

## COMPLEXES DICYCLOPENTADIENYLES DU NIOBIUM A CHIRALITE CENTROMETALLEE. UTILISATION DU CHLORURE DE THIONYLE POUR LES TRANSFORMATIONS RECIPROQUES $Nb^{IV} \rightarrow Nb^V$ ET $Nb^V \rightarrow Nb^{IV}$

R. BROUSSIER, J.D. OLIVIER et B. GAUTHERON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 25 janvier 1983)

### Summary

A group of new compounds  $(RCp)(R'Cp)Nb(O)Cl$  has been isolated and the spectroscopic characteristics are described. In particular, the synthesis of diastereoisomeric pairs of optically active compounds was performed. All these species are synthesized via reaction 1:



Reaction 2 is the first example involving reduction of niobium atoms in oxochlorodicyclopentadienylniobium.

### Résumé

Les auteurs décrivent la synthèse et les caractéristiques spectroscopiques des premiers représentants de la série  $(RCp)(R'Cp)Nb(O)Cl$ , en particulier, un couple d'oxocomplexes diastéréoisomères optiquement actifs. La synthèse utilise la réaction 1:



La réaction 2 constitue le premier exemple de réduction du noyau métallique d'un complexe oxochlorodicyclopentadiényle.

## Introduction

Nous avons décrit [1] différentes voies d'accès totalement sélectives aux complexes  $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$  \*. Sans préjuger de modifications de la réactivité au niveau de l'atome central, la synthèse de ces composés mixtes s'inscrit dans le cadre d'une approche à des complexes pseudotétraédriques à chiralité centrométallée. Nous avons isolé, en particulier, des complexes mixtes dans lesquels l'un des substituants, R ou R', renferme un centre chiral. La présence de ce repère stéréochimique apporte, a priori, des possibilités intéressantes pour l'étude des phénomènes de diastéréoisomérisation dans des complexes présentant, simultanément, un environnement chiral autour de l'atome de niobium.

Nous présentons dans ce mémoire divers résultats stéréochimiques obtenus dans l'étude des chlorodicyclopentadiényloxoniobium(V) dérivés des complexes  $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$  (R = H, R' = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Mais nous rapporterons tout d'abord les observations effectuées dans l'étude du comportement des dichlorodicyclopentadiénylniobium(IV) et des oxochlorocomplexes de niobium(V) vis-à-vis du chlorure de thionyle. En effet, ce réactif dont le comportement est ici singulier en regard des données de la littérature concernant le vanadium [2,3] permet de réaliser aisément non seulement la transformation  $Nb^{IV}Cl_2 \rightarrow Nb^V(O)Cl$  mais également la transformation inverse  $Nb^V(O)Cl \rightarrow Nb^{IV}Cl_2$ .

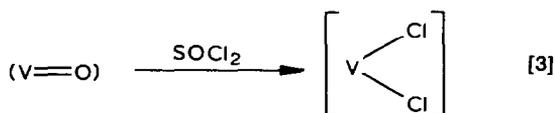
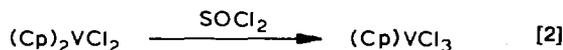
## Résultats et discussion

### *Action du chlorure de thionyle sur $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$ et $(RCp)(R'Cp)Nb(O)Cl$*

Au cours de la recherche des voies d'accès au complexe  $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$ , nous avons mis en évidence l'existence, après réduction de  $(RCp)NbCl_4$ , d'un intermédiaire  $[(RCp)NbCl_3]$  que nous n'avons pu séparer des produits secondaires présents dans le mélange réactionnel. Nous avons également signalé que nous n'avions pas décelé la formation de  $(RCp)(R'Cp)NbCl_3$  au cours de l'action de  $R'C_5H_4Li$  sur  $(RCp)NbCl_4$  [1].

Par analogie avec la chimie du vanadium, l'utilisation du chlorure de thionyle semblait devoir nous offrir une voie d'accès à l'un et à l'autre de ces produits et nous permettre de les isoler.

