

Journal of Organometallic Chemistry, 155 (1978) 347-358
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CHLORODIALKYL CYCLOPENTADIENYLOXONIUM(V), SYNTHÈSE
 ET REACTIVITÉ

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

*Laboratoire des Organométalliques, Équipe du laboratoire de Polarographie
 Organique associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences Gabriel,
 6, boulevard Gabriel 21100 Dijon (France).*

(Reçu le 4 avril 1978)

SUMMARY

The synthesis, starting from convenient dicyclopentadienyl niobium dichloride, and the properties of several pseudo-tetrahedral complexes $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$ are described. For some of these species, the centrometallated prochirality has been detected by NMR. A number of derivatives have been isolated either by substitution of the chlorine atom or, probably via hydroxo species, by substitution of the oxygen atom.

RESUME

Les propriétés de divers complexes pseudotétraédriques $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$ sont décrites. Leur synthèse est effectuée au départ du dichlorodicyclopentadiénylniobium convenable. Dans certains cas la prochiralité centrométallée est mise en évidence par RMN. Un certain nombre de dérivés ont été isolés soit par substitution du chlore soit, probablement par l'intermédiaire d'une espèce hydroxo, par substitution de l'oxygène.

INTRODUCTION

Les complexes organométalliques du niobium (IV), en particulier les dichlorures de dicyclopentadiénylniobium (1), peuvent être le point de départ de l'enchaînement classique permettant d'accéder à une structure du type $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}')\text{Nb(IV)AB}$.

On sait que de tels systèmes présentent un intérêt évident pour l'approche stéréochimique des mécanismes réactionnels au niveau de l'atome métallique.

Cependant, la configuration électronique du métal étant de 17 électrons, on sait également que le paramagnétisme résultant confère à ces composés des propriétés physico-chimiques dont l'utilisation, pour obtenir des informations stéréochimiques, n'est pas immédiate.

Par contre, l'existence de structures tétraédriques ou pseudo-tétraédriques $Nb(L, L', L'', L''')$ et $Nb(L, L, L', L'', L''')$ du niobium (V) permet d'envisager la mise en oeuvre des techniques d'approche qui se sont développées ces dernières années (RMN en particulier).

Ces remarques préliminaires constituent le point de départ du travail décrit dans cet article. Elles nous ont conduits tout d'abord à rechercher une voie d'accès à la famille des chlorodicyclopentadiényloxoniobium (V) symétriques à partir des dichlorodicyclopentadiénylniobium (IV). Nous avons ensuite abordé l'étude de la réactivité de ces oxoniobiums. Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire (2).

DISCUSSION ET RESULTATS

Synthèse de chlorodialkylcyclopentadiényloxoniobium (V)

Nous rappellerons tout d'abord les résultats déjà obtenus dans ce domaine particulier de la chimie du niobium.

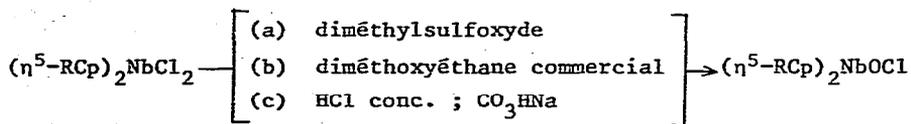
De nombreux dérivés du niobium (V) présentant, dans la sphère de coordination du métal, à la fois des liaisons σ niobium-ligands et un oxygène terminal ont été synthétisés (3-5).

En particulier, au cours de la préparation de composés d'addition à partir de complexes coordinativement insaturés comme $NbCl_4$ et de ligands oxygénés, la présence d'un excès de ligand entraîne l'accroissement du degré d'oxydation du métal et conduit à la formation d'oxoniobium $NbOCl_3, xL$ (3,4). Cependant, les exemples connus d'entités tétrasubstituées portant deux ligands π -cyclopentadiényles dérivées du niobium (V) sont peu nombreux et surtout, un seul oxocomplexe a été caractérisé :

TREICHEL et WERBER (6) ont préparé $(\eta^5-Cp)_2NbS_2X$ ($X = Cl, Br, I$) et, dans la réaction opposant CH_3I à $(\eta^5-Cp)_2NbS_2Cl$, dans le dichlorométhane, ils signalent, à côté de $(\eta^5-Cp)_2NbI_2Cl$, la formation inattendue et inexplicée de $(\eta^5-Cp)_2NbOCl$.

