

## STEREOCHIMIE DYNAMIQUE DE TRANSFORMATION TITANE(III) → TITANE(IV) POUR DES COMPLEXES PORTANT DEUX LIGANDS CYCLOPENTADIENYLES

A. DORMOND, KOLAVUDH TEP et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 6 juillet 1978)

### Summary

Titanium(III) complexes ( $\text{CpCp}^*\text{TiA}$ ) with a chiral group attached to a cyclopentadienyl ligand have been prepared. In spite of the pyramidal configuration around the titanium atom only one form can be characterized for these complexes.

The oxidative addition of a chlorine atom (from  $\text{CCl}_4$ ) to these complexes normally gives the two diastereoisomeric forms of the titanium(IV) complexes ( $\text{CpCp}^*\text{TiACl}$ ). For this reaction the asymmetric induction is observed only for a blocked asymmetrical group bridging the two cyclopentadienyl rings.

### Résumé

Plusieurs complexes ( $\text{CpCp}^*\text{TiA}$ ) dérivés du titane(III) et portant un groupe chiral sur le ligand cyclopentadiényle ont été préparés. Malgré la configuration pyramidale au niveau de l'atome de titane, on ne peut caractériser qu'une seule forme pour ces complexes.

L'addition oxydante d'un atome de chlore (par action de  $\text{CCl}_4$ ) à ces complexes conduit normalement aux deux formes diastéréoisomères des complexes du titane(IV) ( $\text{CpCp}^*\text{TiACl}$ ). Pour cette réaction, l'induction asymétrique attendue n'est observée que pour un groupe inducteur asymétrique bloqué qui relie les deux noyaux cyclopentadiényles.

---

### Introduction

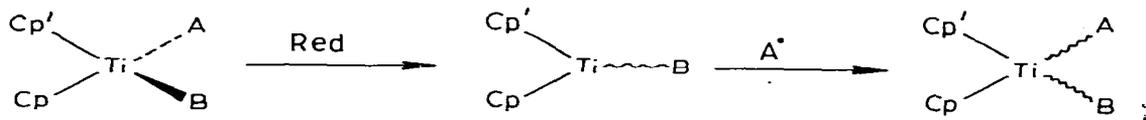
Si on compare la substitution au niveau d'un atome de carbone tétraédrique et la substitution au niveau d'un atome de titane quasi-tétraédrique une différence importante apparaît au cours de certains processus. En particulier, la chimie du titane autorise aisément l'isolement du complexe intermédiaire

dans une transformation globale du type  $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(IV)$ . Le complexe intermédiaire du titane(III) présente sur son analogue radicalaire carboné l'avantage d'être facilement isolable.

La transformation signalée comporte alors clairement deux processus élémentaires qui seront par exemple une réduction et une réaction d'addition oxydante du type  $d_1 \rightarrow d_0$ .

Pour ce qui concerne la structure des dérivés du titane(III) intermédiaire, on sait que les halogénures du type  $Cp_2TiX$  [1,2] et les complexes alcoyloxy du type  $Cp_2TiOR$  [3,4] sont dimères et que la distribution des ligands autour du titane est quasi-tétraédrique. Les dérivés alcoylés du type  $Cp_2TiR$  sont monomères [5,6] et la géométrie (définie par les liaisons virtuelles  $Ti$ -centre des anneaux cyclopentadiényles et  $Ti$ -carbone) adopte une configuration pyramidale [7]. Le paramagnétisme de ces complexes interdit l'étude en RMN des caractéristiques géométriques dynamiques de ces espèces. Nous avons recherché, sur des substrats appropriés, dans quelle mesure l'évolution du processus d'addition oxydante refléterait cette géométrie.

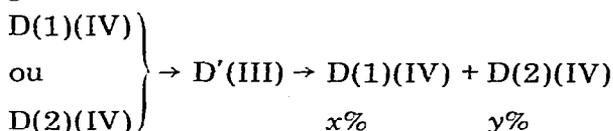
Considérons une séquence réactionnelle du type:



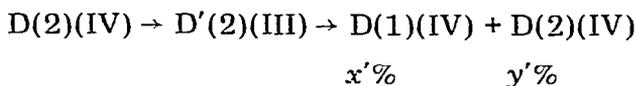
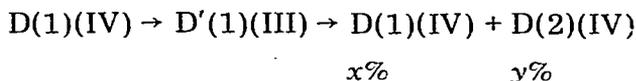
On peut faire deux hypothèses distinctes selon la géométrie ou la "rigidité" du complexe intermédiaire dérivé du titane(III). Chacune des hypothèses entraîne des conséquences spécifiques qui peuvent en principe être facilement décelées si l'on introduit un groupe inducteur chiral sur le cycle  $Cp'$ .

