

### Preliminary communication

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

G. CHAUVIERE, R. CORRIU et G. ROYO

*Laboratoire des Organométalliques associé au CNRS no 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 - Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 16 juillet 1974)

### Summary

Optically active  $\alpha$ -ferrocenylsilanes are obtained by reactions of ferrocenyl-lithium with bifunctional organosilicon compounds; the stereochemistry of reactions is discussed; the stereospecificity is high.

De nombreuses tentatives ont été faites pour mettre en évidence des ions siliconium de structure  $sp^2$  analogue à celle des ions carbonium. En solution toutes les tentatives pour obtenir ce type d'ions sont demeurées vaines [1, 2].

La très grande stabilité des ions  $\alpha$ -ferrocenyl carbonium [3] nous a incité à entreprendre la synthèse et l'étude d' $\alpha$ -ferrocenyl silanes fonctionnels optiquement actifs.

Cette communication préliminaire sera consacrée à la synthèse d' $\alpha$ -ferrocenyl silanes asymétriques et à la stéréochimie des réactions.

### Résultats expérimentaux

La méthode générale consiste à faire réagir le ferrocenyl lithium sur des composés siliciés bifonctionnels optiquement actifs, de configurations absolues connues. Les résultats obtenus sont reproduits dans le Schéma 1.

L'action du ferrocenyl lithium sur I permet d'obtenir le phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl silane (—). Ce dernier traité par  $PdCl_2$  nous conduit au phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl chlorosilane (+). L'obtention du ferrocenyl silane est très stéréospécifique. Celle du ferrocenyl chloro silane également. Toutefois ce dernier se racémise rapidement dans les solvants anhydres usuels ( $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ , etc). Après isolement du produit on observe une racémisation progressive (1 à 2 h) conduisant finalement au phényl  $\alpha$ -naphtyl chloro silane racémique (F. 140—142°).

L'action du ferrocenyl lithium sur II conduit au phényl  $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane IVa. Ce dernier soumis respectivement à l'action de  $AlH_3$

