

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Etude de la synthèse et des propriétés
de quelques composés organiques du titane

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

KAMEL S. BOUSTANY

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1967

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. JACOT-GUILLARMOD, R. PERROT et K. BERNAUER, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée

«Etude de la synthèse et des propriétés de quelques composés organiques du titane»

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 15 septembre 1967

Le Doyen:
W. SÖRENSEN

Le présent travail a été effectué d'octobre 1964 à mars 1967 au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le professeur A. JACOT-GUILLARMOD et avec l'aide financière du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

Nous exprimons à Monsieur le professeur A. JACOT-GUILLARMOD notre profonde gratitude pour ses précieux conseils et pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a témoigné au cours de nos recherches.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

A ma femme
A mes parents

Action du chlorure de benzylmagnésium et du bromure de phénylmagnésium sur le tétrachlorure de titane

Les premières tentatives vaines de synthèse de composés organotitaniques(IV) possédant une liaison titane-carbone du type σ avaient d'une manière générale mis en jeu le tétrachlorure de titane ou un alcoxy-titane, et un composé organométallique [1]. La plupart de ces travaux mettent en évidence une réduction du titane(IV) en titane(III) ou titane(II) avec couplage des restes organiques.

Les premiers composés du Ti^{IV} avec une ou deux liaisons Ti-C qu'on put préparer furent d'une part le triisopropoxy-phényl-titane [2], obtenu par action du phényllithium sur le tétra-isopropoxy-titane en solution étherée, et d'autre part, le di-cyclopentadiényl-diphényl-titane [3] obtenu à partir de phényllithium et de di-cyclopentadiényl-dichloro-titane.

L'accès aux composés du type TiR_4 (R = reste d'hydrocarbure) ne date que de quelques années, avec la préparation du tétraméthyltitane [4], lequel avait été obtenu en solution par addition d'une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium ou de méthyllithium à une solution étherée de tétrachlorure de titane, à -80° . La possibilité a aussi été examinée, de former du tétraphényltitane par réaction entre le tétrachlorure de titane et le diphénylmercure [5]. Cependant, aucun de ces organotitaniques TiR_4 mentionnés ci-dessus n'a pu être isolé quoique leur présence ait été démontrée de façon certaine.

Les auteurs s'accordent pour conclure que les solutions étherées contenant les tétra-organo-titanes ne peuvent être conservées qu'à basse température (-80° à -50°). L'élévation de la température se traduit par la formation d'un produit de couplage des restes organiques, R-R, et par la réduction du titane(IV).

On a postulé que la décomposition avait lieu par scission homolytique, le radical organique formé pouvant se stabiliser par doublement ou dismutation, ou encore réagir avec le solvant [2]. Toutefois, selon DE VRIES [6] il n'y aurait pas formation de radicaux libres; la décomposition aurait lieu par dismutation bimoléculaire, précédée s'il y a lieu d'une migration de l'atome d'hydrogène porté par le carbone β :

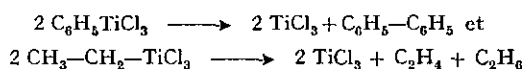


Tableau 1. Action de RMgX sur $TiCl_4$ à -16° (essais 1-7, 9-14) ou à $+11^\circ$ (essai 8)

Analyse des produits de la réaction après hydrolyse

Essai N°	C_8H_8MgBr							$C_8H_6CH_2MgCl$						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Conditions expérimentales</i>														
mmoles RMgX	40	80	120	80	120	78	77	48,4	49,3	80	81	79,8	82	160
en sol. ml éther	50	100	150	100	150	100	100	50	50	80	90	80	80	160
mmoles $TiCl_4$	40	40	40	20	40	20	20	48,4	49,3	40	27	20	20	20
en disp. dans ml éther ou heptane ^{a)}	70	70	70	50	70	50	15	55	55	60	70	40	15	15
Proportion mol. RMgX/ $TiCl_4$	1	2	3	4	3	4	4	1	1	2	3	4	4	8
Durée (min) de l'introd. de RMgX	40	75	120	90	95	75	a)	30	30	60	75	75	a)	a)
Durée totale (min) de réact.	90	120	210	210	135	135	65	60	60	105	165	165	65	65
<i>Résultats des analyses</i>														
ions-mg Ti^{3+}	6,6	26,6	36,5	20	24,0	18	6,3	44,0	34,0	38,7	20,5	11	6,4	6,3
mmoles RH	33,0	53,1	80,5	55,5	96,5	57,8	65	5,5	12,4	29	50,5	64,6	75	-
% $[Ti^{3+}]/[Ti^{4+} \text{ initial}]$	16,5	66,5	91,2	100	60,0	90	31	91,0	69,5	97	76	55	32	31,5
mmoles R-R ^{b)}	-	16,8	24,8	18,4	12,3	12,5	-	-	-	32,4	18,0	13,0	-	-
$[Ti^{3+}]/([RMgX]-[RH])$	1,0	1,0	0,9	0,8	1,0	0,9	0,5	1,0	0,9	0,8	0,9	0,7	0,9	-

^{a)} Opération inversée: introduction de $TiCl_4$ -heptane dans RMgX.^{b)} Y compris la quantité formée lors de la préparation de RMgX.

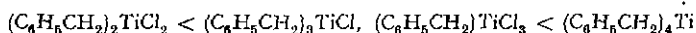
La stabilité du composé R_nTiX_{4-n} (R = reste hydrocarboné, X = hal. ou alcoxy) dépend notamment de la nature de R et de X et de la valeur de n . Selon HERMAN & NELSON [2], la stabilité décroît avec l'augmentation de n .

Nos premiers essais (voir tableaux 1 et 2) ont confirmé ce dernier point de vue. En effet, d'une part, nous avons observé que l'addition d'une quantité équimoléculaire de bromure de phénylmagnésium à du tétrachlorure de titane, dans de l'éther à -16° , conduit à la formation du trichlorure de phényltitane¹⁾. D'autre part, il s'avère que le taux de décomposition, déterminé par la quantité de titane réduit, croît avec l'augmentation du rapport $RMgX/TiCl_4$.

Tableau 2. *Essai 1 bis* (conditions de l'essai 1 du tableau 1): $C_6H_5MgBr + TiCl_4$: analyse du filtrat et du précipité, hydrolysés

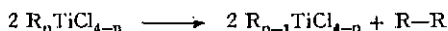
Trouvé mmoles ou ions-mg	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	C ₆ H ₆	Mg ²⁺	Cl ⁻
Filtrat	0	10,3	10,2	0	28,5
Précipité	6,5	—	21,4	—	—

En revanche, dans nos essais de préparation de benzyl-titane cet ordre de stabilité ne s'est pas retrouvé. Ainsi, nous enregistrons une décomposition maximum pour un quotient moléculaire $RMgX/TiCl_4$ égal à 2, et d'autre part, en inversant l'addition des réactifs, conditions favorisant la formation de R_4Ti , on observe une diminution du taux de décomposition²⁾. Ces deux constatations laissent supposer l'ordre de stabilité suivant:

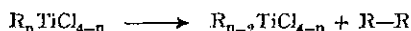


Relevons à ce propos qu'un grand excès de magnésien n'est pas capable d'abaisser cette décomposition au delà d'une certaine valeur.

Par ailleurs, nos essais nous révèlent que le mode de décomposition est essentiellement intermoléculaire:



car, dans la plupart des cas, il y a disparition d'un reste R par ion Ti^{3+} formé³⁾. Toutefois, la décomposition intramoléculaire se manifeste aussi:



étant donné que le nombre de restes R ayant disparu est plus élevé que celui des atomes de titane qui ont été réduits⁴⁾.

