

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE

INSTITUT DE CHIMIE

TOU/e147

## *THESE*

Pour obtenir le titre de

**MAGISTER**

en chimie organique

### Synthèse de dérivés organostannyferrocènes et organosilylferrocènes

Présentée par:

**TOUAFEK Ouassila**

Encadrée par:

**D<sup>r</sup>. Z. KABOUCHE**

Soutenue le:

Juin 1998

Devant le Jury:

Mr. Rhouati Salah

Melle. Kabouche Zahia

Mr. BelKacemi Djaballah

Mr. Belattar Abdelhamid

Mr. Teniou Abderrahmane

Prof. (U. de Constantine)

M. C. (U. de Constantine)

M. C. (ENS O.E.Bouaghi)

M. C. (U. de Constantine)

M. C. (U. de Constantine)

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE

INSTITUT DE CHIMIE

## *THESE*

Pour obtenir le titre de

*MAGISTER*

en chimie organique

### Synthèse de dérivés organostannylferrocènes et organosilylferrocènes

Présentée par:

**TOUAFEK Ouassila**

Encadrée par:

**D<sup>r</sup>. Z. KABOUCHE**

Soutenue le:

Juin 1998

Devant le Jury:

Mr. Rhouati Salah

Melle. Kabouche Zahia

Mr. BelKacemi Djaballah

Mr. Belattar Abdelhamid

Mr. Teniou Abderrahmane

Prof. (U. de Constantine)

M. C. (U. de Constantine)

M. C. (ENS O.E.Bouaghi)

M. C. (U. de Constantine)

M. C. (U. de Constantine)

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

# DEDICACE

*Avec les sentiments de la plus grande humilité,*

*je dédie ce travail*

*A*

*Mes très chers père et mère,*

*Mon frère et mes soeurs,*

*Toutes mes amies,*

*Ceux qui ont leur place dans ma vie,*

*mon coeur et mes pensées.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de synthèse organique de l'institut de chimie de l'université de Constantine sous la direction de Melle Z. Kabouche, Maître de conférences à l'université de Constantine à qui je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance pour l'encadrement, l'aide considérable, le soutien moral, sa grande disponibilité et sa grande gentillesse, que j'espère être à la hauteur et justifier sa confiance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur S. Rhouati qui a accepté de présider la commission d'examen.

Monsieur D. Belkacemi, Maître de conférences au centre universitaire de Oum el Bouaghi, qui a accepté de juger ce travail, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie également Monsieur A. Belattar, Maître de conférences à l'institut de chimie et Mr. A. Teniou, Maître de conférences à l'institut de chimie d'avoir accepté de juger ce travail.

# Table de matières

## Chapitre I

### APERCU HISTORIQUE SUR LA CHIMIE DU FERROCENE:

1- La découverte du ferrocène	1
2- Méthodes de préparation du ferrocène	1
3 - La structure	5
4 - La stabilité	6
5 - La chimie organique du ferrocène	7
6 - Application	11

## Chapitre II

### SYNTHESE DES FERROCENES SUBSTITUES PAR LES ELEMENTS DU GROUPE IV-A (Si, Sn, Ge, Pb)

I - INTRODUCTION	14
I -1) Métallation du ferrocène	14
II - SYNTHESE DE QUELQUES DERIVES ORGANO-STANNYL, SILYL OU GERMANYL FERROCENES:	
- Introduction	18
II - 1) Synthèse de dérivés du type $FcMR_3$ (M = Si, Sn)	18
III - DESCRIPTION DES TRAVAUX ET DISCUSSION DES RESULTATS :	
1 - Synthèse et données spectroscopiques des dérivés du type $FcMR_2Cl$ (M = Si, Sn)	
a - Les composés chlorodiorganostannylferrocènes	27

b - Synthèse des dérivés chloromercuriferrocènes	30
c - Les composés chlorodiorganosilylferrocènes	31
d - Les sulfures de diorganosilanes (ou diorganosilylthianes) inédits	36
2 - La synthèse du triméthylsilylferrocène	39
3- Valorisation des dérivés chlorodiorganostannylferrocènes	40
4 - Conclusion	42

## Chapitre III

### FERROCENES A CHIRALITE PLANE

#### I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE:

1 - Quelques définitions	43
2 - Application des ferrocènes à chiralité plane en catalyse asymétrique	45
a - Hydrogénation asymétrique :	
b - Hydrosilylation et hydroboration asymétrique:	
c - Couplage asymétrique:	
d- Réactions d'aldolisation:	
e - Alkylation asymétrique:	
3 - Synthèse des ferrocènes à chiralité plane	55
a - Dédoubléments de mélanges racémiques	55
b - Fonctionnalisations énantiosélectives de ferrocènes comportant deux sites énantiotopes	57
c - Ortholithiations diastéréosélectives	59
c -1) Principe des métallations aromatiques contrôlées	59
c -2) Le mécanisme général	60
c - 3) Application en série ferrocénique	60

#### II - DESCRIPTION DES TRAVAUX ET DISCUSSION DES RESULTATS

- Introduction bibliographique	69
1 - Synthèse de l'acide ferrocèncarboxylique	70
a - Synthèse du ferrocèncarboxaldéhyde	74

b - Synthèse de l'acétylferrocène	78
2 - Synthèse du N,N-diisopropylferrocèncarboxamide	81
3 - Synthèse du 2-chloromercuriferrocényldiiso-propylamide	85
4 - Synthèse de dérivés à partir de substitution de 2-chloromercuriferrocényl- diisopropylamide	88
5 - Conclusion	90
 CONCLUSION GENERALE	 91
 PARTIE EXPERIMENTALE	 92
 BIBLIOGRAPHIE	 104

## ABREVIATIONS

DIPOF	(S,S,S)-[2-(4,5-diphényl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)ferrocényl]diphénylphosphine
t-BME	Tertiobutylméthylether
DIPE	Disopropylether
TMEDA	Tétraméthylènediamine
PPFA	Diphénylphosphineferrocénylamine [2-(1-diorganoaminoethyl)ferrocényl]diphénylphosphine
PPFOMe	Diphénylphosphinoferrocényl [2-(1-méthoxyéthyl)ferrocényl]diphénylphosphine
LDA	Diisopropylamine lithium
Fe'	Ferrocène disubstitué
Fe	Ferrocène monosubstitué
BPPF-X	[2-(1-hydroxyéthyl)ferrocényl]1,1'-bis(diphénylphosphine)
DMG	Groupe directeur de métallation
DoM	Métallation orthodirigée
FeSMP	(S)-(2-méthoxyméthylpyrrolydinyl)ferrocène

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, la chimie du ferrocène a connu un regain particulier. Sa réactivité particulière en fait un noyau de base dans la synthèse asymétrique de molécules biologiquement actives [84b, 97] de matériaux d'optique non linéaires [83]....

La métallation du ferrocène a été très étudiée [53 -77] mais les méthodes généralement utilisées procèdent via la synthèse de dérivés lithioferrocènes difficiles à séparer. Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh ont mis au point une méthode de synthèse univoque de dérivés stannylferrocène par traitement du chloromercuriferrocène avec des sulfures de diorganostannanes [77].

Un de nos objectifs a été de vérifier si cette méthode est reproductible et généralisable à la synthèse de dérivés organosilylferrocènes. Ces travaux sont résumés dans le chapitre II, le chapitre I étant consacré à un aperçu historique sur la chimie du ferrocène.

L'essor considérable que connaît actuellement la catalyse asymétrique aux ligands ferrocéniques chiraux [83, 88, 90, 95] nous a motivées à élargir nos objectifs à la synthèse de nouveaux dérivés ferrocéniques à chiralité planaire. Cette étude sera abordée au chapitre III.

# Chapitre I

INTRODUCTION HISTORIQUE SUR  
LA CHIMIE DU FERROCENE

# I- APERCU HISTORIQUE SUR LA CHIMIE DU FERROCENE:

## 1- La découverte du ferrocène:

Jusqu'à 1937 tout ce qui était connu sur la chimie organométallique était résumé par K. Krause et A.Von. Dans leur livre "Die chemie des metallorganischen verbindungen".