Il convient de signaler de plus que parallèlement à notre travail, LEMENOVSKII et coll. (7) ont obtenu $(\eta^5-Cp)_2NbOCl$ à partir de $(\eta^5-Cp)_2NbCl_2$ par l'intermédiaire de $(\eta^5-Cp)_2NbCl$.

Nous avons pu dès lors accéder aux complexes recherchés en utilisant trois protocoles opératoires :



(a) Par action du diméthylsulfoxyde sur une suspension du dichlorure précurseur dans le diméthoxyéthane ou le chloroforme à température ambiante et sous atmosphère inerte, on isole le complexe oxo. La transformation s'effectue très lentement ; elle nécessite, par exemple, pour être totale, douze heures pour $R = \text{CH}_3$ et une semaine dans le cas où $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

(b) La formation d'oxoniobium est instantanée et quantitative dans le diméthoxyéthane commercial (Merck 800856) à l'ébullition du solvant.

Pour tenter d'expliquer ce résultat, a priori surprenant, nous avons tout d'abord vérifié que l'ébullition d'une solution du dichlorure précurseur dans le diméthoxyéthane purifié, utilisé pour les manipulations sous atmosphère inerte, ne conduit pas à la formation, en quantité décelable, d'oxoniobium.

Il apparaissait alors raisonnable d'admettre que ce comportement singulier s'explique par la présence d'une espèce oxydante de type peroxyde dans le solvant employé. Cependant, l'utilisation de diméthoxyéthane purifié exposé à l'air et à la lumière, ou dans lequel on ajoute soit de l'eau, soit du peroxyde d'hydrogène ou de benzoyle, conduit uniquement à la dégradation des composés $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$ sans formation d'oxoniobium.

c) La dissolution à l'air et à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ s'accompagne de la formation d'espèce cationique oxygénée du niobium (V) dont la structure est mal définie en solution (8). L'addition d'acide tétrafluoroborique à cette solution permet d'isoler un complexe binucléaire solide $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}]_2\text{O}^{2+} (\text{BF}_4)^{2-}$ (9).

Nous avons mis en évidence la formation du complexe neutre $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$ quand on effectue la neutralisation par le bicarbonate de sodium d'une solution chlorhydrique de $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbCl}_2$. Toutefois, cette voie d'accès, moins immédiate que les précédentes, donne les rendements les plus mauvais.

Les produits obtenus $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$ sont incolores, particulièrement stables à l'air à l'état solide. Ils sont solubles dans les solvants usuels et recristallisables dans l'heptane ou le mélange benzène-heptane.

Tableau I

Points de fusion, rendements et caractéristiques chromatographiques des composés $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$

R	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂
F(°C)	192(déc.)	179	107	184	158	162
Rdt. ¹ %	50	58	45	30	20	33
Rf. ²	0	0,05	0,39	0,64	0,48	0,70

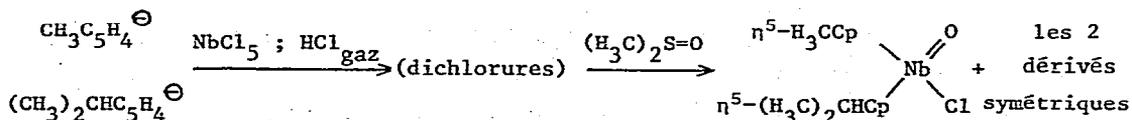
Remarques

1. La préparation des oxocomplexes peut être réalisée sans isoler les dichlorures précurseurs en additionnant au mélange réactionnel, après condensation (lithien cyclopentadiénique et NbCl₅ 5,5/1) et action de l'acide chlorhydrique gazeux, du diméthylsulfoxyde. Dans ce cas, on obtient les rendements indiqués. Ils sont calculés sur les produits recristallisés et se rapportent à la quantité de pentachlorure de niobium mise en jeu.

2. Il est également important de souligner que nous avons réussi à chromatographier les dérivés oxo (éluant : benzène-heptane-acétate d'éthyle : 7/2/1). Malgré une adsorption irréversible importante, nous montrons, dans la suite de notre travail, l'intérêt de l'utilisation de cette technique.

Nos recherches se sont essentiellement limitées à la synthèse d'oxochloroniobium disubstitués symétriquement mais nous avons cependant effectué la préparation d'un complexe disubstitué dissymétriquement.

On accède à ce complexe en opposant au pentachlorure de niobium un mélange en quantités équivalentes de deux lithiens cyclopentadiényliques.



Les 3 oxocomplexes sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne.

