

**COMPLEXES CHIRAUX DERIVES DU MONOCYCLOPENTADIENYL-  
 TITANE(IV). DIASTEREOTOPIE ET DIASTEREOISOMERIE DES  
 COMPLEXES  $\text{Cp}'\text{TiA}(\text{Z}-\text{Z}')$  PRESENTANT UN LIGAND BIDENTE  $\sigma$**

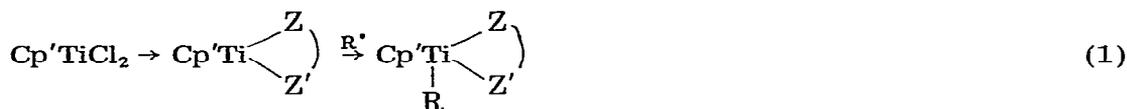
A. DORMOND, TEP KOLAVUDH et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences  
 Gabriel, 6, Boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 30 juin 1978)

**Summary**

The reaction 1 has been used to obtain monocyclopentadienyltitanium(IV)



( $\text{HZZ}'\text{H}$  = disymmetric diphenol or dithiol;  $\text{R}' = \text{Cl}'$  or  $\text{SR}'$  from  $\text{CCl}_4$  or  $\text{RSSR}$ )

chiral complexes with three  $\sigma$  bonds. The chirality at the titanium atom is detected either by NMR analysis (diastereotopy of methyl groups when  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$ ) and by characterization of diastereoisomer pairs ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMeC}_6\text{H}_5$ ).

**Résumé**

La réaction 1 est utilisée pour atteindre des complexes chiraux du monocyclo-



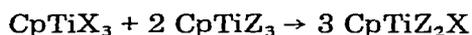
( $\text{HZZ}'\text{H}$  = diphenol ou dithiol dissymétrique;  $\text{R}' = \text{Cl}'$  ou  $\text{SR}'$  à partir de  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{RSSR}$ )

pentadiényltitane(IV) portant trois liaisons  $\sigma$ . La chiralité de l'atome de titane est détectée par analyse en RMN (diastéréotopie des groupes méthyles pour  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$ ) et par caractérisation de couples de diastéréoisomères (pour  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMeC}_6\text{H}_5$ ).

## Introduction

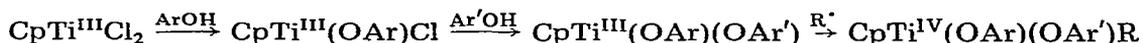
Toutes les données caractéristiques d'une stéréostabilité au niveau d'un atome de titane quasi-tétraédrique chiral ont été vérifiées pour les complexes qui portent deux ligands cyclopentadiényles du type  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiAB}$ : mise en évidence de la diastéréotopie par analyse de RMN [1]; séparation de couples de diastéréoisomères de divers types [2,3]; préparation de complexes optiquement actifs présentant pour seul élément chiral l'environnement autour de l'atome de titane [3]; enfin, dédoublement des complexes racémiques du type  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{TiArCl}$  en leurs deux formes énantiomères [4].

Un objectif analogue pour des structures qui présentent un seul ligand cyclopentadiényle  $\pi$ -lié et trois ligands  $\sigma$ -liés (du type  $\eta^5\text{-CpTiABC}$ ) apparaît beaucoup plus problématique. Il est en effet certain que deux ligands pentahapto entraînent une rigidité globale (chimique et stéréochimique) qui risque de disparaître pour les dérivés du monocyclopentadiényltitane(IV). L'obstacle majeur pour atteindre des structures chirales du type  $\eta^5\text{-CpTiABC}$  réside essentiellement dans la possibilité de réactions de distribution analogues à celles signalées depuis longtemps par Nesmeyanov [5]:



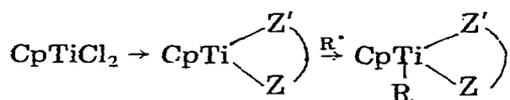
Quelques essais préliminaires ont été faits à notre laboratoire pour atteindre directement les complexes du type  $\text{CpTiABC}$  par réaction de substitution au départ du titane(IV). Ces essais utilisaient l'action de ligands bidentés soit sur  $\text{CpTiCl}_3$ , soit sur  $\text{CpTi(OAr)Cl}_2$  [6,7]. Les complexes attendus n'ont pu être isolés par suite de la redistribution des ligands  $\sigma$ .