Depuis cette date, la chimie organométallique a connu un essor considérable car elle étudie, non seulement les composés organométalliques des éléments des groupes principaux (organosilanes, organoboranes, organolithiés, organostannanes,...) mais aussi la chimie des composés organométalliques des métaux de transition.

De tous les métaux de transition, le fer est le plus utilisé, il a joué un grand rôle dans le développement de la chimie organométallique.

Depuis l'utilisation du fer pentacarbonyle dans la synthèse organique à partir de l'acétylène par Reppe [1] en 1949, un vaste champ de composés organométalliques des métaux de transition contenant des liaisons- $\pi$  dans des systèmes cycliques aromatiques est né.

La découverte du ferrocène en 1951, par Kealy et Pauson [2] a été suivie par l'identification de sa structure chimique particulière, ainsi que par la mise en évidence de ses propriétés aromatiques par Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward [3].

La découverte et la caractérisation du bis-( $\pi$ -cyclopentadiényl)Fe III "Ferrocène" ont catalysé le développement de la chimie organométallique moderne, car un grand nombre de complexes contenant le ligand cyclopentadiényle lié au métal de transition ainsi que des ligands oléfines cycliques et acycliques et acétylènes ont été décrits.

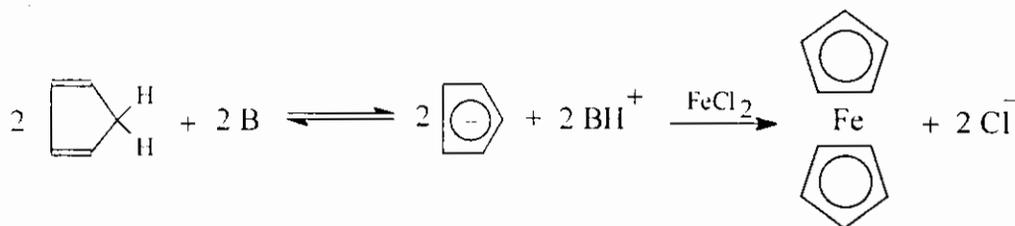
La découverte du ferrocène a ouvert une nouvelle branche de la chimie organométallique: la chimie de  $\pi$  métallohydrocarbures.

## 2- Méthodes de préparation du ferrocène:

Depuis que le ferrocène a été identifié, plusieurs procédés synthétiques pour sa préparation sont apparus. Les deux procédés généralement utilisés sont les suivants :

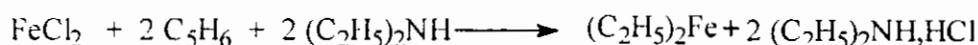
Le premier est basé sur le traitement du cyclopentadiène avec une base pour donner l'anion cyclopentadiényle, stabilisé par résonance, qui réagit avec un sel anhydre pour donner le ferrocène. Ce procédé est employé au laboratoire [4] (éq. 1, 2)

Eq.1:



Les bases sont classées par ordre de force, à commencer par la base la plus faible: la diéthylamine [5], jusqu'au sodium métallique [6] et les réactifs de Grignard [7].

Eq.2:

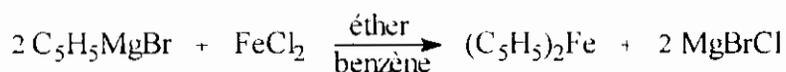


**Tableau I:** Quelques méthodes de synthèse du ferrocène à partir du cyclopentadiène.

Source de Fer	Base	Solvants / Conditions	Rdt. %	Références
FeCl <sub>2</sub>	Na	THF ou (CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85-90	8, 9, 10
FeCl <sub>2</sub>	Na	CH <sub>3</sub> OH ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	50-90	9, 10
FeCl <sub>2</sub>	Na	THF, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	90	11
FeCl <sub>2</sub>	TL	THF	98	12
FeCl <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	Excès d'amine	73-88	4, 5, 13
FeCl <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	Ether de pétrole	80-90	13

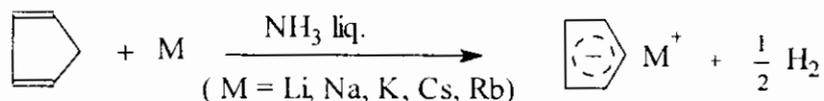
Kealy et Pauson ont été les premiers à synthétiser le ferrocène en utilisant le réactif de Grignard (bromure de cyclopentadiénylmagnésium) connu depuis 1914 et le chlorure ferrique dans les solvants, éther-benzène [2] (éq.3).

Eq. 3:



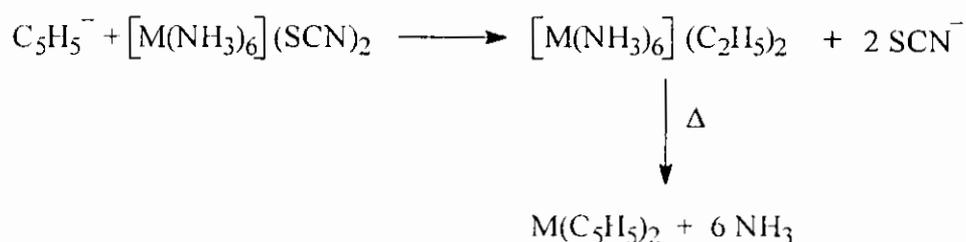
A partir de l'anion cyclopentadiényle formé selon la méthode décrite précédemment, le ferrocène était également synthétisé en employant les sels d'ammonium. Fisher et coll. [14], ont synthétisé le ferrocène ainsi que des complexes cyclopentadiényle du cobalt [15], nickel [16] chrome [15,17] manganèse [15], Lanthanides et Actinides [18,19,9], en adaptant la même méthode. Cette méthode est basée sur la transformation du cyclopentadiène en ion par traitement avec un métal alcalin dans l'ammoniac liquide (éq.4).

Eq.4:



L'addition de nitrate de métal de transition anhydre ou de sels thiocyanate  $\text{M}(\text{SCN})_2$  conduit au complexe métallique avec des ligands amine et cyclopentadiényle qui permet d'accéder au métallocène correspondant par chauffage (éq.5).

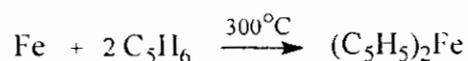
Eq.5:



M = Nickel, Lantanide, Actinide

Le second procédé employant le cyclopentadiène et le fer en poudre et des oxydes de fer ou de fer (carbonyle) nécessite une température élevée (éq.6).

Eq.6:



Ce procédé établi par Miller, Tebboth et Tremaine [20] en 1952 a trouvé son application à l'échelle commerciale [8].

Ces méthodes ont été adaptées à la synthèse de complexes organométalliques d'autres métaux de transition, tels que: l'osmocène et le ruthenocène [21].

Les deux groupes d'auteurs ont noté la grande stabilité inattendue de ces composés (métallocènes) à la chaleur et à l'air.

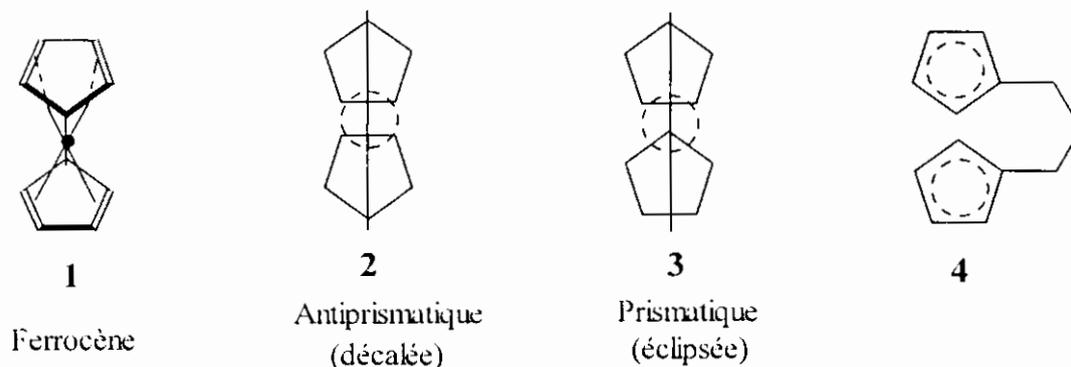
### 3 - La structure:

Dans les complexes  $\pi$ -cyclopentadiényle, les cycles  $C_5H_5$  sont plans et toutes les longueurs de liaison C-C sont égales et cette planéité est conservée dans les complexes de métaux de transition où tous les atomes de carbone annulaires participent à la liaison avec le métal de transition.