Ce résultat montre la possibilité d'accès à des structures $(\eta^5\text{-Cp}')(\eta^5\text{-Cp})\text{NbOCl}$ qui présentent une chiralité centrée sur l'atome métallique et qui doivent permettre des études de stéréochimie dynamique au niveau de l'atome métallique, si elles présentent une stabilité configurationnelle suffisante. Nous avons également synthétisé les composés correspondant aux

divers arrangements R et S du ligand chiral dans les structures
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NbOCl}$ (10).

Etude physicochimique

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse plus particulièrement pour établir la structure moléculaire des dérivés oxo et nous avons recherché, par une étude en résonance magnétique nucléaire, la manifestation de la prochiralité centrométabillée que laisse prévoir une structure pseudotétraédrique autour du niobium.

Spectrométrie de masse

On relève en spectrométrie de masse par ionisation chimique (méthane) les pics parents correspondant à la formule moléculaire proposée : $(M + 1)^+$; $(M + 29)^+$; $(M + 41)^+$. Le pic moléculaire est le pic de base, sauf pour le composé de plus haute masse moléculaire, et la morphologie de l'amas isotopique est compatible avec la présence de deux ligands cyclopentadiényliques, d'un atome d'oxygène et d'un atome de chlore.

Dans les spectres relevés après ionisation électronique des mêmes échantillons, le pic moléculaire n'est plus le pic de base et il n'apparaît pas pour $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{NbOCl}$. Dans tous les cas, on relève des pics relatifs à la perte successive des substituants avec ou sans réarrangement : $(M\text{-H}_2\text{O})^+$; $(M\text{-HCl})^+$; $(M\text{-RC}_5\text{H}_4)^+$; $(M\text{-HCl-RC}_5\text{H}_4)^+$. Ces fragmentations sont rapportées dans la partie expérimentale.

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment sans ambiguïté les structures proposées. Les données portées au tableau II amènent les remarques suivantes :

- le déplacement chimique des protons des cycles C_5H_4 dépend de la nature du groupe $\text{CRR}'\text{R}'$ et, dans tous les cas, la résonance des protons des cycles est déplacée vers les champs forts par rapport à celle observée pour $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$: s ; 6,37 ppm ; CDCl_3 .

- en ce qui concerne les signaux des substituants, on constate l'anisochronie des groupements méthyles de $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{NbOCl}$. La différenciation de ces deux groupes identiques traduit l'existence, dans la molécule, de deux centres prochiraux : le métal et un atome de carbone porté par le ligand.

La non équivalence des groupes diastéréotopes n'étant pas assez importante pour être décelée dans les conditions utilisées (60 MHz ; CDCl_3 ou C_6D_6), cette manifestation d'anisochronie est absente des spectres des composés pour lesquels $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ et $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$.

- dans tous les cas, l'existence de la prochiralité centrométabillée se manifeste par la non équivalence, observée dans C_6D_6 , des protons des cycles cyclopentadiényliques qui constituent également un élément prochiral.

Tableau II
 RMN de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CRR}'')_2\text{NbOCl}$

Solvant CDCl_3 :

R	R'	C_5H_4	R	R'
H	H	m 6,00 (8)	s 2,18 (6)	
H	CH_3	m 6,10 (8)	h 2,95 (2)	d 1,22 (12)
CH_3	CH_3	m 5,93 (4) m 6,29 (4)	s 1,30 (18)	
C_6H_5	H	m 5,93 (8)	s 7,23 (10)	s 3,88 (4)
C_6H_5	CH_3	m 5,85 (4) m 6,19 (2) m 6,38 (2)	s 7,18 (10)	s 1,75 (6) s 1,73 (6)

Solvant C_6D_6 :

R	R'	C_5H_4	R	R'
H	H	m 5,28 (4) m 5,52 (2) m 5,78 (2)	s 2,00 (6)	
H	CH_3	m 5,46 (2) m 5,65 (4) m 5,97 (2)	h 2,98 (2)	d 1,10 (12)
CH_3	CH_3	m 5,40 (2) m 5,67 (2) m 5,86 (2) m 6,36 (2)	s 1,27 (8)	
C_6H_5	H	m 5,16 (2) m 5,36 (2) m 5,57 (2) m 5,89 (2)	s 7,12 (10)	s 3,88 (4)
C_6H_5	CH_3	m 5,29 (2) m 5,58 (2) m 5,80 (2) m 6,32 (2)	s 7,11 (10)	s 1,72 (6) s 1,78 (6)

Approche de la réactivité

L'intérêt de la structure pseudotétraédrique des chlorodicyclopentadiényloxoniobium (V) pour des études de stéréochimie dynamique dépend évidemment de la réactivité de ces composés.