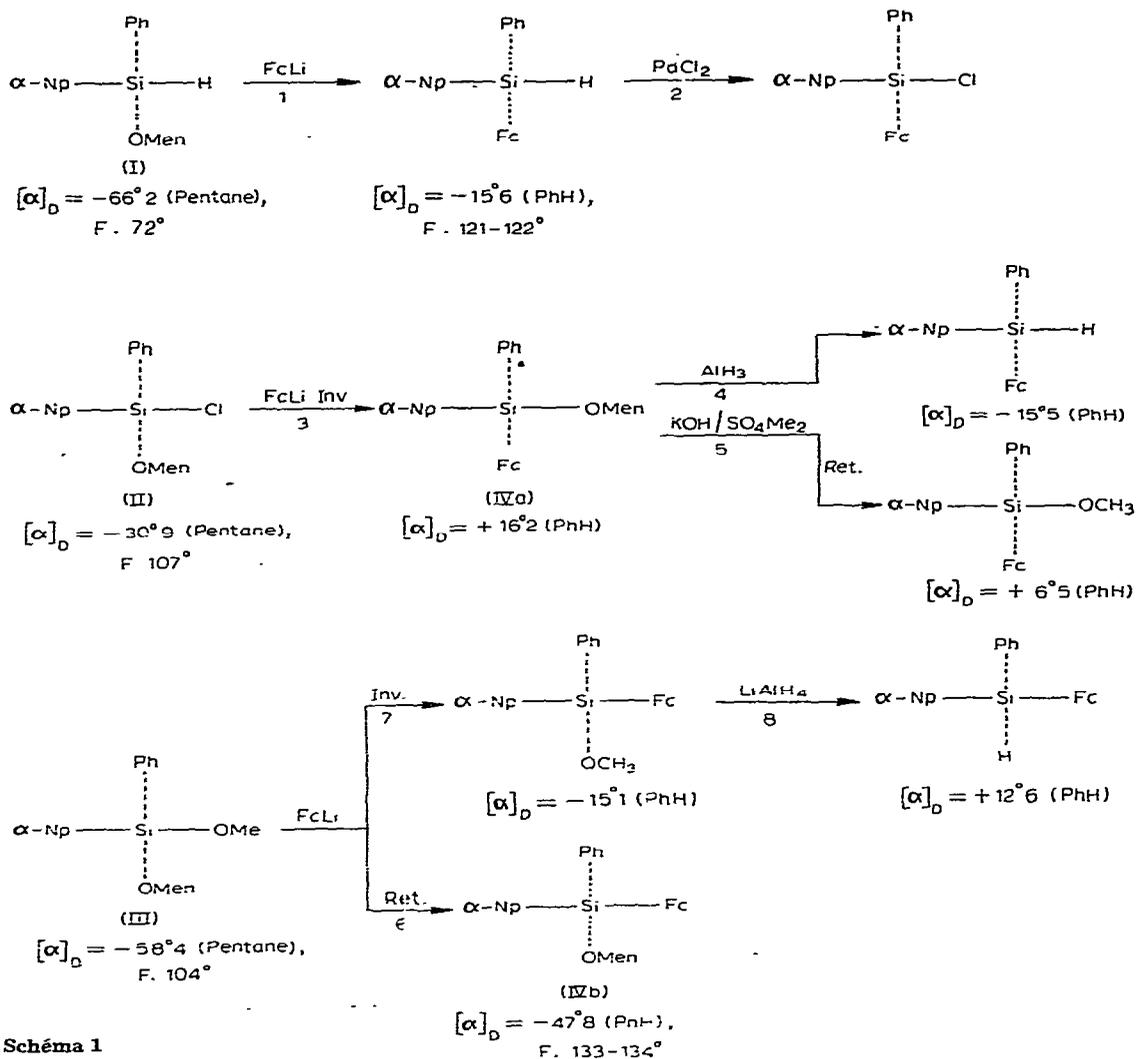


Schéma 1

d'une part et l'action de la potasse suivie de celle du sulfate de méthyle d'autre part conduit au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane (−) et au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane (+).

Enfin l'action du ferrocenyl lithium sur III substitue le groupement méthoxy (80%) et le groupement menthoxy (2%). On obtient respectivement le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane (−) et le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane (+). Ce dernier soumis à l'action de  $\text{LiAlH}_4$  conduit au phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl silane (+) déjà obtenu dans les réactions précédentes.

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  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl méthoxy silane (+) et le phényl  $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane, ce dernier ayant les mêmes caractéristiques physique que IVa.

## **Stéréochimie des réactions (Schéma 1)**

Nous savons que les organolithiens quelle que soit leur structure réagissent sur les chlorosilanes avec inversion de configuration [4, 5]. La réaction 3 intervient donc avec inversion de configuration. Nous savons également que la coupure à la potasse d'un alcoxysilane (réaction 5) a lieu avec rétention de configuration. Enfin il a été observé au niveau du système III que les organométalliques qui substituent à la fois le groupement méthoxy et le groupement menthoxy réagissent respectivement avec rétention de configuration dans le premier cas et inversion de configuration dans le deuxième cas [4]. Il est donc raisonnable d'admettre que l'étape 7 a lieu avec inversion de configuration et que l'étape 6 a lieu avec rétention de configuration.

Deux hypothèses sont alors possibles pour rendre compte des résultats expérimentaux: (1) les étapes 1, 4 et 8 ont lieu avec rétention de configuration, et (2) les étapes 1, 4 et 8 ont lieu avec inversion de configuration. La deuxième hypothèse permettrait d'attribuer aux réactions 1 et 7 la même stéréochimie. Or toutes les réductions d'alcoxysilanes par  $\text{LiAlH}_4$  sont connues pour s'effectuer avec rétention de configuration. Il est donc raisonnable de penser qu'il en est de même dans ce cas.

Cette hypothèse ne nous paraît pas raisonnable. La première hypothèse est en accord avec des résultats déjà obtenus. En effet il a été observé que le bromure d'allyl magnésium réagit sur I avec rétention de configuration et substitue le groupement menthoxy de III avec inversion de configuration [4]. L'hypothèse qui attribue aux réactions 1, 4 et 8 la rétention de configuration nous paraît la plus probable.

## **Bibliographie**

- 1 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York, 1965.
- 2 R.J.P. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 3 T.D. Turbitt and W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 182.
- 4 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 3102.
- 5 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63.