

*Journal of Organometallic Chemistry*, 104 (1976) 161—171  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHÈSE D' $\alpha$ -FERROCENYL SILANES OPTIQUEMENT ACTIFS; STEREOCHIMIE DES REACTIONS

R.J.P. CORRIU\*, F. LARCHER et G. ROYO (avec la collaboration technique de S. OLIVE)  
*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au CNRS, no. 554,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)*  
(Reçu le 12 juillet 1975)

### Summary

The synthesis of two  $\alpha$ -ferrocenylsilanes with a bifunctional and optically active silicon atom is described. These compounds allow the preparation of several chiral monofunctional  $\alpha$ -ferrocenylsilanes. The stereochemistry of the reactions and the absolute configurations of the compounds are given. The stereoselectivity of the reactions is very high.

### Résumé

La synthèse d' $\alpha$ -ferrocenyl silanes monofonctionnels est décrite. Ils sont obtenus soit par action du ferrocenyl lithium sur des diastéréoisomères siliciés, soit par action d'organolithiens sur deux ferrocenyl silanes bifonctionnels. La stéréochimie des réactions et la configuration absolue des produits sont déterminées par corrélation chimique. La stéréospécificité des réactions est en général très élevée.

---

### Introduction

Les différentes tentatives menées à ce jour pour mettre en évidence des ions siliconium de structure  $sp^2$  analogue à celle des ions carbonium n'ont pas abouti. Cette question a fait l'objet d'une récente mise au point [1].

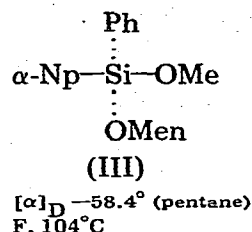
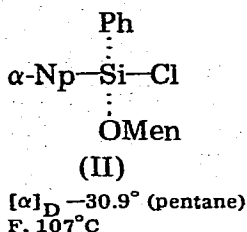
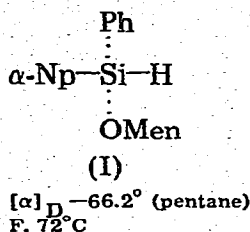
Il est connu dans la chimie du carbone que les ions  $\alpha$ -ferrocenyl carbonium se forment très facilement et sont remarquablement stables [2]. L'introduction du groupement ferrocenyl en  $\alpha$  d'un atome de silicium pourrait donc être susceptible de stabiliser un éventuel ion siliconium.

Ce mémoire sera consacré à la synthèse d' $\alpha$ -ferrocenyl silanes asymétriques, à l'étude de la stéréochimie des réactions de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium, et à la détermination de la configuration absolue des produits obtenus par corrélation chimique.

## Résultats expérimentaux

Les  $\alpha$ -ferrocenylsilanes ont été obtenus par deux méthodes. Nous avons tout d'abord effectué l'action du ferrocenyl lithium sur des diastéréoisomères siliciés bifonctionnels de configuration absolue connue. Nous avons ensuite préparé deux diastéréoisomères ferrocenylés bifonctionnels sur lesquels nous avons fait réagir divers organolithiens [3,4].

La première méthode consiste donc à faire réagir le ferrocenyl lithium sur les composés siliciés I, II, III de configuration absolue connue [13,14].

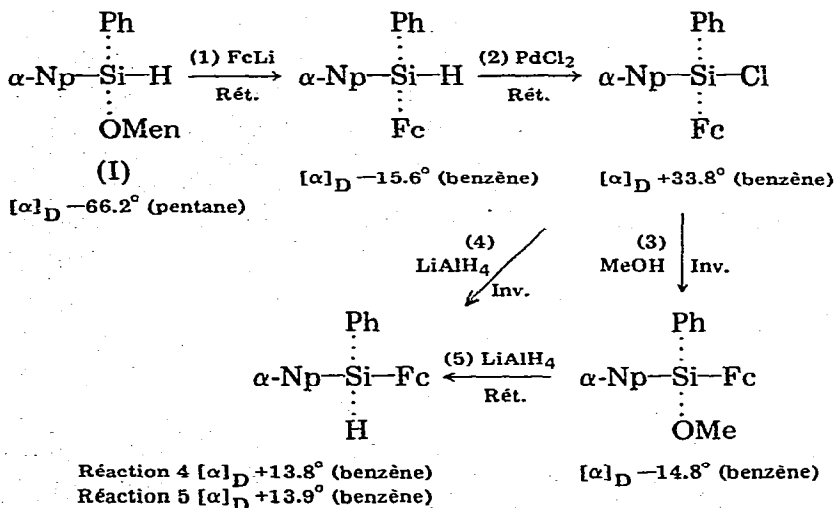


( $\alpha$ -Np =  $\alpha$ -naphtyl, Fc = ferrocenyl, OMen = menthoxy)

L'action du ferrocenyl lithium sur I substitue le groupement menthoxy et permet d'obtenir le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (—).