Pour atteindre ces complexes chiraux, nous avons pensé utiliser comme pré-curseurs immédiats non plus les dérivés du titane(IV) mais les dérivés du titane(III). Les complexes dérivés du monocyclopentadiényltitane(III) donnent en effet des réactions d'addition oxydante ( $d_1 \rightarrow d_0$ ) soit avec  $\text{CCl}_4$  [8], soit avec un disulfure [9]. La séquence suivante permet donc en principe d'accéder aux structures recherchées ( $\text{R}' = \text{Cl}'$  ou  $\text{RS}'$ ):



Nous établirons tout d'abord que cette voie d'accès présente des difficultés d'isolement à différents stades.

Nous montrerons, par contre, que l'utilisation intermédiaire de ligands bidentés dissymétriques (diphénols ou dithiols) permet d'accéder à des structures qui représentent, à notre connaissance, les premiers exemples de structures chirales dérivées du monocyclopentadiényltitane(IV), du type  $\text{CpTiABC}$  selon:



( $\text{R} = \text{Cl}$  ou  $\text{SR}$ )

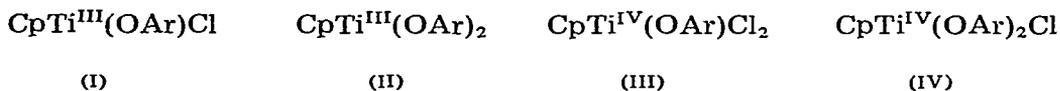
Nous établirons la réalité de la chiralité centro-métallée par la mise en évidence

d'une diastéréotopie ou d'une diastéréoisomérisation au départ de substrats convenables.

## Résultats et discussion

### Condensation de $CpTiCl_2$ avec les monophénols

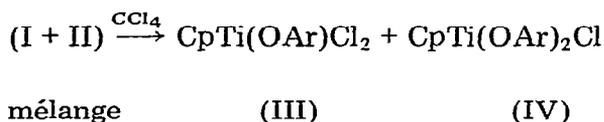
La condensation de  $CpTiCl_2$  sur un monophénol  $ArOH$  en quantité équimoléculaire conduit à un mélange de complexes où nous avons pu identifier 2 dérivés du titane(III) (I et II) et deux dérivés du titane(IV) (III et IV).



La quantité des complexes III et IV dérivés du titane(IV) est relativement faible (environ 10%). Leur présence pourrait s'interpréter par une dismutation ou une oxydation dans le milieu réactionnel des espèces  $CpTiX_2$  en espèces  $(CpTiX_2)^+$  qui réagiraient avec des anions convenables. On peut plus vraisemblablement envisager la formation transitoire d'anions du type  $(CpTiX_3)^-$  facilement oxydables.

Pour étayer cette dernière hypothèse, nous avons montré que l'anion  $(CpTi(OAr)_3)^-$  est effectivement susceptible d'existence transitoire: il se forme par réduction électrochimique réversible de son précurseur  $(CpTi(OAr)_3)^0 \xrightarrow{e^-} (CpTi(OAr)_3)^-$  et la solution apparaît stable pendant quelques heures sous atmosphère inerte.

Le mélange des deux complexes I et II dérivés du titane(III) est difficilement séparable en ses constituants. Nous avons toutefois pu obtenir I pur en utilisant un défaut d'ion phénolate lors de la condensation. Ce mélange, traité par  $CCl_4$ , donne par contre un mélange de II et IV qui peuvent être isolés par cristallisation fractionnée:



Le Tableau 1 donne les caractéristiques physiques des composés I et de leurs dérivés III.

Si on conduit la réaction de condensation en utilisant la quantité de phénol nécessaire à la formation de  $CpTi(OAr)_2$  (rapport  $CpTiCl_2$ /phénol: 1/2), on obtient également un brut réactionnel où l'on peut déceler les quatre complexes I-IV. De nombreux essais tentés pour isoler à l'état pur les complexes diaryloxy II ont échoué.

Ces divers résultats montrent que l'accès à des structures chirales du type  $CpTi(OAr)(OAr')Cl$  serait très laborieux même dans l'hypothèse d'une non redistribution.

