

*Journal of Organometallic Chemistry*, 135 (1977) 373—386  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**PREPARATION ET REACTIVITE DE COMPOSES CHIRAUX ET NON CHIRAUX DERIVES DE ( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL) DICARBONYL FER. STEREOCHIMIE DE LA COUPURE DE LA LIAISON FER—SILICIUM \***

GENEVIEVE CERVEAU, ERNESTO COLOMER, ROBERT CORRIU \* et WILLIAM E. DOUGLAS

*Laboratoire des Organometalliques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cédex (France)*

(Reçu le 2 mars 1977)

**Summary**

The preparation and some properties of compounds of the type ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)(L)SiR<sub>3</sub> (L = CO, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub> (Cy = cyclohexyl), P(OEt)<sub>3</sub> and R<sub>3</sub> = Ph<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>Me, PhMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) or optically active MePh-1-Np) are described. When the environments of the silicon and iron atoms are asymmetric, it is possible to isolate the diastereoisomers. The iron—silicon bond is particularly stable; it is cleaved with retention of configuration by some nucleophiles (H<sub>2</sub>O, LiAlH<sub>4</sub>); electrophilic cleavages (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>) are more complex and lead both to retention and inversion depending on the nature of the reagent and the substrate.

**Résumé**

Nous décrivons la préparation et quelques propriétés de composés du type ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)(L)SiR<sub>3</sub> (L = CO, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub> (Cy = cyclohexyl), P(OEt)<sub>3</sub> et R<sub>3</sub> = Ph<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>Me, PhMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) ou MePh-1-Np optiquement actif). Lorsque les environnements des atomes de fer et de silicium sont asymétriques on peut isoler les diastéréoisomères. La liaison fer—silicium est particulièrement stable; elle est clivée avec rétention de configuration par quelques réactifs nucléophiles (H<sub>2</sub>O, LiAlH<sub>4</sub>). Les coupures électrophiles (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>) sont plus complexes et peuvent conduire soit à la rétention, soit à l'inversion en fonction de la nature du réactif et du substrat.

\* Communications préliminaires voir réf. 1.

## Introduction

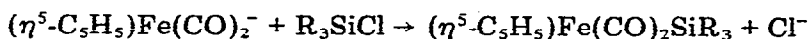
Plusieurs centaines de composés à liaison silicium—métal de transition ont été isolés et décrits [2–5]. Cependant, seuls quelques-uns comportent un atome de silicium chiral. Ainsi Sommer et coll. [6] ont obtenu un composé avec une liaison Co—Si, Eaborn et coll. [7] des composés à liaison Pt—Si et Pt—Ge, et nous avons récemment décrit des composés à liaison Fe—Si [1] et Mn—Si [8].

Nous rapportons ici la synthèse et quelques propriétés de composés à liaison Fe—Si chiraux et non chiraux.

## Résultats expérimentaux et discussion

### (a) Synthèse des composés à liaison fer—silicium

L'action de l'anion  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^-$  sur un chlorosilane [2] permet de préparer les composés de formule  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiR}_3$  avec des rendements de 60 à 80%.



Les composés obtenus (cf. Tableau 1) sont tous des solides jaunes, stables à l'air à l'état cristallin (sauf V). Ils s'oxydent rapidement en solution.

Les énantiomères V ( $[\alpha]_D^{25} -25.5^\circ$  ou  $+26^\circ$ ) sont formés à partir des chlorosilanes MePh-1-NpSiCl ( $[\alpha]_D^{25} +6.3^\circ$  ou  $-6.4^\circ$ , respectivement (R) et (S)) (Schéma 1). Des cristallisations successives de (–)-V ( $[\alpha]_D^{25} -25.5^\circ$ ) conduisent au composé S(–)-V optiquement pur à 98% ( $[\alpha]_D^{25} -41.5^\circ$ ) (déterminé par la méthode de Jacques et Fouquey [9]).

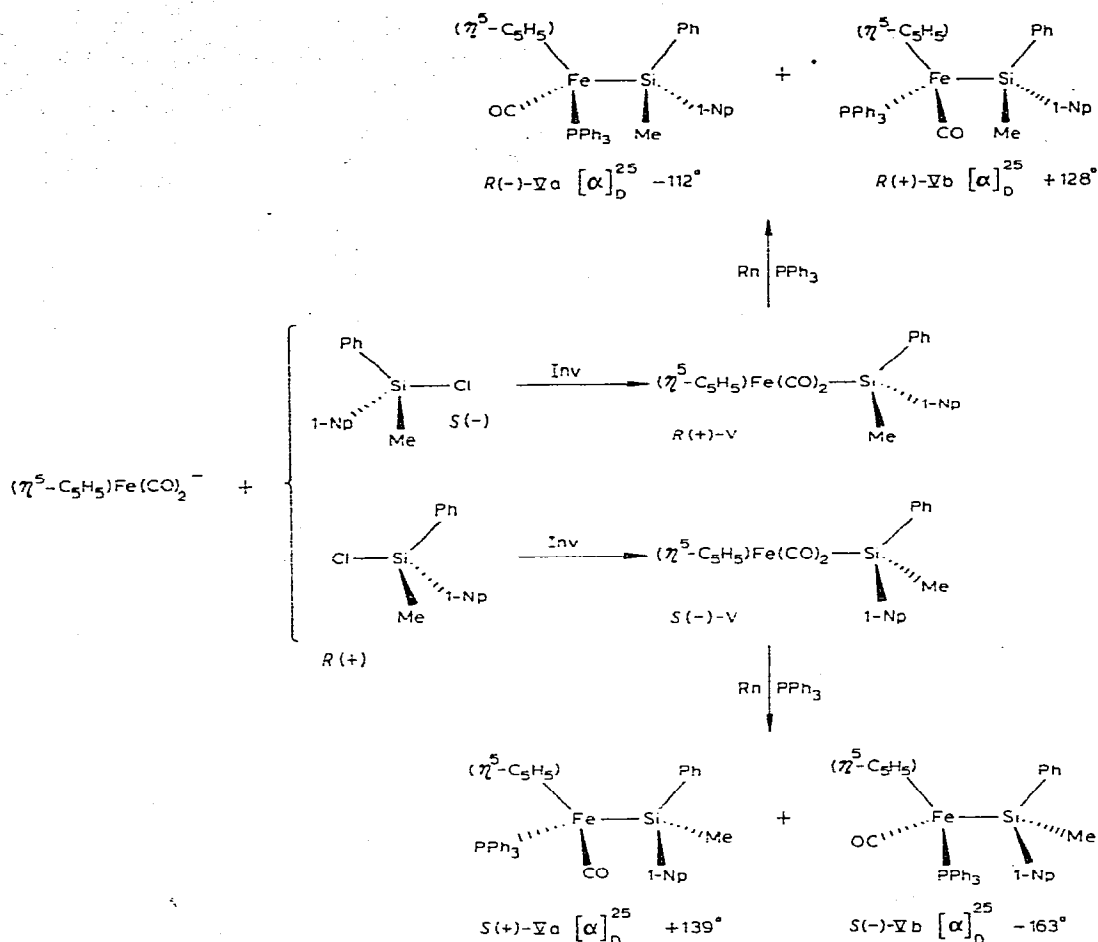
L'attaque de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^-$  sur le chlorosilane s'effectue avec inversion de la configuration. Les chlorosilanes acycliques [10] réagissent sur les réactifs nucléophiles avec inversion.