Des travaux de recherche concernant la nature "sandwich" du ferrocène [22-24] dans laquelle les deux cycles cyclopentadiényle sont disposés parallèlement l'un contre l'autre, l'atome de fer étant logé entre eux dans le nuage  $\pi$ -électronique du ligand qui recouvre les orbitales de l'atome de fer responsable de la stabilité du ferrocène ont montré que deux conformations sont possibles pour ce "sandwich", la prismatique et l'antiprismatique.

La diffraction aux rayons X montre que le ferrocène possède une conformation décalée (antiprismatique) **2** à l'état cristallin et la diffraction électronique montre qu'il a, en phase vapeur, une conformation éclipsée (prismatique) **3** (Schéma 1).

Schéma 1:



La conformation antiprismatique existe dans tous les dérivés du ferrocène étudiés et les cycles cyclopentadiényle peuvent tourner librement l'un par rapport à l'autre, sauf dans les ferrocène pontés **4**, puisque la barrière de rotation des cycles cyclopentadiényle est négligeable [25] et la rigidité du pont oblige la molécule d'avoir la conformation prismatique [26].

Du point de vue cristallographique, la molécule du ferrocène est diamagnétique et cristallise dans un système rhombique et possède deux formes limites covalente et ionique [24].

#### 4- La stabilité:

La description de la stabilité d'un composé est vaste, elle peut se rapporter aussi bien à la stabilité thermique qu'à l'inertie aux attaques des agents chimiques, en particulier à l'oxydation ou à l'hydrolyse. Tous ces aspects de la stabilité dépendent à la fois de facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Beaucoup de composés sont thermodynamiquement instables et leur décomposition peut être cinétiquement contrôlée. La stabilité cinétique des composés organométalliques peut être associée à la présence d'une couche électronique complète autour de l'atome de métal car la dissociation de la liaison est probablement facilitée quand l'atome métallique possède des orbitales vides de faible énergie.

Les atomes des métaux de transition sont naturellement de faible densité électronique et cette insuffisance doit être comblée si l'on doit former des composés organométalliques thermiquement stables. Mais dans le cas des métallocènes de type  $[\text{Cp}_2\text{M}]$ , le groupe (Cp) cyclopentadiényle qui est un membre principal de la famille de ligands plans aromatiques tels que le benzène confère à la molécule une très grande stabilité ainsi que la liaison  $\pi$ -cyclopentadiényle-métal qui possède une grande stabilité cinétique vis-à-vis de la décomposition thermique. C'est pourquoi, l'on connaît une très grande variété de composés qui contiennent cette liaison.

Les complexes sandwich bis ( $\pi$ -cyclopentadiényle) sont assez stables thermiquement et plusieurs fondent sans décomposition vers 173°C.

**Tableau II:** Quelques propriétés physiques de métallocènes [27].

	<b>Ferrocène</b>	<b>Ruthenocène</b>	<b>Osmocène</b>
T.F °C	174	199	229
T.E °C	249	278	311
T.Décomp. °C	470	610	540
Couleur	Orange	Jaune pâle	Incolore

Généralement, les composés organométalliques sont thermodynamiquement instables à l'oxydation, certains sont aussi cinétiquement instables à la température ambiante.

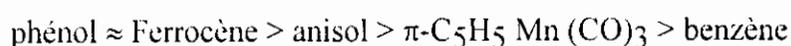
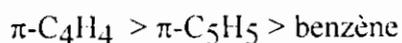


On a également observé ce comportement aromatique pour les autres métallocènes cependant, certains complexes ne peuvent pas subir les réaction de substitutions classiques car la molécule ne résiste pas aux conditions de la réaction, ou que le métal perturbe la réaction (par exemple, une oxydation conduisant à une espèce cationique peut inhiber l'attaque électrophile).

Des travaux sur l'acylation réalisée par Rauch Fischer et Grubert [28,29] montrent que la réactivité des métallocènes du groupe du fer décroît dans l'ordre suivant: ferrocène, ruthénocène, osmocène.

#### b- Effets électroniques:

L'étude de la structure moléculaire du ferrocène suggère qu'il y a une densité électronique plus élevée sur le cycle  $\pi$ -cyclopentadiényle que sur le benzène [30] ce qui montre la réactivité particulièrement élevée du ferrocène et des autres composés  $\pi$ -cyclopentadiényles vis-à-vis des réactifs électrophiles. Une étude comparative des densités électroniques et de l'ordre de réactivité des réactions d'acylation de Friedel-Crafts [31] au niveau des cycles dans les complexes a donné respectivement les séquences suivantes:



**Tableau III:** Les vitesses relatives de l'acylation de Friedel-Crafts de composés aromatiques [32].

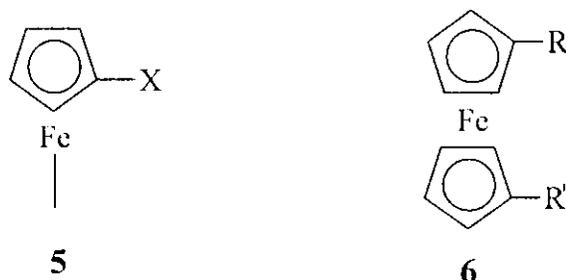
Le composé	la vitesse relative
Benzène	1.0
Acétyl ferrocène	$1.9 \times 10^2$
Mésitylène	$2.9 \times 10^3$
Pentaméthylbenzène	$1.3 \times 10^4$
Ferrocène	$3.3 \times 10^6$

### c - Réactivité des sites relatifs:

Pour les ferrocènes substitués, le substituant modifie la réactivité du cycle substitué, la réactivité relative des deux cycles et par conséquent la réactivité de la molécule toute entière. Le dérivé du ferrocène du type **5** montre une très grande réactivité lorsque le substituant X est un électrodonneur et elle est réduite par les substituants (-I) attracteurs d'électrons.

Des expériences d'acylation montrent que dans le cas d'une disubstitution le produit principal est le dérivé 1,1'-diacétylé **6**, ceci indique que les substituants (-I) attracteurs d'électrons désactivent le cycle substitué (Schéma 2).

Schéma 2:



Dans les petites quantités isolées de produits diacétylés sur le même cycle, les substituants acylés se trouvent sur le cycle  $\pi$ -cyclopentadiényle en position 1,2 plutôt qu'en position 1,3. Ainsi, la position 3 du cycle monosubstitué acétylé est relativement désactivée par rapport à la position 2.

Il faut préciser que les ferrocènes monosubstitués contiennent deux positions homoannulaires distinctes 2,5 et 3,4 et que ces effets électroniques ne sont toujours pas séparés des facteurs stériques et autres.

L'étude de 4 classes de substituants [33,34] a conduit à la conclusion que les effets de résonance apparaissent directement et principalement aux positions 3 et 4 alors que les effets inductifs sont principalement réfléchis aux positions 2 et 5.

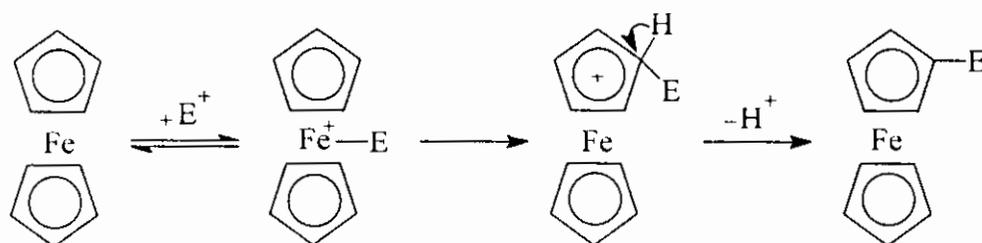
### d - Rôle de l'atome de fer:

En plus de son rôle de coordinateur et de stabilisant des radicaux cyclopentadiényle, l'atome de fer a une influence directe sur les propriétés chimiques des ferrocènes et sur le mécanisme de la substitution.