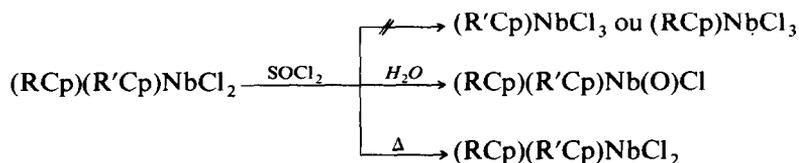
En effet, les séquences réactionnelles suivantes ont été réalisées:



\* Nous désignerons par Cp le ligand  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  et par RCp ou R'Cp le ligand substitué  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$  ou  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}'$ .

Nous avons donc opposé un dichlorodicyclopentadiénylniobium(IV) et un oxochlorodicyclopentadiénylniobium(V) au chlorure de thionyle. Les résultats obtenus sont tout à fait différents de ce que l'on pouvait attendre des travaux précédemment décrits dans la chimie du vanadium.

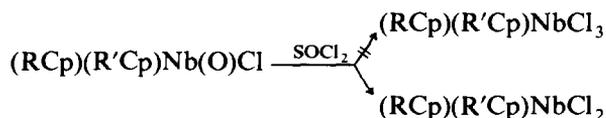
SCHÉMA 1



La liaison  $\eta^5\text{Cp-Nb}$  apparaît stable vis-à-vis du chlorure de thionyle (Schéma 1). Quand on ajoute un excès de ce réactif à une solution tétrahydrofurannique de  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$ , on constate l'apparition d'une coloration rouge vif. Après évaporation du solvant et du réactif en excès, on récupère, par sublimation, le produit de départ. L'action de l'eau sur la solution rouge provoque sa décoloration et l'on obtient  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{Nb(O)Cl}$ . L'étude en résonance paramagnétique électronique permet de mettre en évidence, à ce stade, la présence de  $\text{SO}_2^-$ . L'action du sulfite de sodium en solution aqueuse sur  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$  en solution dans le diméthoxyéthane conduit au même résultat.

Les oxochlorocomplexes réagissent avec le chlorure de thionyle (Schéma 2).

SCHÉMA 2

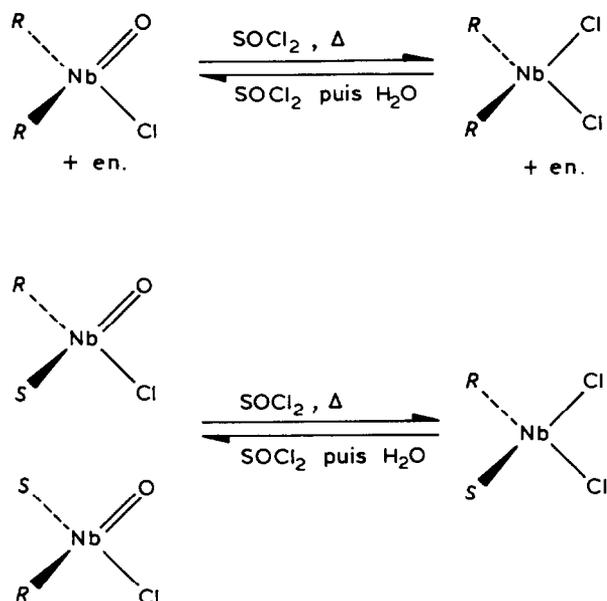


La solution initiale incolore (étheroxydes, benzène, etc.) de  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{Nb(O)Cl}$  prend, ici également, en présence d'un excès de réactif, une teinte rouge vif. Après élimination des solvants et sublimation du résidu, on isole  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$ .