La faible stéréosélectivité observée peut être expliquée par un schéma analogue à celui proposé par San Filippo et al. [31] qui fait intervenir deux réactions compétitives. L'une est l'attaque nucléophile qui conduit à de l'inversion. L'autre implique un transfert d'électron et conduit au radical libre  $\equiv\text{Si}^\cdot$ , ce qui implique la rétention de configuration.

Le traitement de ces composés, sous irradiation UV, en présence de phosphine ou de phosphite de triéthyle conduit à la formation de complexes du type  $(\eta^5\text{-$

TABLEAU 1  
COMPOSES  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiR}_3$  ET LEURS DONNEES SPECTRALES ET POINTS DE FUSION

Composé	R <sub>3</sub>	Rdt. (%)	F(°C)	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$ dans cyclohexane	$\tau(\text{CH}_3)$ (ppm) dans CCl <sub>4</sub>	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm) dans CCl <sub>4</sub>
I	Me <sub>2</sub> Ph	72	68–68.5	1998, 1947	9.39	5.53
II	MePh <sub>2</sub>	78	106–108	2002, 1951	9.17	5.45
III	Ph <sub>3</sub>	60	164–165.5	2002, 1952		5.36
IV	Ph <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )	68	114–114.5	2000, 1949		5.42
V	MePh-1-Np	74	133 racémique 117 optiquement pur	2000, 1950	9.01	5.49



SCHEMA 1. Note: Rn = rétention; Inv = inversion; les configurations autour de l'atome de Fe ne sont pas connues et sont données à titre indicatif; R et S concernent donc seulement l'atome de Si.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3$  (IIa, IIb, IIIa–IIIId, Va–Vf, Tableau 2).

La réaction de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$  avec la triphénylphosphine conduit à une insertion de carbonyle dans la liaison fer–méthyle [11,12] avec formation du dérivé acétylé  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3$ . Cette insertion n'a jamais été observée avec les composés à liaison fer–silicium [13]. La réaction a lieu au niveau de l'atome de fer, échangeant l'un ou l'autre des groupements C=O.

Ainsi S(-)-V ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -34^\circ$ ), traité par PPh<sub>3</sub>, conduit à un mélange de deux diastéréoisomères  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -2.8^\circ$ . L'étude des signaux  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  en RMN montre qu'il y a eu synthèse asymétrique (~10%). Nous trouvons 60% du diastéréoisomère présentant un signal à  $\tau$  5.86 ppm (Va) et ~40% du diastéréoisomère dont le signal apparaît à  $\tau$  5.72 ppm (Vb). Une cristallisation fractionnée de ce mélange conduit à (+)-Va ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +139^\circ$ , pur) et (-)-Vb ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -163^\circ$ , contenant 8% de (+)-Va).

De même R(+)-V ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +26^\circ$ ) conduit au mélange des deux diastéréoisomères  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +2.1^\circ$ . Les diastéréoisomères sont séparés (-)-Va ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -112^\circ$ , contenant 9% de (+)-Vb) et (+)-Vb ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +128^\circ$ , contenant 17% de (-)-Va).

TABLEAU 2

COMPOSES  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{SiR}_3$  ET LEURS DONNEES SPECTRALES ET POINTS DE FUSION

Composé	R <sub>3</sub>	R'	F(°C)	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$ dans cyclo- hexane	$\tau(\text{CH}_3)$ dans CDCl <sub>3</sub>	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ <sup>b</sup> dans CDCl <sub>3</sub>
IIa	MePh <sub>2</sub>	Ph	173—174		1895	10.15	5.84
IIb	MePh <sub>2</sub>	Cy	183—184		1880	9.08	5.53
IIIa	Ph <sub>3</sub>	Ph	199 (déc.)		1916		5.97
IIIb	Ph <sub>3</sub>	Cy	210—211 (déc.)		1900		5.53
IIIc	Ph <sub>3</sub>	n-Bu	101—103		1910		5.52
IIId	Ph <sub>3</sub> <sup>d</sup>	OEt	116—117		1920		5.58
Va <sup>a</sup>	MePh(1-Np)	Ph	217 (déc.)	-112°	1910	9.76	5.86
Vb <sup>a</sup>	MePh(1-Np)	Ph	173 (déc.)	+128°	1917	9.76	5.72
Vc <sup>a</sup>	MePh(1-Np)	Cy	184—185 (déc.)	+30	1901	9.12	5.45
Vd <sup>a</sup>	MePh(1-Np)	Cy	163 (déc.)	+122°	1901	9.92	5.47
Ve <sup>a</sup> } <sup>c</sup>	MePh(1-Np) <sup>d</sup>	OEt	huile	+13.6°	1915	9.00	5.66
Vf <sup>a</sup>						9.05	5.66

<sup>a</sup> Préparés à partir de (+)-V. <sup>b</sup>  $J(\text{H,P}) \sim 1.5$  Hz. <sup>c</sup> Mélange des deux diastéréoisomères. <sup>d</sup>  $(\text{OCH}_2)$  2 quadruplets centrés à  $\tau$  6.20 ppm,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  2 triplets centrés à  $\tau$  8.83.

Le traitement de *R*(+)-V ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +32^\circ$ ) par PCy<sub>3</sub> (Cy = cyclohexyle) conduit au mélange de diastéréoisomères  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +115^\circ$ . On sépare les diastéréoisomères (+)-Vc et (+)-Vd.