Les réactions possibles peuvent intéresser les trois types différents de liaisons que contient la molécule : la simple liaison niobium-chlore, la double liaison avec l'oxygène et la coordination avec les ligands cyclopentadiényles. Les résultats que nous avons obtenus à ce jour sont encore très fragmentaires. Ils mettent cependant en évidence la possibilité de substitution sélective du chlore ou de l'oxygène. Nous avons de plus constaté la facile protonation de l'oxygène terminal.

La substitution du chlore par CN, SCN ou OCN s'effectue très facilement en opposant à l'organométallique le sel de potassium convenable. Les caractéristiques analytiques essentielles des divers composés synthétisés figurent dans la partie expérimentale. Il est également possible d'accéder à $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO(NCS)}$ à partir des dichlorures de dicyclopentadiénylniobium (IV) si on met en présence, à l'air, dans l'alcool éthylique, KSCN et le complexe de degré d'oxydation (IV). Cette même transformation n'est pas possible avec KOCN et KCN. La substitution du chlore par un atome d'iode n'est jamais totale. Etant donné les difficultés rencontrées et que nous avons déjà signalées, en chromatographie préparative, nous n'avons pas tenté la séparation des deux constituants du mélange.

Les oxochlorocomplexes se dissolvent dans l'acide chlorhydrique aqueux alors que, si l'on excepte $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$, ils sont insolubles dans l'eau. La solution obtenue est rouge. Ce comportement singulier s'explique raisonnablement si on admet la protonation de l'organométallique qui conduit à la formation d'un sel soluble. Cette réaction est d'ailleurs réversible et, par simple dilution de la solution, on régénère le produit de départ (nous avons utilisé cette propriété pour extraire et purifier les oxocomplexes ; cf partie expérimentale).

La même transformation a lieu quand on traite une solution d'oxochlorocomplexe dans le chloroforme, le diméthoxyéthane, le benzène ou l'éther, par l'acide chlorhydrique gazeux ou l'acide tétrafluoroborique. Elle s'accompagne, dans certains cas, de la précipitation du sel formé. On récupère quantitativement le produit de départ en soumettant l'entité ionique à l'action du bicarbonate de sodium en solution aqueuse.

Dans tous les cas, l'entité organométallique présente est diamagnétique puisque, reprise par l'acétone, elle fournit un spectre en RMN et ne donne aucune absorption en RPE.

Pour tenter d'attribuer une structure à la combinaison formée, nous avons, en particulier, opposé l'oxocomplexe le plus simple $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$ à HBF_4 .

La littérature signale en effet (9) la mise en évidence de

$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}]_2\text{O}^{2+} (\text{BF}_4)^{2-}$ après oxydation de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$. Ceci nous semblait constituer une référence intéressante à laquelle nous pourrions relier nos propres observations. Cependant, aucune indication sur le comportement et la structure en solution du cation oxygéné n'est rapportée.

En ce qui nous concerne, on remarque, en particulier, dans le spectre de RMN, trois singulets dans le domaine attribuable aux protons cyclopentadiényles ($\delta = 6,88 ; 6,95 ; 7,11$ ppm, acétone d-6). Cependant, l'intensité relative de ces pics varie considérablement avec l'échantillon étudié. Par ailleurs, si on ajoute à la solution le complexe neutre de départ, on note également une modification dans l'intensité des signaux précédents et l'apparition du signal de la forme non protonée ($\delta = 6,55$ ppm).

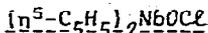
Nous pensons, dès lors, raisonnable d'admettre qu'en solution, dans l'acétone, il n'y a pas une entité unique mais qu'il existe un équilibre entre la forme protonée $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Nb}^+\text{Cl}(\text{OH})$ libre ou solvatée et un dimère par formation de pont oxygène qui pourrait exister sous deux configurations cis et trans. La résonance du proton de l'hydroxyle pourrait n'être pas visible car trop élargie.

