

*Journal of Organometallic Chemistry* 177 (1979) 181–189  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INSERTION DE SO<sub>2</sub> DANS LA LIAISON TITANE—CARBONE

### I. DIASTEREOTOPIE ET DIASTEREOISOMERIE ENGENDREES PAR LA PRESENCE D'UN ATOME DE SOUFRE CHIRAL DANS LES PRODUITS D'INSERTION \*

A DORMOND, C MOISE, A DAHCHOUR et J TIROUFLET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organometallique associe au CNRS (L A 33)  
 Faculte des Sciences, Boulevard Gabriel, Universite de Dijon, Boite Postale 138, 21004 Dijon  
 Cedex (France)*

(Reçu le 19 mars 1979)

#### Summary

Sulfur dioxide insertion reactions in titanium—carbon bonds are studied with two types of titanocene complexes  $Cp_2Ti(C_6F_5)R$  and  $CpCp'Ti(C_6F_5)R$ . The NMR spectra of the insertion products from the first type of complex are typical for *O*-sulfinated complexes having a chiral sulfur atom. Starting from the second type of complex two diastereoisomers have been detected (diastereoisomerism  $Ti^*$ ,  $S^*$ ).

#### Résumé

Les réactions d'insertion de SO<sub>2</sub> dans la liaison titane—carbone ont été étudiées au départ de deux types de complexes du titanocène  $Cp_2Ti(C_6F_5)R$  et  $CpCp'Ti(C_6F_5)R$ . Les spectres de RMN des produits d'insertion du premier type sont caractéristiques de complexes *O*-sulfinates qui portent un atome de soufre chiral. Au départ du deuxième type, deux espèces diastéréoisomères ont pu être détectées (diastéréoisomérisme  $Ti^*$ ,  $S^*$ ).

#### Introduction

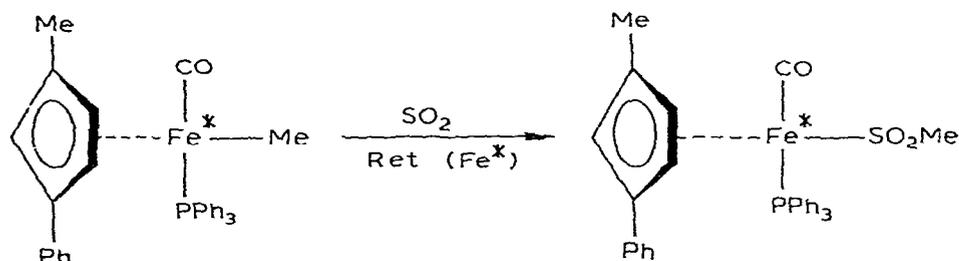
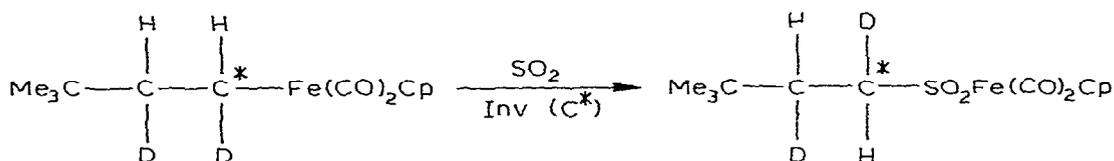
L'étude de la stéréochimie statique et dynamique au niveau de l'atome de métal est un thème d'intérêt récent en chimie organométallique. Pour préciser les mécanismes réactionnels, il apparaît en effet indispensable de connaître le bilan

---

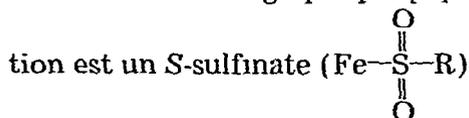
\* Dédié au professeur H. Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

stéréochimie des diverses réactions élémentaires qui caractérisent la chimie organométallique (dissociation ou association d'un ligand acide ou d'un ligand base de Lewis, élimination réductrice ou addition oxydante insertion ou extrusion, couplage oxydant ou découplage réducteur)

Nous avons publié antérieurement divers résultats stéréochimiques concernant des réactions de substitution de ligands au niveau d'un atome de titane chiral et nous avons utilisé la stéréospécificité de certaines réactions pour dédoubler des complexes racémiques du titanocène en leur deux formes énantiomères [1]. La stéréostabilité de tels complexes laisse prévoir la possibilité d'une approche stéréochimique de la réaction d'insertion du dioxyde de soufre dans la liaison titane-carbone. Ce type de réaction a déjà été étudié pour certains composés organométalliques du fer et on a montré que la réaction d'insertion entraîne une inversion au niveau de l'atome de carbone et une rétention prépondérante au niveau de l'atome de fer [2].



