

*Journal of Organometallic Chemistry*, 155 (1978) 337-346  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET ETUDE DE DICHLORODIALKYL-CYCLOPENTA-  
 DIENYLNIOBIUM(IV) ET DES DERIVES DIMETHYLES

R. BROUSSIER\*, H. NORMAND et B. GAUTHERON

*Laboratoire des Organométalliques, équipe du laboratoire de Polarographie  
 Organique associé au C. N. R. S. (LA 33). Faculté des Sciences Gabriel,  
 6, boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 4 avril 1978)

SUMMARY

The reactions of niobium pentachloride or tetrachloride with various cyclopentadienyl anions obtained from fulvenes are described. The products  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  are characterized by elementary analysis, mass and EPR spectroscopy. The EPR spectra of derivatives  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$  are also discussed.

RESUME

Les auteurs décrivent l'action d'anions cyclopentadiényles sur les pentachlorure et tétrachlorure de niobium. La structure des composés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  isolés a été établie à partir des résultats d'analyse élémentaire, de spectroscopie de masse et de RPE. Les caractéristiques PPE des dérivés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$  sont également rapportées.

INTRODUCTION

Les divers aspects de la chimie des complexes  $\pi$ -liés du niobium se sont essentiellement développés à partir du dichlorodicyclopentadiénylniobium (IV).

Différentes voies d'accès à ce composé, utilisant comme précurseur des halogénures de niobium (V), ont été décrites dans la littérature (1 à 5).

A notre connaissance, aucune méthode générale de synthèse et aucune étude systématique des composés homologues  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  n'ont été décrites. Nous avons dès lors tenté de dégager une voie d'accès simple à cette famille de complexes. Nous avons étudié l'action du cyclopentadiényllithium, du méthylcyclopentadiényllithium et d'organolithiens dérivés de fulvènes sur le pentachlorure de niobium.

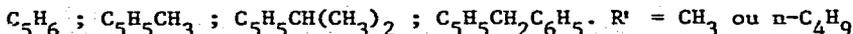
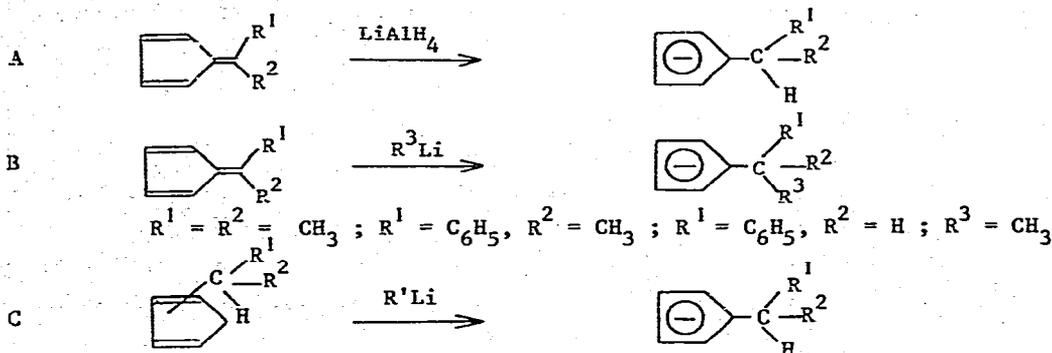
Il convient de remarquer que la comparaison des diverses approches expérimentales signalées ci-dessus montre qu'il semble difficile de contrôler le degré de substitution et l'état d'oxydation du métal pour obtenir de façon univoque les divers représentants de la famille de composés  $\text{Cp}_x\text{NbCl}_{(y-x)}$ ,  $y = 4$ ,  $x < y$ . Pour éviter la simultanéité des processus de substitution et de réduction, nous avons étudié l'action des agents anioniques dérivés de cyclopentadiène substitué ou non sur le tétrachlorure de niobium.

L'étude en résonance paramagnétique électronique des composés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  et de leurs dérivés  $\sigma$ -diméthylés fait également l'objet du présent mémoire.

## DISCUSSION ET RESULTATS

### Synthèse

Les anions cyclopentadiényles convenables sont accessibles, soit au départ de fulvènes, soit au départ d'alkylcyclopentadiènes selon les réactions générales A, B ou C :



Les voies A et B complémentaires devaient permettre d'accéder à des anions cyclopentadiényles porteurs de carbone primaire, secondaire ou tertiaire selon la nature des radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ .