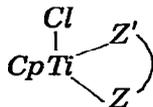
Signalons enfin que nous avons également échoué en tentant d'atteindre des structures chirales selon  $CpTi(OAr)Cl \xrightarrow{RSSR} CpTi(OAr)(SR)Cl$ .

TABLEAU 1  
 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES CpTi<sup>III</sup>(OAr)Cl (I) ET CpTi<sup>IV</sup>(OAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (III) <sup>a</sup>

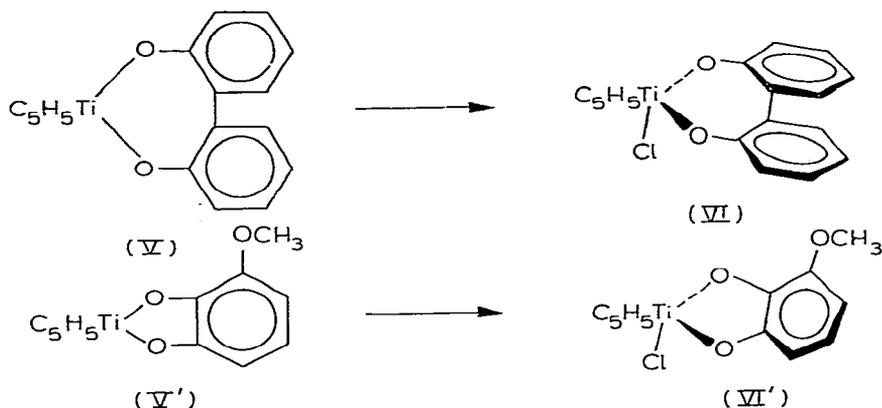
No.	Couleur	F. (°C)	IR (850-300 cm <sup>-1</sup> )				RMN δ (ppm)			
			C-H	Ti-O	Ti-Cp	Ti-Cl	OAr <sup>b</sup>	Cp <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	
Ia	brun	120-125	817	570	440	390				
Ib	brun	130-176	815	565	435	380				
Ic	brun-vert	huileux	790-810	570	425	390				
IIIa	jaune-orangé	114-116					6.93m(3)	2.28s(6)		
IIIb	jaune-orangé	107-108					6.75m(2)	2.25s(9)		
IIIc	rouge-orangé	huileux					7.03m(3)	2.20s(3)		

<sup>a</sup> Ia et IIIa: OAr = OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6; Ib et IIIb: OAr = OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6; Ic et IIIc: OAr = OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,6. <sup>b</sup> Protons du cycle aromatique. <sup>c</sup> Protons du cycle cyclopentadiényle. <sup>d</sup> Protons des groupes méthyles portés par les cycles aromatiques.

*Condensation de CpTiCl<sub>2</sub> sur diphénols. Accès aux structures chirales*



La condensation de CpTiCl<sub>2</sub> sur le di-*ortho*-biphénol et l'éther méthylique du pyrocatechol donne respectivement V et V' qui après traitement par CCl<sub>4</sub> conduisent finalement à VI et VI'.



La condensation des diphénols présente l'avantage de fournir exclusivement des complexes du titane(III), contrairement à ce qui a été observé pour la condensation des monophénols qui donnent parallèlement des complexes du titane(IV). Le complexe V apparaît d'ailleurs relativement stable à l'air.

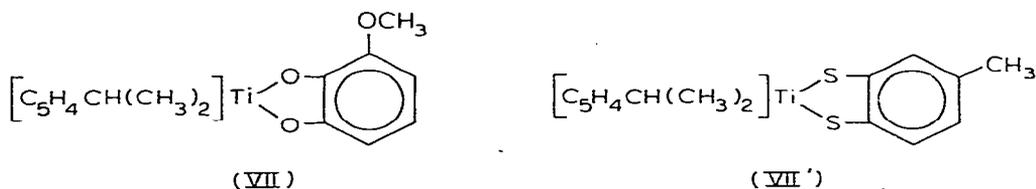
Il ne nous a pas été possible d'obtenir un dérivé défini par action des disulfures sur V. Par contre, l'action de CCl<sub>4</sub> sur V ou V' apparaît pratiquement quantitative.