Le traitement par P(OEt)<sub>3</sub> a conduit à un mélange de diastéréoisomères huileux qui n'a pu être séparé.

La comparaison des spectres de RMN des composés  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})\text{SiR}_2\text{Me}$  (L = CO, phosphine) montre, l'effet blindant de la triphénylphosphine vis-à-vis du groupement méthyle ( $\Delta\tau = 0.7$  à 1 ppm). Lorsque R<sub>2</sub> = Ph<sub>2</sub>, la tricyclohexylphosphine ne fait pas varier le déplacement chimique du méthyle par rapport au composé dicarbonylé. Par contre, avec PCy<sub>3</sub> comme ligand et R<sub>2</sub> = Ph, 1-Np, un seul des diastéréoisomères présente le groupement méthyle fortement blindé ( $\Delta\tau \sim 0.9$  ppm). Les déplacements chimiques de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  ne varient pas beaucoup en fonction des différents ligands L; seul PPh<sub>3</sub> montre un léger effet blindant.

Dans aucun cas il n'a été possible de remplacer les deux carbonyles par deux phosphines ou par un ligand bidenté (bis(1,2-diphénylphosphino)éthane). Par contre, ce dernier peut remplacer les deux carbonyles de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$  [13]. Ceci est vraisemblablement possible à cause du plus faible encombrement stérique du groupement SiMe<sub>3</sub>.

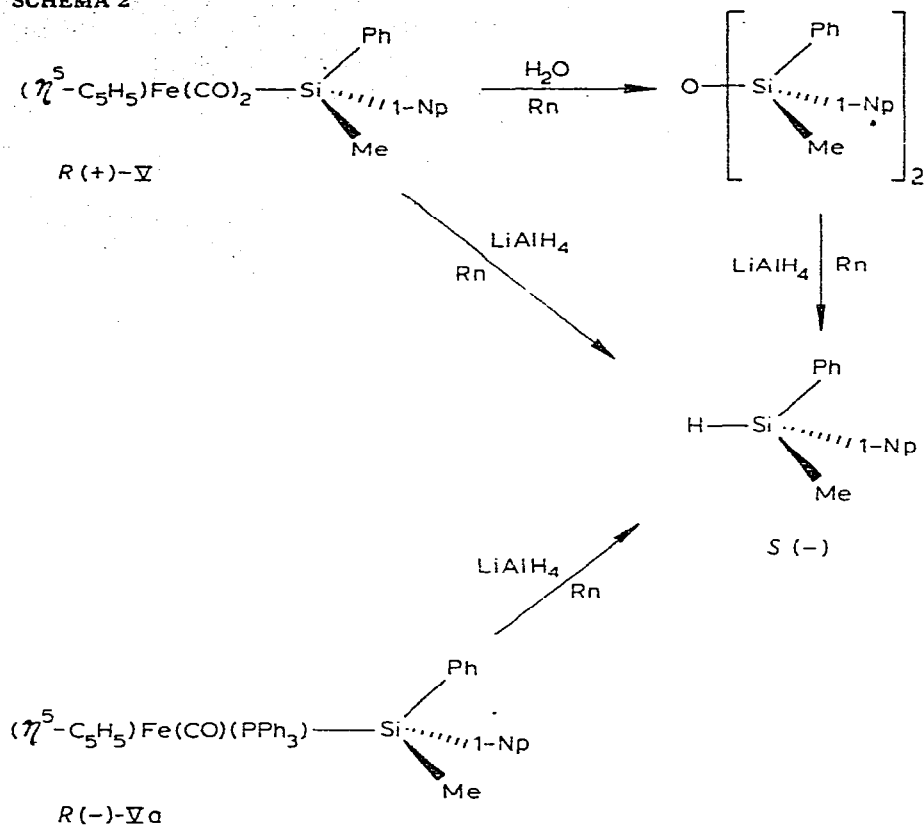
### (b) Réactions de coupure avec des nucléophiles

Tous ces composés présentent une stabilité remarquable vis-à-vis d'un grand nombre de réactifs: HCl, NaBH<sub>4</sub>, MeOH, MeONa, KHF<sub>2</sub>, magnésiens, lithiens, Na, Li.

Seuls H<sub>2</sub>O et LiAlH<sub>4</sub> coupent la liaison fer-silicium. Le mode de coupure par ces réactifs a été étudié avec des composés optiquement actifs. Les stéréochimies ont été déterminées par des cycles de Walden. La stéréospécificité est calculée selon [14] par référence à MePh-1-NpSiH qui est connu optiquement pur ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} \pm 35^\circ$ ). Les résultats sont rassemblés dans le Schéma 2 et le Tableau 3.

La coupure de *R*(+)-V avec H<sub>2</sub>O fournit le disiloxane, qui n'est pas isolé mais

SCHEMA 2



réduit in situ par  $\text{LiAlH}_4$  en  $S(-)\text{-MePh-1-NpSiH}$  de configuration opposée au chlorosilane de départ. La réduction des liaisons  $\text{Si-O}$  par  $\text{LiAlH}_4$  s'effectue avec rétention de la configuration [15], donc l'hydrolyse a eu lieu obligatoirement avec rétention puisque nous avons vu que la liaison  $\text{Fe-Si}$  s'était formée avec inversion.

Un raisonnement analogue montre que la coupure avec  $\text{LiAlH}_4$  s'effectue aussi avec rétention de la configuration.

TABLEAU 3  
COUPURE PAR  $\text{H}_2\text{O}$  ET  $\text{LiAlH}_4$  DES COMPOSES V, Va ET Ve + Vf

Composé	Pureté optique minimale (%)	$[\alpha]_D^{25}$	Réactif	$[\alpha]_D^{25}$ du silane obtenu	Rdt. (%)	Séréo-sélectivité (%)
V	48	+20°	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	-5.6°	78	Rn 66
V	30	+12.5°	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	-1.9°	91	Rn 59
V	30	+12.5°	$\text{H}_2\text{O}$	-1.9°	97	Rn 59
V	56	+23.2°	$\text{LiAlH}_4$	-6.4°	77	Rn 66
Va	88	-112°	$\text{LiAlH}_4$	-2.6°	95	Rn 54
Va	88	-112°	$\text{H}_2\text{O}$	Pas de réaction		
Ve + Vf	69	+13.6°	$\text{LiAlH}_4$	-11°	83	Rn 73

Cette stéréochimie peut s'interpréter par le fait que les groupements  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Fe}(\text{CO})_2$  et  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$  étant d'excellents nucléophiles [15], doivent être de mauvais groupes partants. Il est connu que les groupes mauvais partants, sur l'atome de silicium sont déplacés par des nucléophiles avec rétention de la configuration [17].

