PARTIR DU MELANGE DE DICHLORURES  $I_r + I_m$



Le mélange de dichlorure  $I_r + I_m$  est opposé au sel de sodium de l'*o*-chlorophénol. Une chromatographie sur couche mince permet d'isoler trois fractions. La première contient le mélange des deux complexes diaryloxy  $I'_r + I'_m$ . Les deux autres contiennent les trois dérivés de monosubstitution: la forme  $I''_r$  et les deux formes  $I''_m$ .

L'analyse RMN de ces différents complexes (Tableau 1) permet de proposer les structures indiquées. Les transformations respectives  $I''_r \rightarrow I_r$  et  $I''_m$  (2 formes)  $\rightarrow I_m$  sous l'action de HCl confirment ces identifications.

##### Série 1,3

Les différentes étapes réactionnelles utilisées pour identifier les divers com-

TABLEAU 1

## DONNEES RMN DES COMPLEXES DE LA SERIE 1,2

Solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne TMS; m = multiplet; s = singulet; d = doublet; t = triplet; mc = massif complexe non résolu caractéristique d'une double diastéréotopie

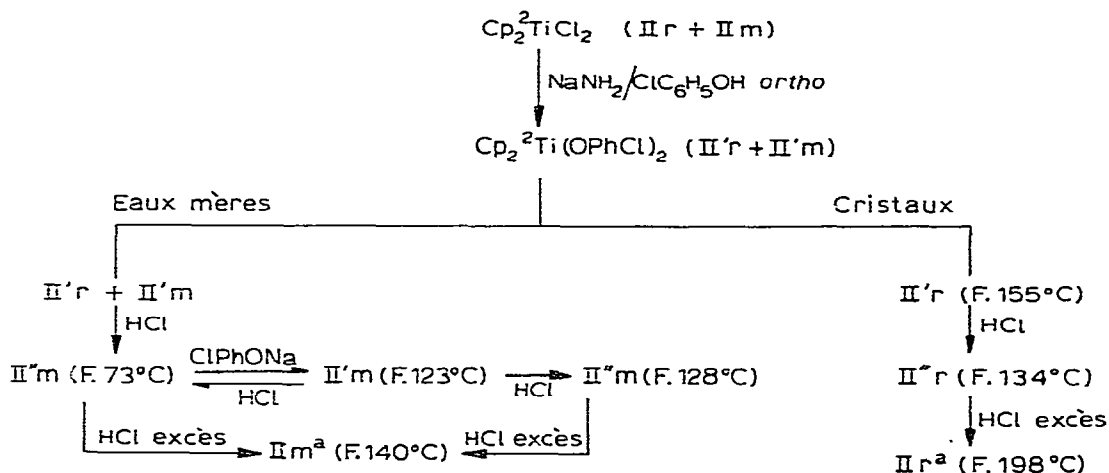
Composé	F. (°C)	Me <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	Me <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Cp <sup>1c</sup>
Ir	267	2.26s	—	1.04d; 1.08d	—
Im	215	2.13s	3.11m	1.06d; 1.15d	5.95t (2); 6.18—6.45m (4)
I'r	154	2.18s	2.94m	0.92d; 1.08d	5.59t (2); 5.966 (2); 6.37t (2)
I'm	109	2.11s	2.95m	0.95d; 1.15d	5.66t (2); 6.10—6.27m (4)
I''r	141	1.90s, 2.03s	2.88m	1.03m (mc)	5.96t (1); 6.04—6.25m (5)
I''m	121	1.95s	2.79m	0.98d; 1.11d	5.94t (2); 6.09t (2); 6.30t (2)
I'''m	111	1.99s	2.91m	0.96d; 1.04(2d)	6.10m (4); 6.33t (2)

<sup>a</sup> Groupe méthyle. <sup>b</sup> Groupe isopropyle. <sup>c</sup> Protons du ligand cyclopentadiényle substitué.

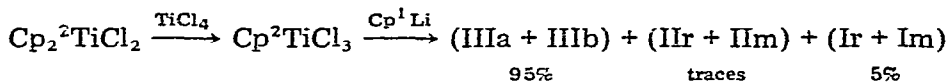
posés de cette série sont indiquées au Schéma 2. Les filiations qui y figurent et les caractéristiques RMN portées au Tableau 2 justifient les structures proposées.

## SCHEMA 2.

TRANSFORMATIONS REALISEES A PARTIR DU MELANGE DE DICHLORURES IIr + IIm

*Série mixte*

Les dichlorures mixtes IIIa et IIIb se forment dans la réaction 4 mais on les obtient au mieux selon:



Les deux dichlorures IIIa et IIIb ne peuvent être séparés à partir du mélange brut. Différentes tentatives de séparations faites en utilisant le passage par les dérivés diaryloxy ont échoué. Seules des transformations utilisant les dérivés

<sup>a</sup> Ces deux dichlorures sont identiques à ceux isolés par Dormond selon une autre voie [1].