La caractéristique essentielle de cette dernière transformation est la réduction du noyau métallique ( $\text{Nb}^V \rightarrow \text{Nb}^{IV}$ ). Il convient de souligner l'intérêt que présente cette possibilité d'accéder au motif  $\text{Nb}^{IV}\text{Cl}_2$  à partir de  $\text{Nb}^V(\text{O})\text{Cl}$ . En effet, la chimie du niobium s'est développée à partir des dichlorodicyclopentadiénylniobium(IV). Jusqu'à présent, la réactivité des oxocomplexes du niobium(V) a été peu étudiée car ces complexes n'apparaissent pas comme des précurseurs intéressants pour la synthèse de dérivés du niobium à des degrés d'oxydation inférieurs.

Or, la purification et la conservation des oxochlorocomplexes, stables à l'air, sont plus faciles que celles des dérivés du niobium(IV), très instables vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Ainsi, nous n'avons pu réaliser la séparation du mélange de diastéréoisomères  $(\text{R}^*\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$ ,  $\text{R}^* = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , alors que l'utilisation de la chromatographie permet de séparer les trois oxocomplexes qui en dérivent [4]. L'utilisation du chlorure de thionyle nous a permis de régénérer les dichlorures précurseurs diastéréoisomériquement purs (Schéma 3).

## SCHÉMA 3



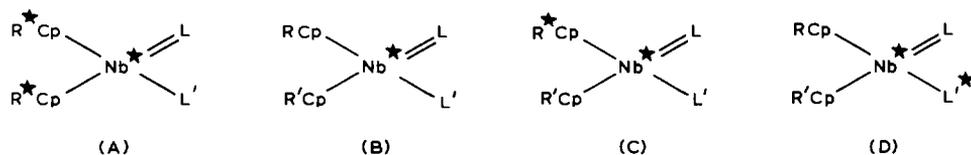
$R$  et  $S$  représentent les deux arrangements stéréochimiques rectus et sinister du ligand chiral  $\eta^5\text{-CpCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ .

Nous n'avons pas constaté de différence significative dans les propriétés physico-chimiques du dichlorure *méso* et du dichlorure racémique, aussi la pureté diastéréoisomérique est déduite de l'identification des produits obtenus après un nouveau retour aux oxochlorocomplexes ( $\text{SOCl}_2$  puis  $\text{H}_2\text{O}$ ).

## Composés chiraux du niobium

## Série racémique

L'existence d'un centre de chiralité au niveau de l'atome de niobium a déjà été mise en évidence [4]. Nous avons isolé un composé racémique et deux composés *méso* (représentés ci-dessus ou schématisés par l'arrangement A:  $L = \text{O}$ ,  $L' = \text{Cl}$  avec  $R^* = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ) présentant à la fois un centre de chiralité ou de prochiralité au niveau de l'atome métallique et un centre de chiralité au niveau du substituant porté par les cycles pentahapto.



La transformation du motif  $\text{Cl}_2\text{Nb}^{\text{IV}}$ , des composés renfermant deux cyclopentadiényles différemment substitués, en  $\text{Nb}^{\text{V}}(\text{=L})\text{Cl}$ , doit permettre de préparer des complexes correspondant aux structures B et C.

Pour la transformation de  $\text{Cl}_2\text{Nb}^{\text{IV}}$  en  $\text{Nb}^{\text{V}}(\text{O})\text{Cl}$ , il est possible d'utiliser les voies

d'accès déjà connues [5b], essentiellement l'oxydation par le diméthylsulfoxyde. Nous avons réalisé cette transformation par action du chlorure de thionyle suivie de l'hydrolyse du milieu réactionnel.

Nous avons isolé les complexes racémiques de type **B** ( $L = O$ ,  $L' = Cl$ ) pour lesquels  $R = H$ ,  $R' = CH_3$ ;  $R = H$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ . Ces composés ont été identifiés par l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (Tableau 1).

Nous avons mis en évidence l'existence de diastéréoisomères (structures de type **C**;  $L = O$ ,  $L' = Cl$ ) dans le cas où  $R = CH(CH_3)C_6H_5$  et  $R' = C(CH_3)_3$ . Les deux racémiques attendus I ( $(R_C, R_{Nb})$ ;  $(S_C, S_{Nb})$ ) et II ( $(R_C, S_{Nb})$ ;  $(S_C, R_{Nb})$ ) sont séparés par chromatographie sur colonne. Par contre, dans le cas où  $R' = H$  ou  $CH_3$ , les essais systématiques de séparation, utilisant essentiellement les techniques chromatographiques, ont échoué.