### SCHEMA 1

(Rét.: Rétention de configuration; Inv.: Inversion de configuration)



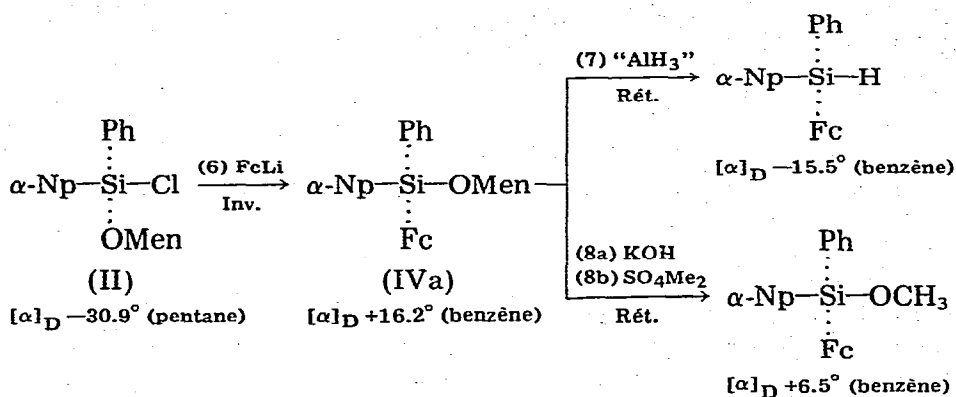
Ce dernier traité par  $\text{PdCl}_2$  dans le benzène conduit au phényl  $\alpha$ -naphtyl chlorosilane (+). La chloration classique par du chlore gazeux dans  $\text{CCl}_4$  ne peut convenir à cause de la formation d'ions ferricinium. Notons que ce chlorosilane se racémise dans les solvants anhydres usuels, cette racémisation est fortement accélérée par addition de traces d'oxydant favorables à la formation d'ions ferricinium. L'étude du mécanisme de cette racémisation n'a pas encore été abordée. Fraîchement préparé, ce chlorosilane réagit sur  $\text{CH}_3\text{OH}$  et sur  $\text{LiAlH}_4$ ; il conduit respectivement au phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane (—) et au

phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane (+). Ce dernier composé est également obtenu par réduction du méthoxysilane (—) par  $\text{LiAlH}_4$ .

L'observation du pouvoir rotatoire des divers produits obtenus montre que les réactions sont très stéréospécifiques.

L'action du ferrocenyl lithium sur le modèle II substitue l'atome de chlore et conduit au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxysilane IVa.

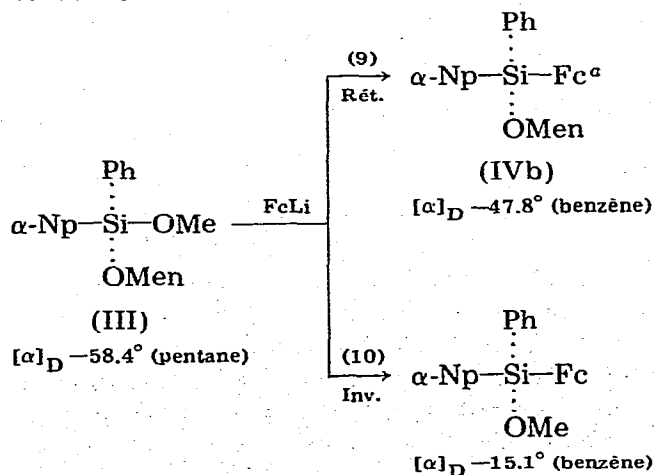
SCHEMA 2



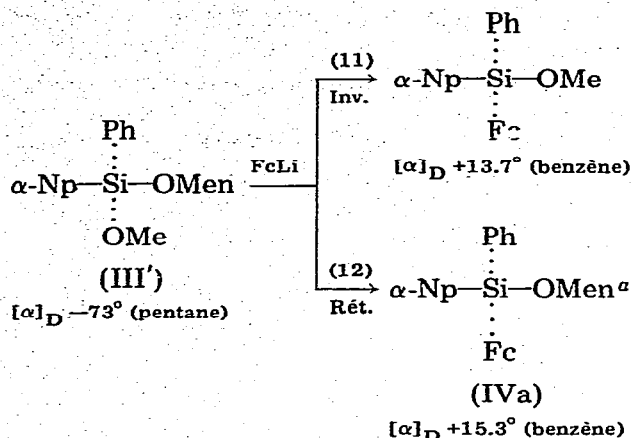
Ce dernier soumis respectivement à l'action de " $\text{AlH}_3$ " d'une part et à l'action de  $\text{KOH}$  suivie de celle de  $\text{SO}_4\text{Me}_2$  d'autre part, conduit au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane (—) et au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxysilane (+) avec dans ce cas perte d'activité optique.

