

COMPLEXES DU TITANE PRESENTANT UNE PSEUDOASYMETRIE SUR L'ATOME METALLIQUE

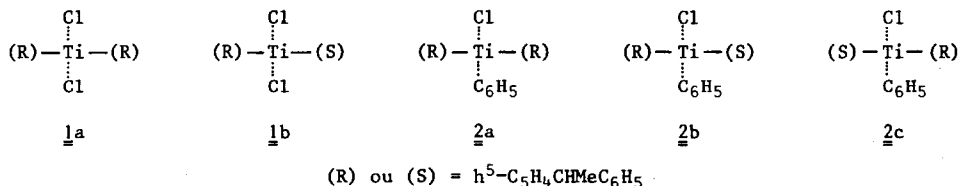
Claude MOÏSE, Jean-Claude LEBLANC et Jean TIROUFLET\*

Université de Dijon, Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S.,  
Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel 21000 DIJON (France)

(Received in France 21 March 1974; received in UK for publication 1 April 1974)

Nous avons mis récemment en évidence une asymétrie centrée sur un atome de titane en isolant plusieurs couples de diastéréoisomères de structure générale  $h^5-Cp^* h^5-Cp^* Ti(Cl)_2 A$  (1).

Nous indiquons maintenant la synthèse des composés 1a à 2c correspondant aux divers arrangements (R) et (S) du ligand chiral  $h^5-C_5H_4CHMeC_6H_5$  dans les structures  $(h^5-Cp^*)_2TiCl_2$  et  $(h^5-Cp^*)_2TiClC_6H_5$ . Les structures 1a et 2a (représentées ici sous la seule forme énantiomère R,R) ont pu être isolées sous forme racémique et sous forme active. Les structures 2b et 2c sont, à notre connaissance, le premier exemple de complexes présentant un atome de titane pseudoasymétrique.



On accède au mélange des deux complexes 1a et 1b en opposant à  $TiCl_4$  (1 mole) l'organolithien  $C_5H_4CH(Me)C_6H_5Li$  (2 moles) obtenu par action de  $LiAlH_4$  sur le méthyl-6 phényl-6 fulvène. A ce stade la séparation des deux composés apparaît impossible mais l'analyse RMN du produit brut indique la présence de deux signaux méthyles (doublets), d'intensités sensiblement égales, correspondant aux deux formes racémique et méso.

La condensation du mélange brut précédent sur le chlorure de phénylmagnésium donne trois produits séparables par CCM (éluant : hexane-éther 9/1) dont les  $R_f$  sont respectivement : 0,78 ( $R_f$  120°), 0,71 (huileux) et 0,63 (huileux).

L'identification du dérivé racémique 2a est immédiate. En effet les spectres des deux composés de  $R_f$  0,78 et  $R_f$  0,63 montrent un seul doublet : respectivement  $\delta = 1,25$  et  $1,55$  ppm. Ils correspondent aux formes pseudoasymétriques 2b ou 2c. Par contre, le composé de  $R_f$  0,71 présente deux doublets centrés à  $\delta = 1,35$  et  $1,50$  ppm, caractéristiques de la diastéréotopie des deux groupes méthyles de la forme racémique 2a. Les proportions obtenues pour le dérivé racémique et l'ensemble des deux dérivés pseudoasymétriques sont en accord avec celles prévisibles à partir de la composition du brut initial.

L'action de l'acide chlorhydrique en solution benzénique sur les structures 2 permet l'accès aux composés 1 selon : 2a → 1a, F 210° (racémique) et 2b ou 2c → 1b, F 192°. Les deux dichlorures F 210° et F 192° présentent des spectres très semblables. Les spectres IR ne diffèrent sensiblement que dans la région 830-890 cm<sup>-1</sup>. Les bandes caractéristiques apparaissent respectivement à 842 et 866 cm<sup>-1</sup> pour F 210° et à 845 (épaulement), 858 et 874 cm<sup>-1</sup> pour F 192°. En RMN les deux doublets des groupes méthyles sont centrés respectivement sur δ = 1,57 et 1,55 ppm (benzène deutérié ; référence interne TMS).

Les filiations précédentes confirment les structures proposées pour 1a et 2a d'une part, 1b et 2b ou 2c d'autre part. L'identification de 1a et 1b est également confirmée par l'analyse RMN des composés obtenus en substituant les deux atomes de chlore par deux groupes aryloxy -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-o. Pour le dérivé diphénoxylé racémique, issu de F 210°, les deux groupes méthyles des ligands o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> donnent un seul signal (δ = 2,37 ppm). Pour le dérivé méso issu de F 192° les deux groupes méthyles diastéréotopes donnent deux singulets distincts (δ = 2,27 et 2,35 ppm).

Les conclusions précédentes sont enfin vérifiées par l'étude des propriétés chirales :

Si on oppose TiCl<sub>4</sub> au dérivé lithien actif obtenu dans l'action du méthyl-6 phényl-6 fulvène sur le complexe LiAlH<sub>4</sub>/(-)quinine, le mélange des dichlorures présente un pouvoir rotatoire, (α)<sub>D</sub> = + 250°. Ce mélange actif est traité par le chlorure de phénylmagnésium puis fractionné par chromatographie couche mince. Seule la fraction de R<sub>f</sub> = 0,71 présente un pouvoir rotatoire, (α)<sub>D</sub> = + 320°. Après coupure chlorhydrique, on obtient un dichlorure actif, (α)<sub>D</sub> = + 650°, qui présente les mêmes caractéristiques spectrales que le dichlorure racémique correspondant. Les deux autres fractions conduisent, l'une et l'autre, après le même traitement, au dérivé méso inactif 1b.

Ces différents résultats confirment la stéréostabilité autour d'un atome de titane pseudotétraédrique. Une étude cristallographique précisera ultérieurement l'identité des deux complexes pseudoasymétriques 2b et 2c.

#### Référence.

- (1) F. LE MOIGNE, A. DORMOND, J.C. LEBLANC, C. MOÏSE et J. TIROUFLET, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 54, C 13.