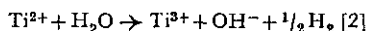
Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

¹⁾ Une solution de ce composé est obtenue par filtration du mélange réactionnel (v. tableau 2).

²⁾ % Ti^{III} trouvé/ Ti^{IV} initial.

³⁾ Le rapport Ti^{3+} analysé/($RMgX$ initial $-RH$ retrouvé après hydrolyse) est voisin de 1.

⁴⁾ Le titane bivalent formé n'a pas été dosé comme tel; il est estimé sous forme de titane trivalent; en effet, lors de l'hydrolyse nous avons:



Partie expérimentale. – 1. *Produits de départ*: le tétrachlorure de titane, le chlorure de benzyle et le bromure de phényle, produits du commerce (FLUKA), ont été distillés avant emploi.

2. *Les chlorure de benzylmagnésium et bromure de phénylmagnésium* ont été préparés de façon habituelle [7]. Le magnésium est en excès de 10% par rapport à l'halogénure organique. Les quantités d'éther mises en jeu figurent dans les tableaux.

3. *Réactions des organomagnésiens avec le tétrachlorure de titane* (Tableaux 1 et 2). Nous avons utilisé chaque fois une quantité connue de magnésien, déterminée par titrage acidimétrique [8]. L'addition de la solution étherée de réactif de GRIGNARD au tétrachlorure de titane dans l'éther, ou la réaction inverse (réalisée avec une solution heptanique du tétrachlorure de titane), a été effectuée sous agitation, température à l'intérieur du ballon -16° , à l'abri de l'air (atmosphère d'azote) et de l'humidité. La fin de la réaction a été déterminée au moyen du test de GILMAN & SCHULZE [9]. L'excès éventuel de RMgX non décelé par ce test est détruit par passage d'un courant de CO_2 sec pendant 30–40 min à -16° . L'hydrolyse a été réalisée à -16° par addition d'acide sulfurique 4N. On lave à l'eau⁶⁾.

4. *Analyses*: effectuées sur une quantité aliquote, à partir respectivement de la couche aqueuse pour Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} et Cl^- , et de la couche étherée pour RH et R-R.

4.1. *Titane(III)*: titrage oxydimétrique au chlorure ferrique aqueux en présence de thiocyanate de potassium [2].

4.2. *Titane(IV)*: formation d'un complexe entre les ions Ti^{4+} et H_2O_2 selon TREADWELL [10] et dosage colorimétrique avec un spectrophotomètre UNICAM modèle SP 800 (lectures à 405 nm). Un excès d'acide sulfurique ou d'eau oxygénée ne nuit pas. En revanche, comme la présence des ions Ti^{3+} fausse les résultats, ces ions ont été oxydés d'abord avec HNO_3 conc. Titane(IV) pré-existant = Ti^{IV} trouvé après oxydation moins Ti^{3+} déjà déterminé.

4.3 *Magnésium*: dosage par complexométrie selon MILES, MESIMER & ATKIN [11].

4.4. *Halogènes*: Dosage par argentométrie (titrage potentiométrique) avec pH- et mV-mètre METRONM modèle E 353; électrode de référence au calomel placée dans KNO_3 saturé; électrode d'argent; pont agar-agar/ KNO_3 .

4.5. *RH et R-R*: dosages effectués par chromatographie de partage gaz-liquide, avec étalon interne (diphényle dans le cas du toluène et du dibenzyle; mésitylène dans le cas du benzène et du diphényle). Appareil: PERKIN-ELMER modèle F7 (détecteur à ionisation de flamme); colonne longueur 2 m, diamètre 3 mm; phase fixe: 5% de silicone caoutchoutée SE 52 sur celite.

SUMMARY

The reactions between phenylmagnesium bromide or benzylmagnesium chloride and titanium tetrachloride have been studied. The influence of the introduction order of the reagents is mentioned. Decomposition of the (non-isolated) compounds $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$ is shown to be essentially intermolecular, and rarely intramolecular.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. CAHOURS, Ann. Chim. & Physique [3] 62, 257 (1861); Liebig's Ann. Chem. 722, 48 (1862); A. SCHUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1079 (1888); L. LEVY, Ann. Chim. & Physique [6] 25, 433 (1892); H. GILMAN & R. G. JONES, J. org. Chemistry 10, 505 (1945); R. G. JONES, Iowa State Coll. J. 17, 88 (1942); J. RICHARD & A. JINKS, J. chem. Soc. 725, 874 (1924).
- [2] D. F. HERMAN & W. K. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 3877 et 3882 (1953).
- [3] L. SUMMERS & R. ULOTH, J. Amer. chem. Soc. 76, 2278 (1954); 77, 3604 (1955).
- [4] Brevet allem. No. 1 046 048; brevet angl. No. 858 541; H. J. BERTHOLD & G. GROH, Z. anorg. allg. Chem. 319, 230 (1963).

⁶⁾ Dans l'essai du tableau 2, nous avons filtré et hydrolysé séparément le filtrat et le précipité.

- [5] V. N. LATJAEVA, G. A. RAZUVAEV, A. V. MALISHEVA & G. A. KILJAKOVA, *J. organometal Chemistry* **2**, 388 (1964).
 - [6] H. DE VRIES, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **80**, 866 (1961).
 - [7] H. GILMAN, E. A. ZOLLNER & J. B. DICKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1583 (1929).
 - [8] H. GILMAN, E. A. ZOLLNER & J. B. DICKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1576 (1929).
 - [9] H. GILMAN & F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 (1925); H. GILMAN & J. E. KIRBY, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 345 (1932); *Organic Syntheses Coll. Vol. I*, p. 361-63 (1961).
 - [10] F. P. et W. D. TREADWELL, «*Manuel de Chimie Analytique*» vol. 2, «*Analyse quantitative*», p. 99, Dunod, Paris 1948.
 - [11] M. J. MILES, W. J. MESIMER & MAE ATKIN, *Analyt. Chemistry* **30**, 361 (1958).
-

Etude spectrophotométrique IR. de quelques complexes de TiCl_4 avec la pyridine et des pyridines substituées

Dans le cadre de nos études sur les composés organométalliques, nous avons été amenés à préparer divers complexes du tétrachlorure de titane pouvant se révéler utiles pour la synthèse des organotitaniques. Leurs spectres IR. ont été étudiés en vue de comparaisons ultérieures avec ceux des organotitaniques complexés.

Un grand nombre de complexes du tétrachlorure de titane ont été décrits [2]. En général, on les a préparés en mélangeant dans un solvant inerte des quantités adéquates d'halogénure de titane et de ligand. L'étude des spectres d'absorption IR. de ces complexes a confirmé la présence d'une liaison covalente entre les ligands donneurs électroniques et l'atome métallique [3]. Ainsi, dans le cas des complexes avec le dioxanne et le tétrahydrofuranne, ROLSTEN & SISLER [4] observent un effet hypochrome sur la fréquence C-O-C du ligand. Pour RAO [5], le déplacement de certaines bandes d'absorption de la pyridine dans le complexe $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{pyridine})_2$ est une preuve de la formation d'une liaison $\text{>N} \rightarrow \text{Ti}$. Selon ce même auteur, la bande d'absorption Cl-Ti située à 482 cm^{-1} dans le spectre du TiCl_4 est déplacée à 432 cm^{-1} dans le spectre du complexe. FOWLES & HOODLESS [6] attribuent également à la liaison Cl-Ti dans le complexe la bande située à 635 cm^{-1} . Un effet hypochrome des bandes C-H à 3000 cm^{-1} environ a aussi été signalé par HULME, LEIGH & BEATTIE [7] pour ce même complexe. En ce qui concerne le complexe $\text{TiCl}_4 \cdot \text{dipyridyle-2,2'}$, CLARK [8] fait remarquer que la bande originale du ligand à 754 cm^{-1} se divise en deux nouvelles bandes situées à 764 cm^{-1} et 726 cm^{-1} .