Enfin, l'action du ferrocenyl lithium sur III substitue le groupement méthoxy (80%) et le groupement menthoxy (20%), on obtient respectivement le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane (IVb) et le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane (—).

SCHEMA 3



(Schéma continué au verso)

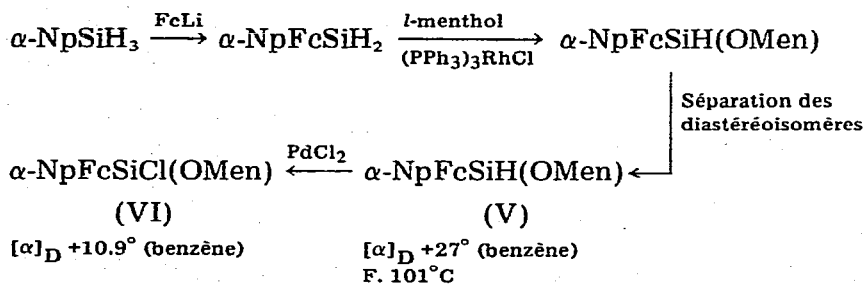


<sup>a</sup> Les caractéristiques physiques permettant de différencier IVa et IVb sont données dans la partie expérimentale.

Afin de bien différencier les diastéréoisomères IVa et IVb nous avons fait réagir le ferrocenyl lithium sur III', diastéréoisomère de III. Nous avons obtenu comme précédemment et avec les mêmes pourcentages le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane (+) et le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane ayant les mêmes caractéristiques physiques que IVa (Schéma 2).

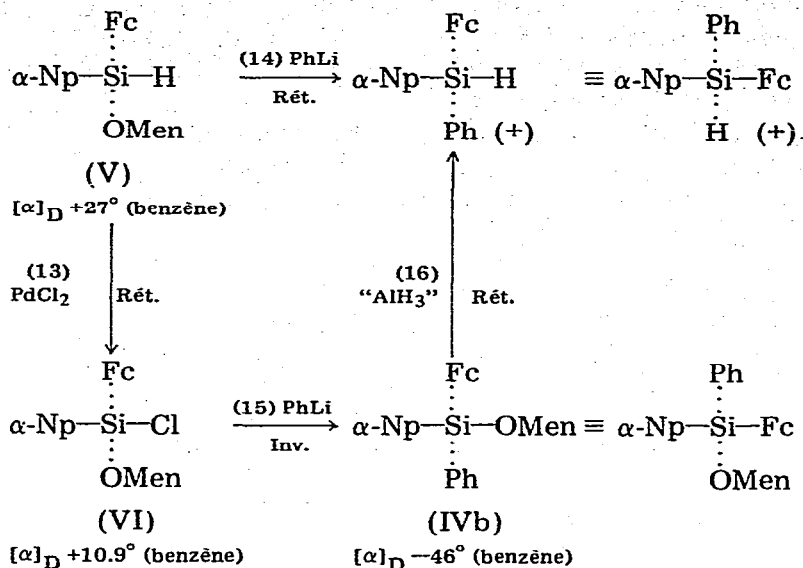
La précédente méthode permet donc de préparer des systèmes du type  $\alpha\text{-NpFcPhSi}^*\text{-X}$ . Elle ne permet cependant pas l'accès à différents ferrocenyl silanes dont l'encombrement autour de l'atome de silicium varie. Pour accéder à une plus large gamme de composés, nous avons préparé et dédoublé les  $\alpha$ -ferrocenyl silanes bifonctionnels V et VI.

#### SCHEMA 4



L'action du ferrocenyl lithium sur l' $\alpha$ -naphtyl silane suivie de la substitution d'un atome d'hydrogène par le *l*-menthol en présence de  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  conduit à un mélange de diastéréoisomères. Par cristallisation fractionnée, il est possible d'isoler V. Ce dernier traité par  $\text{PdCl}_2$  conduit à VI. L'action du phényl lithium sur les systèmes V et VI conduit respectivement au phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (+) et au phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane (IVb), déjà obtenus précédemment.