#### d -1) Réactions de substitution électrophile:

Plusieurs réactions de substitution des ferrocènes sont similaires à celles des hydrocarbures aromatiques. Dans son mécanisme de substitution électrophile des métallocènes, Richards [35] montre le rôle de l'atome de métal par une attaque initiale du métal suivie du réarrangement du cation intermédiaire qui contient la liaison E-métal en complexe cyclopentadiène avec E en position endo qui perd un proton pour donner le ferrocène substitué (éq.8).

Eq.8:



L'effet de la liaison métal-cycle dans les métallocènes peut concentrer largement la charge électronique des cycles en position endo; ce qui explique l'attaque électrophile en position endo plutôt qu'en position exo.

#### d -2) Stabilisation de l'ion $\alpha$ -carbonium:

Le cation ferrocénium  $(C_5H_5)_2Fe^+$  stabilisé par l'atome de fer, peut être isolé sous forme de sels avec des anions tels que  $BF_4^-$  et  $FeCl_4^-$  cependant, ce cation est instable dans les solutions alcalines.

Une étude détaillée basée sur les réactions de solvolysse [36] et sur des études de R.M.N [37] a montré qu'il était nécessaire que l'atome de fer réagisse directement avec la position  $\alpha$  du carbone du cycle toutefois, le mécanisme de stabilisation de ces ions demeure peu compris.

## 6 - Application:

La chimie du ferrocène est un domaine de recherche très actuel ses structures électronique et géométrique particulières alliées à sa stabilité exceptionnelle pour un composé organométallique, en font une unité structurale de base extrêmement intéressante dans des domaines aussi divers que la catalyse asymétrique (ligands chiraux), les matériaux (optique non linéaire, cristaux liquides, matériaux ferromagnétiques) ou la biochimie (antibiotiques modifiés, etc...) [38a]

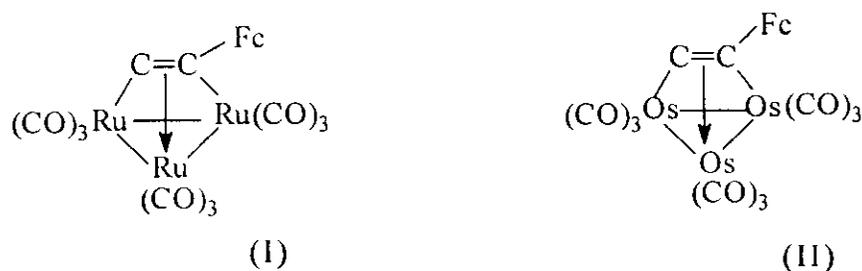
### a - Catalyseurs et indicateurs:

L'incorporation de quelques ferrocènes accélère la dégradation du polyéthylène et produit de matériaux qui, lorsqu'ils sont sous forme de mince film, présentent un intérêt agricole, notamment dans les récoltes de la pomme de terre, puisqu'ils élèvent la température du sol ainsi que la qualité nutritionnelle des cultures concernées [38b].

Des travaux récents dans le domaine de la chimie du ferrocène montrent que des ligands chiraux ferrocéniques tels que les ferrocénylphosphines [39] et les vinylferrocènes [40] peuvent être utilisés en catalyse et dans la synthèse asymétrique.

La présence du ferrocène dans les groupes isostructuraux de certains clusters (I et II) joue le rôle d'indicateur dans l'estimation de l'effet électronique du noyau de triruthénium et de triosmium sur les ligands acétylure [41] (Schéma 3)

Schéma 3:



Par ailleurs, la présence du ferrocène permet d'activer des complexes très stables vis-à-vis des réactions organométalliques [42] telles que l'élimination réductrice des complexes organoplatine.

## **b - Application dans les matériaux:**

La plupart des matériaux de cristaux liquides ont trouvé leurs applications dans la technologie [43]. particulièrement, les matériaux contenant un métal de transition qui ont montré des propriétés magnétiques, optiques, thermiques, et électroniques uniques dues au centre de métal de transition [44].

Des études intensives concernant les dérivés du ferrocène montrent que l'incorporation du ferrocène dans la construction des cristaux liquides, peut abaisser leur température critique (la température où le composé ou le cristal devient liquide) [45].

Certains composés polyaromatiques conjugués substitués par un métallocène sont employés dans les nouveaux matériaux optiques non-linéaires [46].

Le ferrocène et ses dérivés sont largement utilisés comme précurseurs de systèmes moléculaires, unités structurales des composés ou comme des éléments constitutifs dans certains matériaux qui sont employés dans les capteurs électrochimiques, et dans la modification des électrodes car les surfaces modifiées des électrodes par les dérivés pentaméthylferrocènes peuvent être utilisées comme des (Cytochrome C) [47a, b].

En outre, de minces films de polymères dérivés du ferrocène sont utilisés pour protéger les électrodes photoélectrochimiques [48].

D'autre part, l'utilisation de complexes du ferrocène et dithiolènes métal dans les appareils ou les dispositifs électriques peuvent changer leurs conductivité électriques ainsi que les propriétés magnétiques et optiques des complexes dithiolènes métal [49]

## **c - Stabilisateurs et améliorateurs:**

De récentes investigations sur certains dérivés ferrocènes [50a,b] ont révélé leurs rôles d'inhibiteurs du vieillissement du polyéthylène, de stabilisateurs photochimiques de polymères linéaires tels que les polysilanes.

L'addition de certains ferrocènes même à très faibles quantités à certains polymères, comme la cellulose, produit des fibres qui présentent une bonne résistance à la lumière, la chaleur et à l'usure [51].

Comme tous les organométalliques de métaux de transition le ferrocène est un excellent précurseur de nombreuse molécules organiques [52]. Beaucoup d'autres dérivés sont utilisés comme antidétonnants dans les essences et comme "améliorateurs de combustion" car ils aident à réduire les fumées.

Les dérivés du ferrocène contenant les éléments du groupe IV-A (Sn, Si, Ge, Pb) sont largement appliqués comme agents d'addition des lubrifiants [53] tels que le triphénylplombylferrocène le triphénylstannylferrocène, le tributylstannylferrocène, qui sont employés pour diminuer les tendances de volatilisation et de solidification des lubrifiants synthétiques tels que les polyorganosiloxanes. D'autres dérivés du groupe IV-A sont utilisés comme adhésifs des matériaux de revêtement [54]

#### **d - Application biochimique et biologique:**

Un grand nombre de ferrocènes sont appliqués comme synergiques des insecticides et des acaricides [55]. D'autres interviennent dans des métabolismes biochimiques, nous citons par exemple: la ferrocénylcholine et l'iodure de méthylferrocényltriméthylammonium qui inhibent "in vitro" l'hydrolyse de la butylcholine par l'enzyme du sérum de cheval (la butylstérase) [56], l'ion ferrocénium et l'ion 1,1'- diméthylferrocénium qui sont utilisés pour régénérer l'enzyme de glucose oxydase utilisé dans la détermination du glucose dans le sang, afin de contrôler le diabète.

# Chapitre II

**SYNTHESE DES FERROCENES  
SUBSTITUES PAR LES ELEMENTS  
DU GROUPE IV-A (Si, Sn, Ge, Pb)**

## I - INTRODUCTION:

La réactivité particulière du ferrocène en fait un composé relativement aisé à fonctionnaliser et les lithioferrocènes **7**, **8** sont les intermédiaires les plus employés et les plus efficaces dans la fonctionnalisation du ferrocène, ce sont en effet, avec les chloromercuriferrocènes **11**, **12** les métalloferrocènes les plus aisément accessibles.