Si l'on désigne en effet par D(1) (IV) et D(2) (IV) les deux diastéréoisomères dérivés du titane(IV), le bilan global de la transformation apparaîtra différent selon la structure (et par suite la multiplicité) du complexe du titane(III) intermédiaire.

*Première hypothèse:* le complexe du titane(III) est plan ou sa vitesse d'inversion est rapide. Il apparaîtra alors unique. Si D' (III) est ce complexe on aura le bilan global:



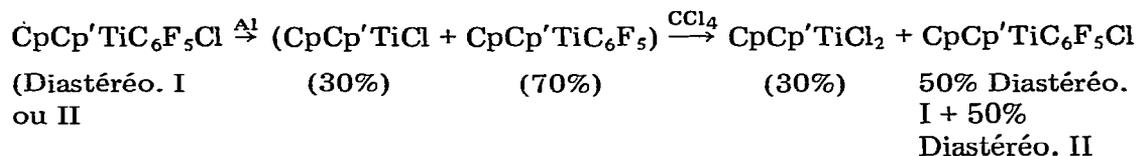
*Deuxième hypothèse:* le complexe du titane(III) est pyramidal et sa rigidité est suffisante pour concevoir deux espèces diastéréoisomères D'(1)(III) et D'(2)(III). On aura alors deux évolutions différentes selon l'identité du diastéréoisomère précurseur dérivé du titane(IV):



avec  $x \neq x'$  et  $y \neq y'$

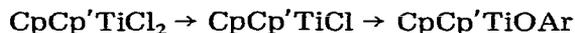


Bien que la réduction des complexes de  $Ti^{IV}$  en complexes de  $Ti^{III}$  ne soit pas sélective, nous avons recherché un premier résultat stéréochimique en utilisant au départ les deux diastéréoisomères I et II issus du dichlorure  $[\eta^5-C_5H_5-\eta^5-C_5H_4-\overset{\star}{C}HMePh]TiCl_2$  [8]. Ces deux diastéréoisomères obtenus par action de  $C_6F_5MgBr$  sur le dichlorure, en quantités sensiblement stoechiométriques, sont réduits séparément par Al et le mélange obtenu est traité par  $CCl_4$ . On observe le bilan global ci-après:

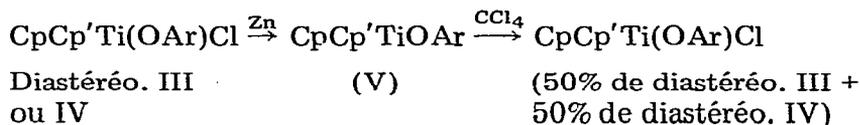


Malgré la présence du groupe chiral inducteur, on n'observe donc aucune induction asymétrique au stade final. On remarquera également que nous n'avons pu déceler deux espèces différentes pour le complexe  $CpCp'TiC_6F_5$  intermédiaire.

(b) *Le complexe de titane(III) intermédiaire est un dérivé aryloxylé*: Le couple de diastéréoisomères III et IV de départ est obtenu par condensation du dichlorure  $[\eta^5-C_5H_5-\eta^5-C_5H_4(CHMePh)]TiCl_2$  sur le thymol en présence de  $NaNH_2$ . Chacun des diastéréoisomères est réduit séparément par le zinc. Dans ce cas, la réduction apparaît sélective au niveau de la liaison  $Ti-Cl$  et on obtient comme seul complexe intermédiaire le dérivé aryloxylé du titane(III). Ce même dérivé est d'ailleurs accessible selon la voie:



Quel que soit le diastéréoisomère de départ, on isole un seul complexe intermédiaire  $CpCp'TiOAr$  (V) et l'action de  $CCl_4$  sur ce complexe donne un mélange équimoléculaire des diastéréoisomères:

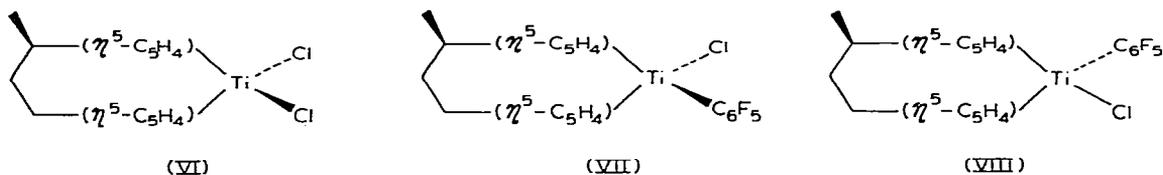


Les résultats précédents ne permettent donc pas de mettre en évidence l'existence hypothétique de deux complexes intermédiaires diastéréoisomères de titane(III) qui résulteraient de la présence de deux éléments chiraux (le carbone asymétrique et le titane pyramidal). Ils montrent de plus que pour l'unique dérivé de titane(III), le substituant chiral à rotation libre porté par l'un des cycles  $\pi$ -liés n'entraîne aucune induction asymétrique appréciable lors de l'addition oxydante.