Notre étude a été consacrée aux complexes du tétrachlorure de titane avec la pyridine et ses dérivés décrits dans le tableau 1. Dans chaque cas, nous avons comparé les spectres IR. des ligands avec ceux des complexes (voir tableaux 2 et 3).

A l'instar des auteurs cités [5-8], nous avons remarqué que la bande à 3400 cm^{-1} et les bandes C-H aux environs de 3000 cm^{-1} du ligand ne sont plus résolues dans le complexe¹⁾. Les bandes de vibration de valence C=C et C-N du ligand dans la région 1600 cm^{-1} subissent un effet hypochrome de 20 à 30 cm^{-1} ²⁾. Il en est de même pour les bandes de vibration de déformation situées aux environs de 1030 cm^{-1} , 990 cm^{-1} et 750 cm^{-1} . En revanche, il y a un effet bathochrome pour la bande de déformation à 700 cm^{-1} .

¹⁾ Un effet analogue a été observé dans le cas des complexes du trichlorure de bore avec la pyridine et la pipéridine [11]. Cet effet serait dû à une diminution de l'intensité des bandes C-H et à un déplacement bathochrome de la bande à 3400 cm^{-1} .

²⁾ Observé aussi par [12] pour les complexes de la pyridine avec Fe^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} .

Tableau 1. Complexes $TiCl_4, nL$ étudiés

Complexe No	$TiCl_4, nL^a)$		solvant	couleur	% Cl		% Ti		% L	
	n	L			tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.
I ^{b)}	2	pyridine	heptane ou benzène	jaune	40,4	40,7	13,6	13,9	44,3	45,3
II ^{b)}	2	quinoléine	heptane ou benzène	rouge-brun	31,1	31,6	10,5	10,7	59,0	57,7
III ^{b)}	1	dipyridyle-2,2'	CCl_4	jaune	–	–	13,7	13,8	–	–
IV ^{c)}	2	pipéridine	benzène	vert-pâle	38,7	39,5	12,9	13,3	45,5	47
V ^{c)}	2	γ -picoline	ligroïne	jaune	37,1	37,8	12,5	12,7	–	–
VI	2	β -picoline	ligroïne	jaune	38,2	37,8	12,8	12,7	–	–
VII	2	α -picoline	ligroïne	jaune	38,4	37,8	12,8	12,7	–	–
VIII	2	collidine sym.	ligroïne	jaune-vert	33,7	33,0	11,6	11,1	–	–
IX ^{d)}	1	méthyl-2-acétyl-5-pyridine	ligroïne	gris	40,1	43,5	13,6	14,7	–	–
X	1	nicotinate de <i>n</i> -butyle	ligroïne	jaune	37,6	38,4	12,7	13,0	–	–
XI	3/2	N,N'-diéthyl-nicotylamide	CCl_4	jaune	30,7	31,0	10,3	10,5	–	–

^{a)} I à XI sont des solides cristallins insolubles dans les solvants utilisés.

^{b)} Déjà décrits [8], [9] et [10].

^{c)} DERMER & FERNELIUS [10] ont obtenu un complexe jaune $TiCl_4$, pipéridine et un complexe blanc $TiCl_4$, (γ -picoline)₄.

^{d)} Le complexe $TiCl_4, L$ est probablement accompagné d'une faible quantité de $TiCl_4, 2L$.

Tableau 2. *Relevé des spectres I.R. des ligands^{a)} et de leurs complexes^{b)} (maximums d'absorption indiqués en cm⁻¹)*

Ligands ou complexes		
pyridine	3400; 3100 à 3000;	1578; — ; 1470; 1435; 1210; 1065; 1029; 989; — ; 745; 700; — ; — ; — .
I	bandes non résolues;	1602; 1530; 1470; 1442; 1210; 1063; 1040; 1011; 870; 750; 680; 640; 432; 350.
quinoléine	3400; 3100 à 3000;	1618; 1592; 1566; 1500; 1430; 1310; 1118; 1030; — ; 800; 745; 610; 520; — ; 478; — .
II	bandes non résolues;	1632; 1592; 1550; 1510; 1405; 1296; 1120; 1045; 910; 800; 762; 610; 520; 490; 468; 350.
dipyridyle-2,2'	1575; 1552; — ; 1450; 1410; 1250; — ; 1138; 1090; 1080; 995; — ; 754; — ; 650; — ; 618; — ; — .	
III ^{c)}	1595; 1568; 1490; 1468; 1440; 1310; 1170; 1151; 1100; 1070; 1011; 900; 765; 727; 650; 648; 638; 442; 380.	
pipéridine	3270; 2900 à 2800;	— ; 1460; 1380; 1330; 1310; 1252; 1190; 1160; 1145; 1110; 1030; 850; 545; 430.
IV	bandes non résolues;	1580; 1460; 1390; — ; 1310; 1270; — ; 1160; — ; 1080; 1030; 850; 548; 430.
γ -picoline	3400; 3000 à 2900;	1602; 1560; 1490; 1440; 1410; 1378; 1220; 1038; 991; — ; 725; 710; — ; 512; — ; — .
V ^{c)}	bandes non résolues;	1635; 1600; 1500; 1430; 1370; 1310; 1195; 1059; 1020; 920; 712; 700; 550; 518; 475; 350.
β -picoline	3400; 3100 à 2900;	1602; 1590; 1575; — ; 1478; 1190; 1105; 1030; — ; 780; 710; — ; 630; 452; — ; — .
VI ^{c)}	bandes non résolues;	1635; 1605; 1575; 1550; 1478; 1190; 1095; 1060; 920; 785; 690; 670; 650; 460; 410; 350.
α -picoline	1590; 1568; 1292; 1148; 1100; 1050; 995; 750; 730; 628; 545; 480; — ; 400; — .	
VII ^{c)}	1632; 1602; 1297; 1162; 1105; 1065; 1007; 755; 715; 628; 548; 480; 440; 410; 640.	
collidine sym.	3400; 3020 à 2900;	1610; 1570; — ; 1370; 1310; 1220; 1150; 1028; — ; 722; 510; 462; — .
VIII ^{c)}	bandes non résolues;	1630; — ; 1395; 1380; 1330; 1275; 1170; 1035; 885; 702; 510; — 380.

a) Films capillaires et films de 0,025 mm, fenêtres de KBr ou CsBr.

b) 1% de substance incorporée dans du KBr.

c) Spectres identiques avec émulsion à 1% dans le nujol.

Nous notons dans tous les spectres des complexes la présence de deux nouvelles bandes aux environs de 900 cm^{-1} et au dessous de 400 cm^{-1} ; cette dernière est probablement due à la liaison Cl-Ti [8] ou à la liaison N-Ti [6]. Par ailleurs, deux nouvelles bandes apparaissent encore aux environs de 640 cm^{-1} et 440 cm^{-1} dans les spectres des complexes I, III, V, VII, X et XI; celles-ci peuvent aussi être attribuées à la liaison Cl-Ti [5] [6].

Dans les complexes IX et XI, en plus de la liaison $\text{N} \rightarrow \text{Ti}$, il y a liaison coordinative avec le groupement C=O se traduisant par un abaissement caractéristique de la fréquence d'absorption de celle-ci [2] [15]. Cette bande d'absorption située à 1680 cm^{-1} (C=O, cétone) pour le ligand de IX et à 1630 cm^{-1} (C=O, amide) pour le ligand de XI est déplacée respectivement à 1635 cm^{-1} et à 1590 cm^{-1} . En revanche, dans le complexe X, la liaison coordinative avec la fonction ester n'est pas réalisée par le groupement C=O, mais par le groupement C-O-C; il ressort, en effet, que la fréquence de vibration C=O à 1720 cm^{-1} du ligand reste inchangée, alors qu'il y a à la fois effet hypsochrome et hypochrome pour la bande C-O-C ($1110\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1120\text{ cm}^{-1}$).