Cependant, la nature du reste cationique associé à l'anion cyclopén-

tadiényle influe fortement sur le déroulement de la réaction de condensation. Il ne nous a pas été possible d'atteindre, avec un rendement acceptable, de dérivé organométallique défini en utilisant les anions préparés selon la voie A.

Finalement, les lithiens cyclopentadiényliques précurseurs ont été obtenus par les réactions B et C. Dans le dernier cas, on accède aux alkylcyclopentadiènes de départ par l'hydrolyse du produit de la réaction A.

Dans le but d'éviter les réactions d'échange d'halogènes au cours de la condensation sur les penta ou tétrachlorure de niobium, nous avons préparé les réactifs  $R^3Li$  et  $R^1Li$  à partir de dérivés chlorés.

L'ensemble des réactions est effectué dans l'éther éthylique et le lithien final, insoluble, peut alors être aisément purifié par des lavages.

Le pentachlorure de niobium réagit immédiatement avec les lithiens cyclopentadiényliques.

Compte tenu de la structure des composés recherchés, la proportion relative agent anionique/pentahalogénure métallique devait être égale au moins à 2. Cependant, nous avons observé, dans ce cas, la formation de substances paramagnétiques traduisant une réduction partielle des espèces métalliques. Cette constatation, démontrant l'impossibilité d'obtenir par cette voie des complexes  $\pi$ -liés du niobium (V), nécessitait la recherche de conditions opératoires permettant le contrôle rigoureux du degré d'oxydation du métal.

Nous avons tenté d'appréhender la composition du mélange réactionnel par une étude en RPE de ce mélange. Il semblait, en effet, possible de mettre en évidence dans une même solution les composés di, tri ou tétrasubstitués :  $(\eta^5-RCp)_2NbCl_2$ ,  $(\eta^5-RCp)_2Nb(\eta^1-RCp)Cl$  et  $(\eta^5-RCp)_2Nb(\eta^1-RCp)_2$ . Le spectre RPE de ces composés présentent des différences notables ([6] pour  $R = H$ ), essentiellement dans l'écartement entre les raies. En conséquence, pour les valeurs extrêmes du champ magnétique, les raies caractéristiques de chacune de ces espèces sont nettement individualisées. Leur apparition dans le spectre suggère donc l'existence, dans le brut réactionnel, du complexe correspondant.

Les différents essais que nous avons effectués (solvant : tétrahydrofurane, diméthoxyéthane, benzène, toluène, éther ou un mélange de ces solvants ; la condensation étant conduite à diverses températures) amènent les remarques suivantes :

- les dichlorures de dicyclopentadiénylniobium (IV) sont préparés au mieux, en opposant, dans un premier stade, un excès -au moins 3 moles- d'organolithiens au pentachlorure de niobium dans le diméthoxyéthane. La réaction de substitution s'accompagne alors de la réduction de la totalité des espèces métalliques.

- la composition du brut réactionnel dépend de la nature du radical greffé sur le reste cyclopentadiényle.

Pour  $R = H, CH_3, CH(CH_3)_2, CH_2C_6H_5$ , il ne semble pas possible d'accéder directement et exclusivement aux dérivés di ou trisubstitués du niobium (IV), le degré de sélectivité de la réaction dépendant non seulement des proportions relatives entre réactifs mais également du solvant, de la température, des concentrations et de la durée de la réaction. Les complexes tétracyclopentadiényles du niobium (IV) peuvent être obtenus seuls en utilisant un très large excès d'organolithiens.

Pour  $R = C(CH_3)_3$  et  $C_6H_5C(CH_3)_2$ , le mélange réactionnel renferme essentiellement le dérivé disubstitué. Ce résultat peut être imputé à l'insolubilité du produit obtenu ou interprété en tenant compte des facteurs stériques.

Finalement, le mélange réactionnel est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux. Dans ces conditions, seules les liaisons niobium- $\eta^5$ -Cp restent inaltérées et la solution présente alors uniquement le spectre RPE de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$ .

Le résidu solide, après évaporation du solvant, est sublimé. Nous avons reporté, dans le tableau I, la température de sublimation sous une pression de l'ordre de  $6.10^{-4}$  mm de mercure ainsi que le rendement de la réaction, par rapport à la quantité de  $\text{NbCl}_5$  mise en jeu, pour des proportions organolithiens/pentachlorure de niobium : 5,5/1.