Le complexe VI' présente à l'évidence un atome de titane chiral mais il ne porte pas d'élément de structure apte à détecter cette chiralité. La recherche de cette information nécessite l'utilisation de ligands cyclopentadiényles convenablement substitués.

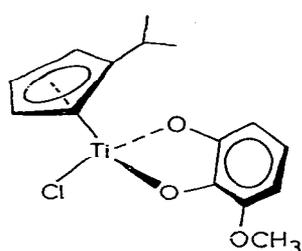
*Condensation des dichlorures C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMe<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> et C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sup>\*</sup>MePhTiCl<sub>2</sub> sur les diphénols et les dithiols dissymétriques. Diastéréotopie et diastéréoisomérisation.*

Le trichlorure C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMe<sub>2</sub>TiCl<sub>3</sub>, préparé selon Moise [10], porte deux groupes méthyles susceptibles d'être utilisés comme sonde diastéréotope. Le dichlorure correspondant est obtenu par réduction.

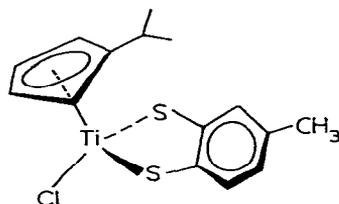
Nous avons condensé ce dichlorure C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMe<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> sur deux ligands bidentates dissymétriques, l'éther méthylique du pyrocatechol et le toluène dithiol-3,4, pour atteindre les complexes VII et VII'.



Le complexe VII' est obtenu avec de bons rendements. L'action de  $\text{CCl}_4$  sur VII' conduit finalement à la structure chirale VIII' qui montre une diastéréotopie très nette pour les deux groupes méthyles (2 doublets centrés à  $\delta$  1.26 et 1.27 ppm).

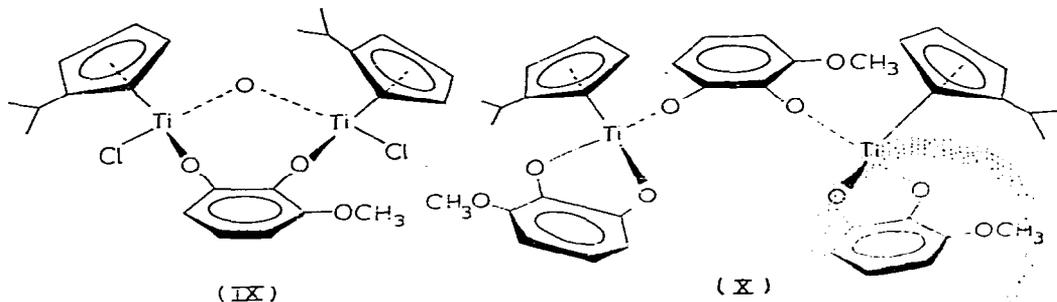


(VIII)



(VIII')

Le complexe VII apparaît beaucoup plus difficile à isoler (voir partie expérimentale). Le brut réactionnel obtenu dans la condensation a été traité directement par  $\text{CCl}_4$ . L'analyse par spectrométrie de masse permet alors de caractériser dans les produits finaux trois dérivés du titane(IV): le complexe VIII attendu et deux complexes de masses respectives 534 et 724, qui correspondent à l'une des formes diastéréoisomères des structures IX et X ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$ ).



(IX)

(X)

Le composé VIII peut être obtenu à partir du mélange (VIII + IX + X) par cristallisation dans l'hexane. Son spectre de RMN montre également une diastéréotopie très nette pour les deux groupes méthyles du ligand cyclopentadiényle

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES  $\text{Cp}(\text{ou Cp}')\text{Ti}^{\text{III}}\begin{matrix} \text{Z}' \\ \text{Z} \end{matrix}$

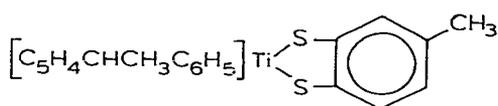
No.	Couleur	F. (°C)	IR (850—300 $\text{cm}^{-1}$ )			
			CH	Ti—O	Ti—S	Ti—Cp
V	brun-noir	190 (dec.)	815	645		440
V'	brun foncé	150—155 (dec.)	815	640		420
VII	brun	50—55 (dec.)	820	635		415
VII'	brun vert	huileux	810		330	430
XI	brun vert	huileux	800		325	440

substitué (deux doublets centrés à  $\delta$  1.71 et 1.10 ppm).