Tableau 3. Relevé des spectres I.R. des complexes IX-XI (nujol) et des ligands (film capillaire) (maximums d'absorption indiqués en cm^{-1})

L:	1680; 1587; 1550; 1260; 1130; 1080; 1020; 830; 678; 640; 560; 400; -
IX*):	1635; 1605; 1550; 1290; 1138; 1090; 1030; 830; 670; 640; - ; 400; 340.
L:	1720; 1589; - ; 1290; 1110; 1020; 930; 830; 700; - ; 620.
X:	1720; 1625; 1535; 1290; 1120; 1045; 930; 820; 688; 660; 620.
L:	1630; 1585; 1310; 1285; 1110; 1025; 950; 870; 775; 710; - ; 615; - ; -
XI:	1590; 1632; 1305; - ; 1100; 1050; 950; 870; 780; 695; 655; 615; 415; 350.

*) Une faible bande d'absorption C=O non déplacée, à 1680 cm^{-1} , et les écarts observés dans les analyses (voir tableau 1) suggèrent la présence d'un peu de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$. Dans ce complexe il n'y aurait pas de liaison dative C=O $\rightarrow$ Ti.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

Partie expérimentale – 1. Produits de départ. – 1.1. Les solvants (éther, heptane, ligroïne, benzène, tétrachlorure de carbone) ainsi que la pyridine, la quinoléine, la pipéridine sont des produits du commerce (FLUKA); ils ont été séchés selon les méthodes usuelles [13] et distillés avant emploi.

1.2. Le tétrachlorure de titane est un produit du commerce (FLUKA) et a été distillé avant emploi.

1.3. Les α -, β - et γ -picolines ainsi que la collidine symétrique sont des produits «puriss.» du commerce (FLUKA).

1.4. Le dipyridyle-2,2' a été préparé selon la méthode décrite par VOGEL [13] (F. obtenu 68,5–69%).

1.5. Le nicotinate de *n*-butyle, le N-N'-diéthylnicotylamide et la méthyl-2-acétyl-5-pyridine, redistillés avant l'emploi, ont été fournis par la LONZA S.A. à Bâle.

2. **Préparation des complexes** (voir tableau 1). – 2.1. **Appareillage:** ballon ERLLENMEYER de 250 ml, surmonté d'un entonnoir à robinet de 100 ml; agitateur magnétique; le tout placé dans une boîte à gants sous courant de N_2 sec.

2.2. **Mode opératoire:** Pour préparer I, II et IV-VIII, on place 21 mmoles de ligand et 50 ml de solvant dans le ballon ERLLENMEYER. On introduit goutte à goutte, en agitant, à température ambiante 10 mmoles de TiCl_4 en solution dans 30 ml de solvant. On filtre le précipité dans un

creuset de Gooch (N3), lave à la ligroïne ou à l'éther et sèche sous pression réduite. V-VIII sont aussi obtenus par mise en jeu de 4 mmoles de ligand par mmole de TiCl_4 .

III est obtenu par addition de 10 mmoles de TiCl_4 dans 20 ml de CCl_4 à 11 mmoles de ligand dans 50 ml de CCl_4 .

IX-XI sont obtenus par addition de 20 mmoles de TiCl_4 dans 20 ml de solvant à 22 mmoles de ligand dans 50 ml de solvant.

3. Analyses. - 3.1. *Titane*: dosé par gravimétrie sous forme de TiO_2 .

3.2. *Chlore*: dosage par argentométric-potentiométric [1] après hydrolyse du complexe.

3.3. *Pipéridine, pyridine, quinoléine*: sont libérées par hydrolyse alcaline: pipéridine extraite à l'éther et dosée par acidimétrie; pyridine et quinoléine extraites à la ligroïne et titrées par HClO_4 en milieu anhydre [14].

4. Les spectres I.R. (voir tableaux 2 et 3) ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 521.

SUMMARY

The preparation of some complexes of titanium tetrachloride with pyridine and substituted pyridines is described. The IR. spectra of the complexes compared with those of the pure ligands (L) indicate the presence of $\text{L} \rightarrow \text{Ti}$ dative bonds in the complexes.

BIBLIOGRAPHIE

- [2] R. FELD & P. L. COWE, «The Organic Chemistry of Titanium», Butterworths, London 1965.
- [3] J. LAPPERT, J. chem. Soc. 1962, 542; G. S. RAO, Z. anorg. allgem. Chem. 304, 351 (1960); B. P. SUSZ & R. LACHAVANNE, Helv. 41, 634 (1958); B. P. SUSZ & P. CHALANDON, Helv. 41, 1332 (1958); J. CL. JACCARD & B. P. SUSZ, Helv. 50, 97 (1967); B. PETITPIERRE & B. P. SUSZ, Helv. 50, 392 (1967).
- [4] R. B. ROLSTEN & H. SISLER, J. Amer. chem. Soc. 79, 1819 (1957).
- [5] G. S. RAO, Z. anorg. allgem. Chem. 304, 176 (1960).
- [6] G. W. H. FOWLES & R. A. HOODLESS, J. chem. Soc. 1963, 33.
- [7] R. HULME, G. J. LEIGH & I. R. BEATTIE, J. chem. Soc. 1960, 366.
- [8] J. H. CLARK, J. chem. Soc. 1963, 1377.
- [9] H. J. EMELÉUS & G. S. RAO, J. chem. Soc. 1958, 4245.
- [10] O. C. DERMER & W. C. FERNELIUS, Z. anorg. allgem. Chem. 221, 83 (1934).
- [11] N. N. GREENWOOD & K. WADE, J. chem. Soc. 1960, 1130.
- [12] P. C. H. MITCHELL, J. inorg. nucl. Chemistry 21, 382 (1961); Chem. Abstr. 60, 14011f (1964).
- [13] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Londres 1958.
- [14] J. A. GAUTHIER, Bull. Soc. chim. France 1959, 279; J. S. FRITZ, Analyt. Chemistry 22, 1028 (1950).
- [15] RAM CHAND PAUL, B. R. SREENATHAN & S. L. CHADHA, J. inorg. nucl. Chemistry 28, 1225 (1966); Chem. Zbl. 1967, 6-0788.

Action d'organomagnésiens sur des complexes du tétrachlorure de titane

On sait [2] [3] que la réaction d'un organomagnésien avec le tétrachlorure de titane peut conduire à la formation d'un organotitanique(IV). Les rendements observés sont toutefois peu élevés puisqu'il y a réduction du titane(IV) en titane(III) ou en titane(II), avec couplage des restes organiques.

Selon CHATT [4], l'état des orbitales *d* des éléments de transition est responsable de l'instabilité des dérivés organiques de ces éléments. En effet, ces orbitales *d*, qui sont partiellement ou complètement occupées, sont à un niveau énergétique voisin des orbitales *s* et *p* correspondantes. Ce voisinage permet à l'électron de la liaison métal-carbone de se placer sur une orbitale *d* vide ou sur une orbitale *d* partiellement occupée. L'adjonction de molécules ligandes aux composés organométalliques des métaux de transition peut d'une manière générale augmenter leur stabilité [4] [5]. Ce fait paraît se vérifier dans le cas du titane, car, selon THIELLE & MUELLER [6] et RAZUVAEV & BOBINOVA [7], l'addition ultérieure de pyridine ou de tétrahydrofurane au tétraméthyltitane ou au trichlorure de méthyltitane renforcerait la stabilité de ces composés.