La rétention au niveau de l'atome de fer a été confirmée tout récemment par une étude cristallographique [3]. Cette même étude montre que le dérivé d'insertion est un S-sulfinate ( $\text{Fe}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}$ )



On admet, par contre, en s'appuyant sur diverses données spectroscopiques [4], que le produit d'insertion dans une liaison titane-carbone est un O-sulfinate ( $\text{Ti}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})\text{R}$ ).

Les données de l'analyse en RMN des produits d'insertion, rapportées dans ce mémoire, confirment cette hypothèse. Mais cette première constatation montre que la marche d'approche pour les dérivés du titane sera plus complexe que pour les dérivés du fer. On doit tenir compte en effet des implications stéréochimiques dues à la structure chirale de l'atome de soufre des O-sulfinates.

L'adaptation des substrats à la chimie des composés organométalliques du titane pose donc a priori quelques problèmes.

Une première donnée semble favorable. En effet, l'insertion de  $\text{SO}_2$  dans les

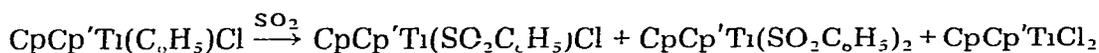
complexes  $\text{Cp}_2\text{TiRCl}$  et  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) a lieu exclusivement dans la liaison  $\sigma$  métal—alcoyle sans affecter la liaison  $\pi$ -métal—cyclopentadiényle. Ce résultat contraste avec celui des complexes analogues du zirconium où l'on observe un déplacement du ligand cyclopentadiényle [5]. Mais selon Wailes [4], la réaction n'est pas univoque et on détecte à côté du composé principal à structure *O*-sulfinat ( $\text{MOS}(=\text{O})\text{R}$ ), un produit secondaire qui semble présenter les

caractéristiques d'un *O,O'*-sulfinat ( $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{S}-\text{R}$ )

Le problème du choix des ligands présente par ailleurs des contraintes spécifiques

Les structures du type  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  semblent mal adaptées. En effet, ces composés apparaissent relativement peu stables et il est très difficile de séparer les couples de diastéréoisomères correspondants [6] lorsque  $\text{Cp}'$  porte un repère chiral. D'autre part, on doit s'attendre à trouver dans les produits d'insertion une proportion notable de complexe *O,O'*-sulfinat.

Les complexes  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$  sont plus stables et se prêtent à la séparation éventuelle des deux formes diastéréoisomères. Mais nous avons observé [7] que pour de tels complexes il y a possibilité d'une réaction de redistribution au niveau du produit d'insertion selon

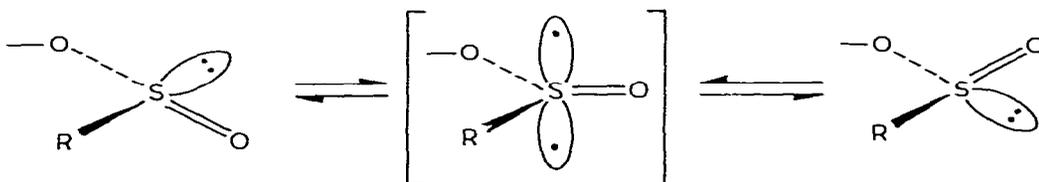


Cette possibilité de redistribution interdit toute approche stéréochimique

Les complexes  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_3$  apparaissent nettement plus favorables. Ils sont facilement accessibles à partir des dichlorures correspondants