SCHEMA 5

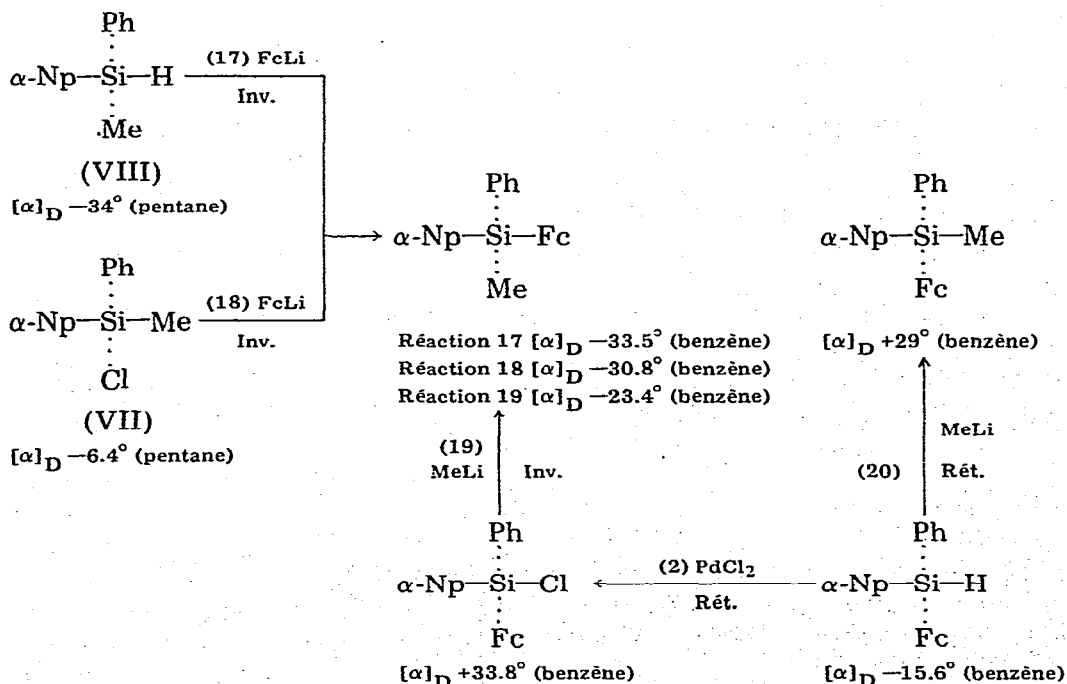


Réaction 14  $\alpha\text{-NpPhFcSiH}$   $[\alpha]_{\text{D}} +16.4^{\circ}$  (benzène)

Réaction 16  $\alpha\text{-NpPhFcSiH}$   $[\alpha]_{\text{D}} +15.3^{\circ}$  (benzène)

Afin de préciser la stéréochimie des réactions et la configuration absolue des différents silanes obtenus, nous avons fait réagir le ferrocenyl lithium sur deux composés de configuration absolue connue [5,6]. Il s'agit du méthyl phényl  $\alpha$ -naphtyl chlorosilane (—) (VII) et du méthyl phényl  $\alpha$ -naphtyl silane (—) (VIII).

SCHEMA 6



Réaction 17  $[\alpha]_{\text{D}} -33.5^{\circ}$  (benzène)

Réaction 18  $[\alpha]_{\text{D}} -30.8^{\circ}$  (benzène)

Réaction 19  $[\alpha]_{\text{D}} -23.4^{\circ}$  (benzène)

Ils conduisent au même composé tétrasubstitué (—). Ce dernier peut être également obtenu par action du méthyl lithium sur le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane (+). Son antipode est préparé par action du méthyl lithium sur le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (—).

L'examen de ces réactions effectuées à partir de diastéréoisomères ou d'énantiomères optiquement purs et de configuration absolue connue permet de déterminer la stéréochimie de chaque étape et la configuration absolue des produits obtenus.

#### *Stéréochimie des réactions: configurations absolues*

L'examen des différents schémas et plus particulièrement des schémas 1 et 6 montre que les réactions effectuées au niveau des ferrocenyl silanes sont très stéréospécifiques.

Du point de vue de la stéréochimie des réactions, il est connu que les chlorosilanes acycliques réagissent toujours avec inversion de configuration [5, 7-9] quelle que soit la nature du réactif nucléophile. A partir de là et des configurations absolues connues des modèles, I, II, III, VII et VIII, il est possible de déterminer la stéréochimie des différentes étapes.