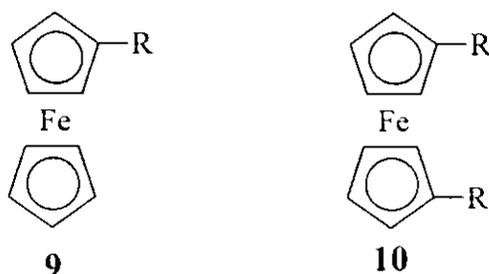
### I-1) Métallation du ferrocène:

#### a - La lithiation du ferrocène:

La métallation du ferrocène a été très étudiée [57]. Dans le cas de la lithiation, le mélange de produits obtenus après piégeage par un électrophile est constitué de lithioferrocènes mono et disubstitué **7**, **8** formés au cours de l'étape de métallation (éq. 9).

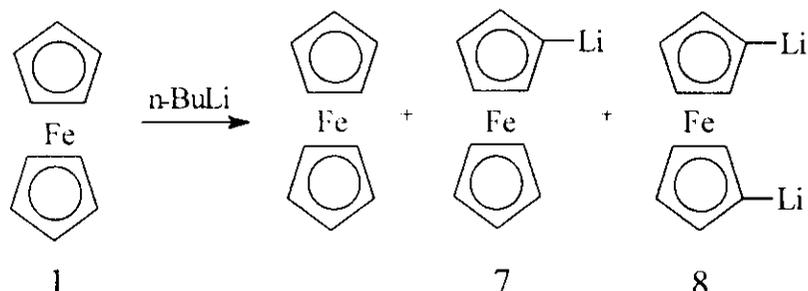
La lithiation du ferrocène a initialement été décrite simultanément par Benkeser et coll. [58] et par Nesmeyanov et coll. [59], ces auteurs ont effectué la lithiation du ferrocène par son traitement avec le *n*-Buli en excès dans l'éther, pendant des durées de métallation dépassant 12h. Dans les deux cas, le CO<sub>2</sub> est utilisé comme électrophile, et les conversions et les rendements en produits **9** et **10** sont assez faibles.

Schéma 4:



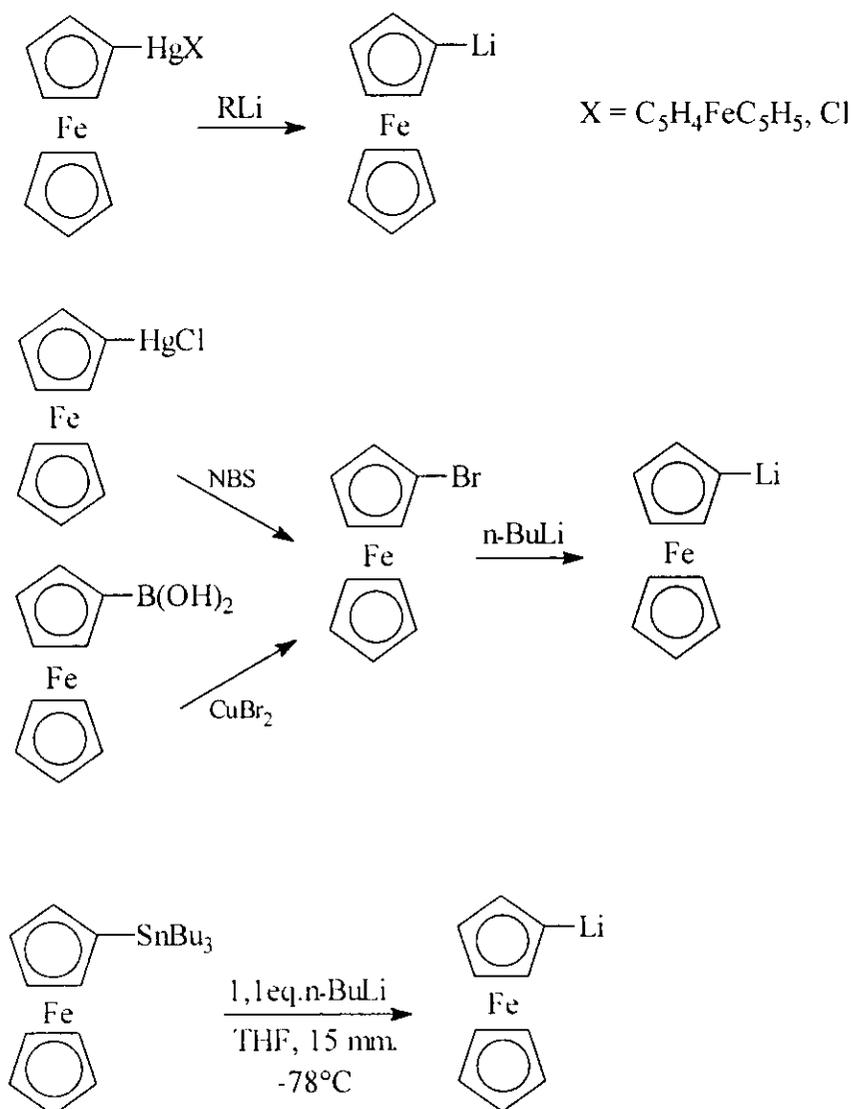
Les méthodes de synthèse du dérivés monolithioferrocène utilisant le n-BuLi ou même le t-BuLi, récemment décrite par Kagan et coll. [60] ne sont pas sélectives car la réaction est toujours accompagnée de la formation du dilithioferrocène.

Eq. 9:



Le monolithioferrocène est aussi synthétisé par des méthodes faisant intervenir des ferrocènes substitués comme réactifs (Schéma 5).

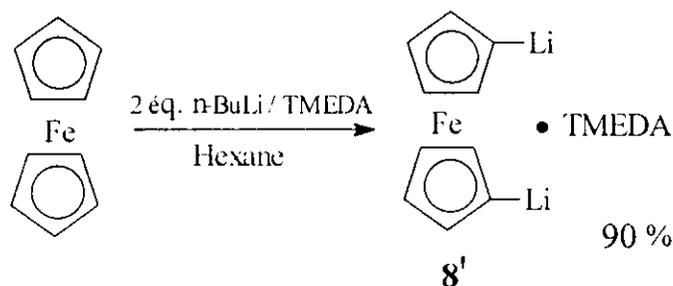
Schéma 5:



Le dilithioferrocène est aussi un important dérivé intermédiaire utile dans la préparation de plusieurs dérivés disubstitués.

Le traitement du ferrocène par le *n*-BuLi en présence du tétraméthyléthylènediamine TMEDA permet d'accéder aux dérivés 1,1' dilithioferrocènes avec un rendement de l'ordre de 90% par rapport au ferrocène [61] (éq. 10).

Eq.10:

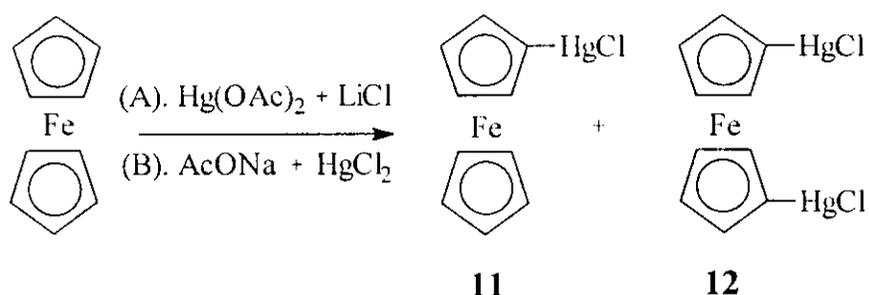


Ces dérivés sont aussi préparés seuls par traitement du 1,1'-bis(chloromercuri)ferrocène avec l'éthyllithium [62].

#### b - La mercuration du ferrocène:

Les dérivés mercuriferrocènes sont des précurseurs de substances qui ont trouvé leur application industrielle. Des travaux décrits par A. N. Nesmeynov [63] puis par M. D. Rausch [64] permettent d'accéder facilement aux dérivés chloromercuriferrocènes via deux procédés schématisés succinctement comme suit dans l'équation 11.