Nous avons pensé que la présence initiale du ligand dans l'opération de synthèse aurait un grand effet stabilisateur et permettrait ainsi une augmentation sensible du rendement; à cet effet, nous avons mis en jeu, à la place de tétrachlorure de titane, des complexes du type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = pyridine, pipéridine, quinoléine).

Ce point de vue a été confirmé par les résultats des essais décrits dans le tableau 1; les taux de réduction de Ti^{IV} (% $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ initial) que nous avons observés sont en effet très inférieurs à ceux signalés lors des réactions entre le tétrachlorure de titane et un magnésien [3]. Rappelons que dans le cas du chlorure de benzylmagnésium cette décomposition atteignait 70% pour une proportion molaire $\text{RMgX}/\text{TiCl}_4 = 1$; avec le bromure de phénylmagnésium, dans les mêmes conditions, la décomposition était de l'ordre de 17%. L'emploi d'un ligand permet donc d'abaisser ces taux respectivement à environ 17% et 6%. L'amélioration est plus frappante pour une proportion $\text{RMgX}/\text{TiCl}_4 = 2$, puisque ce taux est ramené de 97% à 29% pour le chlorure de benzylmagnésium, et de 67% à 16% pour le bromure de phénylmagnésium. Par ailleurs relevons que le ligand favorise la décomposition intramoléculaire des benzyltitanes¹⁾ au détriment du processus intermoléculaire, processus qui prédominait dans les réactions sans ligand. Toutefois, comme l'indiquent les résultats des essais 5 et 6, la vitesse d'introduction du magnésien paraît jouer un rôle important.

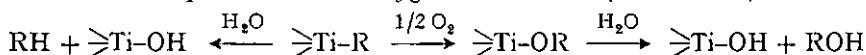
¹⁾ Il y a disparition de deux restes R par ion Ti^{III} formé; le rapport $(\text{Ti}^{+3} \text{ dosé})/(\text{RMgX initial} - \text{RH retrouvé après hydrolyse})$ est voisin de 0,5.

Tableau 1. *Addition de RMgX à TiCl₄, 2L à -16°*
 Analyse des produits de réaction après hydrolyse

Essai N°	C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl						C ₆ H ₅ MgBr	
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Conditions expérimentales</i>								
mmoles RX	55	45	45	91	50	50	45	90
mmoles RMgX	48	39,5	37,5	79	45	45	38,5	80
en sol. ml éther	50	40	40	80	40	40	50	50
mmoles TiCl ₄ , 2L	48	39,5	37,5	40	40	40	38,5	40
en disp. dans ml éther	65	65	65	65	65	65	70	70
L ^{a)}	Py	Pi	Q	Py	Py	Py	Py	Py
Proportion mol. RMgX/TiCl ₄ , 2L	1	1	1	2	1	1	1	2
Durée (min) de l'introduction de RMgX	30	30	30	60	120	30	40	75
Durée totale (min) de réaction	90	90	90	190	180	180	90	120
<i>Résultats des analyses</i>								
ions-mg Ti ³⁺	8,1	6,6	6,0	11,6	15	8,3	2,5	6,3
mmoles RH	29,1	26,1	23,4	51,6	30,5	29	36,0	73
mmoles R-R ^{b)}	11,7	9,0	9,9	18,6	—	—	—	—
% [Ti ³⁺]/[Ti ⁴⁺ initial]	16,8	16,6	15,7	29	37	18	6,2	15,6
[Ti ³⁺]/([RMgX]-(RH))	0,4	0,5	0,5	0,4	1,0	0,5	1,0	0,9
R total retrouvé (méqu.)	52,5	44,1	53,1	88,8	—	—	—	—

a) Py = pyridine, Pi = pipéridine, Q = quinoléine; b) Y compris la quantité formée lors de la préparation de RMgX.

L'existence de la liaison titane-carbone a déjà été démontrée par HERMAN & NELSON [8] dans le cas du tributoxy-phényl-titane. A l'instar de ces auteurs nous avons procédé à la destruction de l'excès éventuel du magnésien par passage de CO₂. La liaison titane-carbone (qui n'est pas attaquée par CO₂) a ensuite été caractérisée par le dosage et de l'hydrocarbure formé après hydrolyse du mélange réactionnel et de l'alcool obtenu après action de l'oxygène moléculaire (v. tableau 2):



On constate en outre qu'il y a décomposition ultérieure si le milieu est chauffé à l'ébullition une fois la réaction achevée; cette décomposition se traduit par un accroissement de la teneur en Ti^{III} et en produit de couplage (tableau 2).

Préparation de R₄Ti. La filtration des mélanges réactionnels nous a permis d'éliminer la majeure partie des produits de réduction: les solutions étherées résultantes ne contiennent en effet qu'une faible proportion de Ti^{III} (v. tableaux 3 et 4); elles renferment essentiellement R₄Ti au détriment de R₃TiCl, R₂TiCl₂ et RTiCl₃, et cela quelle que soit la proportion initiale RMgX/TiCl₄, 2L. La présence de R₄Ti est confirmée par la valeur du rapport RH/Ti³⁺ qui égale sensiblement 4. Certes, nous retrouvons dans les filtrats hydrolysés une certaine quantité d'halogénures; toutefois le

²⁾ Dans le calcul de ce rapport, nous tenons compte de RH provenant de l'hydrolyse du magnésien encore présent dans le filtrat; ce rapport devient [(RH) - (1/2 Mg²⁺)]/Ti⁴⁺. On peut aussi tenir compte de RH provenant de l'hydrolyse des organotitanes réduits; ces derniers sont du type R₂Ti, étant donné que la décomposition des organotitanes (IV) est essentiellement intramoléculaire; le rapport devient alors [(RH) - (2Ti³⁺ + 1/2 Mg²⁺)]/Ti⁴⁺.

Tableau 2. *Addition de $C_6H_5CH_2MgCl$ à $TiCl_4 \cdot 2L$ à -16°*
 Action du CO_2 ou de O_2 ou élévation de la température avant l'hydrolyse
 (Analyse des produits de la réaction après hydrolyse)

Essai No	9	10	11	12	13	14	15	16	17
mmoles RX	45	46	45	45	48	45	45	45	45
mmoles RMgX	37	38,5	37,6	37	36,2	39,5	37,5	36,5	39
en sol. ml éther	40	40	40	40	40	40	40	40	100
mmoles $TiCl_4 \cdot 2L$	37	38,5	37,6	37,0	36	39,5	37,5	36,5	–
en disp. dans ml éther	65	65	65	65	65	65	65	65	–
L ^{a)}	Py	Pi	Q	Py	Pi	Q	Py	Py	–
Durée (min):									
de l'introduction de RMgX	30	30	30	30	30	30	30	30	–
du passage de CO_2	–	30	30	30	30	30	30	480	30
du passage d' O_2	150	30	30	–	–	–	–	–	–
du chauffage à reflux	–	–	–	2h	2h	3h	–	–	–
totale de réaction	210	105	120	210	210	270	150	600	30
<i>Résultats des analyses</i>									
ions-mg Ti^{3+}	–	–	–	12,8	13,1	12,8	5,5	5,7	–
mmoles toluène	6,1	13,0	10,0	11,9	11,8	11,7	22	21,2	–
mmoles ac. phénylacétique	–	trace	trace	–	–	trace	0,6	1,4	31
mmoles alc. benzylque	14,0	10,5	13,5	–	–	–	–	–	–
mmoles dibenzyle ^{b)}	11,3	11,4	10	16,8	18,4	16,3	9,5	10,1	–
$[Ti^{3+}]/2D^c)$	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
mmoles retrouvées	42,6	46,3	43,2	45,5	48	44,5	42	43	–

^{a)} Py = pyridine, Pi = pipéridine, Q = quinoléine

^{b)} Y compris la quantité formée lors de la préparation de RMgX

^{c)} Ce rapport a la même signification que $[Ti^{3+}]/([RMgX]-[RH])$; $D = [R-R \text{ total}]^{-1/2}([RX]-[RMgX])$.

rapport Cl^-/Mg^{2+} nous indique que cet halogène a dû se trouver dans le filtrat étheré sous forme de complexe $RMgX, MgX_2$ ³⁾; ce dernier est d'ailleurs détruit par l'action du CO_2 ⁴⁾.