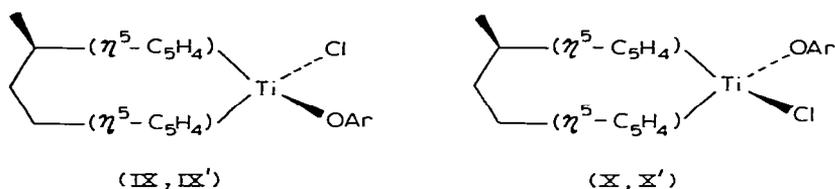
## (2) Utilisation d'un inducteur à rotation bloquée

Nous avons finalement choisi ce type d'inducteur car il apparaît souvent que

la différenciation des deux demi-espaces peut être plus accentuée par ce type d'inducteur. Nous avons par exemple établi antérieurement [9] que le dichlorure VI donnait par action du magnésien  $C_6F_5MgBr$  un mélange des deux diastéréoisomères VII et VIII dans des proportions approximatives de 2/1.

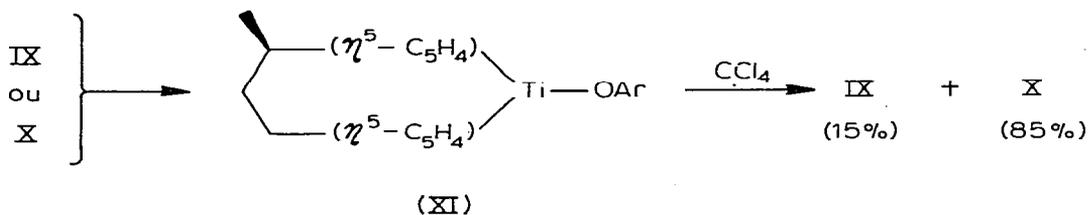


On observe également une bonne stéréosélectivité lors de la réaction du dichlorure VI sur les phénols. Les deux diastéréoisomères IX\* (F. 175°C) et X (F. 124°C) issus du diméthyl-2,6 phénol apparaissent dans un rapport IX/X 30/70 et les deux diastéréoisomères IX' et X' issus du thymol apparaissent dans un rapport IX'/X' 20/80.

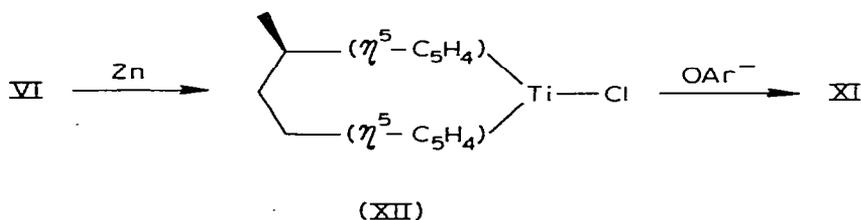


(IX et X: OAr =  $OC_6H_3(CH_3)_2-2,6$  ; IX' et X': OAr =  $OC_6H_3CH_3CH(CH_3)_2-3,6$ )

Les deux complexes diastéréoisomères IX et X sont réduits par le zinc. Ils conduisent à un unique complexe XI. Après traitement par  $CCl_4$ , le complexe XI conduit à un mélange des deux formes IX et X dans des proportions nettement différentes.



(OAr =  $OC_6H_3(CH_3)_2-2,6$ )



\* Les configurations relatives reportées ici sont arbitraires.

Enfin, la réduction par le zinc du dichlorure V conduit à un monochlorure unique XII qui réagit sur le sel de sodium du diméthyl-2,6 phénol en donnant un complexe aryloxylyé identique à XI.

Les résultats obtenus au cours de la transformation



font apparaître une très nette stéréosélectivité lors de l'addition oxydante de  $\text{CCl}_4$  sur le complexe dérivé du titane(III).

On remarquera que le sens de cette stéréosélectivité est le même que celui observé lors de la substitution de l'un des atomes de chlore diastéréotopes du dichlorure VI par le phénolate ( $\text{VI} \rightarrow \text{IX} + \text{X}$ ) et que l'importance de la stéréosélectivité observée est du même ordre.