(c) Réactions de coupure avec des électrophiles

Les halogènes coupent sélectivement la liaison fer—silicium. Le Schéma 3 montre les attributions de stéréochimie et le Tableau 4 résume l'ensemble des résultats.

Afin d'éviter une perte d'activité optique par racémisation [18], les halogéno-

SCHEMA 3

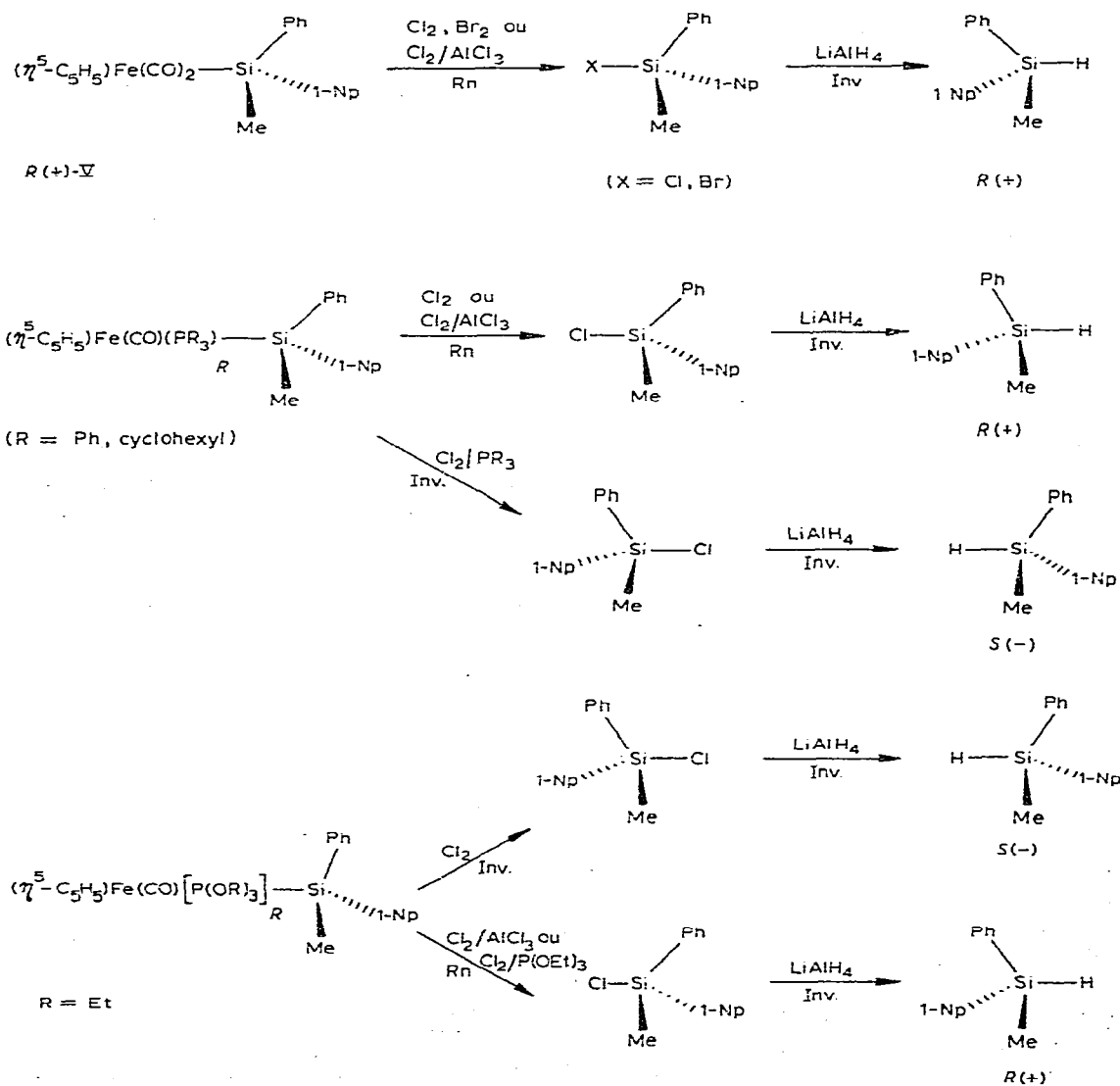


TABLE 4  
COUPURE DES COMPOSES OPTIQUEMENT ACTIFS PAR DES HALOGENES

Composé	Pureté optique minimale (%) <sup>f</sup>	$[\alpha]_D^{25}$	Réactif	$[\alpha]_D^{25}$ du silane obtenue	Rdt. (%)	Stéréosélectivité (%)
V	94	-39°	Cl <sub>2</sub>	-3.2°	72	Rn 56
V	56	+23°	Cl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	+4.3	75	Rn 61
V	0	Racémique	Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>	Pas de réaction		
V	51	+21°	Cl <sub>2</sub> /P(OEt) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-5.3°	87	Inv 64
V	77	-32°	Br <sub>2</sub>	-2°	76	Rn 53
Va	88	-112°	Cl <sub>2</sub>	+6.3°	90	Rn 63
Va	88	-112°	Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0°	73	Racém.
Va	88	-112°	Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>	-3.2°	67	Inv 57
Va	88	-112°	Cl <sub>2</sub> /P(OEt) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	Pas de réaction		
Va	63	-46°	Cl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	+1.3°	81	Rn 53
Va	88	-112°	Br <sub>2</sub>	0°	80	Racém.
Vb	88	+128°	Cl <sub>2</sub>	+5°	90	Rn 61
Vb	88	+128°	Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>	-3.6°	77	Inv 58
Vc	77	+30°	Cl <sub>2</sub>	+2.8	57	Rn 55
Vd	77	+122°	Cl <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> <sup>d</sup>	-2.9°	78	Inv 60
Ve + Vf	56	+11.6°	Cl <sub>2</sub>	-11.9°	59	Inv 79
Ve + Vf	51	+9.4° <sup>c</sup>	Cl <sub>2</sub> /AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	+15°	73	Rn 91
Ve + Vf	68	+13.6°	Cl <sub>2</sub> /P(OEt) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	+11.5°	69	Rn 73
Ve + Vf	51	+9.4°	Cl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>	Pas de réaction		