Tableau I  
Dichlorodialkylcyclopentadiényl niobium (IV) :  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$

R	température sublimation (°C)	Rdt	analyses : trouvé (calculé) en pourcentage		
H	255	75			
$CH_3$	175	75	C 44,46(44,75)	H 4,41(4,38)	Cl 22,19(22,02)
$CH(CH_3)_2$	165	63	C 50,81(50,82)	H 5,88(5,86)	Cl 18,43(18,75)
$C(CH_3)_3$	195	85	C 53,16(53,22)	H 6,50(6,45)	Cl 17,66(17,45)
$C_6H_5CH_2$	245	46	C 60,76(60,78)	H 4,69(4,68)	Cl 14,88(14,95)
$C_6H_5C(CH_3)_2$	235	80	C 63,59(63,41)	H 5,72(5,70)	Cl 13,57(13,37)

Le tétrachlorure de niobium, préparé sous la forme  $\text{NbCl}_4, 2\text{THF}$  (8), conduit directement et exclusivement à  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  quand la proportion relative lithien cyclopentadiénylique-tétrachlorure de niobium est égale à 2. La transformation est quantitative. Il en est de même si on oppose à l'halogénure métallique  $C_5H_5MgCl$  ou, au reflux du xylène,  $(C_5H_5)_2Mg, 2\text{THF}$  ; par contre,  $\text{NbCl}_4, 2\text{THF}$  ne réagit pas avec  $C_5H_6$  en présence de triéthylamine.

L'accès au dérivé disubstitué peut, a priori, se faire par l'intermédiaire du dérivé monosubstitué. Il convient donc de signaler que  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  se forme dès l'introduction d'une faible quantité de réactif anionique.

Les composés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  obtenus sont relativement peu solubles même dans les solvants polaires.

La résistance vis-à-vis de l'oxygène et de la réaction d'hydrolyse de ces produits semble directement liée à l'effet stérique des substituants : la résistance à l'air varie de quelques minutes dans le cas où  $\text{R} = \text{CH}_3$ , à plusieurs mois pour  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

La structure que nous proposons découle des résultats d'analyse élémentaire (tableau I) et de l'examen des spectres de masse et de résonance paramagnétique électronique.

### Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse nous a permis d'établir immédiatement la structure moléculaire des composés que nous avons synthétisés. En effet, le pic parent, visible dans tous les spectres, correspond à la masse moléculaire attendue, et les amas isotopiques révèlent la présence de deux atomes de chlore dans la molécule.

Les fragments observés aux plus hautes masses peuvent s'expliquer raisonnablement par le départ d'une molécule neutre : acide chlorhydrique, hydrogène, méthane, benzène selon la nature du radical greffé sur le cycle.

La morphologie des divers spectres est très différente et le pic de base n'est pas toujours le pic moléculaire.

Nous indiquons dans la partie expérimentale les fragmentations essentielles en limitant l'énumération aux pics de masse  $> 200$ . Les fragments de masse inférieure correspondent à la dissociation de la partie organique de la molécule. La caractéristique essentielle de cette partie du spectre est la présence, dans tous les cas, d'un pic très important pour  $m/e\ 91 : \text{C}_7\text{H}_7^+$ .

### Résonance paramagnétique électronique

Il est certain que le spectre RPE, en solution, des dérivés paramagnétiques du niobium (IV), est un élément de caractérisation de ces composés. Cependant, l'analyse de ce spectre ne conduit pas, en général, à une certitude définitive en ce qui concerne la nature des ligands portés par le noyau métallique. Néanmoins, il est raisonnable d'admettre que la très grande similitude observée quand on compare les spectres de deux complexes permet de conclure à la similitude des structures avec une forte probabilité d'exactitude. C'est au départ de cette hypothèse que nous avons entrepris l'étude en RPE des complexes  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  et de leurs dérivés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ . En effet, le comportement observé est analogue à celui décrit (7,8) pour  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$  et  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ . Dans ce dernier cas, les structures ont été établies sans ambiguïté ; le complexe dialkylé a été isolé et analysé. En ce qui nous concerne, c'est après addition de méthyllithium à la solution des dichlorures que nous avons observé le spectre correspondant aux espèces diméthylées.

spectre RPE de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$

Les spectres, obtenus à température ambiante, à partir d'une solution d'un composé  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  dans le diméthoxyéthane, ont une morphologie identique. L'examen de ces spectres amène plusieurs remarques :

- ils présentent dix raies de structure hyperfine par suite de l'interaction entre l'électron non apparié et le noyau du niobium  $^{93}\text{Nb}$  ( $I = 9/2$ ), 100 %.

- l'écartement entre raies adjacentes n'est pas identique. Les raies aux plus hauts champs présentent l'écartement le plus grand.