La stéréochimie de l'étape 18 (Inv.) (Schéma 6) est donc fixée et la configuration absolue du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane (—) également. L'étape 17 (Rét.) a donc lieu avec rétention de configuration. La stéréochimie de l'étape 19 (Inv.) fixe la configuration absolue du ferrocenyl chlorosilane (+).

Pour les raisons indiquées précédemment la stéréochimie des étapes 3 (Inv.) et 4 (Inv.) (Schéma 1) fixe la stéréochimie des étapes 5 (Rét.), 2 (Rét.), 1 (Rét.) et 20 (Rét.) (Schéma 6) ainsi que la configuration absolue des produits correspondants. Pour les mêmes raisons, l'étape 6 (Schéma 2) s'effectue avec inversion de configuration. La stéréochimie des étapes 7 (Rét.), 8 (Rét.) (Schéma 2), 10 (Inv.), 11 (Inv.), 12 (Rét.) (Schéma 3) est fixée, celle de l'étape 9 (Rét.) est déduite.

La stéréochimie des étapes 7 et 8 (Schéma 2) est en accord avec celles déjà observées sur d'autres modèles acycliques [8].

De plus, nous avons observé au niveau du modèle III (Schéma 3) que le ferrocenyl lithium substitue le groupement méthoxyle et le groupement menthoxyle de manière concurrente. Il réagit avec rétention de configuration sur  $\equiv\text{Si}-\text{OMe}$  et inversion de configuration sur  $\equiv\text{Si}-\text{OMen}$ .

Ces stéréochimies ont déjà été observées lors de l'action du bromure de crotyl magnésium sur III [10].

La stéréochimie de l'étape 15 (Inv.) (Schéma 5) analogue à celle de l'étape 6 (Inv.) (Schéma 2), celle de l'étape 14 (Rét.) (Schéma 5) analogue à celle de l'étape 1 (Rét.) (Schéma 1) et celle de l'étape 16 (Rét.) (Schéma 5) analogue à celle de l'étape 7 (Rét.) (Schéma 2) fixe celle de l'étape 13 (Rét.) (Schéma 5) et détermine la configuration absolue des modèles V et VI.

#### **Conclusion**

Cette étude fait apparaître que les réactions de substitution nucléophile effectuées au niveau de ferrocenyl silanes sont très stéréospécifiques et que l'introduction du groupement ferrocenyl en  $\alpha$  d'un atome de silicium n'engendre

pas de racémisation. L'hypothèse raisonnable que nous avons émise sur la stéréochimie au niveau des ferrocenyl chlorosilanes permet de déterminer la stéréochimie de toutes les réactions. Ces stéréochimies sont en parfait accord avec celles déjà observées sur d'autres modèles siliciés monofonctionnels acycliques. Il faut signaler en outre que le modèle V est très intéressant, car il permet de préparer des ferrocenyl silanes et des ferrocenyl chlorosilanes diversement substitués [4]. Ces derniers, au contact de solvants nucléophiles se racémisent. Ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure.

## Partie expérimentale

### *Préparation du ferrocenyl lithium*

Il est préparé par échange du n-butyl lithium avec le bromoferrocène suivant la méthode mise au point par Rosenberg [11].

Le bromoferrocène est lui-même préparé par action de la n-bromosuccinimide sur le chloromercuriferrocène [12].

### *Préparation du phényl $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (—). Réaction 1*

750 mg de bromoferrocène sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et refroidis à  $-70^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère d'azote sec. On ajoute alors dans le milieu 2.6 ml d'une solution de n-butyl lithium 1.11 M. Le mélange réactionnel est maintenu à  $-70^{\circ}\text{C}$  pendant 15 min, puis il est ramené à température ambiante et maintenu à cette température pendant 30 min. On ajoute alors dans le milieu 1 g de phényl  $\alpha$ -naphtyl menthoxy silane,  $[\alpha]_{\text{D}} -66.2^{\circ}$  (pentane), dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 2 h. Le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide, extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium. Le mélange réactionnel est chromatographié sur plaque préparative (Kieselgel PF 254 Merck) éluant benzène/pentane 10/90. On isole ainsi 720 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_{\text{D}} -15.6^{\circ}$  (c 28 benzène), F.  $121^{\circ}\text{C}$ . Analyse: trouvé: C, 74.69; H, 5.66; Si, 6.55; Fe, 12.51. Calc.: C, 74.64; H, 5.26; Si, 6.69; Fe, 13.39%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 6.07 (1H, Si-H), 3.92-4.20 (5H, 4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