Ils sont suffisamment stables pour autoriser au départ une séparation des formes diastéréoisomères [6]. Ces composés présentent certes deux sites d'insertion mais nous verrons que la réaction est, dans les conditions expérimentales utilisées, totalement régiosélective et opère uniquement au niveau de la liaison titane—méthyle. La possibilité de redistribution au stade du produit d'insertion doit dans ce cas être limitée puisque la deuxième liaison  $\sigma$  est une liaison  $\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_5$  qui ne présente plus la labilité de la liaison  $\text{Ti}-\text{Cl}$ . L'utilisation du ligand  $\text{C}_6\text{F}_5$  apporte par contre une complication analytique car on doit s'attendre à trouver, dans les spectres de RMN, une manifestation de couplage entre les atomes de fluor et les groupes méthyles du deuxième ligand  $\sigma$  [8]. Cette complexité des spectres de RMN se superpose à celle signalée plus haut pour les dérivés *O*-sulfinates. La présence d'un atome de soufre trivalent non plan dans les *O*-sulfinates doit en effet entrainer la formation d'espèces chirales au



niveau de l'atome de soufre. La barrière énergétique correspondant à l'inversion est relativement peu élevée. Mais on doit s'attendre à déceler les deux formes diastéréoisomères correspondantes aux basses températures.

Ces remarques préliminaires montrent qu'il est indispensable de préciser nettement les diverses caractéristiques des produits d'insertion sur des substrats modèles relativement simples. En effet, les produits d'insertion attendus pour une étude de la stéréochimie dynamique au niveau du titane présenteront obligatoirement trois centres potentiels chiraux : un carbone chiral repère porté par un substituant cyclopentadiényle, un atome de titane chiral et un atome de soufre tilié (complexes à caractéristiques  $C^*$ ,  $Ti^*$ ,  $S^*$ ).

Dans cette première partie, nous étudierons uniquement les phénomènes de diastéréotopie et de diastéréoisométrie engendrés par la présence d'un soufre chiral dans les produits d'insertion. Ceci concerne respectivement les structures  $Cp_2Ti(C_6F_5)S^*O_2R$  qui portent une seule caractéristique chirale ( $S^*$ ) et les structures  $CpCp'Ti^*(C_6F_5)S^*O_2R$  qui portent deux caractéristiques chirales ( $Ti^*$ ,  $S^*$ ).

## Résultats et discussion

### Insertion de $SO_2$ dans $Cp_2Ti(C_6F_5)CH_3$

L'action de  $SO_2$  liquide sur  $Cp_2Ti(C_6F_5)CH_3$  solide ou en solution dans le chlorure de méthylène, à  $-78^\circ C$ , conduit au composé d'insertion  $Cp_2Ti(C_6F_5)SO_2CH_3$  (I) avec d'excellents rendements. I, très stable à l'air, est purifié par chromatographie sur couche mince de gel de silice.

L'identité de I et par suite la régiosélectivité de la réaction d'insertion au seul niveau de la liaison  $Ti-CH_3$  est établie sans ambiguïté par (a) la position du signal des protons du groupe  $CH_3$  en RMN ( $\delta$  2.46 dans  $CDCl_3$ ), (b) la présence de l'ion  $(M-SO_2CH_3)^+$  et l'absence de l'ion  $(M-SO_2C_6F_5)^+$  en spectrométrie de masse. La structure proposée pour I est confirmée par son action sur  $HCl$  en milieu benzénique qui conduit à  $Cp_2Ti(C_6F_5)Cl$ . Enfin, l'obtention exclusive d'une insertion au niveau de la seule liaison  $Ti-CH_3$  est une donnée normale puisque  $Cp_2Ti(C_6F_5)Cl$  et  $Cp_2Ti(C_6F_5)_2$  sont totalement inertes vis-à-vis de  $SO_2$  dans les conditions utilisées.

Le composé I présente les caractéristiques spectrales d'un *O*-sulfinate : deux bandes d'absorption intenses à 1115 et 1060  $cm^{-1}$  et une bande large vers 890  $cm^{-1}$  dans l'infrarouge [9]; présence de l'ion  $(M-SO_2)^+$  en spectrométrie de masse par ionisation électronique [10].

Toutefois, le spectre de RMN ( $^1H$ ) de I, tracé dans  $CDCl_3$  à température ambiante apparaît plus complexe que ne pourrait le suggérer la structure *O*-sulfinate proposée (Tableau 1).

Le signal à  $\delta$  2.47 ppm est un triplet et on décèle entre autres un deuxième signal, également triplet, à  $\delta$  2.87 ppm (intensités relatives 10/1). De plus, on observe pour les protons des cycles cyclopentadiényles trois singulets à  $\delta$  6.56, 6.40 et 6.35 d'intensités relatives 1, 5 et 5.