<sup>a</sup> 2 mol de AlCl<sub>3</sub> par mol de complexe. <sup>b</sup> 2 mol de P(OEt)<sub>3</sub> par mol de complexe. <sup>c</sup> 0.3 mol de phosphine par mol de complexe. <sup>d</sup> 2.5 mol de phosphine par mol de complexe. <sup>e</sup> Silane brut (non recristallisé). MePh-1-NpSiH ( $[\alpha]_D^{25} \pm 35^\circ$ ). <sup>f</sup> Pour les composés diastéréoisomères, pureté optique de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>SiMePh-1-Np qui a servi à les préparer.

silanes ne sont pas isolés, mais réduits in situ en silane, optiquement stable. Les réactions de coupure de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)(L)Si\*MePh-1-Np par Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, lorsque L = CO ou phosphine, fournissent un silane de même configuration absolue que le chlorosilane de départ. Il est connu, par ailleurs, que la réduction des liaisons Si-Cl ou Si-Br s'effectue stéréospécifiquement avec inversion de la configuration [19]. Ainsi, puisque la liaison Fe-Si est formée avec inversion, la coupure correspond à la rétention de configuration. Le même raisonnement permet d'affirmer que la coupure par Cl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> s'effectue avec inversion de la configuration.

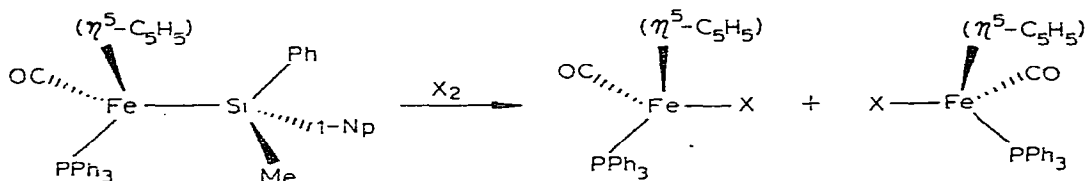
Lorsque L = P(OEt)<sub>3</sub>, la coupure par le chlore s'effectue avec inversion de la configuration, tandis que les coupures par Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub> ou Cl<sub>2</sub>/P(OEt)<sub>3</sub> ont lieu avec rétention.

La coupure de V par Cl<sub>2</sub> ou Br<sub>2</sub> conduit aussi à la formation de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>X (X = Cl, Br) qui ont été isolés et identifiés à des échantillons authentiques [20]. Les chloro- et bromosilanes ne sont pas racémisés par l'action de ces composés. En effet, leur traitement par ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Cl ou ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Br, respectivement, dans le CCl<sub>4</sub> à température ambiante, suivi de la réduction par LiAlH<sub>4</sub>, conduit à des silanes optiquement actifs avec moins de 5% de racémisation. Ceci montre que les faibles puretés optiques des produits de coupure sont dues à une faible stéréosélectivité de la réaction de clivage de la liaison Fe-Si. Notons que ces stéréosélectivités sont significatives puisque dans le cas de la coupure de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)[P(OEt)<sub>3</sub>]SiMePh-1-Np par Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub> on observe une stéréospécificité élevée (91% de rétention).

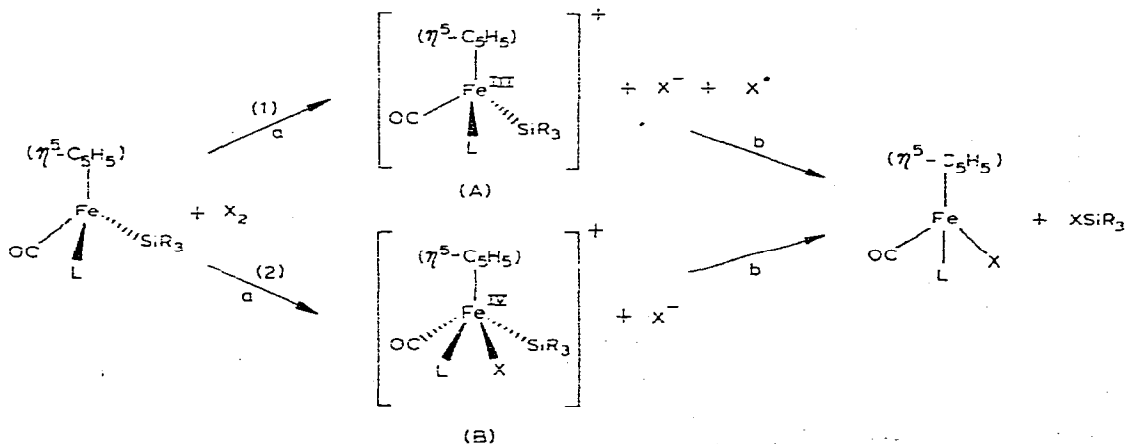
Les coupures observées ne sont pas dues à une attaque nucléophile directe de l'ion  $\text{Cl}^-$  provenant par exemple de l'équilibre  $\text{Cl}_2 + \text{PR}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClPR}_3$  [21]. Nous avons observé en effet, que la liaison  $\text{Fe}-\text{Si}$  n'est pas clivée par  $\text{Cl}^- \cdot \text{NEt}_4$  ou  $\text{Br}^- \cdot \text{N-n-Bu}_4$ . On peut penser que ces changements de stéréochimie proviennent du caractère électronique différent de l'électrophile dans les différents complexes réactifs.

Nous avons essayé de récupérer le reste inorganique après le clivage de la liaison  $\text{Fe}-\text{Si}$  par les halogènes. Dans le cas de la coupure des diastéréoisomères Va et Vb par les halogènes, on obtient  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Seuls les dérivés bromé et iodé ont pu être isolés [11].

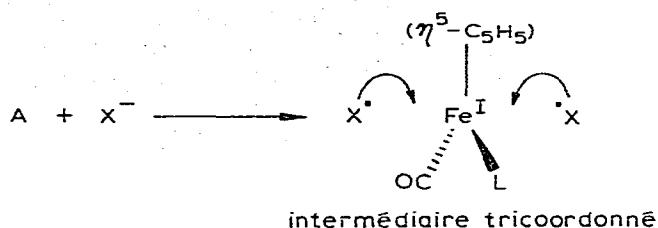
Dans le but d'isoler un composé optiquement actif où le seul centre d'asymétrie soit l'atome de fer, nous avons effectué la coupure du diastéréoisomère optiquement actif Va [ $\alpha_D^{25} -112^\circ$ ] par le brome et l'iode. Cependant, dans tous les essais effectués, les dérivés halogénés obtenus sont racémiques.