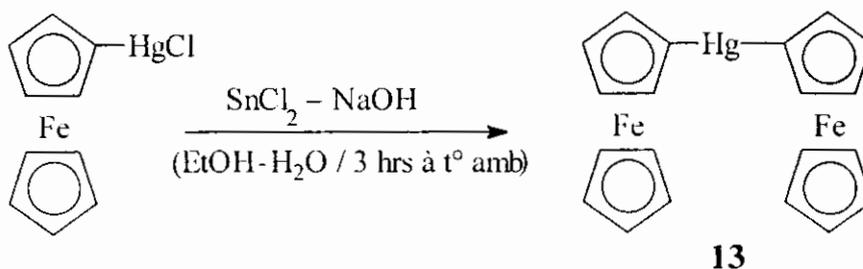
Eq.11:



Les dérivés chloromercuriques sont facilement séparables grâce à la solubilité du dérivé monosubstitué **11** dans le *n*-butanol [63] ou dans le chlorure de méthylène [65].

Le chloromercuriferrocène est converti en diferrocenylmercure **13** par action réductrice du stannite de sodium [66] (éq.12).

Eq.12:

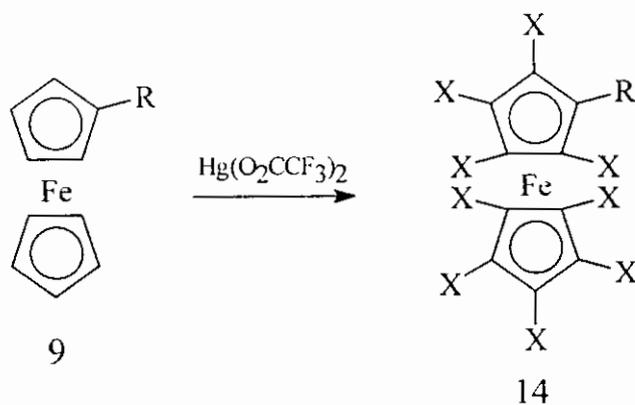


Les réactions du 1,1'-bis (chloromercuri)ferrocène sont généralement parallèles à celles du dérivé monosubstitué.

### c - La polymérisation:

Le traitement des dérivés du type **9** avec le trifluoroacétate conduit aux dérivés mercuriés correspondants **14** avec des rendements élevés (éq.13)

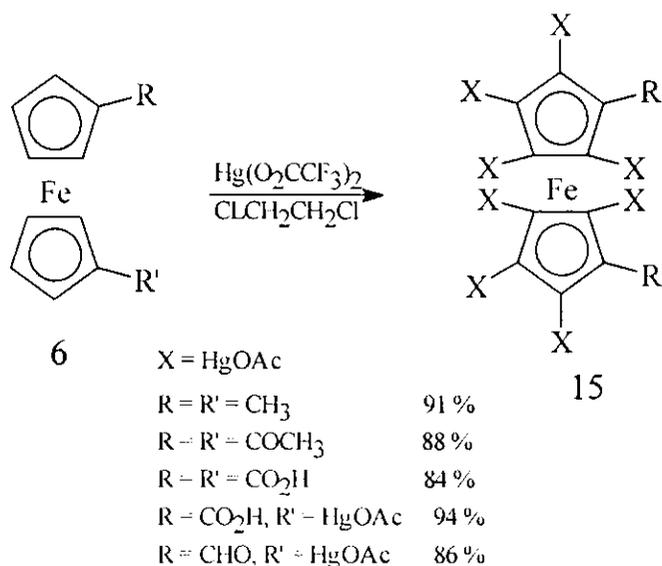
Eq.13:



R = Me, Et, CN, COMe, CHO  
X =  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$

Récemment, la polymérisation des dérivés disubstitués du type **6** est effectuée par le 1,2 dichloroéthane [67] en employant l'acétate de mercure (éq.14).

Eq.14:



## II - Synthèse de quelques dérivés organo-stannyl, silyl ou germanylferrocènes:

### - Introduction:

Beaucoup de dérivés ferrocènes dans lesquels un atome de silicium, d'étain, de germanium ou de plomb est lié au noyau du ferrocène, ont été synthétisés et ont manifesté une grande valeur heuristique.

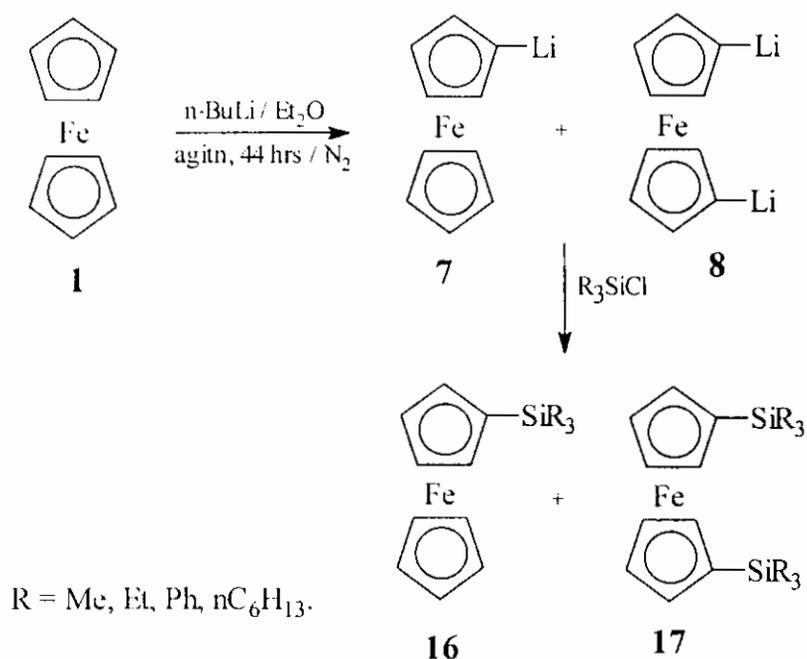
### II - 1) Synthèse de dérivés du type FcMR<sub>3</sub>: (M = Si, Sn).

#### a - Les composés silylferrocènes (ou ferrocenylsilanes):

L'étude de la synthèse de triphénylsilylferrocènes (ou triphénylferrocénysilane) prenant comme dérivé de départ le lithioferrocène traité par le dérivé chlorotriphénylsilane, a permis une extension aux triméthylsilylferrocène, et au tri-(n-hexyl)silylferrocène [66,68-70].

En fait, ces réactions de silylation ne sont pas univoques et conduisent à un mélange de dérivés silylferrocènes mono- et disubstitués (Schéma 6).

Schéma 6:



**Tableau IV:** Quelques sélections de synthèse de silylferrocènes monosubstitués du type 16 à partir d'un ferrocène monosubstitué.

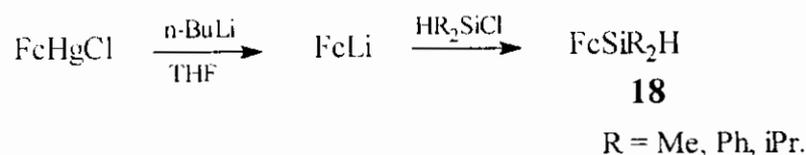
Ferrocène de départ	Réactif	Produit final	Rdt. %	Réfs.
FcNa	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	FcSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	62
FcLi	//	//	19	68b
FcNa	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	FcSi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	8	68, 69
FcLi	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	FcSi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	27, 65	62, 68
FcBr	//	//	60	54
FcLi	(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	FcSi(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	32	70, 69

**Tableau V:** Quelques sélections de synthèse de silylferrocènes disubstitués du type **17** à partir d'un ferrocène disubstitué.

Ferrocène de départ	Réactif	Le produit final	Rdt. %	Réfs.
Fe'Li <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	Fe(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	27	66
Fe'Na <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	Fe(Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	70
Fe'Li <sub>2</sub>	(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	Fe(Si(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7 - 50	69
Fe'Li <sub>2</sub>	(n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	Fe(Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35	68, 58

Les résultats obtenus montrent que l'emploi d'un mélange de lithioferrocènes comme point de départ ne permet jamais un accès facile aux dérivés monosubstitués compte tenu des faibles rendements obtenus et surtout des séparations fastidieuses qu'il faut entreprendre pour libérer les dérivés mono des dérivés disubstitués d'une part et des lithioferrocènes de départ d'autre part. Pour remédier à ces inconvénients, K. H. Pannell et coll. [71] ont utilisé le ferrocényllithium préparé à partir du chloromercuriferrocène, et du n-BuLi, pour synthétiser les dérivés ferrocényldiorganosilanes **18** (éq.15).