### *Préparation du phényl $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane (+). Réaction 2*

200 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_{\text{D}} -15.5^{\circ}$  (benzène), dissous dans 5 ml de benzène anhydre (distillé avant l'emploi et préalablement séché sur sodium) sont additionnés à 5 ml de benzène contenant en suspension 100 mg de chlorure de palladium sec en poudre. (Le chlorure de palladium est préalablement lavé au benzène sec.) L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur plaque analytique. En général, quand le dégagement d'hydrogène a cessé la réaction est terminée. Le mélange réactionnel est filtré, le solvant est évaporé. On récupère une huile dont les caractéristiques sont les suivantes:  $[\alpha]_{\text{D}} +33.8^{\circ}$  (c 32 benzène). Analyse: trouvé: C, 69.16; H, 4.75; Si, 6.36; Fe, 12.09. Calc.: C, 68.95; H, 4.64; Si, 6.18; Fe, 12.37%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): disparition du pic correspondant à Si-H, 3.97 (5H, Si-Fc), 4.24, 4.40 (4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

### *Préparation du phényl $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl methoxy silane (—). Réaction 3*

170 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane,  $[\alpha]_{\text{D}} +33.8^{\circ}$  (benzène),

sont introduits dans 5 ml de pentane. Le chlorosilane ne se dissout pas. On ajoute au chlorosilane un mélange de 120 mg de méthanol et 370 mg de cyclohexylamine dissous dans 5 ml de pentane. Le chlorosilane se dissout au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Temps de contact 30 min. Le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide, extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de soude, après évaporation du solvant le mélange réactionnel est chromatographié sur plaque préparative (Kieselgel PF 254 Merck) éluant benzène/pentane 20/80. On isole 142 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane,  $[\alpha]_D -14.8^\circ$  (c 45 benzène). Par recristallisation fractionnée (pentane/benzène) on isole des cristaux de rotation optique constante  $[\alpha]_D -16.6^\circ$  (benzène), F.  $121^\circ\text{C}$ . Analyse: trouvé: C, 72.25; H, 5.54; Si, 6.21; Fe, 12.38. Calc.: C, 72.32; H, 5.35; Si, 6.25; Fe, 12.50%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 3.52 (3H, Si—OCH<sub>3</sub>), 4.03 (5H, Si—Fc), 4.22 (4H, Si—Fc).

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (+). Réactions 4 et 5*

*A partir du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane (+).* 112 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane,  $[\alpha]_D +33.8^\circ$  (benzène), sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre. On ajoute au milieu réactionnel  $\text{LiAlH}_4$  en excès (300 mg). L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Temps de contact environ 30 min. Après hydrolyse en milieu acide et extraction classique le mélange réactionnel est chromatographié suivant les techniques citées précédemment. On isole ainsi 86.3 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl,  $[\alpha]_D +13.8^\circ$  (c 50 benzène).

*A partir du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane (—).* 100 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane,  $[\alpha]_D -14.8^\circ$  (benzène), sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et traités comme la manipulation précédente. Temps de contact 2 h. La technique d'extraction est la même, on isole 65 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D +13.9^\circ$  (c 40 benzène).

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane (IVa). Réaction 6*

750 mg de bromoferrocène sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et refroidis à  $-70^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote sec. On ajoute alors dans le milieu 2 ml de n-butyl lithium 1.45 M. Le mélange réactionnel est maintenu à  $-70^\circ\text{C}$  pendant 15 min, puis ramené à température ambiante et maintenu à cette température pendant 30 min. On ajoute alors dans le milieu 1.2 g de phényl  $\alpha$ -naphtyl chloro menthoxy silane,  $[\alpha]_D -30.9^\circ$  (pentane). Les techniques d'extraction sont identiques à celles utilisées pour les réactions précédentes. On isole 836 mg d'une huile qui cristallise.  $[\alpha]_D +16.2^\circ$  (c 17.8 benzène), F.  $127-131^\circ\text{C}$ . Analyse: trouvé: C, 75.08; H, 7.08; Si, 4.97; Fe, 9.89. Calc.: C, 75.52; H, 6.99; Si, 4.89; Fe, 9.79%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.5-1.7 (protons aliphatiques Si—OMen), 4 (5H, Si—Fc), 4.3 (4H, Si—Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (—) et du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthoxy silane (+) à partir du diastéréoisomère IVa. Réactions 7 et 8*

*Réaction 7:* La réduction de IVa demande des conditions expérimentales un peu particulières.