A l'heure actuelle, il ne nous est pas possible de rendre compte de l'ensemble de nos observations et d'expliquer toutes les stéréochimies observées. Toutefois, un schéma réactionnel analogue à celui qui a été proposé pour interpréter la coupure des liaisons  $\text{Fe}-\text{C}$  [22] permet d'expliquer un certain nombre de résultats. Les processus (1) et (2) permettent de rendre compte de la racémisation de l'atome de Fe. L'intermédiaire B, heptacoordonné, possède une géométrie variable [23]. Par contre, dans le processus (1) la racémisation intervient dans le stade (b) qui correspond à une attaque nucléophile sur l'atome de silicium. Cette réaction libère un atome de Fe tricoordonné, qui peut être attaqué par  $\text{X}^-$  indifféremment sur chacune des deux faces, ce qui explique bien la racémisation.







Le réactif  $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$  forme certainement l'électrophile  $\text{Cl}^+$  [24] et provoque la substitution avec rétention dans tous les cas. Il conduirait dans le stade (a) à la formation de l'intermédiaire B. Celui-ci (stade b) subirait une élimination réductrice de  $\text{R}_3\text{SiCl}$  avec rétention de la configuration sur l'atome de silicium [7b].

Les autres réactifs, donnant un électrophile moins puissant, pourraient réagir selon le processus (1), conduisant à l'intermédiaire A. Celui-ci serait clivé par l'attaque de  $\text{X}^-$  sur le silicium. Cette étape (b) pourrait s'effectuer soit avec rétention, soit avec inversion de la configuration en fonction de la nature du réactif et des ligands fixés sur l'atome de fer.

Il est connu, en effet, que la stéréochimie de déplacement sur l'atome de silicium dépend du fait que le groupement substitué soit un bon ou un mauvais partant [17]. Elle dépend aussi du caractère électronique du nucléophile attaquant [25]. On peut donc comprendre que suivant la nature des ligands fixés sur l'atome de fer, le reste Fe soit un bon ou un mauvais partant et que le nucléophile  $\text{X}^-$  soit différent suivant les réactifs avec lesquels il est associé ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  ou  $\text{PR}_3$ ). Toutefois, il n'est pas possible de préciser davantage et d'expliquer plus en détail les stéréochimies. Le schéma proposé pourrait donc expliquer les résultats mais il ne saurait être qu'une explication raisonnable.

Rappelons que des changements importants de stéréochimie ont été également observés dans le cas de la coupure de la liaison  $\text{Fe}-\text{C}$  par les halogènes [26]. Les auteurs observent un effet de stéréochimie variant de 95% de rétention à 95% d'inversion en fonction de la structure et des conditions de réaction.

Cet ensemble de résultats met en évidence la grande stabilité de la liaison  $\text{Si}-\text{Fe}$ . On peut comparer ces résultats à ceux obtenus avec les complexes du manganèse [8] et du cobalt [27]. En effet, dans ces derniers la liaison métal de transition-silicium est coupée avec inversion de la configuration par les nucléophiles, le métal de transition se comportant comme un bon groupe partant.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations où interviennent des complexes du fer sont effectuées sous atmosphère d'azote dans des tubes de Schlenk, à l'aide d'une rampe à vide. Les réactions photochimiques ont été menées dans un réacteur en Pyrex avec une lampe à mercure Hanovia 100 W, moyenne pression. Les solvants sont anhydres, distillés et désaérés. Les produits de départ sont commerciaux ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ ),  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ , Strem Chemicals;  $\text{P}(\text{OEt})_3$  et sels d'ammonium, Fluka) ou préparés par des méthodes connues (triphénylsilane, diphenylmethylsilane, phényldiméthylsilane, diphenylvinylsilane [28], *R*(+)-méthylphényl-1-naphtylsilane [29]).

Les points de fusion sont mesurés, sous vide, sur l'appareil du Dr. Tottoli et ne sont pas corrigés. Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin—Elmer 257 et les spectres RMN sur un appareil Varian A60. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur un polarimètre Perkin—Elmer 141.

Les chlorosilanes sont préparés peu de temps avant leur utilisation par chloration des silanes [30].

*S(-)-(η<sup>5</sup>-(cyclopentadienyl)dicarbonyl (méthylphényl 1-naphtylsilyl) fer (V)*

Cette préparation est donnée à titre d'exemple. Les autres composés dicarbonylés sont préparés de façon analogue.

Un solution de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (2.83 g, 7.9 mmol) dans 100 ml de THF est agitée pendant 2 heures avec un excès d'amalgame de sodium à 1%. Le mercure est décanté et cette solution est ajoutée lentement à une solution de (+)-méthylphényl 1-naphtylchlorosilane  $[\alpha]_D^{25} +6.3^\circ$  (4.15 g, 14.7 mmol) à  $-78^\circ\text{C}$ . Le mélange est réchauffé lentement pendant une nuit. La solution est évaporée pour donner une huile qui est extraite par du dichlorométhane et filtrée sur une courte colonne d'alumine acide (désactivée par lavage avec HCl dilué pendant 12 heures). Le filtrat est ensuite chromatographié sur alumine acide désactivée. On obtient une bande jaune-vert avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther de pétrole (30/70) puis, avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pur, deux bandes rouges (la première donne 0.21 g de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  et la seconde 0.13 g de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ). La solution jaune est évaporée et donne une mousses de V ( $[\alpha]_D^{25} -25.5^\circ$ , *c* 0.43 cyclohexane) 4.57 g, Rdt. 74%, F  $112\text{--}116^\circ\text{C}$ . Plusieurs cristallisations d'éther/hexane conduisent à V ( $[\alpha]_D^{25} -41.5^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} -44.4^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} -55.0^\circ$ ,  $[\alpha]_{435}^{25} -155.7^\circ$ , *c* 0.49 cyclohexane). Le composé racémique (F  $133^\circ\text{C}$ ) et l'énantiomère *R*(+) sont préparés par la même méthode.

Le Tableau 5 rassemble les données analytiques des composés dicarbonylés (les quantités des produits de départ sont de l'ordre de celles de l'exemple).