TABLEAU 2

## DONNEES RMN DES COMPLEXES DE LA SERIE 1,3

Solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne TMS; m = multiplet; s = singulet; d = doublet; t = triplet

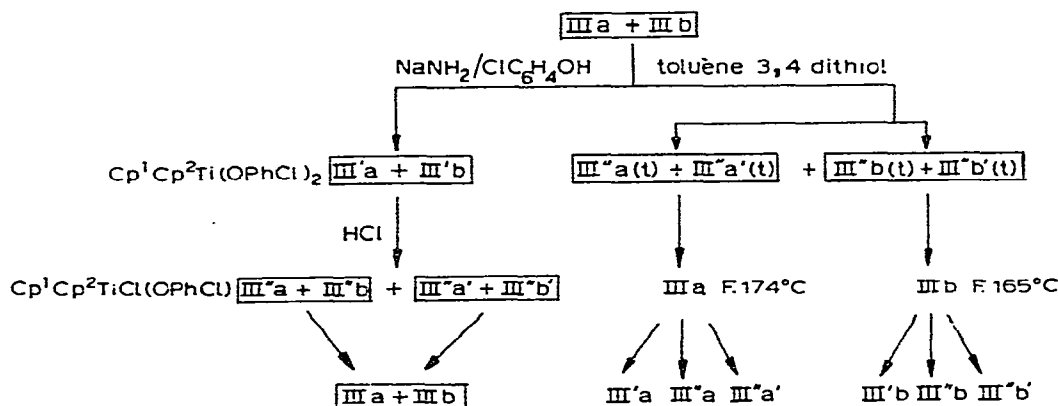
Composé	F. (°C)	Me <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	Me <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Cp <sup>2</sup> <sup>c</sup>
IIr	198	2.20s	3.07m	1.06d; 1.21d	6.03m (4); 6.32t (2)
IIIm	140	2.17s	3.10m	1.06d; 1.21d	5.94t (2); 6.07t (2); 6.32t (2)
II'r	155	2.14s	2.92m	0.98d; 1.17d	5.83—6.09m
II'm	123	2.12s	2.82m	0.97d; 1.15d	5.90—6.11m
II''r	134	2.06s; 2.20s	m.d. <sup>d</sup>	1.10m	5.78—6.22m
II''m	128	2.15s	m.d.	1.01d; 1.08d	m.d.
II'''m	73	2.05s	3.03m	1.12d	5.91—6.08m

<sup>a</sup> Groupe méthyle. <sup>b</sup> Groupe isopropyle. <sup>c</sup> Protons du ligand cyclopentadiényle substitué. <sup>d</sup> m.d., valeur mal définie.

du toluène-3,4 dithiol ont permis d'isoler séparément ces dichlorures. Ces diverses transformations sont schématisées au Schéma 3. Les entités qui figurent dans un même cadre sont des entités qui n'ont pu être séparées par chromatographie au stade correspondant.

## SCHEMA 3.

## TRANSFORMATIONS EFFECTUEES SUR LE MELANGE DES DICHLORURES MIXTES



On notera, en particulier, que dans la voie qui utilise les phénols chacune des deux fractions isolées après action de HCl sur les dérivés diaryloxy contient des formes monoaryloxy dérivées des dichlorures IIIa et IIIb, soit respectivement III''a + III''b et III''a' + III''b'. Par contre, au stade correspondant de la voie qui utilise le toluène-3,4 dithiol, ces deux formes sont séparées: III''a(t) + III''a'(t) d'une part, III''b(t) + III''b'(t) d'autre part.

La séparation des dichlorures IIIa et IIIb est donc sous jacente à ce stade. Ils sont libérés par action de HCl et l'action d'un phénate sur chacun d'eux donne trois produits: un complexe diaryloxy et deux complexes monoaryloxy.

La spectrométrie de masse fait apparaître pour ces deux types de complexes des fragmentations caractéristiques: — pour les complexes diaryloxy III'a et III'b, le pic moléculaire n'apparaît pas

et le pic de masse la plus élevée correspond, au départ d'un coordinat cyclopentadienyle:  $m/e$  423 [ $\text{Cp}^1(\text{ou } ^2)\text{Ti}(\text{OPhCl}_2)$ ] \*.

— pour les complexes monoaryloxy III" a à III" b", on observe le pic moléculaire et le pic:  $m/e$  332 [ $\text{Cp}^1(\text{ou } ^2)\text{TiCl}(\text{OPhCl})$ ] \*.

## Partie expérimentale

La plupart des réactions de condensation ont été effectuées dans un erlenmeyer surmonté d'un raccord multiple à trois cols permettant d'adapter un réfrigérant, une ampoule à brome et une entrée d'azote. Les réactions ont été conduites sous atmosphère d'azote et tous les solvants utilisés sont anhydres. Ces solvants seront désignés par: B: benzène; E: éther; He: hexane; P: pentane; Ep, éther de pétrole.