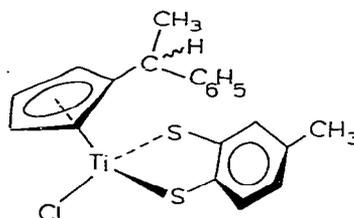
Nous avons tenté enfin d'isoler des couples de diastéréoisomères dont l'un des éléments d'asymétrie est un atome de titane portant trois ligands  $\sigma$ . Pour atteindre ces structures, le ligand cyclopentadiényle doit porter lui-même un repère chiral.

Nous avons utilisé au départ le trichlorure  $C_5H_4\overset{*}{C}HMePhTiCl_3$  qui porte un carbone asymétrique et peut être obtenu facilement [10].

Le dichlorure  $C_5H_4\overset{*}{C}HMePhTiCl_2$  qui en dérive par réduction a tout d'abord été condensé sur l'éther méthylique du pyrocatechol. Cette réaction ne nous a pas permis d'isoler des produits définis. Par contre, la condensation du dichlorure sur le toluène dithiol-3,4 conduit en un premier stade au complexe XI. L'action ultime de  $CCl_4$  permet d'atteindre finalement au mélange des deux diastéréoisomères racémiques XII + XII'.



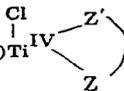
(XI)



(XII + XII')

La séparation des deux diastéréoisomères XII et XII' apparaît très laborieuse mais l'analyse en RMN montre indiscutablement l'existence des deux espèces. On relève, en effet, deux signaux pour les groupes méthyles portés par le reste aromatique ( $\delta$  2.41 et 2.19 ppm) et deux doublets centrés à  $\delta$  1.67 et  $\delta$  1.58

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES  $Cp$  (ou  $Cp'$ )  $Ti^{IV}$  

No.	Couleur	F. (°C)	RMN ( $\delta$ , ppm)			
			$Cp^a$	$Z^b$	$CH_3(Z)^c$	$CH_3(Cp)^d$
VI	rouge	152–154 (dec.)	6.56s(5)	7.20m(8)		
VI'	rouge-violet	182 (dec.)	6.43s(5)	6.60m(3)	3.89s(3)	
VIII	rouge-violet	135 (dec.)	6.30m(4)	6.80m(3)	3.88s(3)	{ 1.17d(3) 1.10d(3)
VIII'	jaune	huileux	6.42m(4)	7.14–6.80m(3)	2.23s(3)	{ 1.27d(3) 1.26d(3)
XII + XII'	orange	huileux	6.70–6.48 –6.21m(4)	7.52m(3)	{ 2.41s(3) 2.19s(3)	{ 1.67d(3) 1.58d(3)

<sup>a</sup> Protons du cycle cyclopentadiényle. <sup>b</sup> Protons des cycles aromatiques. <sup>c</sup> Protons du groupe méthyle porté par le cycle aromatique. <sup>d</sup> Protons du (des) groupe(s) méthyle(s) porté(s) par le cycle cyclopentadiényle.

TABLEAU 4

SPECTRES DE MASSE DES COMPOSES DU TITANE(IV)  $\text{Cp}(\text{ou Cp}')\text{Ti}^{\text{IV}}\begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{Z}' \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{matrix}$  ET DE LEURS DERIVES