Dans  $C_6D_6$ , et à température ambiante, on relève un spectre analogue. Par chauffage, les signaux triplets des protons  $CH_3$  et le singulet des protons  $C_5H_5$  à  $\delta$  6.56 restent inaltérés mais les deux signaux singulets d'intensité relatives 5 et 5 des protons  $C_5H_5$  coalescent vers  $40^\circ C$  et donnent un signal étroit à  $78^\circ C$ .

Le phénomène est totalement réversible par refroidissement.

TABLEAU 1

SPECTRES DE RMN  $^1\text{H}$  DE  $\text{Cp}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SO}_2\text{CH}_3$  (I)

Solvant	T (°C)	Protons $\text{C}_5\text{H}_5$		Protons $\text{SO}_2\text{CH}_3$	
		O-sulf	O O'-sulf	O-sulf	O O'-sulf
$\text{CDCl}_3$	21	6 40s <sup>a</sup>	6 56s	2 47t	2 87t
		6 35s		J 0 8 Hz	J 0 7 Hz
$\text{C}_6\text{D}_6$	21	5 87s	5 91s	2 16t	2 54t
		5 81s		J 0 65 Hz	J 0 6 Hz
$\text{C}_6\text{D}_6$	78	5 85s	5 92s	2 15t	2 55t
				J 0 65 Hz	J 0 6 Hz

<sup>a</sup> s singulet t triplet

La forme triplet des protons  $\text{CH}_3$  est indiscutablement due au couplage de ces protons avec les deux atomes de fluor en *ortho* du reste  $\text{C}_6\text{F}_5$ . Un couplage analogue a déjà été observé sur des dérivés du type  $\text{Cp}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_3$  et  $\text{Cp}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OCH}_3$  [3]

D'autre part, une irradiation sélective de ces deux noyaux fluor ou de la totalité des atomes de fluor du reste  $\text{C}_6\text{F}_5$  transforme ces signaux en un singulet

Cette irradiation laisse normalement inchangés les singulets des protons cyclopentadiényles

La présence de deux singulets à  $\delta$  6 40 et 6 35 pour les groupes cyclopentadiényles traduit une non équivalence magnétique ( $\Delta\nu$  5 Hz) de ces deux ligands. Cette diastéréotopie est induite dans la molécule par la présence de l'atome de soufre chiral et il y a coalescence lorsque l'élévation de température entraîne une vitesse d'inversion suffisante.

La présence du singulet à  $\delta$  6 56 et du triplet à  $\delta$  2 87 dans le spectre du produit d'insertion ne peut par contre s'interpréter par aucune considération d'interactions structurales intrinsèques qui seraient caractéristiques de la structure O-sulfinate. Si on se réfère à certaines données de la littérature [4,11], on peut supposer que ces signaux révèlent la présence d'une forme O,O'-sulfinate mais cette affirmation ne peut être donnée qu'avec une certaine prudence\*. Les proportions relatives des deux formes apparaissent indépendantes du solvant ( $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) et de la température. Si on soumet le produit d'insertion à une chromatographie rapide sur silice et si on évapore à basse température, le spectre du produit obtenu montre que la forme O-sulfinate est très nettement prédominante (50/1). Mais, après quelques heures, on retrouve un rapport de 10/1. Ce même rapport a été retrouvé au cours de nombreux essais et sa permanence traduit très vraisemblablement un équilibre.

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ , relevés dans  $\text{CDCl}_3$ , confirment les interprétations proposées. On observe en effet deux singulets intenses à  $\delta$  116 2 et 115 4 ( $\Delta\nu$

\* L'absence d'une manifestation de diastéréotopie pour les cycles cyclopentadiényles dans la partie correspondante du spectre milite en faveur de cette hypothèse car la chiralité au soufre doit disparaître dans la forme O O'-sulfinate.

19 5 Hz) caractéristiques des deux groupes cyclopentadiényles diastéréotopes de I et un singulet faible à  $\delta$  117.8 qui traduit la présence du produit secondaire. Le carbone du groupe méthyle apparaît sous forme d'un singulet non différencié à  $\delta$  48.1.

### Complexe $[Cp_2Ti(C_6F_5)SO_2C_6H_5]$ (II)

Afin de confirmer les interprétations proposées pour rendre compte des caractéristiques spectrales de  $Cp_2Ti(C_6F_5)SO_2CH_3$ , nous avons étudié son analogue phénylé II. Le remplacement du groupe méthyle par le groupe phényle au niveau du soufre chiral doit en effet normalement entraîner une exaltation de la diastéréotopie.