*(η<sup>5</sup>-Cyclopentadiényl)carbonyl, triphénylphosphine (méthylphényl 1-naphtylsilyl)fer (-)-Va et (+)-Vb)*

Les dérivés avec des ligands phosphorés sont préparés selon la littérature [13].

TABLEAU 5

RENDEMENTS ET ANALYSES DES COMPOSES  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiR}_3$ 

Composé	R <sub>3</sub>	Rdt.(%)	Analyse (trouvée (calc.) (%))			
			C	H	Si	Fe
I	Me <sub>2</sub> Ph	72	57.8 (57.7)	5.2 (5.2)		
II	MePh <sub>2</sub>	78	63.4 (63.2)	4.8 (4.9)		
III	Ph <sub>3</sub>	60	69.6 (69.8)	4.8 (4.6)	6.9 (6.4)	12.1 (12.8)
IV	Ph <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )	68	64.7 (65.3)	4.6 (4.7)		14.5 (14.5)
V	MePh-1-Np	74	67.8 (67.9)	4.7 (4.8)	7.4 (6.6)	

S(-)-V ( $[\alpha]_D^{25} -34^\circ$ ) conduit, après chromatographie, à un mélange des deux diastéréoisomères  $[\alpha]_D^{25} -2.8^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} +0.7^\circ$   $[\alpha]_{546}^{25} +17.8$  (c 0.45 cyclohexane).

Le diastéréoisomère Va est pratiquement insoluble dans l'hexane et peut être obtenu pur par plusieurs cristallisations de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane  $[\alpha]_D^{25} +139^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} +157.6^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} +259.3^\circ$  (c 0.22 cyclohexane).

Le diastéréoisomère Vb est recristallisé plusieurs fois d'hexane. Nous n'avons pu l'obtenir pur, mais avec 8% de Va,  $[\alpha]_D^{25} -163^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} -182^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} -262^\circ$  (c 0.44 cyclohexane).

*(\eta^5-Cyclopentadiényl)carbonyl, tricyclohexylphosphine(méthylphényl 1-naphtylsilyl)fer ((+)-Vc et (+)-Vd)*

L'irradiation UV de V ( $[\alpha]_D^{25} +32^\circ$ ) avec  $\text{PCy}_3$  conduit à un mélange des diastéréoisomères Vc et Vd  $[\alpha]_D^{25} +115^\circ$ . Une cristallisation fractionnée comme précédemment conduit aux diastéréoisomères: (+)-Vc ( $[\alpha]_D^{25} +30^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} +31^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} +48^\circ$  et (+)-Vd  $[\alpha]_D^{25} +122^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} +134^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} +197^\circ$ .

Vc est pur en RMN, mais il est difficile de l'affirmer pour Vd puisque les signaux du groupe  $\text{CH}_3$  de Vc apparaissent dans la même région que ceux du groupe cyclohexyle. Au niveau du silicium la pureté optique est au minimum celle du produit de départ, c'est-à-dire 77%.

*(\eta^5-Cyclopentadiényl)carbonyl triéthylphosphite(méthylphényl 1-naphtylsilyl)fer ((+)-Ve et Vf)*

L'irradiation UV de V ( $[\alpha]_D^{25} +28.5^\circ$ ) avec  $\text{P(OEt)}_3$  conduit au mélange de diastéréoisomères  $[\alpha]_D^{25} +13.6$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} +14.0^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} +16.5^\circ$ . Ce mélange est une huile qui n'a pu être cristallisée.

Le Tableau 6 montre les données analytiques des complexes avec les phosphines et  $\text{P(OEt)}_3$ .

*Réactions de coupure avec l'eau ou  $\text{LiAlH}_4$*

Ces coupures s'effectuent à température ambiante en traitant le complexe dissous dans l'éther par un excès d'eau (avec ou sans addition de  $\text{HCl}$  ou  $\text{NaOH}$ ) ou par un excès de  $\text{LiAlH}_4$ . (Dans le cas de la réaction avec l'eau, après 48 h, on réduit le siloxane avec  $\text{LiAlH}_4$ ). Après hydrolyse on chromatographie le silane obtenu sur  $\text{SiO}_2$  (éluant hexane), comme précédemment (Tableau 3).

*Réactions de coupure par les halogènes*

A une solution de 162.4 mg de Va ( $[\alpha]_D^{25} -112^\circ$ ) (0.246 mmol) dans 10 ml de  $\text{CCl}_4$  à  $-20^\circ\text{C}$ , sont ajoutés 0.65 ml d'une solution de  $\text{Cl}_2$  0.5 M dans le  $\text{CCl}_4$ . La solution orange devient verte. Après 1 heure le solvant est évaporé et le résidu extrait au pentane. Après filtration le pentane est évaporé, le résidu repris à l'éther et la solution, est ajouté lentement à un excès de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther à  $0^\circ\text{C}$ . Après hydrolyse avec  $\text{HCl}$  dilué, on chromatographie sur une colonne de silice. Avec un mélange hexane/benzène (9/1) on élue 55 mg (Rdt. 90%) de (+)-MePh-1-NpSiH ( $[\alpha]_D^{25} +6.4^\circ$ ). En tenant compte de la rotation maximum du silane ( $[\alpha]_D^{25} +35^\circ$ ) et de la pureté optique de l'échantillon de V qui a servi à préparer Va (63.4%) on peut calculer la stéréosélectivité: 63.8%. Cette coupure s'est effectuée avec rétention.

Le Tableau 4 résume les résultats obtenus avec les composés optiquement actifs.

TABLEAU 6

SYNTHESES ET ANALYSES DES COMPOSES  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3$ 

	R <sub>3</sub>	R'	Rdt. (%)	Analyse (trouvé (calc) (%))			Couleur	Masse (Pic moléculaire)
				C	H	P		
IIa	MePh <sub>2</sub>	Ph	80	72.3 (73.0)	5.7 (5.4)		Orange	608
IIb	MePh <sub>2</sub>	Cy	84	70.5 (70.9)	7.9 (8.1)		Orange	626
IIIa	Ph <sub>3</sub>	Ph	90	74.7 (75.2)	5.2 (5.3)		Orange	670
IIIb	Ph <sub>3</sub>	Cy	85	73.3 (73.3)	7.8 (7.7)		Orange	688
IIIc	Ph <sub>3</sub>	n-Bu	87	70.4 (70.8)	7.9 (7.7)		Jaune	610
IIId	Ph <sub>3</sub>	OEt	63	63.0 (62.7)	6.2 (6.1)		Jaune	574
Va	MePh-1-Np	Ph	90	74.2 (74.8)	5.6 (5.3)	4.8 (4.7)	Orange	658
Vb	MePh-1-Np	Ph		74.4	5.4		Orange	
Vc	MePh-1-Np	Cy		71.9 (72.8)	8.0 (7.8)	4.0 (4.6)	Orange	
Vd	MePh-1-Np	Cy	66	71.7	7.7	3.9	Orange	676
Ve	MePh-1-Np	OEt	72	62.5 (61.9)	6.2 (6.2)		Jaune	