- on constate également une variation dans la largeur des raies qui sont de plus en plus larges quand on va vers les champs forts.

Cette allure particulière du spectre RPE en solution est caractéristique des complexes paramagnétiques dérivés des métaux de transition, plus particulièrement du niobium (IV) (4 à 9).

L'interprétation théorique de ce comportement singulier a été discutée par de nombreux auteurs (10 à 12) et la méthode d'analyse du spectre est connue : la perturbation apportée par le fort couplage hyperfin affectant moins l'écartement entre les deux raies centrales, la détermination de cet écartement peut fournir une estimation convenable (11,13) de la constante de couplage hyperfine  $a_{\text{Nb}}$ . En ce qui nous concerne, les valeurs de  $g$  et  $a_{\text{Nb}}$  qui figurent au tableau II ont été extraites simultanément du spectre expérimental en considérant que la position de chaque raie de résonance était décrite par  $H = H_0 - a_{\text{Nb}} \frac{M_I}{I} - \frac{1}{2} [I(I+1) - M_I^2] a_{\text{Nb}}^2 / H$  avec  $h\nu = g\beta H_0$

Tableau II

Paramètres RPE isotropes de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$

R	H (1)	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
g	1,9756	1,9767	1,9780	1,9774	1,9779	1,9784
$a_{\text{Nb}}$ (G)	114,6	113,5	112,3	109,4	113,1	109,6

(1) litt. (7,9) :  $g = 1,9770$   $a_{\text{Nb}} = 116,5$  G (éther)

Il convient de remarquer que, dans ce qui précède, nous n'avons envisagé le couplage de l'électron qu'avec le seul noyau métallique. Ceci va à l'encontre de ce que laisse prévoir la structure moléculaire que nous proposons  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$ .

En effet, les noyaux des atomes d'hydrogène et de chlore ont un

moment magnétique non nul ( $^1\text{H}$ ,  $I = 1/2$  ;  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$ ,  $I = 3/2$ ) et doivent donner lieu à un couplage hyperfin supplémentaire. Ces couplages supplémentaires devraient conduire à la décomposition de chaque raie sans déplacement ni modification de l'écartement. Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence ces couplages avec les ligands. Ce fait peut s'expliquer de différentes manières.

Tout d'abord, on sait que le couplage électron-hydrogène ou électron-chlore est petit.  $a_{\text{HdesC}_5\text{H}_5} = 0,2$  à  $0,4$  gauss pour  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiH}_2^-$  dans le tétrahydrofuranne [14] ;  $a_{\text{Cl}} = 3,1$  gauss pour  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2^+$  dans le diméthylsulfoxyde [15]. Or les raies de résonance que nous observons sont très larges et la structure hyperfine supplémentaire peut, dans ce cas, n'être pas résolue.

De plus, interprétée au niveau le plus simple, la décomposition hyperfine reflète directement la localisation de l'électron non apparié dans la molécule. Il est dès lors possible d'envisager que la contribution des orbitales appartenant aux ligands, à la fonction d'onde de l'électron, soit très faible.

spectre RPE de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$

Si on compare les spectres de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$  et  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ , on observe une décomposition supplémentaire de chaque raie hyperfine.

La valeur du couplage avec les ligands est généralement faible et permet une interprétation qualitative et quantitative immédiate du spectre. Dans cette situation, l'heptuplet observé pour chaque raie hyperfine montre le couplage avec les six protons équivalents des deux groupes méthyles. Dès lors, on accède à la constante de couplage  $a_{\text{H}}$  (tableau III) par une mesure directe, sur le spectre, de l'écartement entre deux raies superhyperfines.

Puisque la perturbation apportée par les ligands ne modifie, au premier ordre, ni la largeur, ni l'écartement des raies hyperfines, nous avons déterminé les paramètres  $g$  et  $a_{\text{Nb}}$  en utilisant la méthode précédemment décrite (tableau III).

Tableau III

Paramètres RPE isotropes de  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$

R	H (1)	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$g$	1,9986	1,9981	1,9991	1,9996	1,9992	2,0006
$a_{\text{Nb}}(\text{G})$	87,3	85,8	85,4	80,4	85,6	80,8
$a_{\text{H}}(\text{G})$	6,5	6,5	6,2	5,9	6,4	5,6

(1) Litt. [7,8,9] :  $g = 1,9984$      $a_{\text{Nb}} = 88,8 \text{ G}$      $a_{\text{H}} = 6,3 \text{ G}$  (éther).