L'accès au complexe II a été tenté selon deux voies (a) insertion de  $SO_2$  dans le complexe  $Cp_2Ti(C_6F_5)C_6H_5$  obtenu au départ de  $Cp_2Ti(C_6F_5)Cl$ , et (b) condensation de l'anion phénylsulfinate sur ce même monochlorure.

La première voie ne nous a pas permis d'obtenir un dérivé défini. Le spectre de RMN ( $^1H$ ) du produit obtenu selon la deuxième voie et relevé dans  $C_6D_6$  à température ambiante montre trois signaux pour les protons des cycles cyclopentadiényles (Tableau 2) les deux signaux attendus pour les groupes diastéréotopes de la structure *O*-sulfinate ( $\delta$  5.96 et 5.52) et un signal parasite à 5.65 (intensités relatives 10/10/1).

Ces deux signaux principaux coalescent vers 68°C. La non équivalence magnétique ( $\Delta\nu$  44 Hz) apparaît donc plus marquée que pour le dérivé méthylé.

D'autre part, le spectre de RMN détecte également le produit parasite mais le pourcentage de ce dernier apparaît moins important que pour le dérivé méthylé.

### Complexe $Cp_2Ti(SO_2CH_3)Cl$ (III)

L'insertion de  $SO_2$  dans la liaison  $Ti-C$  de  $Cp_2Ti(CH_3)Cl$  conduit selon Wailes et coll. [6] à un mélange de *O*- et *O,O'*-sulfinate dans le rapport 3/1, mais les auteurs n'ont pas mentionné la non équivalence des protons cyclopentadiényles.

TABLEAU 2  
SPECTRES DE RMN  $^1H$  DES COMPOSES II, III ET V

Structure	Solvant	$T(^{\circ}C)$	Protons $C_5H_5$		Protons $SO_2CH_3$		Protons $C(CH_3)_3$
			<i>O</i> -sulf	<i>O,O</i> -sulf	<i>O</i> -sulf	<i>O,O</i> -sulf	
$Cp_2Ti(C_6F_5)SO_2C_6H_5$ (II)	$C_6D_6$	21	$\begin{cases} 5.96s^a \\ 5.52s \end{cases}$	5.65s			
	$C_6D_6$	78	5.80 <sup>b</sup>	5.66s			
$Cp_2Ti(SO_2CH_3)Cl$ (III)	$CDCl_3$	-18	$\begin{cases} 6.56s \\ 6.58s \end{cases}$	6.64s	2.46s	2.53s	
	$CDCl_3$	21	6.56s	6.60s	2.42s	2.48s	
$CpCp'Ti(C_6F_5)SO_2CH_3$ (Va + Vb)	$C_6D_6$	21	$\begin{cases} 5.92s \\ 6.00s \end{cases}$		2.26t		1.08s
					2.29t		0.91s
(V)	$C_6D_6$	78	5.95s		2.26t		1.07s

<sup>a</sup> s, singulet; t, triplet. <sup>b</sup> Singulet élargi (largeur à mi-hauteur 17 Hz)

TABLEAU 3  
ENTHALPIE LIBRE D'ACTIVATION DES PROCESSUS D'INVERSION

Structure	$T_c$ (K)	$\Delta\nu$ (Hz)	$t_c$ (sec <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
I	309	3 55	7 89	16 8
II	341	31	68 9	17 3
III	273	1 65	3 66	15 2

de la forme *O*-sulfinat. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H de III tracé à température ambiante dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ou CDCl<sub>3</sub>, ne révèle en effet que deux singulets pour les protons C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> et deux singulets pour les protons méthyles.

Par refroidissement, on observe dans CDCl<sub>3</sub> le dédoublement des signaux des protons C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> de la forme *O*-sulfinat qui résonnent en deux singulets ( $\Delta\nu(-18^\circ\text{C})$  2 Hz), coalesçant vers 0°C tandis que le signal attribué à l'isomère *O,O'*-sulfinat reste inchangé.