Certaines manipulations ont été conduites sous rampe à vide. Dans ces conditions, le matériel est séché au préalable dans une étuve à 100°C. Le gaz inerte employé est de l'azote R.

Les spectres de RMN ont été relevés sur Hitachi—Perkin—Elmer R 27 dans  $\text{CDCl}_3$  en utilisant le TMS comme référence interne.

Les purification et séparation chromatographiques ont été réalisées sur couche mince (CCM) de gel de silice 7731 G. Merck de 0.25 mm d'épaisseur (analytique) ou de 0.5 mm d'épaisseur (préparative).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Finnigan type 3002 par ionisation électronique (énergie d'ionisation 70 eV).

### 1. Préparation des mélanges de dichlorures Ir + Im, IIr + IIm, IIIa + IIIb

#### Série 1,3

La méthode générale de synthèse est illustrée par la préparation des dichlorures les plus accessibles IIr + IIm.

A une suspension de 1.120 g ( $2.94 \times 10^{-2}$  M) de  $\text{LiAlH}_4$  dans 20 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte une solution de 4.420 g ( $3.68 \times 10^{-2}$  M) de fulvène 1,3 pur dans 10 ml d'éther. Ce fulvène est isolé du mélange de fulvènes (1,2, 1,3) par chromatographie en phase vapeur selon les conditions décrites dans un précédent mémoire [3].

On maintient une agitation vigoureuse pendant environ 12 h, en opérant à la température du laboratoire, puis l'organométallique obtenu est versé par petites fractions dans une solution de 1.97 ml ( $1.84 \times 10^{-2}$  M) de  $\text{TiCl}_4$  dans 50 ml d'éther maintenue à 0°C.

Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant 15 min en maintenant la température aux environs de 0°C. La couleur du milieu réactionnel vire du jaune orange au violet noir.

Après hydrolyse par 20 ml d'éther saturé d'eau et traitement par 25 ml d'HCl 1/2, la phase organique est extraite au benzène, lavée à l'eau, séchée sur  $\text{CaCl}_2$  et évaporée sous vide. Le résidu isolé (6.2 g) est alors repris par du pentane et la solution obtenue laisse déposer au froid 3.4 g de cristaux rouges du mélange de dichlorures IIr + IIm.

\* Une étude sur l'analyse spectrographique de masse de l'ensemble des composés de ce mémoire et de ceux signalés précédemment [3,8] sera publiée ultérieurement.



### Série 1,2

La réaction est effectuée sous rampe à vide à partir de 1.4 g ( $1.17 \times 10^{-2} M$ ) de fulvène-1,2 pur. Après addition sur  $TiCl_4$  et hydrolyse, l'extraction de la phase organique est réalisée au chlorure de méthylène.

On isole finalement 0.720 g de mélange de dichlorures Ir + Im.

### Série mixte

Les dichlorures de cette série ont été préparés selon deux voies:

(A) Méthode générale de synthèse utilisant le mélange de fulvène 1,2, 1,3.

(B) Condensation du fulvène-1,2 sur  $Cp^2TiCl_3$ .

Voie A. Au départ de 14.4 g de mélange de fulvènes-1,2, -1,3, on isole 10.3 g de solide rouge.

Une chromatographie ( $B_{HCl}/He$  4 : 1) révèle la présence de trois bandes d'élution. La première et la dernière bandes correspondent respectivement aux dichlorures Ir + Im et IIr + IIm. La bande intermédiaire correspond au mélange de dichlorures mixtes racémiques.

En se référant à un chromatogramme témoin, les proportions relatives des différents dichlorures sont les suivantes: série 1,2 7%, série 1,3 66%, série mixte 27%.

L'élimination des dichlorures des séries 1,2 et 1,3 est réalisée par l'intermédiaire d'une transformation préalable du mélange de dichlorures en mélanges de dérivés diaryloxy, séparation chromatographique puis régénération des dichlorures sous l'action d'HCl.

(1) Condensation de l'*o*-chlorophénol. En opérant sous rampe à vide, on dissout 5 g ( $1.34 \times 10^{-3} M$ ) du mélange de dichlorures dans 50 ml de benzène, On ajoute à cette solution, en présence de  $NaNH_2$ , une solution de 2.81 ml ( $2.77 \times 10^{-2} M$ ) d'*o*-chlorophénol dans 20 ml de benzène. On laisse au reflux du solvant pendant 15 min.

Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 3.6 g d'huile orangée. Cette huile reprise à l'hexane et abandonnée au froid laisse déposer 1 g de cristaux jaunes du mélange de complexes diaryloxy II'r + II'm. L'huile restante est chromatographiée sur couche mince (éluant B/He 1 : 10).