En conclusion ce travail montre que les complexes du titane(III) du type  $\text{CpCp}'^*\text{TiA}$  qui portent un repère chiral sur l'un des cycles cyclopentadiényles n'apparaissent pas susceptibles d'être isolés sous deux formes diastéroisomères dans les conditions utilisées.

D'autre part, pour observer une induction asymétrique lors de l'addition oxydante sur ces complexes, il apparaît nécessaire d'utiliser un inducteur à rotation bloquée.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'argon U.

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

Les spectres de RMN ont été tracés sur spectromètre Hitachi—Perkin—Elmer 60 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ , la référence interne est le tétraméthylsilane.

Les spectres de masse sont relevés sur appareil Finnigan 3002 avec ionisation électronique 70 eV.

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

Les points de fusion des produits sensibles à l'oxygène sont déterminés au bain de paraffine.

### *Réduction de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ par l'aluminium activé*

A 1 g d'aluminium activé [12] agité dans 20 ml de THF, on ajoute en une fois 1.9 g ( $5 \times 10^{-3} M$ ) de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ . Après 3 h, la solution verte est filtrée et évaporée à sec. Le résidu est extrait à l'hexane et cristallisé. Plusieurs cristallisations séparent  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  de  $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5$ , cristaux bruns F.  $106^\circ\text{C}$ .

### *Action de $\text{CCl}_4$ sur le mélange ( $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5 + \text{Cp}_2\text{TiCl}$ )*

A la solution filtrée obtenue par réduction de 1.9 g de  $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5\text{Cl}$ , on ajoute 0.5 ml de  $\text{CCl}_4$ . Après évaporation à sec et extraction du résidu au benzène, on isole par cristallisation 0.95 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ , rendement 50% et 0.6 g de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , rendement 46%. A partir de  $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5$ , on isole exclusivement  $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5\text{Cl}$ .

*Action de (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur le mélange (Cp<sub>2</sub>TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> + Cp<sub>2</sub>TiCl)*

L'action de 0.3 g de diméthylsulfure sur le produit de réduction de 1.9 g de Cp<sub>2</sub>TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl fournit finalement, après chromatographie sur couche mince de gel de silice (éther/hexane: 1/1) et cristallisation dans l'hexane: 0.48 g de Cp<sub>2</sub>Ti(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F. 198° C, rendement 35% et 0.45 g de Cp<sub>2</sub>Ti(SCH<sub>3</sub>)Cl, F. 174° C (dec.), rendement 34%.

A partir de Cp<sub>2</sub>TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, on obtient exclusivement Cp<sub>2</sub>Ti(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, rendement 71%.

*Préparation des diastéréoisomères*

Les couples de diastéréoisomères [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CHMePh)]TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl (I et II) F. 164° C et F. 125° C et [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl (VII et VIII) F. 174° C et F. 182° C ont déjà été décrits [8,9].

Les couples de diastéréoisomères chloro aryloxylés sont obtenus à partir des dichlorures correspondants:

Une solution benzénique (30 cm<sup>3</sup>) de 5 × 10<sup>-3</sup> M de dichlorure est portée à reflux et agitée sous atmosphère d'azote. On ajoute un excès de NaNH<sub>2</sub> et on additionne goutte à goutte 20 cm<sup>3</sup> de solution benzénique 1 M de thymol ou de diméthyl-2,6 phénol en une demi-heure. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant une demi-heure.

Après refroidissement, filtration et évaporation, les deux diastéréoisomères sont séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice (éther/hexane 30/70). Après recristallisation dans l'éther, on isole: [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>

TABLEAU 1

SPECTRES DE RMN <sup>a</sup> DES COUPLES DE DIASTEREISOIMERES

No.	C*-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (a)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (b)	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (c)	CH <sub>3</sub> (Ar) (d)	C*-CH <sub>3</sub> (e)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (f)	CH <sub>3</sub> (pont) (g)
III	m 7.20 <sup>b</sup>	s 6.14		s 2.28	d 1.45	d 1.15	
IV	m 7.10	s 6.14		s 2.28	d 1.50	d 1.15	
VI			m 6.60(2) m 6.27(4) m 5.70(2)				d 1.29
VII			m 6.42(4) m 6.30(2) m 5.95(2)				d 1.25
VIII			m 6.25(6) m 6.05(2)	s 2.08			d 1.25
IX			m 6.40(2) m 6.03(6)	s 2.09			d 1.24
VIII'			m 6.30(6) m 6.08(2)	s 2.25		d 1.14	d 1.27
IX'			m 6.22(6) m 5.98(2)	s 2.26		d 1.15	d 1.18

<sup>a</sup> Protons (a) du groupe phényle porté par le carbone chiral (b) du cycle cyclopentadiényle non substitué (c) des cycles cyclopentadiényles pontés (d) du ou des groupes méthyles du reste aryloxy (e) du groupe méthyle porté par le carbone chiral (f) du groupe isopropyle du reste aryloxy (g) du groupe méthyle porté par le pont triméthylène. <sup>b</sup> m, multiplet; s, singulet; d, doublet.