L'examen des tableaux II et III montre que la variation des valeurs de  $g$  et  $a_{Nb}$  avec la nature du groupement R greffé sur les cycles est très faible. De plus, elle est du domaine des erreurs expérimentales. Elle n'est donc pas utilisable pour confirmer la présence d'un substituant particulier sur le cycle. Par contre, les fortes modifications, augmentation pour  $g$  et diminution pour  $a_{Nb}$ , constatées quand on substitue les atomes de chlore par des groupes méthyles, montrent que la détermination de ces paramètres peut être utilisée pour appréhender la nature des restes  $\sigma$ -liés. L'analyse de telles variations peut être mise à profit pour attribuer une structure à des substances paramagnétiques formées transitoirement dans une suite de transformations chimiques. Elle nous a permis, en particulier, de mettre en évidence les espèces di, tri ou tétrasubstituées formées quand on oppose un lithien cyclopentadiénylique au penta ou tétrachlorure de niobium.

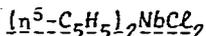
## PARTIE EXPERIMENTALE

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres RPE sont relevés sur un appareil VARIAN E4, à température ambiante, en solution dans le diméthoxyéthane pour les dichlorures et dans l'éther pour les composés diméthylés correspondants. La concentration est de l'ordre de  $10^{-3}$  mole/l. La référence utilisée est le DPPH solide.

L'ensemble des manipulations est réalisé sous atmosphère inerte. Les solvants sont rigoureusement anhydres et exempts d'oxygène. Le diméthoxyéthane est purifié sous atmosphère inerte de la façon suivante : chauffage 24 heures à reflux sur potasse, chauffage 24 heures à reflux sur sodium, traitement par le complexe benzophénone-sodium, distillation sur tamis moléculaire 4A.

Les spectres de masse sont enregistrés avec un appareil Finnigan type 3002 (ionisation électronique : 70eV). Les caractéristiques indiquées sont relatives à l'isotope naturel le plus abondant  $^{35}\text{Cl}$ .

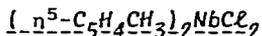


Ce composé a été déjà isolé [3 à 5]. Nous l'avons préparé en utilisant au départ le cyclopentadiényllithium. Cette même méthode est applicable à la préparation des composés  $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$ .

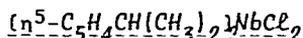
A une solution refroidie à  $0^\circ\text{C}$  de 5,8 g (80 mM) de cyclopentadiène dans  $50\text{ cm}^3$  d'éther, on ajoute lentement 80 mM de méthyllithium préparé dans l'éther à partir du chlorométhane. Le mélange résultant est agité jusqu'à réchauffement à température ambiante. Le solvant est éliminé par filtration puis le précipité blanc de cyclopentadiényllithium est lavé à l'éther, séché sous vide et enfin redissous dans  $50\text{ cm}^3$  de diméthoxyéthane.

La solution obtenue, refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , est additionnée lentement à une solution froide de 3,9 g (14,5 mM) de pentachlorure de niobium dans  $60\text{ cm}^3$  de diméthoxyéthane. Le milieu réactionnel est agité une demi-heure en maintenant

la température à 0°C, puis soumis à un barbotage de chlorure d'hydrogène. La suspension obtenue est agitée pendant une heure tout en laissant réchauffer à température ambiante. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient par sublimation du résidu réactionnel 3,35 g de solide marron-noir.

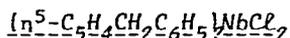


Il est préparé suivant un mode opératoire analogue. 8,8 g (110 mM) de méthylcyclopentadiène sont opposés à 110 mM de méthyllithium. Le précipité de méthylcyclopentadiényllithium dissous dans le diméthoxyéthane est condensé sur 5,4 g (20 mM) de pentachlorure de niobium. Après traitement par le chlorure d'hydrogène, on isole par sublimation 4,8 g de cristaux violet foncé. Spectre de masse : 321(M<sup>+</sup>), 285(M-HCl)<sup>+</sup>, 249(M-2HCl)<sup>+</sup>, 242(M-RCp)<sup>+</sup>, 206(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NbCl)<sup>+</sup>.