VII	332 (M) <sup>+</sup> 100%; 297 (M - Cl) <sup>+</sup> 5%; 267 (M - Cp) <sup>+</sup> 20%; 148 (M - OArO) <sup>+</sup> 18%.
VII'	286 (M) <sup>+</sup> 100%; 251 (M - Cl) <sup>+</sup> 50%; 221 (M - Cp) <sup>+</sup> 15%; 148 (M - OArO) <sup>+</sup> 80%.
VIII	328 (M) <sup>+</sup> 100%; 293 (M - Cl) <sup>+</sup> 83%; 221 (M - Cp') <sup>+</sup> 13%; 190 (M - OArO) <sup>+</sup> 20%.
VIII'	344 (M) <sup>+</sup> 100%; 309 (M - Cl) <sup>+</sup> 31%; 297 (M - S - CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 50%; 237 (M - Cp') <sup>+</sup> 6%.
XII + XII'	406 (M) <sup>+</sup> 80%; 371 (M - Cl) <sup>+</sup> 40%; 344 (M - S - 2CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 17%; 309 (M - S - 2CH <sub>3</sub> - Cl) <sup>+</sup> 100%; 237 (M - Cp') <sup>+</sup> 4%.
IX	534 (M) <sup>+</sup> 21%; 498 (M - HCl) <sup>+</sup> 2%; 462 (M - 2HCl) <sup>+</sup> 4%; 427 (M - Cp') <sup>+</sup> 100%; 392 (M - Cp' - Cl) <sup>+</sup> 31%; 391 (M - Cp' - HCl) <sup>+</sup> 13%; 320 (M - 2Cp') <sup>+</sup> 13%.
X	724 (M) <sup>+</sup> 100%; 617 (M - Cp') <sup>+</sup> 22%; 510 (M - 2Cp') <sup>+</sup> 5%.

ppm pour les groupes méthyles portés par le carbone chiral de l'anneau cyclopentadiényle.

Les Tableaux 2—4 donnent les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés V—XII.

### Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

Les solvants sont distillés au moment de l'emploi sur le complexe benzophénone-sodium.

Les spectres de RMN ont été tracés sur spectromètre Hitachi—Perkin—Elmer 60 MHz, dans CDCl<sub>3</sub>; la référence interne est le tétraméthylsilane.

On donne dans l'ordre: glissement chimique, multiplicité du signal, (nombre de protons); on utilise la notation habituelle: s, singulet; d, doublet; m, multiplet.

Les spectres de masse sont relevés sur appareil Finnigan 3002 avec ionisation électronique 70 eV. Les résultats sont donnés dans l'ordre: masse du fragment, (structure du fragment), abondance relative.

Les spectres IR sont enregistrés sur un appareil Beckman Aculab. Les échantillons sont préparés sous boîte à gants. Les huiles sont déposées directement, les solides mis en suspension dans le nujol entre deux lames d'iodure de césium.

Les points de fusion sont déterminés au bain de paraffine sans correction en tubes capillaires.

### Synthèse des complexes $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$ (I)

A une solution agitée de 2.56 g (0.01 mol) de  $\text{CpTi}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , THF dans 50 ml de THF, on ajoute goutte à goutte 10 ml de solution 1 M (0.01 mol) de phénolate de sodium en solution THF en 2 h à température ambiante. Après la fin de l'addition, l'agitation est maintenue 1 h, puis la solution est évaporée à sec, le résidu est épuisé à l'hexane chaud, filtré pour éliminer NaCl, concentré à 20 ml. L'hexane restant est décanté, le résidu solide est lavé 2 fois avec 10 ml d'hexane puis redissous dans l'éther anhydre. Par cristallisation lente, à  $-20^\circ\text{C}$ , on obtient: — 0.27 g de  $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot 2.6)\text{Cl}$  (Ia). Cristaux bruns F.  $120-125^\circ\text{C}$ , rdt. 10%;

— 0.31 g de  $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6})\text{Cl}$  (Ib). Cristaux bruns F. 130–132°C, rdt. 11%;

— 0.18 g de  $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-3,6})\text{Cl}$ , (Ic). Huile brun vert, rdt. 6%.

La solution dans l'hexane est concentrée et évaporée à  $-20^\circ\text{C}$ . On obtient un mélange de cristaux orangés identifiés par spectroscopie de RMN à un mélange de  $\text{CpTi}(\text{OAr})\text{Cl}_2$  (III) et  $\text{CpTi}(\text{OAr})_2\text{Cl}$  (IV).

*Action de  $\text{CCl}_4$  sur les complexes  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$*

0.1 g de I sont dissous dans 20 ml de THF et on ajoute avec agitation 0.2 ml de  $\text{CCl}_4$ . La réaction est instantanée, la solution rouge est évaporée et le résidu cristallisé dans l'éther anhydre donne le dichlorure III. Rdt.  $\approx 100\%$ . III<sub>a</sub>: cristaux, F. 114–116°C; III<sub>b</sub>: cristaux, F. 107–108°C; III<sub>c</sub>: huileux.