On introduit dans 10 ml d'oxyde de butyle 1.9 g de  $\text{LiAlH}_4$  et 2.225 g de  $\text{AlCl}_3$ . On ajoute ensuite au mélange réactionnel 270 mg de IVa,  $[\alpha]_D +16.2^\circ$



(benzène). Ce dernier est porté à 100°C pendant 18 h. Après extraction du produit suivant la technique habituelle précédemment décrite, on isole 102 mg d'une huile qui cristallise. Ce produit est identifié comme étant le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D -15.5^\circ$  (c 40 benzène). F. 121°C.

*Réaction 8:* 380 mg de IVa,  $[\alpha]_D +16.2^\circ$  (benzène), sont dissous dans 10 ml de toluène auquel on ajoute 2 g de potasse finement divisée. Le mélange réactionnel est porté à 100°C pendant 18 h, il est ensuite filtré. On ajoute au filtrat 2 ml de sulfate de méthyle (excès). Après extraction du produit suivant la technique habituelle, on isole 180 mg de phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane,  $[\alpha]_D +6.5^\circ$  (c 20 benzène).

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane (IVb) et du phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane (—) à partir de III,  $[\alpha]_D -58.4^\circ$  (pentane).*

*Réactions 9 et 10*

1.5 g de bromoferrocène sont dissous dans 10 ml d'éther anhydre et refroidis à  $-70^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote sec. On ajoute alors dans le milieu 5.1 ml de n-butyl lithium 1.1 M. Le mélange réactionnel est maintenu à  $-70^\circ\text{C}$  pendant 10 min puis il est ramené à température ambiante et maintenu à cette température pendant 30 min. On ajoute alors dans le milieu 2.6 g de phényl  $\alpha$ -naphthyl méthoxy menthoxy silane,  $[\alpha]_D -58.4^\circ$  (pentane). Temps de contact 4-5 h. Après extraction des phases organiques suivant les techniques habituelles on isole par chromatographie sur plaque préparative 390 mg de phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane,  $[\alpha]_D -15.1^\circ$  (c 20 benzène), et 1.1 g de phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D -47.8^\circ$  (c 11.5 benzène), F. 133°C. Analyse: trouvé: C, 75.61; H, 7.04; Si, 5.16; Fe, 10.21. Calc.: C, 75.52; H, 6.99; Si, 4.89; Fe, 9.79%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.5-1.7 (protons aliphatiques Si-OMen), 4.05 (5H, Si-Fc), 4.2, 4.3, 4.4 (4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane ( $\alpha$ -NpFcSiH<sub>2</sub>)*

On prépare suivant la technique habituelle le ferrocenyl lithium à partir de 4.50 g de bromoferrocène dans 30 ml d'éther anhydre et 20 ml de n-butyl lithium 0.83 M. On additionne au mélange réactionnel à température ambiante 2.68 g d' $\alpha$ -naphthyl silane. Temps de contact 1 h. On isole suivant les procédés mentionnés précédemment 6.28 g d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane. Ce dernier est recristallisé jusqu'à point de fusion constant. On obtient 3.40 g d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane, F. 126°C. Analyse: trouvé: C, 69.47; H, 5.15; Si, 7.96. Calc.: C, 70.17; H, 5.26; Si, 8.18%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 3.98 (5H, Si-Fc), 4.17 (4H, Si-Fc), 5.43 (2H, SiH<sub>2</sub>),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane et séparation des diastéréoisomères V*

Dans 50 ml de benzène anhydre on ajoute 400 mg de  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  et 2.7 g de *l*-menthol sous courant d'azote sec. Après dissolution on introduit dans le mélange réactionnel 6.0 g d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le benzène est évaporé puis le produit est purifié par chromatographie sur colonne (support florasil 30-60 mesh Fluka. Eluant benzène/pentane 40/60). On isole 6.5 g d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane. Par cristallisations fractionnées dans le pentane on isole 2.8 g d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl

menthoxy silane,  $[\alpha]_D +27^\circ$  (c 40 benzène), F.  $101^\circ\text{C}$ . Analyse: trouvé: C, 73.18; H, 7.36; Fe, 11.27. Calc.: C, 72.60; H, 7.30; Fe, 11.25%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.5-1.7 (protons aliphatiques Si-OMen), 3.93 (5H, Si-Fc), 4.0-4.52 (4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chloro menthoxy silane (VI). Réaction 13*

400 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D +27^\circ$  (benzène), sont dissous dans 5 ml de benzène anhydre (distillé avant l'emploi et préalablement séché sur sodium). On ajoute 200 mg de chlorure de palladium sec en poudre (le chlorure de palladium est préalablement lavé au benzène sec). Temps de contact 2 h. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Le mélange réactionnel est filtré et le solvant évaporé. On récupère une huile,  $[\alpha]_D +10.9^\circ$  (c 50 benzène). RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.5-1.7 (protons aliphatiques), 3.95 (5H, Si-Fc), 4-4.67 (4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D +16.4^\circ$  (benzène). Réaction 14*