L'addition du complexe au magnésien favorise la formation de R_4Ti , par rapport à l'effet de l'addition inverse (v. tableau 4); ainsi, par exemple, nous avons obtenu en solution étherée du tétrabenzyltitane avec un rendement voisin de 90% (essai 27).

Il est intéressant de relever que les tétraorganotitanes que nous avons obtenus à partir des complexes $TiCl_4 \cdot 2L$ sont dépourvus de ligand; celui-ci est retrouvé presque quantitativement dans le précipité, probablement sous forme de complexe avec l'halogénure de magnésium⁵⁾. Ce fait peut être interprété par un affaiblissement progressif de la liaison de coordination $L \rightarrow Ti$ au prorata du degré de substitution. Un tel affaiblissement a d'ailleurs déjà été signalé par GOLDSHTEIN et coll. [11] dans

³⁾ La solubilisation de l'halogénure de magnésium dans une solution étherée de sel organomagnésien est connue [9].

⁴⁾ Essai 33: Action du CO_2 sur le filtrat de $[2 C_6H_5CH_2MgCl + TiCl_4 \cdot 2L]$. (Conditions générales de l'essai 19, tableau 3; mmoles RMgX = 84.) – Analyse du filtrat (mmoles ou ions-mg): Ti^{3+} 1,3; $Ti^{3+} + Ti^{4+}$ 13,2; Cl^- 15,2; Mg^{2+} 11,0; RH 47; $RCOOH$ 4,8; pyridine 0,8. Les proportions Cl^-/Mg^{2+} , $RCOOH/Mg^{2+}$ et $RCOOH/Cl^-$ sont respectivement 1,4; 0,4; 0,3. Pour le composé $RMgX, MgX_2$ les proportions théoriques sont 1,5; 0,5; 0,3.

⁵⁾ Les complexes MgX_n, n pyridine ont été décrits [10].

Tableau 3. *Addition de RMgX à TiCl₄, 2L à -16°*
Analyse du filtrat et du précipité, après hydrolyse

C ₈ H ₅ CH ₂ MgCl														C ₈ H ₅ MgBr				
Essai No	18		19		20		21		22		23		24		25		26	
<i>Conditions expérimentales</i>																		
mmoles RMgX	40,4		78,5		144		80		80		80		80		40		80	
en sol. ml éther	40		80		160		80		80		80		80		50		100	
mmoles TiCl ₄ , 2L	40,4		40		37		20		20		40		40		40		40	
en disp. dans ml éther	70		70		70		70		70		70		70		70		70	
L	Py		Py		Py		Py		Py		Q		Pi		Py		Py	
<i>Durée (min):</i>																		
Introd. RMgX	30		40		75		40		40		75		60		75		75	
totale de réaction	105		240		400		270		140		240		240		135		110	
Proportion mol. RMgX/TiCl ₄ , 2L	1		2		4		4		4		2		2		1		2	
<i>Résultats (mmoles</i>																		
ou ions-mg)	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.
Ti ³⁺	0,7	4,6	0,5	9,8	2,9	-	1,1	2,0	1,0	0,6	0,9	12,2	1	14,2	0,15	3,75	0	5,65
Ti ³⁺ + Ti ⁴⁺	4,5	35,7	9,3	29,4	17,2	20,2	9,7	11,4	9,2	12,5	8,1	30,5	12,0	28,0	4,5	34	5,7	34,2
Mg ²⁺	3,1	37,5	3,8	76,5	22	118	15	62	42,5	38,5	13,5	-	1,3	78,2	trace	37,6	trace	77
Cl ⁻	4,7	186,5	5,0	234	31,6	262	22	141	55	113	19,5	-	2,5	-	trace	-	trace	-
L	-	-	0	80	0	72	0	38	-	-	0,5	79	-	78	0,5	78	1,4	77
RH	18,2	7	37	18	74,5	24	45	30	69	8,5	37,5	10	47	-	18,5	19	25	46
Cl ⁻ /Mg ²⁺	1,5	-	1,3	-	1,45	-	1,5	-	-	-	1,45	-	-	-	-	-	-	-
(RH - 1/2Mg ²⁺)/Ti ⁴⁺	4,4	-	4,0	-	4,4	-	4,3	-	-	-	4,3	-	4,2	-	4,3	-	4,4	-
[RH - (2Ti ³⁺ + 1/2Mg ²⁺)]/Ti ⁴⁺	4,0	-	3,9	-	4,1	-	4,1	-	-	-	4,0	-	4,0	-	4,2	-	4,4	-

Py = pyridine, Pi = pipéridine, Q = quinoléine, fi = filtrat, pr. = précipité

Tableau 4. Addition de $TiCl_4$ ou $TiCl_4 \cdot 2pyridine$ à $RMgX$ à -16°
Analyse du filtrat et du précipité, après hydrolyse

	$C_6H_5CH_2MgCl$				$C_6H_5CH_2MgBr$		C_6H_5MgBr		C_4H_9MgCl	
Essai No	27	28			29		30	31		32
<i>Conditions expérimentales</i>										
mmoles $RMgX$	80	80			64		80	80		84
en solution ml éther	80	80			80		100	100		80
mmoles $TiCl_4 \cdot 2L$ ou $TiCl_4$	20	20			16		20	20		21
en disp. dans ml éther ou heptane	70	20			20		70	20		70
L =	Py	-			-		Py	-		Py
Proportion $RMgX/TiCl_4 \cdot 2L$ ou $TiCl_4$	4	4			4		4	4		4
Durée (min): introd. $TiCl_4 \cdot 2L$ ou $TiCl_4$	60	20			20		45	45		60
totale de réaction	165	70			70		90	65		120
<i>Résultats</i> (mmoles ou ions-mg)	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.
Ti^{3+}	1,0	0,9	1	5,4	2,0	2,5	0	3,5	0	6,3
$Ti^{3+} + Ti^{4+}$	16,2	3,1	14,0	6,5	12,1	3,7	4,0	15,6	1,2	18,6
Mg^{2+}	trace	79,6	trace	82	1,5	62,5	trace	82	trace	77,7
X^-	trace	155	trace	169	1,3	126	trace	163	trace	160
L	0	36	-	-	-	-	1	36,5	-	-
RH	62,5	13	57	15	45	9	17,5	58	7	67
X^-/Mg^{2+}	-	1,95	-	2,0	-	2	-	2,0	-	2,0
$(RH - 1/2 Mg^{2+})/Ti^{4+}$	4,1	-	4,4	-	4,5	-	4,3	-	-	-
$[RH - (2Ti^{3+} + 1/2 Mg^{2+})]/Ti^{4+}$	4,0	-	4,2	-	3,8	-	4,3	-	-	-

Py = pyridine, fi. = filtrat, pr. = précipité

le cas des composés organiques de l'étain. La compétition existant entre la liaison $L \rightarrow Ti$ et la liaison $L \rightarrow Mg$ se traduit donc par la migration de la pyridine sur le magnésium au fur et à mesure de l'affaiblissement de la liaison de coordination $L \rightarrow Ti$; ce phénomène se manifeste probablement déjà au niveau des composés R_2TiCl_2 et R_3TiCl .