On isole deux fractions: en tête d'élution le reste de dérivé diaryloxy II'r + II'm (0.400 g), en queue d'élution le mélange de complexes diaryloxy III'a + III'b souillé de traces du mélange de complexes I'r + I'm. Cette dernière fraction conduit après évaporation à 0.600 g d'huile orangée.

(2) Coupure des complexes III'a + III'b. On dissout 0.623 g ( $1.14 \times 10^{-3} M$ ) de complexes III'a + III'b dans 10 ml de benzène et sous agitation vigoureuse, on ajoute par petites fractions une solution benzénique acidulée par HCl.

On contrôle l'évolution de la réaction sur chromatoplaque (éluant E/He 5 : 100) et lorsque le produit de départ est totalement coupé, on évapore le solvant et le résidu obtenu est repris par 15 ml de pentane. On obtient finalement 0.37 g de dichlorures IIIa + IIIb, F.  $150^\circ C$  (cristaux rouges).

Voie B. (1) Préparation de  $Cp^2TiCl_3$ . On opère selon la méthode préconisée par Gorsich [7]. On met en présence 1.3 g ( $3.6 \times 10^{-3} M$ ) de mélange de dichlorures IIr + IIm et 1.16 ml ( $10.8 \times 10^{-3} M$ ) de  $TiCl_4$ . On isole 0.3 g d'huile orangée difficilement cristallisable.

(2) Condensation de  $Cp^2TiCl_3$  sur le 2,6,6-triméthylfulvène. Le mode

opératoire est analogue à celui que nous avons décrit dans un précédent mémoire [3]. A une solution de 0.3 g ( $1.1 \times 10^{-3} M$ ) de  $Cp^2TiCl_3$  isolé précédemment dans 5 ml d'éther, on oppose l'organométallique obtenu en réduisant 0.3 g ( $2.5 \times 10^{-3} M$ ) de fulvène-1,2 par 0.071 g ( $1.87 \times 10^{-3} M$ ) de  $LiAlH_4$ .

Après traitement convenable, on isole 0.15 g de solide rouge. Une chromatographie ( $B_{HCl}/He$  4 : 1) de ce produit révèle la présence des trois séries de dichlorures: série 1,2 5%, série 1,3 traces, série mixte 95%.

## 2. Réactions réalisées au départ des divers mélanges de dichlorures

### Série 1,2

(1) Complexes monoaryloxy I'r (F. 141°C), I'm (F. 121°C et F. 111°C). (a) Condensation de l'*o*-chlorophénol sur le mélange de dichlorures. On prépare initialement le phénate de l'*o*-chlorophénol en ajoutant 0.39 ml ( $3.8 \times 10^{-3} M$ ) d'*o*-chlorophénol sur 100 mg ( $4.2 \times 10^{-3} M$ ) de sodium finement pulvérisé, en milieu THF\*. On laisse la réaction se poursuivre pendant 2 h. Cette solution de phénate est versée ensuite goutte à goutte sur une solution bouillante 0.680 g ( $1.9 \times 10^{-3} M$ ) de mélange de dichlorures Ir + Im en solution dans 50 ml de THF. Le mélange réactionnel est laissé au reflux du solvant pendant 3 h. Après refroidissement et filtration sur gel de silice, le filtrat est évaporé et l'huile rouge obtenue (1.35 g) est chromatographiée sur couche mince (éluant E/He 5 : 100).

On isole trois fractions d'éluion:

— dans la première fraction, on récupère le mélange de dérivé diaryloxy I'r + I'm sous forme d'une huile orangée (0.270 g);

— la deuxième fraction fournit après extraction et évaporation 0.2 g d'huile rouge. Cette huile reprise par un minimum de pentane laisse déposer au froid deux sortes de cristaux bien différenciés. Après triage à la pince et une nouvelle recristallisation, on isole le complexe monoaryloxy racémique I'r sous forme de cristaux rouge sang. F. 141°C (0.090 g) et l'un des complexes diastéréoisomère *méso* I'm, F. 121°C (0.025 g),

— la troisième fraction conduit, dans les mêmes conditions, à 0.072 g de l'autre complexe monoaryloxy *méso* I'm. Ce complexe se présente sous forme de cristaux rouges F. 111°C.

(b) Coupure ménagée du mélange de complexes I'r + I'm par HCl. Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la coupure de III'a + III'b et l'évolution de la réaction est contrôlée par chromatographie (éluant E/He 5 : 100).

Après traitement convenable au départ de 0.27 g de complexes I'r + I'm, on isole: 0.050 g de complexe monoaryloxy F. 141°C; 0.020 g de complexe monoaryloxy F. 121°C, 0.010 g de complexe monoaryloxy F. 111°C.