Eq.15:



Les dérivés 1,1'-bis(diorganosilyl)ferrocène 1,1'-Fc'(SiR<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> **19** sont aussi obtenus par traitement du dilithioferrocène avec les dérivés chlorodiorganosilanes (R<sub>2</sub>HSiCl) (éq.16).

Eq. 16:

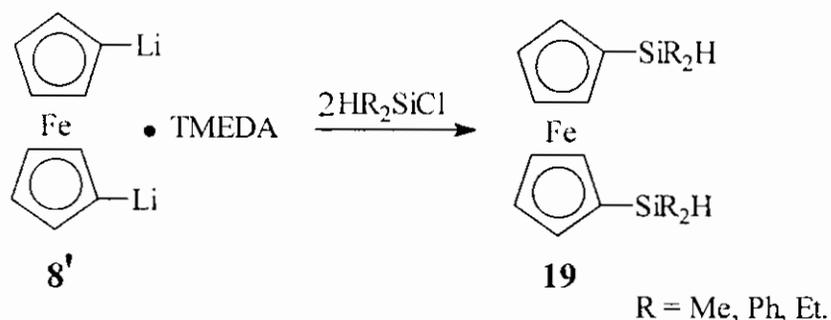
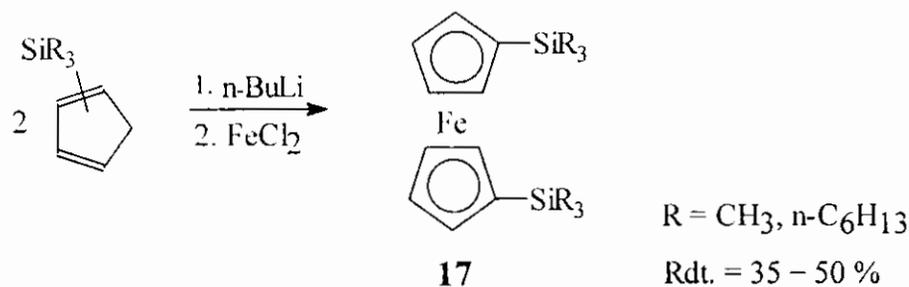


Tableau VI: Quelques sélections de synthèse de diorganosilyl-ferrocènes du type 18 et 19.

Radical R	Dérivés de départ	Réactifs utilisés	Conditions / Solvants	Rdt. %	Refs.
CH <sub>3</sub>	FcLi	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HSiCl	Agitation 20 hrs, à 25°C dans le THF	66	71
i-Pr	FcLi	Hi-Pr <sub>2</sub> SiCl	Agitation 45 mm, à 35°C dans l'éther diéthylique.	28	72
CH <sub>3</sub>	1,1'-Fc'Li <sub>2</sub>	HMe <sub>2</sub> SiCl	Reflux 1h, dans l'hexane	88	72

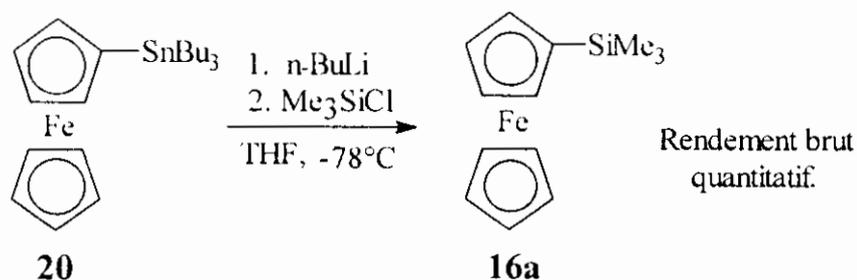
La synthèse des dérivés 1,1'-disubstitués **17** selon un chemin réactionnel univoque, partant d'un cyclopentadiénysilane traité avec le n-BuLi, puis le chlorure ferreux anhydre, établi par H. Rosenberg [73], a permis de surmonter les difficultés de séparation et par la même, d'améliorer le rendement (50%) (éq.17).

Eq.17:



La transmétallation de **20**, isolé à partir des mélanges de produits issus de la réaction de lithiation précédemment décrite par le n-BuLi à -78°C dans le THF, suivie du piégeage par Me<sub>3</sub>SiCl, conduit quantitativement au triméthylsilylferrocène [74] (éq.18).

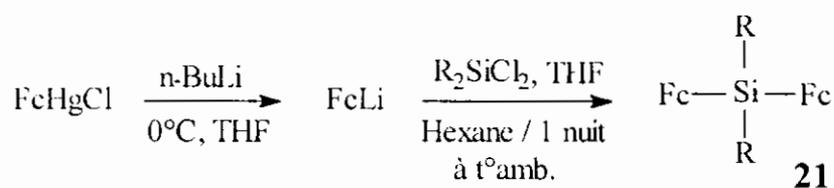
Eq.18:



Le tributylstannylferrocène a été utilisé comme précurseur de plusieurs ferrocènes monosubstitués avec des rendements atteignant 90%.

Le traitement du monolithioferrocène avec le dichlorodiorganosilane conduit au diferrocenyldiorganosilane [54] (éq.19)

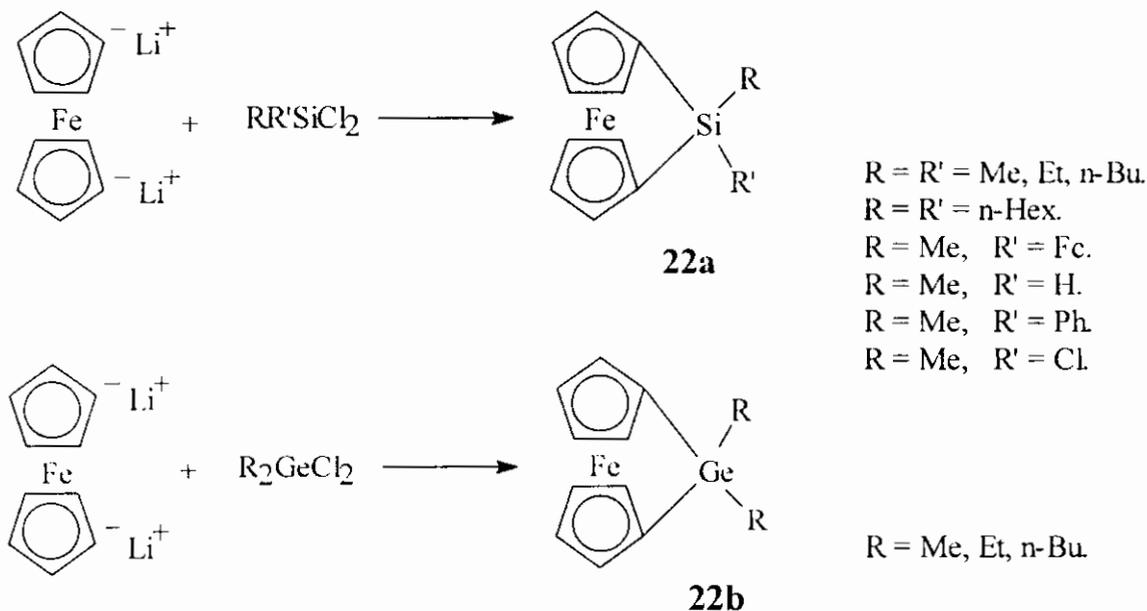
Eq.19:



R = Ph, Me, Cl

Beaucoup de composés siliciés et germaniés utilisés comme intermédiaires pour la synthèse de matériaux élastomères, résines, adhésifs plastiques, fluides hydrauliques,...., ont vu le jour, tels que les ferrocénophanes **22a,b** (éq.20).