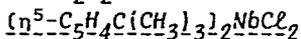
A une suspension refroidie à 0°C de 1,8 g (47 mM) d'aluminohydru de lithium dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute, goutte à goutte, une solution de 5 g (47 mM) de diméthyl-6,6 fulvène dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange résultant est agité une heure, puis hydrolysé prudemment. L'hydrocarbure obtenu est extrait à l'éther, lavé à l'eau, séché. Sur cette solution éthérée, réduite à 100 cm<sup>3</sup> et refroidie à 0°C, on ajoute lentement 42,5 mM de méthyllithium. Le précipité blanc d'isopropylcyclopentadiényllithium, filtré, lavé à l'éther, séché, est redissous dans 60 cm<sup>3</sup> de diméthoxyéthane, puis additionné à une solution de 2,3 g (8,5 mM) de pentachlorure de niobium dans 40 cm<sup>3</sup> de diméthoxyéthane. Après traitement par le chlorure d'hydrogène, on isole par sublimation 2,1 g de cristaux noirs.

Spectre de masse : 377(M)<sup>+</sup>, 341(M-HCl)<sup>+</sup>, 326(M-HCl-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 301(M-2HCl-2H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 270(M-RCp)<sup>+</sup>, 255(M-RCp-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 232(M-RCp-HCl-H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 219(M-RCp-CH<sub>3</sub>-HCl)<sup>+</sup>, 206(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NbCl)<sup>+</sup>.



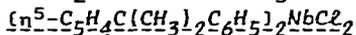
Il est préparé suivant un mode opératoire analogue à  $[\eta^5-C_5H_4CH(CH_3)]_2NbCl_2$ . 4,9 g (31,6 mM) de phényl-6 fulvène et 1,55 g (5,75 mM) de pentachlorure de niobium permettent d'obtenir 1,2 g de solide noir.

Spectre de masse : 473(M)<sup>+</sup>, 437(M-HCl)<sup>+</sup>, 399(M-2HCl-H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 282(M-HCl-RCp)<sup>+</sup>, 256(M-RCp-HCl-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 204(M-RCp-HCl-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup>.



Par addition de 90 mM de méthyllithium sur 9,5 g (90 mM) de diméthyl-6,6 fulvène dans l'éther, puis condensation sur 4,4 g (16,3 mM) de pentachlorure de niobium, on obtient, après traitement par le chlorure d'hydrogène, 5,7 g de cristaux noirs de  $[\eta^5-C_5H_4C(CH_3)_3]_2NbCl_2$ .

Spectre de masse : 405(M)<sup>+</sup>, 370(M-Cl)<sup>+</sup>, 364 (M-Cl-CH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 284(M-RCp)<sup>+</sup>, 269(M-RCpCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 246(M-RCp-HCl-H<sub>2</sub>), 231(M-RCpCH<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>), 206(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NbCl)<sup>+</sup>.



82,5 mM de méthyllithium, 13,9 g (82,5 mM) de phényl-6 méthyl-6 fulvène et 4,1 g (15 mM) de pentachlorure de niobium conduisent à 6,65 g du produit cherché.

Spectre de masse :  $529(\text{M})^+$ ,  $346(\text{M-RCp})^+$ ,  $310(\text{M-RCp-HCl})^+$ ,  $293(\text{M-RCpH-HCl-CH}_4)^+$ ,  $274(\text{M-RCp-2HCl})$ ,  $232(\text{M-RCp-2HCl-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_2)^+$ ,  $206(\text{C}_6\text{H}_6\text{NbCl})^+$ .

#### Remerciements

Les auteurs remercient J. D. OLIVIER pour l'aide qu'il leur a apporté dans l'étude de la réactivité du tétrachlorure de niobium.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) - G. WILKINSON et J. M. BIRMINGHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- (2) - J. C. BRANTLEY, U. S. Patent. 2.921.948, *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 11408.
- (3) - F. W. SIEGERT et H. J. DE LIEFDE MEIJER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1968) 1145. et *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 177.
- (4) - C. R. LUCAS et M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, 1005.
- (5) - W. E. DOUGLAS et M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, 1796.
- (6) - G. P. STEWART et A. L. PORTE, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 722.
- (7) - I. H. ELSON, J. K. KOCHI, U. KLABUNDE, L. E. MANZER, G. W. PARSHALL et F. N. TEBBE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7334.
- (8) - L. E. MANZER, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 525.
- (9) - I. H. ELSON et J. K. KOCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1263.
- (10) - R. N. ROGERS et G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1107.
- (11) - N. M. ATHERTON, *electron spin resonance*, John Wiley et Sons Ltd, 1973.
- (12) - *Techniques of chemistry*, vol. I, part. III A, WEISSBERGER et ROSSITER.
- (13) J. L. PETERSEN et L. F. DAHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6416.
- (14) - H. H. BRINTZINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6871.
- (15) - W. L. LINDSELL, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 2548.