210 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D +27^\circ$  (benzène), sont dissous dans 10 ml d'éther anhydre. On ajoute dans le milieu 0.75 ml de phényl lithium 0.56 M. Temps de contact 30 min. Après hydrolyse acide classique et chromatographie sur plaque préparative suivant les techniques précédemment utilisées, on isole 154 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D +16.4^\circ$  (c 50 benzène), dont le spectre RMN est identique au ferrocenyl silane authentique.

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane (IVb). Réaction 15*

500 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl chloro menthoxy silane,  $[\alpha]_D +10.9^\circ$  (benzène), sont dissous dans 10 ml d'éther anhydre. On ajoute dans le milieu 0.8 ml de phényl lithium 1.42 M. Temps de contact 15 min. Après hydrolyse classique et chromatographie sur plaque préparative, on isole 345 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D -46^\circ$  (benzène), dont le spectre RMN présente les mêmes caractéristiques que IVb.

*Préparation du phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane. Réactions 17-20*

*Réaction 17:* 503 mg de méthyl phényl  $\alpha$ -naphtyl silane,  $[\alpha]_D -34^\circ$  (pentane), sont dissous dans 10 ml d'éther anhydre et ajoutés à la quantité stoechiométrique de ferrocenyl lithium préparé à partir de 447 mg de bromoferrocène et 2.3 ml de n-butyl lithium 0.87 M. Temps de contact 3 h. Après hydrolyse acide, extraction et chromatographie sur plaque préparative, on isole 350 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane,  $[\alpha]_D -33.5^\circ$  (c 61 benzène). Analyse: trouvé: C, 75.18; H, 5.61; Fe, 13.11. Calc.: C, 75.0; H, 5.60; Fe, 12.90%. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.95 (3H, Si-Me), 3.85 (5H, Si-Fc), 4.21 (4H, Si-Fc),  $> 7$  (protons aromatiques).

*Réaction 18:* 500 mg de méthyl phényl  $\alpha$ -naphtyl chlorosilane,  $[\alpha]_D -6.4^\circ$  (pentane), sont dissous dans 10 ml d'éther anhydre et ajoutés à la quantité stoechiométrique de ferrocenyl lithium. Temps de contact 1 h. Après hydrolyse acide, extraction et chromatographie sur plaque préparative on isole 345 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane,  $[\alpha]_D -30.8^\circ$  (c 80 benzène). Ses

caractéristiques physiques sont identiques à celles du silane authentique.

*Réaction 19:* 43 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane,  $[\alpha]_D +33.8^\circ$  (benzène), sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et ajoutés à un excès de méthyl lithium (2 ml, 0.74 M). Temps de contact 3 h. Après hydrolyse acide, extraction et chromatographie sur plaque préparative, on isole 37 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane  $[\alpha]_D -23.4^\circ$  (c 50 benzène). Les caractéristiques physiques sont identiques à celles du silane authentique.

*Réaction 20:* 200 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D -15.6^\circ$  (benzène), sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et ajoutés à un excès méthyl lithium (3 ml, 1 M). Temps de contact 4 h. Après hydrolyse acide, extraction et chromatographie sur plaque préparative, on isole 140 mg de phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane,  $[\alpha]_D +29^\circ$  (c 70 benzène). Les caractéristiques physiques sont identiques à celles du silane authentique.

### Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et M. Henner, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 1.
- 2 T.D. Turbitt et W.E. Watts, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1973) 182.
- 3 G. Chauvière, R.J.P. Corriu et G. Royo, J. Organometal. Chem., 78 (1974) C7.
- 4 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, J. Organometal. Chem., 92 (1975) C18.
- 5 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3271.
- 6 Y. Okaya et T. Ashida, Acta Crystallogr., 20 (1966) 461.
- 7 L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 862.
- 8 R.J.P. Corriu et G. Royo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 1490.
- 9 R.J.P. Corriu et G. Royo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 1497.
- 10 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 3102.
- 11 F.L. Hedberg et H. Rosenberg, Tetrahedron Lett., (1969) 4011.
- 12 R.W. Fish et M. Rosenblum, J. Org. Chem., 30 (1965) 1252.
- 13 J.A. Kanters et A.M. van Veen, Cryst. Struct. Commun., 2 (1973) 261.
- 14 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 63.