*Action de  $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$  (ou  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_5$ ) sur I*

0.1 g de I sont dissous dans 10 ml de THF et on ajoute avec agitation 0.1 ml de diméthylsulfure. La solution jaunit puis rougit. Après évaporation à sec et extraction à l'hexane, la solution concentrée et refroidie abandonne des huiles non identifiées.

*Action du phénolate de sodium en excès sur  $\text{CpTi}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , rapport 3/1*

A 0.5 g (0.002 M) de  $\text{CpTi}^{\text{III}}\text{Cl}_2$  dissous dans 20 ml de THF, on ajoute lentement 6 ml de solution 1 M (0.006 mol) de diméthyl-2,6 phénolate de sodium dans le THF. La solution bleue verdit puis jaunit. Après 1 h d'agitation, le solvant est évaporé, le résidu extrait à l'hexane et la solution jaune concentrée abandonne, après refroidissement, 0.78 g (rdt. 82%) de cristaux jaune pâle de  $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_3$ , F. 142°C. RMN ( $\delta$ , ppm): OAr 6.81 m(9); Cp 6.42 s(5);  $\text{CH}_3$  2.27 s(18).

*Action du phénolate de sodium sur  $\text{CpTi}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , rapport 0.5/1*

Le mode opératoire est identique aux précédents. Après condensation et évaporation du THF, le résidu est dissous dans l'hexane chaud, la solution verte est filtrée et concentrée. On obtient des cristaux verts qui sont un mélange de  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$  (I) et  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})_2$  (II).

Le mélange cristallisé est dissous dans l'éther et refroidi lentement. Seul  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$  (I) cristallise. Rendement de 25–30%.

*Essai de synthèse des complexes  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})_2$ , action du phénolate de sodium sur  $\text{CpTi}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , dans le rapport 2/1*

Même mode opératoire que précédemment. Le résidu, après évaporation du THF, est extrait à l'hexane. La solution contient  $\text{CpTi}(\text{OAr})\text{Cl}_2$  et  $\text{CpTi}(\text{OAr})_2\text{Cl}$  dont les proportions relatives sont estimées en traçant le spectre de RMN du mélange brut et en effectuant le rapport des aires correspondant au signal singulet des protons cyclopentadiényles: III/IV  $\approx 60/40$ .

Le résidu solide est recristallisé dans l'éther. On obtient d'abord quelques cristaux de  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$ , I puis un mélange des deux composés I et II.

Nous n'avons pu séparer ainsi  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})_2$  (II) exempt de  $\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{OAr})\text{Cl}$  (I).

### Préparation des trichlorures $Cp'TiCl_3$ [10]

Le diméthyl-6,6 fulvène (ou le méthyl-6 phényl-6 fulvène) est réduit par  $LiAlH_4$  dans l'éther anhydre. Le sel de lithium est filtré, lavé à l'éther et mis en suspension dans le xylène. On ajoute lentement en refroidissant, 3 mol de  $TiCl_4$ ; le mélange est porté ensuite à reflux pendant 6 h. Le xylène est évaporé, le résidu est repris par du benzène saturé d' $HCl$  puis traité 2 fois par le noir animal; après filtration, le solvant est évaporé. Le résidu cristallise lentement à froid (Rdt. 60%). Après recristallisation dans l'hexane saturé d' $HCl$ , on isole des cristaux orangés:

—  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)TiCl_3$ : F. 75°C, RMN ( $\delta$ , ppm):  $Cp'$  6.91 m(4); CH 3.28 hep(1);  $CH_3$  1.33 d(6);

—  $(C_6H_4(\overset{*}{C}HCH_3C_6H_5))TiCl_3$ : F. 45°C, RMN ( $\delta$ , ppm):  $C_6H_5$  7.2 m(5);  $Cp'$  6.70 m(4); CH 4.50 q(1);  $CH_3$  1.65 d(3).