Tableau 5. Addition de pyridine à R_4Ti ou à $RTiCl_3$.
Filtration puis analyse du filtrat (fi.) et du précipité (pr.) formé

Essai No	R = benzyle				R = phényle			
	34	35	36	37	36	37	36	37
<i>Conditions expérimentales</i>								
mmoles $RMgX$	80	80	40	40				
en sol. ml éther	80	80	50	50				
mmoles $TiCl_4 \cdot 2Py$ ou $TiCl_4$	40	40	—	—				
en disp. dans ml éther	70	70	75	75				
mmoles pyridine ajoutée	24 ^{a)}	240 ^{a)}	0	80 ^{b)}				
<i>Résultats des analyses</i>								
(exprimés en ions-mg ou en mmoles)	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.
Ti^{3+}	0	—	0	—	0	6,5	0	6,0
$Ti^{3+} + Ti^{4+}$	10,2	1,4	11,2	1,5	10,3	—	2,6	35,0
X^-	1,3	7,4	2,1	12,2	28,5	—	7,8	178
Mg^{2+}	1,5	4,0	2,3	7,3	0	—	0,5	37,5
pyridine	14,5	8,6	—	13,6	—	—	4	75
RH	—	—	50,4	2,8	10,2	21,4	—	—

^{a)} La pyridine a été ajoutée au filtrat d'une première filtration

^{b)} La pyridine a été ajoutée au mélange réactionnel

Selon THIELLE & MUELLER [6] et RAZUVAEV & BOBINOVA [7], l'addition de pyridine ou de tétrahydrofurane à une solution étherée de tétraméthyltitane ou de trichlorure de méthyltitane conduit à la formation de complexes solubles; cette affirmation est fondée notamment sur l'apparition d'un changement de couleur. L'addition de pyridine à une solution de tétrabenzyltitane a provoqué la précipitation de l'halogénure de magnésium encore dissous (essais 34 et 35, tableau 5); le tétrabenzyltitane reste en solution. En revanche, le trichloro-phényl-titane⁶⁾ est précipité de sa solution étherée par ce ligand (essai 37, tableau 5).

La solubilité des composés R_4Ti dans l'éther, à -16° environ, paraît varier considérablement selon la nature du reste R; ainsi le tétrabenzyltitane et le tétrabutyltitane sont plus solubles que le tétraphényltitane. LATJAEVA & coll. [12] avaient rapporté que ce dernier composé était insoluble dans l'éther; point de vue confirmé par l'essai 31. Néanmoins, dans les essais 25, 26 et 30, dans lesquels nous avons mis à contribution un ligand: la pyridine, capable de fixer MgX_2 , nous retrouvons une quantité appréciable de tétraphényltitane en solution. Il est donc probable qu'en absence de ligand, il se forme $(C_6H_5)_4Ti \cdot (MgX_2)_n$, insoluble dans l'éther⁷⁾; en présence

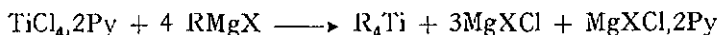
⁶⁾ Composé préparé en solution, selon les conditions décrites dans l'essai 36 (tableau 5); v. aussi [2].

⁷⁾ $C_6H_5 \cdot Ti(O-Pr)_3$ forme avec des sels de lithium un complexe insoluble dans l'éther [8].

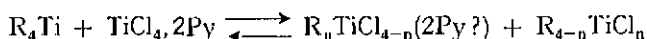
de pyridine on aboutit à $(C_6H_5)_4Ti$, soluble dans l'éther⁸⁾. En revanche la solubilité du tétrabenzyltitane est, à première vue, indépendante de la présence de $MgCl_2$ (essais 27 et 28) et de la présence de $MgBr_2$ (essai 29).

La prolongation de la durée totale de la réaction favorise la consommation du réactif de GRIGNARD sans pour autant influencer le rendement en tétrabenzyltitane (essais 21 et 22, tableau 3). Dans l'essai de courte durée (essai 22) nous avons, à côté du produit tétrasubstitué, essentiellement du produit monosubstitué⁹⁾; dans l'essai de longue durée, les produits accompagnants sont principalement R_2TiCl_2 et R_3TiCl ¹⁰⁾.

La réaction du magnésien sur le chlorure de titane ou sur le chlorure de titane complexé:



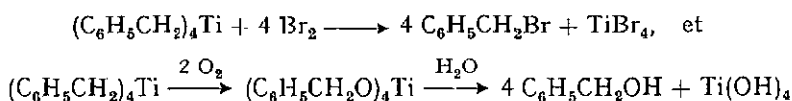
est probablement accompagnée d'une réaction d'équilibre:



L'expérience révèle, à ce propos, que l'addition de tétrachlorure de titane à une solution de tétrabenzyltitane provoque une décomposition de ce composé, avec formation de titane réduit et de dibenzyle (essai 42, tableau 6). Cette décomposition est sans doute due à la formation d'organotitaniques moins substitués, produits moins stables que R_4Ti [2]. Cette décomposition est moindre avec $TiCl_4 \cdot 2Py$ (essai 43, tableau 6).

Nous avons montré que les mélanges réactionnels subissaient une décomposition importante par élévation de la température (essais 12–14, tableau 2). Il est apparu toutefois que les solutions étherées de tétrabenzyltitane peuvent être soumises à l'ébullition sans dommage¹¹⁾ (essais 40 et 41, tableau 6). Ces résultats confirment que l'instabilité doit se situer au niveau des produits de substitution organique avec n inférieur à 4.

Le brome et l'oxygène respectivement réagissent avec le tétrabenzyltitane, comme avec un organomagnésien, selon:



La solution aqueuse obtenue après traitement à l'oxygène et hydrolyse (essais 9, 10, 11 et 39) est jaune orangé et absorbe à 405 nm, comme une solution aqueuse contenant Ti^{4+} et H_2O_2 [3]; on peut penser que, comme dans le cas des magnésiens¹²⁾, l'oxydation passe par le stade d'un benzylperoxytitan.

⁸⁾ Nous avons eu l'occasion de préparer $(C_6H_5)_4Ti$ selon une autre méthode; ce composé, exempt de sel de magnésium, est soluble dans l'éther (JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & BOUSTANY; *Helv.*, à paraître).

⁹⁾ Dans la fraction insoluble le rapport $RH/(Ti \text{ total})$ égale 0,7, et le rapport $(Cl \text{ lié au titane})/(Ti \text{ total})$, c'est-à-dire le rapport $[(Cl^-) - (2Mg^{2+})]/(Ti \text{ total})$, 2,9.

¹⁰⁾ Dans la fraction insoluble, $RH/Ti \text{ total} = 2,6$ et $[(Cl^-) - (2Mg^{2+})]/Ti \text{ total} = 1,5$.

¹¹⁾ Il en est de même pour le tétraphényltitane (JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & BOUSTANY, *Helv.*, à paraître).

¹²⁾ WUYTS [13] propose le mécanisme d'oxydation suivant: $RMgX \xrightarrow{O_2} ROOMgX \xrightarrow{RMgX} 2 ROOMgX$. WALLING & BUCKLER [14] ont mis en évidence la formation de $ROOMgX$ lorsqu'on ajoute à basse température le réactif de GRIGNARD à de l'éther saturé d'oxygène.

Tableau 6. *Etude de la stabilité du tétrabenzyltitane (en solution étherée)*

Solution étherée de R_4Ti : filtrat de la réaction de 80 mmoles de $C_6H_5CH_2MgCl$ dans 80 ml d'éther ajoutés à 40 mmoles de $TiCl_4 \cdot 2Py$ en disp. dans 70 ml d'éther, ou de 20 mmoles de $TiCl_4$ dans 20 ml d'heptane ajoutés à 80 mmoles de $C_6H_5CH_2MgCl$ dans 80 ml d'éther à -16° .