Il convient de signaler que nous avons observé, pour les deux racémiques I et II, une épimérisation en solution ( $I \rightleftharpoons II$ ). Cette transformation s'effectue dans tous les solvants usuels. Nous avons utilisé la chromatographie sur couche mince pour vérifier la pureté diastéréoisomérique des solutions de I ou de II. Dans le chloroforme, l'acétone et le tétrahydrofuranne, on décèle la présence de l'épimère quelques heures seulement après la mise en solution d'un diastéréoisomère pur. On aboutit après 48 h à un mélange en proportions sensiblement identiques des deux

TABLEAU 1  
RMN DE  $(RCp)(R' Cp)Nb(O)Cl$

R, R'	Solvent	Cp	R	R'
H, CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	m 6.0 (4) s 6.33 (5)		s 2.12 (3)
H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	m 5.90 (1) m 6.05 (1) m 6.35 (7)		s 1.30 (9)
CH <sub>3</sub> , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	m 5.90 (1) m 6.05 (5) m 6.35 (2)	s 2.12 (3)	s 1.30 (9)
<b>A</b> <sup>a</sup>	CDCl <sub>3</sub>	m 5.70 (2) m 6.0 (2) m 6.30 (4)	s 1.3 (9)	d 1.50 (3) m 4.00 (1) m 7.20 (5)
	CDCl <sub>3</sub>	m 5.70 (2) m 5.90 (2) m 6.30 (4)	s 1.3 (9)	d 1.50 (3) m 4.10 (1) m 7.20 (5)
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <b>A</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	m 5.02 (1) m 5.26 (2) m 5.57 (2)	s 1.26 (9)	d 1.45 (3) m 4.05 (1) m 7.06 (5)
		m 5.65 (1) m 6.24 (2) m 4.95 (1)		
		m 5.40 (2) m 5.70 (2) m 5.85 (1)		
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	m 5.40 (2) m 5.70 (2) m 5.85 (1)	s 1.28 (9)	d 1.48 (3) m 4.25 (1) m 7.15 (5)
		m 5.40 (2) m 5.70 (2) m 5.85 (1)		
		m 5.40 (2) m 5.70 (2) m 5.85 (1)		
<b>B</b>		m 5.40 (2) m 5.70 (2) m 5.85 (1)		

<sup>a</sup>  $R_f$  de **A** >  $R_f$  de **B**

diastéréoisomères. La transformation est plus lente dans le benzène et l'heptane: la formation de quantités décelables de l'épimère demande 24 h.

On sait que dans de tels complexes, l'oxygène est un site de protonation [5b]. Après protonation par l'acide chlorhydrique de I comme de II, la régénération par neutralisation, au bicarbonate de sodium ou par simple dilution, des espèces neutres conduit à la formation d'un mélange des diastéréoisomères I et II.

Ce comportement singulier des chlorooxocomplexes, déjà signalé [4], nous a conduit à envisager la préparation de dérivés du niobium pouvant présenter une plus grande stabilité configurationnelle au niveau de l'atome métallique. Nous avons réalisé la préparation de mélanges de diastéréoisomères renfermant les motifs  $\text{Nb}(\text{S}_2)\text{Cl}$  [5b,6] et  $\text{Nb}(\text{S}_2)\text{CH}_3$  [7]. Les tentatives de séparation des couples ainsi obtenus ont toutes échoué.

### *Série optiquement active*

La stéréostabilité des oxochlorocomplexes semble cependant suffisamment importante pour permettre d'isoler des complexes optiquement actifs du niobium dont l'activité optique tire, au moins partiellement, son origine d'une asymétrie autour du noyau métallique.

Il est possible d'envisager l'accès à des complexes optiquement actifs soit par dédoublement de racémiques, soit par synthèse asymétrique. Nous examinerons successivement ces deux possibilités.