#### Enthalpie d'activation du processus d'inversion au soufre

L'enthalpie d'activation  $\Delta G^\ddagger$  a été calculée par la formule d'Eyring

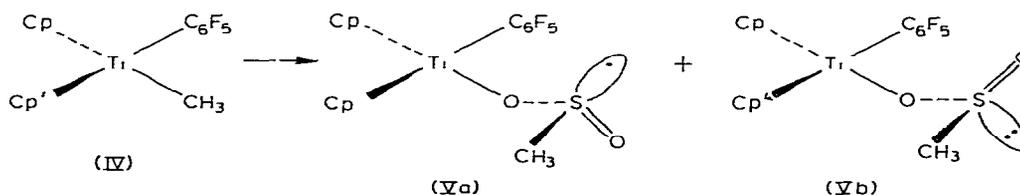
$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c \left( 10.32 + \log \frac{T_c}{k_c} \right)$$

( $T_c$ , température de coalescence et  $k_c = \pi/\sqrt{2} \Delta\nu$  [12])

Les diverses valeurs obtenues pour les produits I, II et III sont portées au Tableau 3.

#### Insertion de SO<sub>2</sub> dans un complexe du type CpCp'Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>

Pour les complexes de ce type, l'atome de titane est chiral et le dérivé *O*-sulfinat obtenu doit normalement apparaître sous deux formes diastéréoisomères (diastéréoisomérisation Tl\*, S\*). L'insertion a été faite sur le complexe IV (Cp' = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). Les deux dérivés *O*-sulfinats attendus correspondent aux structures Va et Vb (une seule forme énantiomère est représentée dans chaque cas).



Le produit obtenu se présente sous forme de cristaux orangés. Toutes les tentatives de séparation chromatographique échouent. Mais la présence des deux formes diastéréoisomères est nettement mise en évidence par le spectre de RMN.

Dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, à la température ambiante, on observe en effet un dédoublement des signaux : deux singulets pour les protons cyclopentadiényles ( $\delta$  6.00 et 5.92),

\* Le pourcentage des deux formes est probablement lié à la stéréochimie dynamique de la réaction d'insertion au niveau du titane mais l'existence même des deux formes est une propriété intrinsèque de la structure finale.

deux triplets pour les groupes méthyles ( $\delta$  2 29) ( $J$  0 9 Hz) et ( $\delta$  2 26) ( $J$  0 7 Hz) et deux singulets pour le substituant *t*-butyle ( $\delta$  0 91 et 1 08). Les intensités relatives des deux constituants de chaque couple sont toujours sensiblement dans le même rapport 3 5/1.

Après chauffage à 78°C, on n'observe plus qu'un seul signal singulet pour les protons C-H, un triplet pour CH<sub>3</sub> et un singulet pour C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La coalescence des deux singulets de C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> apparaît vers 60°C.

Ces données amènent deux remarques.

1. L'induction asymétrique créée par l'asymétrie de l'atome de titane est représentée très nettement au niveau de la formation du soufre chiral puisque les deux diastéréoisomères apparaissent sensiblement dans le rapport 3 5/1.

2. La forme parasite (vraisemblablement *O,O'*-sulfinate) n'a pu être décelée ici dans les produits de la réaction. Nous attribuons ce fait à l'encombrement créé au niveau de la sphère de coordination du titane par le groupe *t*-butyle. Il est également possible que l'effet électronique du groupe C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> influe sur la facilité de formation d'un lien bidenté.

L'identification analytique des produits ou des signaux présentés dans ce mémoire sera un guide précieux pour aborder le problème de l'insertion dans un complexe du type CpCp\*Ti\*(C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>)CH<sub>3</sub> présentant un repère chiral sur l'un des ligands cyclopentadiényles et définir la stéréochimie de l'insertion au niveau de l'atome de titane.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon U. Les spectres IR ont été tracés sur des échantillons à 0 2% dans KBr sur spectromètre Beckman Acculab. Les spectres de RMN ont été relevés sur un spectromètre Jeol FX 100, la référence interne est le tétraméthylsilane.

Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Finnigan 3200 avec ionisation électronique 70 eV.

### Insertion de SO<sub>2</sub> dans Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>

Un tube de Schlenk contenant 1 g de Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub> cristallisé est refroidi à -78°C et on condense SO<sub>2</sub> jusqu'à dissolution totale des cristaux.

Le mélange est réchauffé lentement à température ambiante et SO<sub>2</sub> restant est évaporé sous vide. Le résidu solide est dissous dans le benzène et chromatographié sur gel de silice (éluant benzène/THF 80/20). Après cristallisation dans le benzène, on obtient 0 74 g de Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (I), cristaux orangés. F 176°C (Rdt. 64%). Spectre de masse:  $m/e$  424 ( $M^+$  int rel 1 5%); 360 ( $(M - SO_2)^+$ , 2 1), 346 ( $(M - (SO_2CH_3))^+$ , 13); 197 (100), 131 (93).