Essai 38: addition de 6 g de brome à température ambiante

Essai 39: passage d'un courant de O_2 à température ambiante pendant 1 h 30

Essais 40 et 41: ébullition de la solution étherée sous N_2 pendant 1 h 30

Essai 42: addition de 11 mmoles de $TiCl_4$ puis repos à température ambiante pendant 2 h

Essai 43: addition de 13 mmoles de $TiCl_4 \cdot 2Py$ puis ébullition à reflux pendant 2 h

Résultats des analyses après hydrolyse (ions-mg ou mmoles)

Essai No	38	39	40	41	42 ^{b)}	43
Ti^{3+}	0	0	1,1 ^{a)}	1,1 ^{a)}	18,7	8,4
$Ti^{3+} + Ti^{4+}$	12,0	9,8	7,5	10,3	24,8	24,0
Cl^-	2,5	11,7	23,0	3,8	49,5	70
Mg^{2+}	1,3	7,9	16,1	2,1	3,2	12,5
Br^-	36,0	—	—	—	—	—
Pyridine	trace	0,3	0,3	0,3	—	26
Toluène	16,0	11,7	37,5	43	23	34
Bromure de benzyle	31,0	—	—	—	—	—
Ale. benzylque	—	30,6	—	—	—	—

^{a)} D'après le dosage d'un aliquot avant ébullition, cette quantité de Ti^{3+} était initialement présente.

^{b)} mmoles de dibenzyle retrouvées: 21,5.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

Partie expérimentale — 1. *Produits de départ*:

1.1. Le tétrachlorure de titane, le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le bromure de phényle, le chlorure de butyle, produits du commerce (FLUKA), ont été distillés avant emploi.

1.2. $TiCl_4 \cdot 2L$; complexes obtenus selon [1].

1.3. $C_6H_5CH_2MgCl$, $C_6H_5CH_2MgBr$, C_6H_5MgBr et C_6H_5MgCl ont été préparés de façon habituelle [15]. Le magnésium est en excès de 10% par rapport à l'halogénure organique. Le titre des solutions est déterminé par acidimétrie [15].

2. *Réactions des organomagnésiens avec le tétrachlorure de titane complexé*. — 2.1. Opérations sans filtration (tableaux 1 et 2). L'addition de la solution étherée de réactif de GRIGNARD au tétrachlorure de titane complexé a été effectuée sous agitation, température à l'intérieur du ballon -16° , à l'abri de l'air et de l'humidité (sous azote sec). La fin de la réaction a été déterminée au moyen du test de GILMAN & SCHULZE [16]. L'excès éventuel de $RMgX$ non décelé par ce test est détruit par passage de CO_2 sec pendant 30–40 min à -16° .

Dans les essais 10, 11, 12, 13 et 14, le passage de CO_2 a précédé l'action de l'oxygène ou l'élévation de température.

L'hydrolyse a été réalisée à -16° par addition d'acide sulfurique 4N.

2.2. Opérations avec filtration (tableaux 3 et 4). Jusqu'à la filtration, les essais sont conduits comme décrit sous 2.1., mais dans un ballon muni d'un disque de verre fritté à travers lequel le mélange réactionnel est filtré, sous pression d'azote, à la fin des opérations. Le précipité est lavé avec 3×50 ml d'éther anhydre.

Dans les essais 27, 30 et 32, $TiCl_4 \cdot 2Py$ est maintenu en suspension dans l'éther, par un vibreur et introduit à l'aide de l'entonnoir à robinet.

Dans les essais 28, 29 et 31, une solution heptanique du tétrachlorure de titane est introduite goutte à goutte.

3. *Analyses*. — 3.1. Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , halogénures, toluène, benzène, dibenzyle, diphenyle: voir [3].

3.2. Alcool benzylique, bromure de benzyle et butane; dosés à partir de la couche étherée par chromatographie de partage gaz-liquide, avec étalon interne (diphényle pour l'alcool benzylique et le bromure de benzyle; heptane pour le butane). Appareil: PERKIN-ELMER modèle F7 (détecteur à ionisation de flamme); colonne: longueur 2 m, diamètre 3 mm; phase fixe: 5% de silicone caoutchoutée SE 52 sur célite.

3.3. L'acide phénylacétique est extrait de la couche étherée par une solution aqueuse de NaOH, puis libéré par HCl (PM. déterminé par acidimétrie: 134).

3.4. Pyridine et quinoléine: dosées sur une quantité aliquote de la couche aqueuse, acidulée à un pH < 2,5, par spectrophotométrie UV à 256 nm et 234 nm respectivement [17].

SUMMARY

The reaction between RMgX and $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = pyridine, piperidine or quinoline) is shown to give a high yield of organo-titanium (IV) compounds. As expected, the decomposition of the latter is reduced to a minimum by the ligand L initially present, allowing the preparation of ethereal solutions of R_4Ti (R = benzyl, phenyl or butyl). R_4Ti is obtained whatever may be the initial molar ratio of $\text{RMgX}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$.

The $\text{L} \rightarrow \text{Ti}$ dative bond in R_4Ti complexes is found to be weaker than the bond $\text{L} \rightarrow \text{Mg}$ in MgX_2 complexes. The reaction between RMgX and $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ yields free R_4Ti .

Tetrabenzyltitanium in ether is stable at boiling temperature; it reacts at room temperature with bromine or oxygen to give (after hydrolysis) benzyl bromide or benzyl alcohol, respectively. Decomposition of tetrabenzyltitanium occurs after addition of titanium tetrachloride, probably by production of $\text{R}_n\text{TiCl}_{4-n}$ ($n < 4$), which are less stable than R_4Ti .

BIBLIOGRAPHIE

- [2] H. GILMAN & R. G. JONES, J. org. Chemistry 10, 505 (1945); J. RICHARDS & A. JINKS, J. Chem. Soc. 125, 874 (1924).
- [3] K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOD, Helv. 50, 1080 (1967).
- [4] J. CHATT, Record Chemical Progress 27, 147 (1960).
- [5] H. D. KAESZ, J. chem. Education 40, 159 (1963).
- [6] K. H. THIELLE & J. MÜLLER, Z. Chem. 4, 273 (1964).
- [7] G. A. RAZUVAEV & L. M. BOBINOVA, Chem. Abstr. 60, 1784b (1964).
- [8] D. F. HERMAN & W. K. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 3877, 3882 (1953).
- [9] W. E. VON DOERING & C. R. NOLLER, J. Amer. chem. Soc. 67, 3436 (1939); C. R. NOLLER & D. C. RANEY, *ibid.* 62, 1749 (1940); 64, 2509 (1942).
- [10] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 27B, Verlag Chemie, Berlin 1939.
- [11] I. P. GOLDSSTEIN, E. N. GOUR'YANOVA, E. D. DELINSKAYA & K. A. KOCHESHKOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 136, 1079 (1961), Chem. Abstr. 55, 17557h (1961).
- [12] V. N. LATJAEVA, G. A. RAZUVAEV, A. V. MALISHEVA & G. A. KILJAKOVA, J. Organometal Chemistry 2, 388 (1964).
- [13] H. WUYTS, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 748, 930 (1909).
- [14] C. WALLING & C. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 75, 4372 (1953).
- [15] H. GILMAN, E. A. ZOLLNER & J. B. DICKEY, J. Amer. chem. Soc. 57, 1576 et 1583 (1929).
- [16] H. GILMAN & F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).
- [17] V. ZANNER & W. SCHMID, Chem. Ber. 90, 2253 (1957).