L'obtention de complexes optiquement actifs de type **B** peut utiliser la voie classique de séparation de diastéréoisomères de type **D** puis le remplacement de l'agent chiral,  $L^*$ , pour régénérer le complexe **B**.

Dans cette approche, le seul type de liaison  $\eta^1$  niobium-agent chiral que nous ayons pu former est une liaison niobium-carbone. Nous avons préparé les complexes diastéréoisomères de type **D** avec  $R = \text{CH}_3$ ;  $R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  $L' = \text{CH}_2\text{CH}(\text{R}'')\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $R'' = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5$  et  $L = \text{O}$  (nous publierons ultérieurement une étude générale de la réaction utilisée:  $\text{Nb}^{\text{V}}(\text{O})\text{Cl} + \text{organolithien}$ ).

La présence des deux diastéréoisomères a pu être décelée par l'analyse en résonance magnétique nucléaire du mélange. En effet, les singulets caractéristiques des groupes  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  portés par les restes cyclopentadiényles apparaissent différenciés:  $R'' = \text{CH}_3$ :  $\Delta\delta = 0.004$  ppm ( $\text{CH}_3\text{Cp}$ );  $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$ :  $\Delta\delta = 0.004$  ppm ( $\text{CH}_3\text{Cp}$ ) 0.02 ppm [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}$ ]. Mais le mélange de diastéréoisomères n'a pu être séparé.

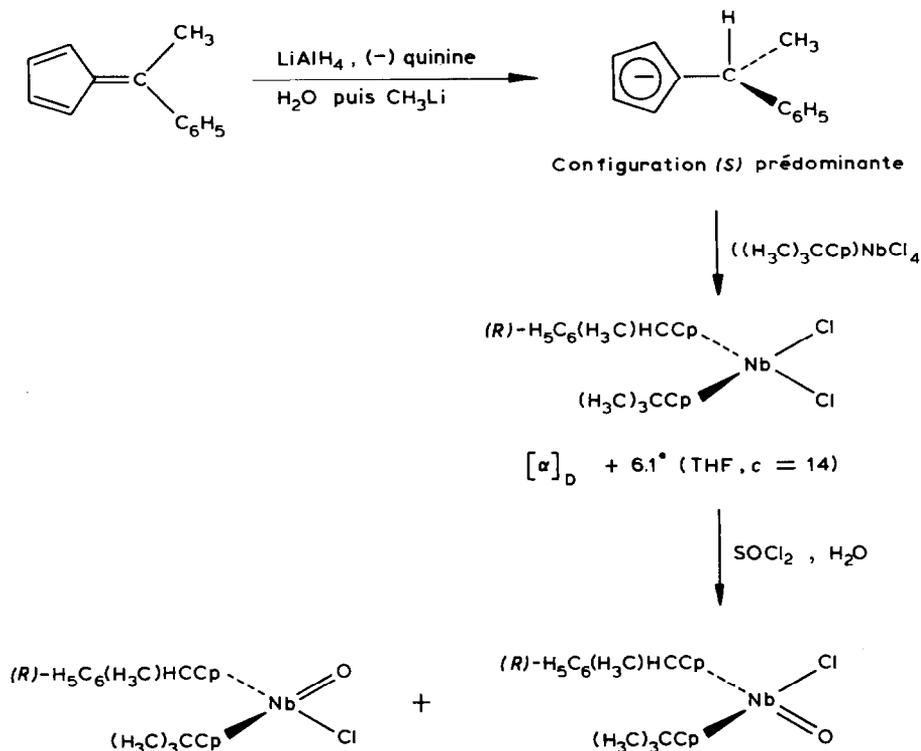
La voie d'accès à des complexes optiquement actifs par synthèse asymétrique apparaît plus aisée. En effet, on sait préparer l'anion cyclopentadiényle  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^-$  optiquement actif [8] (configuration *S* prédominante, pureté optique de l'ordre de 33%). La condensation de cet anion sur un complexe  $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$  doit conduire normalement à un mélange de deux diastéréoisomères de type **C** qui pour  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$  sont séparables (cf. série racémique).