(2) Dichlorures Ir et Im. Chaque complexe monoaryloxy isolé précédemment est traité par une solution benzénique acidulée par HCl. On suit l'évolution de la réaction sur chromatoplaque (éluant E/He 1 : 10). Après traitement habituel, le résidu rouge isolé est lavé au pentane puis recristallisé dans le mélange B/He. — au départ du complexe monoaryloxy F. 141°C (0.064 g), on obtient 0.040 g de dichlorure Ir, F. 267°C.

\* L'amidure de sodium qui est utilisé habituellement pour ce type de synthèse [5] dégrade les produits formés en cours de réaction.

— au départ du complexe monoaryloxy F. 121°C (0.023 g), on isole 0.017 g de dichlorure Im, F. 215°C.

— au départ du complexe monoaryloxy F. 111°C (0.064 g), on isole 0.035 g de dichlorure Im, F. 215°C.

(Trouvé: (Ir) C, 59.27; H, 6.93; Ti, 13.11; Cl, 20.07; (Im) C, 59.34; H, 7.11; Ti, 13.36; Cl, 19.35.  $C_{18}H_{26}TiCl_2$  calc.: C, 59.85; H, 7.28; Ti, 13.26; Cl, 19.63%.)

(3) *Complexes diaryloxy I'r et I'm (condensation des dichlorures racémiques Ir et méso Im sur l'o-chlorophénol). Complexe Diaryloxy I'r*: la condensation du sel de sodium de l'o-chlorophénol (0.008 g de Na, 0.03 ml d'o-chlorophénol, milieu THF) est réalisée sur 0.090 g de dichlorure Ir, en solution dans du THF. Le mélange réactionnel est laissé 1/2 h au reflux du solvant. La solution vire du rouge à l'orange. L'huile orangée obtenue (0.100 g) après filtration et évaporation est purifiée par chromatographie (éluant E/He 1 : 15). On isole finalement après recristallisation dans le pentane, des cristaux oranges de complexe I'r F. 154°C.

Complexe diaryloxy I'm: au départ du dichlorure Im (0.050 g) et en opérant comme précédemment, on isole 20 mg d'huile orangée qui cristallise difficilement. On obtient finalement quelques mg de cristaux rouges fondant à 109°C dont les données RMN sont compatibles avec la structure I'm proposée.

### Série 1,3

(1) *Complexes diaryloxy II'r et monoaryloxy II'm (F. 73°C)*. Ces complexes sont obtenus par condensation du mélange de dichlorures IIr + IIm sur l'o-chlorophénol.

Cette condensation a été effectuée soit en présence d'amidure de sodium, soit en présence de sodium.

En présence de  $NaNH_2$ , on oriente la réaction préférentiellement vers la préparation des complexes diaryloxy et en présence de Na, on peut s'arrêter plus aisément au stade de formation des complexes monoaryloxy.

(a) En présence de  $NaNH_2$ . On dissout 1.44 g ( $4 \times 10^{-3}$  M) du mélange de dichlorures (IIm + IIr) dans 50 ml de benzène et en présence de  $NaNH_2$ , on ajoute 0.81 ml ( $8 \times 10^{-3}$  M) d'o-chlorophénol dans 25 ml de benzène. Après traitement convenable, l'huile orangée obtenue (1.8 g) est chromatographiée sur couche mince préparative de gel de silice (éluant B/He 1 : 5). On isole 0.6 g de mélange de complexes II'r + II'm. Une cristallisation fractionnée de ce mélange dans l'hexane fournit 0.2 g de cristaux oranges, de complexe diaryloxy II'r, F. 155°C.

(b) En présence de Na. La réaction de condensation est effectuée au départ de  $4 \times 10^{-3}$  M (1.44 g) du mélange de dichlorures IIr + IIm et  $4 \times 10^{-3}$  M de sel de sodium de l'o-chlorophénol obtenu en ajoutant 0.41 ml d'o-chlorophénol sur 0.092 de sodium en milieu THF.

Après traitement habituel, on obtient 2 g d'huile rouge que l'on purifie par chromatographie (éluant E/He 2 : 100). Cette purification permet d'isoler les trois fractions d'éluion les plus importantes:

— La première fraction fournit 0.300 g du mélange de dérivé diaryloxy II'r + II'm dont une cristallisation fractionnée dans l'hexane conduit à 0,120 g du complexe diaryloxy II'r, F. 155°C.

— La deuxième fraction donne 0.100 g d'huile rouge. Cette huile traitée au pentane abandonne 0.020 g de cristaux rouges, F. 73°C, correspondant à l'un des complexes monoaryloxy II'm.

— La troisième fraction (0.160 g) contient le mélange de complexes monoaryloxy racémique II'r et *méso* II'm diastéréoisomère du dérivé F. 73°C. Ces deux complexes n'ont pu être séparés à ce stade.