Le choix de l'oxygène comme site de protonation est étayé par la mise en évidence de la possibilité, au départ de la forme protonée, de substituer cet élément et d'obtenir un complexe métallique avec l'unité moléculaire S_2 : la réaction entre $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$ dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et H_2S conduit à la formation du complexe $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbS}_2\text{Cl}$. Il est remarquable que ce composé, qui sera le dernier signalé dans cet article, nous ramène à l'une des observations qui l'ont motivé : la formation inattendue et inexplicite de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$ à partir de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbS}_2\text{Cl}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

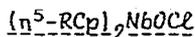
Les spectres RMN sont relevés avec un appareil Hitachi-Perkin-Elmer R24 en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres de masse sont enregistrés avec un appareil Finnigan type 3002 (l'énumération des fragmentations essentielles est limitée aux pics de masse > 200).

Chlorodialkylcyclopentadiényloxoniobium (V)

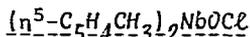


A une suspension de 2,65 g (9 mM) de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ dans 40 cm³ de chloroforme, on ajoute 1,4 g (18 mM) de diméthylsulfoxyde. Le mélange réactionnel est agité une semaine sous atmosphère inerte.

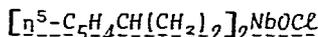
Après mise à l'air, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu solide, lavé à l'heptane, est recristallisé dans le toluène. On obtient 1,24 g de longs cristaux incolores. Masse : 274 (M)⁺ - 256 (M-H₂O)⁺ - 209 (M-Cp)⁺ - 183 (M-Cp-C₂H₂)⁺.



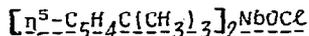
Les synthèses décrites ont été réalisées sans isoler les dichlorures de niobium (IV) intermédiaires.



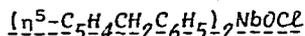
A une solution refroidie à 0°C de 4,1 g (15 mM) de pentachlorure de niobium dans 20 cm³ de diméthoxyéthane, on ajoute lentement une solution froide de 7,1 g (82,5 mM) de méthylcyclopentadiényllithium dans 90 cm³ de diméthoxyéthane. Le milieu réactionnel maintenu à 0°C est agité 30 minutes, puis soumis à un barbotage de chlorure d'hydrogène. On laisse réchauffer à température ambiante sous agitation et évapore le solvant sous pression réduite. L'excès de chlorure d'hydrogène est éliminé sous vide en chauffant modérément le résidu réactionnel. Celui-ci est ensuite repris par 60 cm³ de diméthoxyéthane et on ajoute 2,3 g (30 mM) de diméthylsulfoxyde. Le mélange est agité 12 heures. Le traitement du brut réactionnel est effectué à l'air. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par 3 fois 40 cm³ d'un mélange HCl conc.-méthanol (1/1). La solution rouge obtenue, lavée par 3 fois 40 cm³ d'heptane, est abondamment diluée à l'eau, puis extraite au chloroforme. Les phases chloroformiques rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur chlorure de calcium, sont évaporées. Le résidu solide est recristallisé dans l'heptane. On obtient 2,6 g de cristaux incolores. Analyse : tr. : C, 47.80 ; H, 4.63 ; Nb, 30.82 ; Cl, 11.50. C₁₂H₁₄NbClO calc. : C, 47.63 ; H, 4.66 ; Nb, 30.70 ; Cl, 11.72 %. Masse : 302 (M)⁺ - 266 (M-HCl)⁺ - 224 (RCpNbOHCl)⁺ - 187 (M-HCl-RCp)⁺.



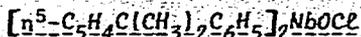
Le mode opératoire est analogue au précédent. A partir de 1,5 g (5,5 mM) de pentachlorure de niobium et 3,5 g (30,3 mM) d'isopropylcyclopentadiényllithium, on obtient, après recristallisation dans l'heptane, 1,38 g de fins cristaux incolores. Analyse : tr. : C, 53.80 ; H, 6.20 ; Nb, 25.93 ; Cl, 9.84. C₁₆H₂₂NbClO calc. : C, 53.57 ; H, 6.18 ; Nb, 25.90 ; Cl, 9.88 %. Masse : 358 (M)⁺ - 340 (M-H₂O)⁺ - 322 (M-HCl)⁺ - 300 (M-HCl-H₂O-2H₂)⁺ - 252 (RCpNbOHCl)⁺ - 235 (RCpNbCl)⁺ - 200 (RCpNb)⁺.