Nous avons réalisé la suite de transformations schématisées dans le Schéma 4.

Les deux complexes attendus sont séparés par chromatographie sur colonne. La valeur du pouvoir rotatoire mesuré dans le benzène, pour la raie D, est de  $+5.5^\circ$  ( $c = 10$ ) pour l'isomère qui élue le premier, et de  $-2.7^\circ$  ( $c = 3.7$ ) pour l'isomère contenu dans la deuxième fraction de chromatographie.

L'inversion du signe du pouvoir rotatoire apparaît normale. En effet, bien que des alternatives conformationnelles soient susceptibles de modifier fondamentalement la

SCHÉMA 4



contribution de l'asymétrie carbonée à l'activité optique, on doit s'attendre à ce que la part de la chiralité centrée sur le métal surpasse la part de la chiralité carbonée [9].

## Conclusion

Nous avons montré que la stéréostabilité des complexes dicyclopentadiényles du niobium est suffisante pour permettre d'obtenir un ensemble de structures modèles. Ces structures illustrent les différents arrangements stéréochimiques possibles dans des complexes pseudotétraédriques renfermant un ou deux éléments chiraux. Nous avons plus particulièrement isolé les premiers composés optiquement actifs présentant un centre de chiralité sur l'atome métallique. Nous nous sommes trouvés devant l'impossibilité technique de réaliser, dans la série étudiée (oxochloroniobium(V)), la séparation de tous les couples de diastéréoisomères modèles que nous avons obtenus. Nous recherchons de nouveaux jeux de ligands conduisant à une différenciation plus marquée des diverses situations stéréochimiques aussi bien autour d'un niobium(V) que d'un niobium(III). La réalisation du passage  $\text{Nb}^{\text{V}}(\text{O})\text{Cl} \rightarrow \text{Nb}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$  permet en effet d'envisager une filiation avec des structures à bas degré d'oxydation ( $\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{III}}$ ) tout en conservant le marquage stéréochimique porté par les ligands cyclopentadiényles.

## Partie expérimentale

Les spectres de RMN sont relevés sur un appareil Hitachi Perkin-Elmer R24 ou sur un appareil JEOL FX 100.

Les spectres de masse sont enregistrés avec un appareil Finnigan type 3002 (ionisation électronique 70 eV).

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur un appareil Perkin-Elmer 141.

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère inerte en utilisant des solvants purifiés selon les méthodes habituelles.

### *Action du chlorure de thionyle sur (RCp)(R'Cp)NbCl<sub>2</sub> (exemple choisi R = R' = CH<sub>3</sub>)*

A une solution de 3.9 g (12.1 mmol) de (H<sub>3</sub>CCp)<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> dans 40 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, on ajoute 3 cm<sup>3</sup> (41.7 mmol) de SOCl<sub>2</sub>. La solution rouge obtenue est agitée un quart d'heure puis on introduit graduellement 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Après passage à l'air, le mélange obtenu est abondamment dilué à l'eau puis extrait 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 2.36 g (7.8 mmol) de (H<sub>3</sub>CCp)<sub>2</sub>Nb(O)Cl cristallisé en fines aiguilles blanches (Rendement 64%) (litt. [5b]).

Cette synthèse peut être réalisée sans isoler les dichlorures de niobium(IV) intermédiaires, au départ de NbCl<sub>4</sub>·2THF [5a] ou RCpNbCl<sub>4</sub> [1]. On introduit successivement RCpLi ou R'CpLi, SOCl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

### *Action du chlorure de thionyle sur (RCp)(R'Cp)Nb(O)Cl (exemple choisi R = R' = CH<sub>3</sub>)*

A une solution de 2 g (6.6 mmol) de (H<sub>3</sub>CCp)<sub>2</sub>Nb(O)Cl dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, on ajoute 1.7 cm<sup>3</sup> de SOCl<sub>2</sub> (23.6 mmol). Après agitation du milieu réactionnel, pendant un quart d'heure, on évapore le solvant sous pression réduite. La sublimation du résidu solide ainsi obtenu permet d'isoler 1.1 g (3.4 mmol) de (H<sub>3</sub>CCp)<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> cristallisé (Rendement 50%) (litt. [5a]).