(2) Complexes II'r monoaryloxy et dichlorures IIr et II'm (coupure par HCl des complexes II'r, F. 155°C, et II'm F. 73°C). (a) Coupure ménagée de II'r. On opère comme indiqué plus haut. Au départ de 0.100 g de II'r on isole 0.050 g d'un mélange de complexe monoaryloxy II'r et de dichlorure I.

Ce mélange soumis à une chromatographie (éluant E/He 1 : 10) permet d'isoler: 0.020 g de cristaux rouges de II'r, F. 134°C (P); 0.010 g de dichlorures IIr, F. 198°C (B/He).

(b) Coupure complète de II'r. Au départ de II'r (0.100 g), on isole 0.050 g de dichlorure racémique IIr. Une recrystallisation dans le mélange B/He donne des cristaux rouges, F. 198°C. (Trouvé: C, 59.27; H, 6.93; Ti, 13.72; Cl, 19.89.  $C_{18}H_{26}TiCl_2$  calc.: C, 59.85; H, 6.93; Ti, 13.26; Cl, 19.63%.)

(c) Coupure de II'r, F. 134°C. Cette coupure réalisée au départ de 0.010 g de II'r, conduit selon la méthode habituelle à 0.005 g de cristaux rouges, F. 198°C, de dichlorure IIr.

(d) Coupure de II'm, F. 73°C. On opère sur 0.060 g de complexe monoaryloxy, F. 73°C (II'm). Après traitement habituel, le solide rouge obtenu est lavé au pentane puis recrystallisé dans le mélange B/He. Cette recrystallisation fournit 0.030 g de cristaux rouges très fins de dichlorure II'm, F. 140°C. (Trouvé: C, 59.87; H, 7.06; Ti, 12.47; Cl, 20.39.  $C_{18}H_{26}TiCl_2$  calc.: C, 59.95; H, 7.28; Ti, 13.26; Cl, 19.63%.)

(3) Complexe diaryloxy II'm (condensation de II'm, F. 73°C sur l'*o*-chlorophénol). A une solution de 0.100 g ( $2.2 \times 10^{-4}$  M) de complexe II'm, F. 73°C dans du benzène, on ajoute en présence de  $NaNH_2$  0.028 g d'*o*-chlorophénol en solution dans du benzène et on chauffe au reflux du solvant pendant 15 min. Après filtration et évaporation, une purification chromatographique (éluant E/He 2 : 100) fournit 0.020 g de cristaux oranges (P) de complexe diaryloxy *méso* II'm, F. 123°C.

(4) Complexe monoaryloxy II'm (F. 128°C), (coupure ménagée de II'm, F. 123°C). L'évolution de la réaction est suivie par CCM (éluant E/He 4 : 100). Au départ de 0.050 g de II'm, on isole après séparation chromatographique et classés par  $R_f$  décroissants, les deux complexes monoaryloxy pseudoasymétriques: F. 73°C (B/He), cristaux rouges (0.005 g); F. 128°C (P), cristaux oranges (0.008 g).

### Série mixte

(1) Dichlorures IIIa (F. 174°C) et IIIb (F. 165°C). (a) Condensation du mélange de dichlorure (IIIa + IIIb) sur le toluène-3,4 dithiol. A une solution de 0.367 g ( $10^{-3}$  M) du mélange de dichlorures IIIa + IIIb dissous dans quelques ml de benzène, on ajoute 0.28 ml de triéthylamine ( $= 2 \times 10^{-3}$  M). Sur cette solution portée au reflux du solvant, on laisse tomber goutte à goutte 0.156 g ( $10^{-3}$  M) de toluène-3,4 dithiol en solution benzénique. La coloration du mélange réactionnel passe progressivement du rouge au vert sombre. Le mélange est maintenu au reflux du solvant, sous agitation vigoureuse, pendant 2 h.

Après filtration et évaporation, le résidu vert obtenu est chromatographié sur couche mince de gel de silice (éluant E/Ep 1 : 10). On isole trois produits verts qui cristallisent difficilement. Ces produits classés par  $R_f$  décroissants correspondent respectivement: mélange de complexes III''a(t) + III''a'(t) (0.132 g); mélange de complexes III''b(t) + III''b'(t) (0.110 g); mélange de complexes dithio (0.040 g) issus des traces de dichlorures Ir + Im présents dans le mélange de dichlorures IIIa + IIIb de départ.

(b) Coupure par HCl des mélanges de complexes dithio (III''a(t), III''a'(t) et III''b(t) + III''b'(t)). Au départ du mélange (IIIa(t) + III''a'(t) obtenu précédemment, on isole 0.080 g de dichlorure racémique IIIa. Une cristallisation dans le mélange E/P donne des cristaux rouges, F. 174°C.