TABLEAU 2  
SPECTRES DE MASSE DES COMPOSES PONTES

	$M^+$	$(M - Cl)^+$	$(M - OAr)^+$	$(M - OAr - Cl)^+$
VIII	388 <sup>a</sup> (6) <sup>b</sup>	353(7)	267(100)	232(8)
IX	388(6)	353(6)	267(100)	232(10)
VIII'	416(9)	381(3)	267(100)	232(7)
IX'	416(9)	381(3)	267(100)	232(7)
XI	353(12)		232(100)	

<sup>a</sup> Masse du fragment. <sup>b</sup> Abondance relative en %.

(CHMePh)]Ti[OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,6]Cl: III (0.64 g) + IV (0.62 g), F. 125°C et F. 153°C. [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]Ti[OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6]Cl: IX (0.31 g) + X (0.72 g), F. 153°C et F. 127°C. [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]Ti[OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,6]Cl: IX' (0.23 g) + X' (0.87 g), huile et F. 139°C.

#### Réduction des diastéréoisomères

I ou II. La réduction du diastéréoisomère I (ou II) par l'aluminium activé conduit à un mélange de [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CHCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]TiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> et de [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CHCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]TiCl très solubles dans l'hexane. Plusieurs essais de cristallisation ne nous ont pas permis de les séparer.

III ou IV. On réduit par le zinc dans le THF 0.46 g (10<sup>-3</sup> M) de III (ou IV). Après traitement, on obtient 0.31 g d'huile brun vert, V, rendement 72%; IR: 810, 665, 410, 390 cm<sup>-1</sup>.

IX ou X. Après réduction par le zinc de 0.5 g (1.3 × 10<sup>-3</sup> M) de IX (ou X), on isole 0.33 g de cristaux vert jaune, XI, F. 120°C, rendement 73%. IR: 807, 640, 410, 390 cm<sup>-1</sup>.

#### Préparation de XI par réduction du dichlorure VI et condensation de l'ion phénolate

A partir de 1.5 g (5 × 10<sup>-3</sup> M) de VI, on obtient après réduction et condensation du diméthyl-2,6 phénolate de sodium 1.2 g de XI. Rendement 70%. (Les trois échantillons de XI présentent les mêmes caractéristiques physiques).

#### Action de CCl<sub>4</sub> sur les complexes dérivés du titane(III)

L'action de CCl<sub>4</sub> sur les complexes du titane(III) obtenus par réduction de 0.5 g des diverses formes diastéréoisomères des complexes précurseurs du titane(IV) donne respectivement: I (ou II): C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CHMePh)TiCl<sub>2</sub> (0.11 g) + I (0.16 g) + II (0.16 g). III (ou IV): III (0.21 g) + IV (0.20 g). IX: IX (0.06 g) + X (0.31 g). X: IX (0.06 g) + X (0.35 g).

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les principales caractéristiques spectroscopiques des composés décrits.

#### Bibliographie

- 1 A.F. Reid, P.C. Wailes, Aust. J. Chem., 18 (1965) 9.
- 2 R.S.P. Coutts, P.C. Wailes et R.L. Martin, J. Organometal. Chem., 77 (1974) 41.
- 3 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, Advan. Organometal. Chem., 9 (1970) 135.
- 4 M.F. Lappert et A.R. Sanger, J. Chem. Soc., 17 (1971) 1314.

- 5 T. Chivers et E.D. Ibrahim, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 241.
- 6 J.H. Teuben et H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 313.
- 7 O.J. Olthof et F. Van Bohluis, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 47.
- 8 J.C. Leblanc et C. Moïse, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 65.
- 9 A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tirouflet, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 477.
- 10 R.S.P. Coutts, R.L. Martin et P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 1079.
- 11 A. Dormond et Tep Kolavudh, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 63.
- 12 M. Hillmann et J. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 123.
- 13 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C5.
- 14 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 373.