### *Préparation de (RCp)(R'Cp)Nb(O)Cl*

#### *Série racémique*

Méthode A: l'action du chlorure de thionyle suivie de l'hydrolyse du mélange réactionnel est décrite ci-dessus.

Méthode B: à une solution de 10 mmol de (RCp)(R'Cp)NbCl<sub>2</sub> [1] dans 40 cm<sup>3</sup> de diméthoxyéthane, on ajoute 1.53 g (20 mmol) de diméthylsulfoxyde. le mélange est agité à température ambiante. L'agitation est maintenue jusqu'à disparition du dichlorure précurseur (contrôle RPE). Après passage à l'air, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est repris par trois fois 30 cm<sup>3</sup> d'un mélange HCl concentré/méthanol (1/1). La solution rouge obtenue, lavée par trois fois 30 cm<sup>3</sup> d'heptane, est abondamment diluée à l'eau et 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 un produit blanc cristallisé en fines aiguilles.

Nous avons synthétisé les produits suivants (les rendements sont compris entre 60 et 70%):

R = H, R' = CH<sub>3</sub>. F 192°C. Analyse: trouvé: C, 45.57; H, 4.39; Cl, 12.01.

$C_{11}H_{12}NbOCl$  calc.: C, 45.78; H, 4.19; Cl, 12.29%. Spetre de masse (principaux fragments): 288 ( $M$ )<sup>+</sup>; 252 ( $M - HCl$ )<sup>+</sup>; 223 ( $M - RCp$ )<sup>+</sup>; 209 ( $M - R'Cp$ )<sup>+</sup>; 187 ( $M - RCp - HCl$ )<sup>+</sup>.

R = H, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. F 191°C. Analyse: trouvé: C, 50.60; H, 5.60; Cl, 10.55.  $C_{14}H_{18}NbOCl$  calc.: C, 50.80; H, 5.49; Cl, 10.72%. Spectre de masse (principaux fragments): 330 ( $M$ )<sup>+</sup>; 312 ( $M - H_2O$ )<sup>+</sup>; 294 ( $M - HCl$ )<sup>+</sup>; 265 ( $M - RCp$ )<sup>+</sup>; 209 ( $M - R'Cp$ )<sup>+</sup>; 174 ( $M - R'Cp - HCl$ )<sup>+</sup>.

R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. F 178°C. Analyse: trouvé: C, 52.43; H, 5.86; Cl, 10.23.  $C_{15}H_{20}NbOCl$  calc.: C, 52.27; H, 5.85; Cl, 10.29%. Spectre de masse (principaux fragments): 344 ( $M$ )<sup>+</sup>; 326 ( $M - H_2O$ )<sup>+</sup>; 308 ( $M - HCl$ )<sup>+</sup>; 265 ( $M - RCp$ )<sup>+</sup>; 223 ( $M - R'Cp$ )<sup>+</sup>; 187 ( $M - R'Cp - HCl$ )<sup>+</sup>.

R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (complexes diastéréoisomères A et B)

La séparation des diastéréoisomères est effectuée par chromatographie sur colonne. Caractéristiques de la colonne pour 0.9 g de mélange: diamètre 3 cm, 40 g gel de silice 60 (Merck 9385); éluant: benzène/acétate d'éthyle/heptane 65/15/20.

Le fractionnement systématique de l'éluat permet d'obtenir séparément les deux racémiques (on isole le racémique A puis le racémique B).

A: F = 140°C, CCM  $R_f = 0.71$  \*. RMN Tableau 1. B: F = 180°C, CCM  $R_f = 0.59$  \*. RMN Tableau 1.