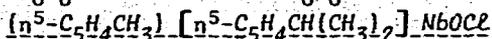
3,8 g (14,1 mM) de pentachlorure de niobium et 9,9 g (77,5 mM) de tertibutylcyclopentadiényllithium conduisent à 1,63 g de produit cherché (heptane). Analyse : tr. : C, 55.64 ; H, 6.70 ; Nb, 23.63 ; Cl, 8.94. C₁₈H₂₆NbClO calc. : C, 55.90 ; H, 6.78 ; Nb, 24.02 ; Cl, 9.17 %. Masse : 386 (M)⁺ - 368 (M-H₂O)⁺ - 350 (M-HCl)⁺ - 332 (M-HCl-H₂O)⁺ - 266 (RCpNbOHCl)⁺ - 265 (M-RCp)⁺ - 249 (M-RCp-CH₄)⁺ - 214 (RCpNb)⁺.



Au départ de 1,35 g (5 mM) de NbCl₅ et 4,45 g (27,5 mM) de benzylcyclopentadiényllithium on obtient, après recristallisation dans un mélange benzène-heptane 0,46 g de cristaux. Analyse : tr. : C, 63.57 ; H, 5.00 ; Cl, 7.59. C₂₄H₂₂NbClO calc. : C, 63.38 ; H, 4.88 ; Cl, 7.79 %. Masse : 454 (M)⁺ - 418 (M-HCl)⁺ - 300 (RCpNbOHCl)⁺ - 299 (M-RCp)⁺ - 263 (M-RCp-HCl)⁺ - 261 (M-RCp-HCl-H₂)⁺.



4,1 g (15 mM) de NbCl_5 et 15,8 g (83 mM) de $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5^- \text{Li}^+$ conduisent à 2,5 g de produit cherché (heptane). Analyse : tr. : C, 65,87 ; H, 5,99. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NbClO}$ cal. : C, 65,83 ; H, 5,92 %. Masse : $327 (\text{M-RCp})^+$ - $249 (\text{M-RCp-C}_6\text{H}_5)^+$ - $213 (\text{M-RCp-C}_6\text{H}_5\text{-HCl})^+$.



1,18 g (13,75 mM) de méthylcyclopentadiényllithium et 1,57 g (13,75 mM) d'isopropylcyclopentadiényllithium dissous dans le diméthoxyéthane sont additionnés simultanément à 1,35 g (5 mM) de pentachlorure de niobium dans le même solvant. Après traitement habituel et recristallisation dans l'heptane, on obtient 0,8 g d'un mélange de trois composés : Rf = 0,71 ; 0,55 ; 0 à 0,21. (éluant : benzène-acétate d'éthyle : 7/3).

La séparation est effectuée par chromatographie sur colonne. Caractéristiques de la colonne pour 0,05 g de mélange :

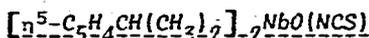
- diamètre 2 cm, 30 g de gel de silice 60 Merck 9385.
- éluant : benzène-acétone : 65/35.

Le fractionnement systématique de l'éluant permet d'isoler successivement :

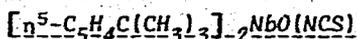
- $\left[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 \text{NbOCl}$.
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3) \left[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{NbOCl}$ (F = 119°C).

Le contrôle de la pureté des fractions d'éluion est effectué par CCM. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2 \text{NbOCl}$ reste adsorbé sur la colonne. RMN (CDCl_3) du F 119°C : 1,20 d (6) - 2,15 s (3) - 2,95 h (1) - 6,02 (8).

Isothiocyantodialkylcyclopentadiényloxoniobium (V)

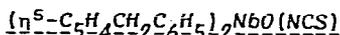


A une solution de 0,36 g (1 mM) de $\left[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 \text{NbOCl}$ dans 20 cm³ d'éthanol absolu, on ajoute 0,194 g (2 mM) de sulfocyanure de potassium. Un chauffage modéré permet la dissolution de KSCN. On porte alors le solvant à doux reflux jusqu'à apparition du précipité blanc de chlorure de potassium. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. L'éthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu solide est repris au chloroforme. Celui-ci est lavé à l'eau, séché sur chlorure de calcium. Après évaporation, la recristallisation dans l'heptane du résidu solide donne 0,21 g (Rdt : 55 %) de cristaux jaune pâle de $\left[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 \text{NbO}(\text{NCS})$. F = 135°C. CCM : éluant : éther anhydre-heptane : 9/1 ; Rf : 0,79 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2 \text{NbOCl}$; Rf : 0,70 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2 \text{NbO}(\text{NCS})$. IR : ν (Nb-NCS) : 2050 cm⁻¹. RMN (CDCl_3) : 1,22 d (12) - 2,93 h (2) - 5,9 à 6,3 m (8). Masse : $381 (\text{M})^+$ - $363 (\text{M-H}_2\text{O})^+$ - $322 (\text{M-HSCN})^+$ - $300 (\text{M-H}_2\text{O-HSCN-2H}_2)$. Analyse : tr. : C, 53,77 ; H, 5,89 ; N, 3,65. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NbNOS}$ calc. : C, 53,55 ; H, 5,82 ; N, 3,67 %.