Au départ de III''b(t) + III''b'(t), on isole 0.060 g de dichlorure IIIb, F. 165°C (E/P). (Trouvé: (IIIa) C, 59.22; H, 7.17; Ti, 13.36; Cl, 19.31; (IIIb) C, 59.34; H, 7.09; Ti, 13.48; Cl, 19.58.  $C_{18}H_{26}TiCl_2$  calc.: C, 59.85; H, 7.28; Ti, 13.26; Cl, 19.63%.) RMN: (IIIa) Me s 2.25 (6); i-Pr m (2t) 1.1 (12). (IIIb) Me 2 s 2.20—2.18 (6); i-Pr m 1.13 (12).

(2) Complexes diaryloxy III' (a et b) et monoaryloxy III'' (a, a', b et b') (condensation des dichlorures IIIa et IIIb sur l'*o*-chlorophénol). On opère en milieu THF en opposant le sel de sodium de l'*o*-chlorophénol (Na + *o*-chlorophénol) au dichlorure convenable. L'évolution de la réaction est suivie par CCM (éluant E/He 5 : 100). Les complexes mono et diaryloxy sont isolés après plusieurs éluations successives.

Au départ de IIIa (0,076 g), on isole trois produits qui se classent par  $R_f$  décroissants selon: complexe diaryloxy III'a (0.015 g),  $R_f$  0,78 (RMN: Me s 2.00 (3), s 2.10 (3); complexe monoaryloxy III''a (0,012 g),  $R_f$  0.40 (RMN: Me s 1.99 (3), s 2.23 (3); complexe monoaryloxy III''a' (0.012 g),  $R_f$  0.38 (RMN: Me s 1.95 (3), s 1.99 (3).

Au départ de IIIb (0.060 g), on isole également trois complexes: complexe diaryloxy III'b (0.009 g),  $R_f$  0.78 (RMN: Me s 2.02 (3), s 2.14 (3); complexe monoaryloxy III''b (0.010 g),  $R_f$  0.40 (RMN: Me s 2.00 (3), s 2.10 (3); complexe monoaryloxy III''b' (0.010 g),  $R_f$  0.38 (RMN: Me s 1.93 (3), s 2.20 (3).

Ces complexes se présentent sous forme d'huile difficilement cristallisable\*. Mais les structures de ces complexes ont pu être définies indiscutablement par les analyses spectroscopiques de masse et de RMN.

(3) Coupure ménagée du mélange III'a + III'b. On opère sur (1.4 g) ( $2.57 \times 10^{-3}$  M) de III'a + III'b. Le brut obtenu après traitement convenable est chromatographié sur CCM (éluant E/He 5 : 100). On isole les deux fractions correspondant aux produits de monosubstitution. Ces fractions classées par  $R_f$  décroissants correspondent: au mélange de complexes monoaryloxy III''a + III''b (0.110 g) (RMN: on retrouve les composantes des signaux des Me de III''a et III''b à  $\delta$ : 1.98, 2.00, 2.22, 2.09); au mélange de complexes monoaryloxy III''a' + III''b' (0.120 g). (RMN: Me 1.92, 1.97, 1.99, 2.21).

(4) Coupure des mélanges de complexes III'a + III'b et III''a' + III''b'. Chacun des mélanges redonne le mélange de dichlorures IIIa + IIIb. (RMN: Me 2.17, 2.19, 2.24).

\* Cette difficulté tient à la faible quantité de produit isolé, et aux traces d'*o*-chlorophénol difficiles à éliminer.

Au départ de 0.110 g de III''a + III''b, on obtient 0.060 g de cristaux rouges F. 152°C.

Au départ de 0.120 g de III''a' + III''b', on isole 0.050 g de cristaux F. 143°C.

Une cristallisation fractionnée de ces mélanges de dichlorures permet d'enrichir la forme IIIa.

(5) *Condensation du mélange de dichlorures IIIa + IIIb sur le phénol.* La réaction de condensation est effectuée sur 0.525 g de dichlorures IIIa + IIIb ( $1.45 \times 10^{-3} M$ ), en présence de  $\text{NaNH}_2$  et 0.273 g ( $2.9 \times 10^{-3} M$ ) de phénol. Après traitement convenable et purification chromatographique (éluant E/He 2 : 100), on isole les deux premières bandes d'élution qui correspondent aux dérivés de disubstitution.

La première de ces bandes correspond aux complexes diaryloxy II'r + II'm 0.080 g. L'action d'une solution benzénique saturée d'HCl sur ce mélange conduit au mélange de dichlorures (F. 198°C + F. 140°C) qui est identifié sans ambiguïté par analyse RMN à un échantillon authentique de mélange de dichlorures IIr + IIm issu du fulvène 1,3. (RMN ( $\delta$ , ppm) Me 2.20, 2.17). La formation de ces complexes traduit un phénomène de redistribution des coordinats cyclopentadiényles sous le seul contrôle de l'agent basique PhONa.