Spectre de masse: les deux composés présentent les mêmes fragmentations avec des abondances comparables. A titre d'exemple, pour le composé B, on obtient (principaux fragments): 434 ( $M$ )<sup>+</sup>; 416 ( $M - H_2O$ )<sup>+</sup>; 398 ( $M - HCl$ )<sup>+</sup>; 313 ( $M - RCp$ )<sup>+</sup>.

### Série active

*Réduction asymétrique du méthyl-6 phényl-6 fulvène.* A une solution de 3.8 g (10 mmol) d'AlLiH<sub>4</sub> dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute lentement 3.24 g (10 mmol) de (-)-quinine, à 0°C. La suspension est agitée pendant 2 h à température ambiante puis portée à reflux pendant 10 minutes.

Après refroidissement à -45°C, on introduit goutte à goutte une solution de 1.68 g (10 mmol) de méthyl-6 phényl-6 fulvène dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante puis le milieu est hydrolysé par de l'éther saturé d'eau. Après séchage et évaporation du solvant, on isole l' $\alpha$ -phényléthylcyclopentadiène.

A 1.36 g (18 mmol) de l'hydrocarbure ainsi obtenu, dissous dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute, à 0°C, 5.90 cm<sup>3</sup> d'une solution étherée de méthyllithium (1.36 mol l<sup>-1</sup>). Après agitation à température ambiante (4 h), le solvant est éliminé par filtration puis le précipité blanc de l'organolithien attendu est lavé à l'éther et séché sous vide.

*Préparation de [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CCp][H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)CHCp]NbCl<sub>2</sub>.* [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +6.1° (THF, c = 14)

A une solution de 1.07 g (3 mmol) de [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>CCp]NbCl<sub>4</sub> dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, on ajoute lentement une solution de 1.06 g (6 mmol) de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)CHCpLi dans 20 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, à 0°C. Après barbotage d'acide chlorhydrique gazeux, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu

\* Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées en utilisant un gel de silice (Merck 7731).  
Éluant: benzène/acétate d'éthyle/heptane 65/15/20.

solide est lavé à l'heptane et extrait au diméthoxyéthane. On obtient quantitativement  $[(H_3C)_3CCp][H_5C_6(CH_3)CHCp]NbCl_2$ .

*Préparation des complexes diastéréoisomères  $[(H_3C)_3CCp][H_5C_6(CH_3)CHCp]Nb(O)Cl$  (A et B).* Ils sont préparés suivant le mode opératoire général décrit pour la série racémique. 2.3 g (5.1 mmol) de  $[(H_3C)_3CCp][H_5C_6(CH_3)CHCp]NbCl_2$  permettent d'obtenir 1.3 g (3 mmol) de  $[(H_3C)_3CCp][H_5C_6(CH_3)CHCp]Nb(O)Cl$  (mélange des deux diastéréoisomères).

La séparation des deux diastéréoisomères est effectuée par chromatographie sur colonne dans les conditions décrites pour leurs analogues racémiques. **A:**  $[\alpha_D] + 5.5^\circ$  ( $c = 10$ ). **B:**  $[\alpha_D] - 2.7^\circ$  ( $c = 3.7$ ).

## Remerciements

Nous remercions Mme Gourier pour sa collaboration technique.

## Bibliographie

- 1 R. Broussier, J.D. Olivier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 169.
- 2 K.H. Thiele et L. Oswald, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 231.
- 3 (a) M. Pasquali, A. Torres-Filho et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 534; (b) M. Pasquali, F. Marchetti et C. Floriani, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 241; (c) A. Jezierski et J.B. Raynor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1.
- 4 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4077.
- 5 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) (a) 337, (b) 347.
- 6 P.M. Treichel et G.P. Werber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1753.
- 7 J. Amaudrut, J.E. Guerchais et J. Sala-Pala, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) C10.
- 8 S. Couturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) C61.
- 9 J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tiroufflet, *Nouveau Journal de Chimie*, 1 (1977) 211.