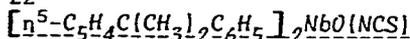


Suivant un mode opératoire analogue, 0,14 g (0,36 mM) de

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NbOCl}_2$ et 0,068 g (0,7 mM) de KSCN conduisent à un résidu solide qui, par recristallisation dans l'heptane donne 0,092 g (Rdt. : 60 %) de cristaux jaune pâle. F = 200°C. CCM : éluant : benzène-heptane-acétate d'éthyle : 7/2/1 ; Rf : 0,70 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$; Rf : 0,58 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO}(\text{NCS})$. IR : $\nu(\text{Nb-NCS})$: 2040 cm^{-1} . RMN : 1,30 s (18) - 5,92 m (2) - 6,07 m(2) - 6,38m(4). Masse : 409 (M)⁺ - 391 (M-H₂O)⁺ - 350 (M-HSCH)⁺ - 332 (M-H₂O-HSCN)⁺
Analyse : tr. : C, 55.73 ; H, 6.57 ; N, 3.50. C₁₉H₂₆NbNOS calc. : C, 55.74 ; H, 6.40 ; N, 3.42 %.



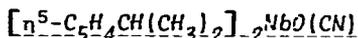
L'action de 0,2 g (0,44 mM) de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NbOCl}$ sur 0,086 g (0,88 mM) de KSCN donne, après recristallisation dans un mélange heptane-benzène 0,11 g (Rdt. : 52,5 %) du composé attendu. F = 143°C. CCM : éluant : éther-heptane : 9/1 ; Rf : 0,78 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$; Rf : 0,72 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO}(\text{NCS})$. IR : $\nu(\text{Nb-NCS})$: 2020 cm^{-1} . RMN : 3,88 s (4) - 5,93 m (8) - 7,23 s (10). Masse : 477 (M)⁺ - 418 (M-HSCN)⁺ - 322 (M-RCp)⁺. Analyse : tr. : C, 63.03 ; H, 4.75 ; N, 3.03. C₂₅H₂₂NbNOS calc. : C, 62.89 ; H, 4.64 ; N, 2.93 %.



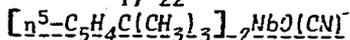
A partir de 0,2 g (0,39 mM) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{NbOCl}$ et 0,076 g (0,78 mM) de KSCN, on obtient 0,15 g (Rdt. : 71 %) de cristaux jaune pâle (éthanol). F = 204°C. CCM : éluant : éther-heptane : 65/35 ; Rf : 0,65 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$; Rf : 0,50 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO}(\text{NCS})$. IR : $\nu(\text{Nb-NCS})$: 2020 cm^{-1} . RMN : 2,75 s (6) - 2,79 s (6) - 5,8 m (4) - 6,28 m (4) - 7,2 s (10). Masse : 350 (M-RCp)⁺. Analyse : tr. : C, 65.33 ; H, 5.76 ; N, 2,80. C₂₉H₃₀NbNOS calc. : C, 65.29 ; H, 5.67 ; N, 2,63 %.

Cyanodialkylcyclopentadienyloxoniobium (V)

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la synthèse des isothiocyanoatoniobium.



0,07 g (0,195 mM) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NbOCl}$ et 0,026 g (0,39 mM) de cyanure de potassium donnent, après recristallisation dans l'heptane 0,034 g (Rdt. : 23 %) du composé attendu. F = 112°C. CCM : éluant : benzène-acétate d'éthyle-heptane : 7/2/1 ; Rf : 0,70 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$; Rf : 0,45 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO}(\text{CN})$. RMN (CDCl₃) : 1,22 d (12) - 2,93 h (2) - 5,85 m (4) - 6,35 m (4). Masse : 349 (M)⁺ - 331 (M-H₂O)⁺ - 322 (M-HCN)⁺. Analyse : tr. : C, 58.60 ; H, 6.42 ; N, 3.99. C₁₇H₂₂NbNO calc. : C, 58.46 ; H, 6.35 ; N, 4.01 %.