### Insertion de SO<sub>2</sub> dans Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

L'addition de SO<sub>2</sub> sur le produit solide ou dissous dans le chlorure de méthylène à -78°C conduit à des produits non identifiés résultant probablement d'une rupture de la liaison Ti-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### Préparation de Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II)

A 0 55 g ( $1 3 \times 10^{-3}$  M) de Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cl, dissous dans le méthanol, on ajoute

0,43 g ( $2,6 \times 10^{-3}$  M) de  $C_6H_5SO_2Na$  et agite 2 h à reflux. La solution jaune est évaporée sous vide, le résidu est chromatographié sur gel de silice (benzène/méthanol 90/10). Après cristallisation dans le benzène/hexane, on obtient 0,19 g de II, cristaux orangés. F  $178^\circ C$  (Rdt 30%). Trouvé C, 54,66; H, 3,61, Ti, 9,63, S, 6,38.  $C_{22}H_{15}TiF_5O_2S$  calc. C, 54,3; H, 3,08, Ti, 9,87, S, 6,58%. Spectre de masse  $m/e$  421 [ $(M - Cp)^+$  (int rel 2%)], 345 [ $M - SO_2C_6H_5$ ]<sup>+</sup>, 197 (100), 131 (77).

*Insertion de  $SO_2$  dans  $Cp_2Ti(CH_3)Cl$ , préparation de  $Cp_2Ti(SO_2CH_3)Cl$  (III)*

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par Wailes et coll [4]

*Complexe  $[C_5H_5H_4C(CH_3)_3]Ti(CH_3)C_6F_5$  (IV)*

A 1,1 g ( $2,5 \times 10^{-4}$  M) de  $C_5H_5C_5H_4C(CH_3)_3Ti(C_6F_5)Cl$  [13] dissous dans 20 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte à  $0^\circ C$   $4\text{ cm}^3$  de solution 0,65 M de  $LiCH_3$  ( $2,5 \times 10^{-4}$  M). Après filtration sur gel de silice, la solution éthérée est évaporée à sec et le résidu dissous dans 20 ml d'hexane. Après cristallisation, on obtient 0,78 g de cristaux jaune orangé (V). F  $124^\circ C$  (Rdt 71%). RMN  $C_5H_5$ , s, 6,17,  $(CH_3)_3$ , s, 1,20,  $CH_3$ , t, 0,64 ( $J$  4,4 Hz).

*Insertion de  $SO_2$  dans IV*

Le mode opératoire est identique au précédent. A partir de 0,5 g de IV on isole après chromatographie sur gel de silice (éluant benzène/THF 80/20) et cristallisation dans le benzène 0,37 g de cristaux jaunes. F  $179-180^\circ C$  (Rdt 65%). Spectre de masse  $m/e$  415 [ $(M - Cp)^+$  int rel 1,5%]; 401 [ $(M - SO_2CH_3)^+$ , 100], 359 [ $(M - Cp')$ , 18], 253, (45).

## Bibliographie

- 1 C Moïse, J C Leblanc et J Tirouflet, *J Amer Chem Soc* 97 (1975) 6272
- 2 T C Flood et D L Miles, *J Amer Chem. Soc* 95 (1973) 6460. D Dong, D A Slack et M C Baird, *J Organometal Chem*, 153 (1978) 219
- 3 S L Miles, D L Miles, R Baij et T C Flood, *J Amer Chem Soc* 100 (1978) 7278
- 4 P C Wailes, H Weigold et A P Bell, *J Organometal Chem* 33 (1971) 181
- 5 P C Wailes, H Weigold et A P Bell, *J Organometal Chem*, 34 (1972) 55
- 6 Tep Bountahkna, J C Leblanc et C Moïse, *CR Acad Sci Paris, Sér C*, 280 (1975) 1431
- 7 A Dormond, résultats non publiés
- 8 J C Leblanc et C Moïse à paraître
- 9 A Wojcicki, *Advan Organometal Chem* 12 (1974) 31
- 10 A T T Hsieh, *J Organometal Chem* 27 (1971) 293
- 11 G Fachinetti et C. Floriani, *Chem Commun*, (1971) 656
- 12 D Kost, E H Carlson et M Raban, *Chem Commun* (1971) 656
- 13 J C Leblanc, C Moïse et J Tirouflet, *Nouv J Chimie* (1977) 1