La deuxième bande correspond au mélange de dérivés diaryloxy attendu 0.200 g. La coupure par HCl de ce mélange conduit au mélange de dichlorures IIIa + IIIb.

Par ailleurs, la coupure ménagée de 0.365 g de ce même mélange fournit après CCM (éluant E/He 1 : 15) deux produits: le produit migrant en tête d'élution 0.037 g correspondant à un mélange de deux complexes monoaryloxy; le produit de queue 0.06 g contient les deux autres complexes monoaryloxy diastéréoisomères.

Une coupure ultérieure par HCl de chacun de ces deux produits fournit respectivement 0.20 g de mélange de dichlorures IIIa + IIIb, F. 170°C et 0.30 g de mélange IIIa + IIIb F. 146–150°C. (RMN ( $\delta$ , ppm): Me 2.17, 2.19, 2.24).

#### *Identification des complexes diaryloxy issus du mélange des dichlorures I, II et III obtenus dans la réaction 1*

Lorsqu'on oppose l'*o*-chlorophénol au mélange de dichlorures de la réaction 1, on isole après chromatographie sur colonne de Kieselgel 7734 (éluant E/He 1 : 8) deux fractions: la première fraction contient le mélange de tous les complexes diaryloxy; la deuxième fraction contient le mélange de complexes monoaryloxy. Une nouvelle chromatographie sur Kieselgel 7731 de la première fraction (éluant E/He 1 : 10) permet d'isoler 4 bandes d'élution: la première bande contient le mélange de complexes diaryloxy I', II' et III'; la seconde conduit au complexe diaryloxy B' \*; la troisième conduit au complexe diaryloxy A' \*; la dernière bande fournit le dérivé IV' \*.

La fraction contenant les mélanges de complexes diaryloxy I', II' et III' est chromatographiée (éluant B/He 1 : 10).

Cette purification chromatographique permet d'isoler dans un premier temps deux fractions: une fraction qui contient le mélange des dérivés II'r + II'm:

\* Les caractéristiques de B', A' et IV' ont été données précédemment [3].

0.300 g (cristaux rouges), une fraction qui renferme le mélange de complexes I' r, I' m, III' a, III' b: 0.7 g.

#### *Traitement de la première fraction*

Une cristallisation fractionnée permet d'isoler 0.06 g de cristaux F. 155°C. L'échantillon obtenu est identique au complexe diaryloxy II' r issu du fulvène 1,3. Le résidu provenant des eaux mères de cristallisation (0.068 g) traité par HCl en milieu benzénique permet d'isoler après chromatographie (éluant E/He 4 : 100) deux produits: 0.005 g de cristaux rouges (P), F. 73°C (identiques à un échantillon authentique de complexe I'' m issu du fulvène 1,3); 0.022 g d'huile rouge dont les spectres RMN font ressortir en particulier les composantes des signaux de résonance des protons des Me des ligands cyclopentadiényles des deux complexes monoaryloxy racémique F. 134°C et *méso* F. 128°C.

La coupure d'HCl de l'échantillon F. 155°C conduit à 0.026 g de cristaux rouges de dichlorure Ir, F. 198°C (intermédiairement, on observe la formation d'un seul dérivé monoaryloxy qui correspond obligatoirement au complexe I'' r).

#### *Traitement de la deuxième fraction*

Une nouvelle chromatographie (He) de cette fraction permet, après 10 élu-tions successives, d'isoler deux produits qui correspondent, classés par  $R_f$  décroissants, respectivement au mélange de dérivés diaryloxy I' r + I' m 0.140 g et au mélange de complexes III' a + III' b 0.32 g.

L'action ménagée d'HCl sur les 0.14 g de I' r + I' m conduit après séparation chromatographique (E/He 1 : 15) à 0.030 g de mélange de complexes monoaryloxy F. 141°C + F. 121°C et à 0.015 g du complexe diastéréoisomère F. 111°C. Une cristallisation fractionnée du mélange F. 141°C + F. 121°C donne 0.005 g de dérivé E. 141°C. Ces complexes ont été identifiés aux produits issus de la série 1,2.

L'analyse comparée du spectre RMN du mélange III' a + III' b avec les spectres des échantillons authentiques isolés en série mixte permet l'identification sans ambiguïté de la série à laquelle appartient ce mélange ( $\delta$ , ppm: Me 2.00, 2.10, 2.15).

### Bibliographie

- 1 A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 278 (1974) 1207.
- 2 A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 280 (1975) 389.
- 3 J. Besançon et S. Top, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 139.
- 4 F. Huq, Thèse de 3ème Cycle, Dijon (1976).
- 5 J. Besançon, F. Huq et M. Colette, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 63.
- 6 H. Kopf et M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 426.
- 7 R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4211.
- 8 J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, Y. Dusausoy et J. Pretas, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 153.