*Coupure de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMePh-1-Np}$  (V) par le chlore*

On ajoute 1 ml d'une solution de  $\text{Cl}_2$  0.5 M dans le  $\text{CCl}_4$  à 212 mg de V (0.5 mmol) dans 20 ml de  $\text{CCl}_4$  à  $-20^\circ\text{C}$ . Après quelques minutes la solution rouge est évaporée pour donner une huile rouge qui est lavée avec du pentane pour laisser un solide rouge qui est recristallisé de pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On obtient 48 mg de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (Rdt. 44%) [20]. Analyse: Trouvé: C, 39.8; H, 2.5.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClFeO}_2$  calc.: C, 39.6; H, 2.4%.

*Coupure de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{SiMePh-1-Np}$  (Va) par le brome et l'iode*

65 mg de Va  $[\alpha]_D^{25} -112^\circ$  (0.1 mmol) dans 10 ml de  $\text{CCl}_4$  sont traités par 0.1 mmol de  $\text{Br}_2$  ou de  $\text{I}_2$  dans  $\text{CCl}_4$ . La solution devient verte (après quelques heures seulement dans le cas de l'iode). Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur alumine acide. La bande verte est éluée avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le solvant est évaporé pour donner respectivement 19 mg de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Br}$  (Rdt. 38%) (Analyse: Trouvé: C, 57.6; H, 4.1;  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrFeO}_2$  calc.: C, 56.3; H, 4.1% et 22 mg de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}$  (Rdt. 40%) F 184–186°C (comparé à un échantillon authentique [11]). Les deux composés sont racémiques.

*Essai de racémisation de  $(-)\text{-MePh-1-NpSiCl}$  en présence de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$*

Une solution de 212 mg (1 mmol) de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  dans 10 ml de  $\text{CCl}_4$  est ajoutée à une solution de 282 mg (1 mmol) de  $\text{MePh-1-NpSiCl}$   $[\alpha]_D^{25} -6.4^\circ$ . Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures le solvant est évaporé et le résidu est repris dans le pentane et filtré. Le pentane est évaporé et l'huile obtenue dissoute dans l'éther et réduite avec  $\text{LiAlH}_4$  pendant 15 minutes.

Après hydrolyse et chromatographie sur une colonne de  $\text{SiO}_2$  (hexane) on obtient 220 mg de  $\text{MePh-1-NpSiH}$  ( $[\alpha]_D^{25} +31.5^\circ$ , Rdt. 89%). De façon analogue  $\text{MePh-1-NpSiBr}$  ( $[\alpha]_D^{25} -21^\circ$ ) traité en présence de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$  conduit à  $\text{MePh-1-NpSiH}$  ( $[\alpha]_D^{25} +30^\circ$ , Rdt. 87%).

*Essai de clivage de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{SiPh}_3$  par  $\text{Cl}^- \text{Et}_4\text{N}^+$  et  $\text{Br}^- \text{N-n-Bu}_4$*   
335 mg de IIIa (0.5 mmol) dans 25 ml de  $\text{CCl}_4$  sont traités par 82.5 mg de  $\text{ClNet}_4$  (0.5 mmol) ou 161 mg de  $\text{BrN-n-Bu}_4$  (0.5 mmol). Après 48 heures la solution est toujours orange et le spectre IR ne présente pas d'évolution, notamment il n'y a pas déplacement de l'absorption  $\nu(\text{CO})$  à  $1916 \text{ cm}^{-1}$  et son intensité n'a pas diminué.

La chromatographie sur colonne permet de récupérer plus de 90% du produit de départ dans les deux cas.  $\text{BrN-n-Bu}_4$  est très soluble dans le  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{ClNet}_4$  est partiellement soluble et pendant l'opération on observe toujours une petite quantité de sel non dissous.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'A.T.P. du CNRS no 1942 "Composés de coordination et organominéraux".

## Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et W.E. Douglas, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C3; G. Cerveau, E. Colomer, R. Corriu et W.E. Douglas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 410.
- 2 T.S. Piper, D. Lemal et G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, 43 (1956) 129.
- 3 E.H. Brooks et R.J. Cross, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 227.
- 4 H.G. Ang et P.T. Lau, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 235.
- 5 C.S. Cundy, B.M. Kingston et M.F. Lappert, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 253.
- 6 L.H. Sommer, J.E. Lyons et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7051.
- 7 (a) C. Eaborn, P.N. Kapoor, D.J. Tune, C.L. Turpin et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 153; (b) C. Eaborn, D.J. Tune et D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1223 et *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2255.
- 8 E. Colomer, R. Corriu et A. Vioux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 175 et *J. Chem. Res.*, sous presse.
- 9 C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23 (1967) 4009.
- 10 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 11 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett et D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 12 J.P. Bibler et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 889.
- 13 R.B. King et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1510.
- 14 L.H. Sommer, J.D. Citron et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4729.
- 15 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill New-York, 1964, p. 73.
- 16 R.B. King, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 417.
- 17 L.H. Sommer, C.L. Frye, M.C. Musolf, G.A. Parker, P.G. Rodewald, K.W. Michael, Y. Okaya et R. Pepinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2210.
- 18 Réf. 15, p. 84
- 19 Réf. 15, p. 93
- 20 T.S. Piper, F.A. Cotton et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 21 K. Issleib et W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 201 et réf. citées.
- 22 D.A. Slack et M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5539.
- 23 T.G. Attig et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 262.
- 24 E.R. Alexander, *Ionic Organic Reactions*, Wiley New-York 1950, p. 249.
- 25 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243 et réf. citées; R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 407.
- 26 P.L. Bock, D.J. Boschetto, J.R. Rasmussen, J.P. Demers et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2814.

- 27 E. Colomer et R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 28 V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New-York, 1965.
- 29 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 901.
- 30 Réf. 15, p. 42.
- 31 P.J. Krusic, P.J. Fagan et J. San Filippo, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 250.