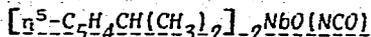


0,15 g (0,39 mM) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NbOCl}$ et 0,051 g (0,78 mM) de KCN conduisent à 0,036 g (Rdt. : 24,5 %) de cristaux. F = 176°C. CCM : éluant : benzène-acétate d'éthyle-heptane 7/2/1 ; Rf : 0,90 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbOCl}$; Rf : 0,42 ; $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{NbO}(\text{CN})$. RMN : 1,3 s (18) - 5,62 m (2) - 5,98 m (2) - 6,48 m (4). Masse : 377 (M)⁺ - 359 (M-H₂O)⁺ - 350 (M-HCN)⁺ - 332 (M-H₂O-HCN)⁺

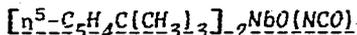
Analyse : tr. : C, 60.33 ; H, 6.96 ; N, 3.79. $C_{19}H_{26}NbNO$ calc. : C, 60.48 ; H, 6.95 ; N, 3.71 %.

Cyanatodialkylcyclopentadienylxoniobium (V)

Le mode opératoire ne diffère des précédents que par le solvant réactionnel. On utilise ici le méthanol.



0,18 g (0,5 mM) de $[\eta^5-C_5H_4CH(CH_3)_2]_2NbOCl$ et 0,08 g (1 mM) de cyanate de potassium conduisent, par recristallisation dans l'heptane, à 0,027 g (Rdt. : 14,7 %) de produit recherché. F = 96°C. CCM : éluant : benzène-heptane-acétate d'éthyle : 7/2/1 ; Rf : 0,43 ; $(\eta^5-RCp)_2NbOCl$; Rf : 0,35 ; $(\eta^5-RCp)_2NbO(NCO)$. IR : $\nu(Nb-NCO)$: 2200 cm^{-1} . RMN ($CDCl_3$) : 1,22 d (12) - 2,88 h (2) - 5,85 à 6,2 m (8). Masse : 365 (M)⁺ - 347 (M-H₂O)⁺ - 322 (M-HNCO)⁺. Analyse : tr. : C, 55.83 ; H, 6.04 ; N, 3.90. $C_{17}H_{22}NbNO_2$ calc. : C, 55.90 ; H, 6.07 ; N, 3.83 %.



A partir de 0,15 g (0,39 mM) de $[\eta^5-C_5H_4C(CH_3)_3]_2NbOCl$ et 0,064 g (0,78 mM) de KNCO, on obtient 0,055 g (Rdt. : 36 %) de cristaux jaune pâle. F = 141°C. CCM : éluant : benzène-éther : 9/1. Rf : 0,75 ; $(\eta^5-RCp)_2NbOCl$; Rf : 0,65 ; $(\eta^5-RCp)_2NbO(NCO)$. IR : $\nu(Nb-NCO)$: 2220 cm^{-1} . RMN : 1,28 s (18) - 5,86 m (2) - 6,03 m (2) - 6,27m(4). Masse : 393 (M)⁺ - 375 (M-H₂O)⁺ - 350 (M-HNCO)⁺ - 332 (M-H₂O-HNCO)⁺. Analyse : tr. : C, 57.92 ; H, 6.54 ; N, 3.96. $C_{19}H_{26}NbO_2$ calc. : C, 58.02 ; H, 6.66 ; N, 3.56 %.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - R. BROUSSIER, H. NORMAND et B. GAUTHERON, *J. Organometal. Chem.* 155(1978)337
- (2) - R. BROUSSIER, H. NORMAND et B. GAUTHERON, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) C 28.
- (3) - C. DJORDJEVIC et V. KATOVIC, *J. Chem. Soc.*, A (1970) 3382.
- (4) - G. SANTINI-SCAMPUGGI et J. G. RIESS, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 1433 (1974).
- (5) - R. C. MEHROTRA, A. K. RAI, P. N. KAPOOR et R. BOHRA, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 237.
- (6) - P. M. TREICHEL et G. P. WERBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1753.
- (7) - D. A. LEMENOVSKII, T. V. BAUKOVA et V. P. FEDIN, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) C 14.
- (8) - C. R. LUCAS, J. A. LABINGER et J. SCHWARTZ, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 107.
- (9) - a) W. E. DOUGLAS et M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 1796 (1972)
b) K. PROUT, T. S. CAMERON, R. A. FORDER, S. R. CRITCHLEY, B. DENTON et G. V. REES, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 30 (1974) 2290.
- (10) - R. BROUSSIER, H. NORMAND et B. GAUTHERON, *Tetrahedron Letters*, 4077 (1976).