### Préparation des dichlorures $Cp'Ti^{III}Cl_2$

A 2 g de zinc granulé, sous 25 ml de THF, on ajoute en une seule fois 0.01 mol de  $Cp'TiCl_3$  et on agite vigoureusement. Après 3 h d'agitation, le THF est évaporé, le résidu est dissous dans l'hexane, la solution bleue est filtrée et concentrée.  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)Ti^{III}Cl_2$ , THF, précipite sous forme de cristaux vert-bleu, F. 42°C et le composé  $(C_5H_4(\overset{*}{C}HCH_3C_6H_5))Ti^{III}Cl_2$ , THF se dépose sous forme d'une huile verte.

### Condensation de $CpTi^{III}Cl_2$ avec les diphénols

A 2.56 g (0.01 mol) de  $CpTi^{III}Cl_2$ , THF dissous dans 50 ml de THF, on ajoute goutte à goutte avec agitation 10 ml de solution 1 M de diphénolate de sodium en 45 min. Après 2 h d'agitation, la solution brun vert est évaporée à sec et le résidu solide est épuisé à l'hexane, puis concentré et refroidi. Par cristallisation, on obtient:

— 1.46 g de cristaux brun foncé de  $C_5H_5Ti(C_{12}H_8O_2)$  (V). F. 190°C (dec.). Rdt. 49%.

— 1.33 g de cristaux brun foncé de  $C_5H_5Ti(C_7H_6O_3)$  (V'). F. 150–155°C (dec.). Rdt. 53%.

### Condensation de $Cp'TiCl_2$ avec les diphénols et les dithiols

Le mode opératoire est identique au précédent. On obtient:

— 0.12 g de  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)Ti(C_7H_6O_3)$  (VII). Cristaux bruns, F. 50–55°C (dec.). Rdt. 4%.

— 2.5 g de  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)Ti(C_7H_6S_2)$  (VII'). Huile brun vert. Rdt. 78%.

— 1.92 g de  $(C_5H_4(\overset{*}{C}HCH_3C_6H_5))Ti(C_7H_6S_2)$  (XI). Huile brun vert. Rdt. 52%.

Action de  $CCl_4$  sur les complexes  $CpTi \begin{matrix} \diagup Z \\ \diagdown Z' \end{matrix}$  et  $Cp'Ti \begin{matrix} \diagup Z \\ \diagdown Z' \end{matrix}$

A environ 1 g de complexe du titane(III) dissous dans 20 ml de THF, on ajoute en une seule fois 1 ml de  $CCl_4$  et porte 12 h à reflux. La solution rouge obtenue est évaporée à sec et le résidu est dissous dans l'hexane. La solution est concentrée et refroidie: On obtient:

— 0.71 g de  $C_5H_5Ti(C_{12}H_8O_2)Cl$  (VI). Cristaux rouges, F. 152–154°C. Rdt. 63%.

— 0.77 g de  $C_5H_5Ti(C_7H_6O_3)Cl$  (VI'). Cristaux rouge violet, F. 182°C (dec.) Rdt. 68%.

— 0.48 g de  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)Ti(C_7H_6O_3)Cl$  (VIII). Cristaux rouge violet, F. 135°C (dec.). Rdt. 43%, à partir du composé VII brut.

Les complexes IX et X ne sont pas isolés des eaux mères mais identifiés par spectrométrie de masse.

— 0.80 g de  $(C_5H_4CH(CH_3)_2)Ti(C_7H_6S_2)Cl$  (VIII'). Huile jaune. Rdt. 72%.

— 0.49 g de  $(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)Ti(C_7H_6S_2)Cl$  (XII + XII'). Huile jaune. Rdt. 45%.

Plusieurs essais de séparation du mélange XII + XII': chromatographie sur couche mince, chromatographie sur colonne en atmosphère contrôlée, extraction et cristallisation fractionnée, n'ont pas permis d'isoler un des diastéréoisomères à l'état pur.

### Bibliographie

- 1 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257.
- 2 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C13.
- 3 A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 71.
- 4 C. Moïse, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6272.
- 5 A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina, V.A. Dubovitskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser., Khim.*, (1968) 527.
- 6 F. Huq, Thèse, Dijon, 1976.
- 7 E.B. Hong, Thèse, Dijon, 1976.
- 8 A. Dormond, T. Kolavudh et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 282 (1976) 553.
- 9 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C5.
- 10 J.C. Leblanc et C. Moïse, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 35.