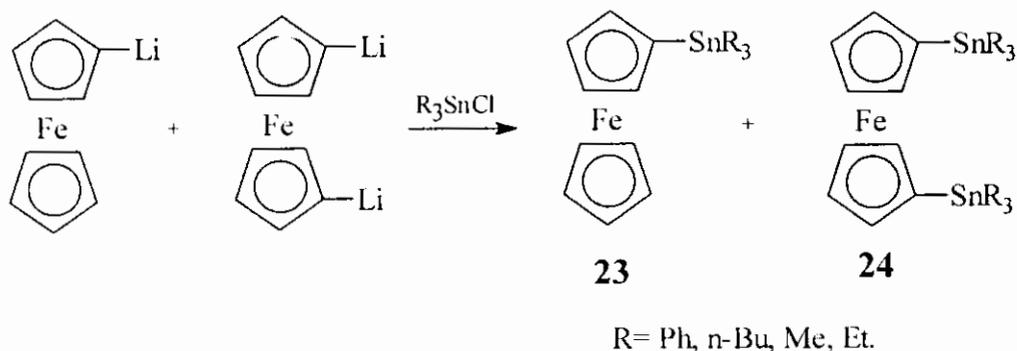
Eq. 20:



**b - Les composés stannylferrocènes (ou ferrocénylstannanes).**

J. P. Pellegrini et coll. [53] se sont basés sur les travaux élaborés par R. A. Benkeser [68b] portant sur la préparation des silylferrocènes pour synthétiser plusieurs stannylferrocènes en faisant appel à la réaction du mélange de mono- et du 1,1'-dilithioferrocène avec les chlorostannanes de formule générale  $R_3SnCl$  (éq.21).

Eq.21:



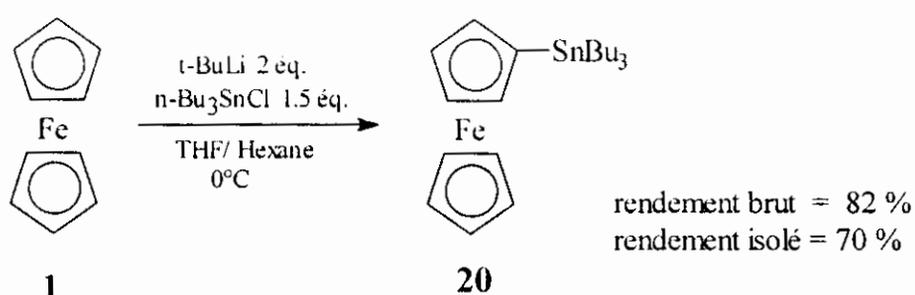
**Tableau VII:** Quelques sélections de synthèse de triorganostannylferrocènes du type  $(\text{FcSnR}_3)$  23.

Ferrocène de départ	Réactif	Produit final	Rdt. %	Réfs.
FcLi	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}$	$\text{FcSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	10	53
FcLi	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	$\text{FcSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	28	53
FcBr	//	//	71	54

Pour obtenir des dérivés triorganostannylferrocènes avec des rendements généralement supérieurs à ceux obtenus à partir des lithioferrocènes et en évitant les séparations fastidieuses, T. E. Bitterwolf et coll. [75] ont traité le diferrocenylmercure avec un hexaorganodistannane  $\text{R}_3\text{Sn-SnR}_3$ , mais cette méthode accuse des difficultés dans la préparation des réactifs hexa-organodistannanes qui doit être réalisée dans des tubes scellés et dans des conditions assez peu commodes.

La synthèse du n-tributylstannylferrocène **20** qui est un précurseur de ferrocènes monosubstitués est effectué à grande échelle (éq.22).

Eq.22:



L'utilisation du trim\u00e9thylstannylferroc\u00e8ne comme pr\u00e9curseur de ferroc\u00e8nes monosubstitu\u00e9s a \u00e9t\u00e9 d\u00e9crite [76], mais la synth\u00e8se de ce pr\u00e9curseur selon la voie pr\u00e9c\u00e9dente conduit \u00e0 des rendements assez faibles d\u00fas \u00e0 l'instabilit\u00e9 des produits obtenus.

Une nouvelle strat\u00e9gie permettant un acc\u00e8s univoque facile et quantitativ aux d\u00e9riv\u00e9s  $\text{FcSnR}_3$  et  $\text{Fc}_2\text{SnR}_2$  a \u00e9t\u00e9 \u00e9tablie par Z. Kabouche et N. Guyen Huu Dinh [77].

Cette stratégie utilise comme dérivé de départ le diferrocénylmercure traité par les sulfures de bis(triorganostannanes) ou hexaorganostannanes du type  $(R_3Sn)_2S$  et les sulfures de diorganostannanes ou (diorganostannothianes) du type  $R_2SnS$ , selon le schéma réactionnel suivant:

Schéma 7 :

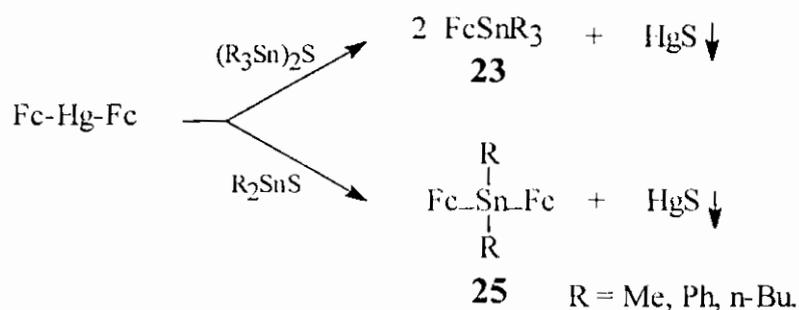


Tableau VIII : Résultats de synthèse des diorganodiferrocénylstannanes de formule générale  $\text{Fc}_2\text{SnR}_2$  **25** [77].

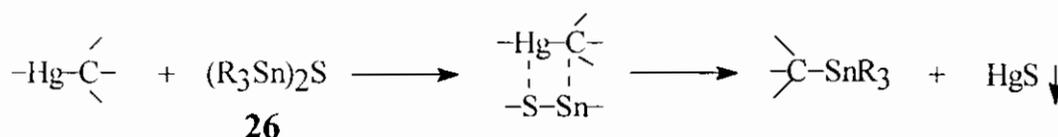
Le sulfure ajouté à Fc-Hg-Fc	R	Conditions / Solvants	Rdt. %
$(\text{Me}_2\text{SnS})_3$	Me	1) Tol. à reflux / $\text{N}_2$ ; 2 h 2) Xyl. à reflux / $\text{N}_2$ ; 30'	96
$(\text{n-Bu}_2\text{SnS})_3$	n-Bu	(1) (2)	92
$(\text{Ph}_2\text{SnS})_3$	Ph	(1) (2)	86

**Tableau IX:** Résultats de synthèse des triorganostannylferrocènes du type **23**  $\text{FcSnR}_3$  [77].

Le sulfure ajouté à <b>Fe-Hg-Fe</b>	R	Conditions / Solvants	Rdt. %
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$	Me	Dioxane à reflux / $\text{N}_2$ ; 3h	96
$(\text{n-Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$	n-Bu	//	93
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$	Ph	//	86

Le mécanisme réactionnel général est basé sur le passage via un complexe intermédiaire à 4 centres qui se réarrange pour conduire aux produits attendus (Schéma 8).

**Schéma 8:**



Les sulfures utilisés sont préparés comme décrit dans la littérature via plusieurs procédés dont les plus pratiques résumés dans le Tableau suivant:

**Tableau X :** Préparation de sulfures du type  $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{S}$  **26** et  $(\text{R}_3\text{SnS})_3$  **27**.

Sulfure	Réactifs	conditions / Solvants	Rdt. %	Refs.
$(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{S}$ R = Me, Ph, Bu.	$\text{R}_3\text{SnCl} + \text{Na}_2\text{S}$ $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$	1) reflux dans EtOH / 2 h 2) agitn. dans $\text{H}_2\text{O}$ / 1 h	85 - 90	78
$(\text{R}_2\text{SnS})_3$ R = Me, Ph, Bu	$\text{RSnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ $(\text{R}_2\text{SnO})_3 + \text{H}_2\text{S}$	(1) (2)	79 - 86	77

### III - DESCRIPTION DES TRAVAUX ET DISCUSSION DES RESULTATS :

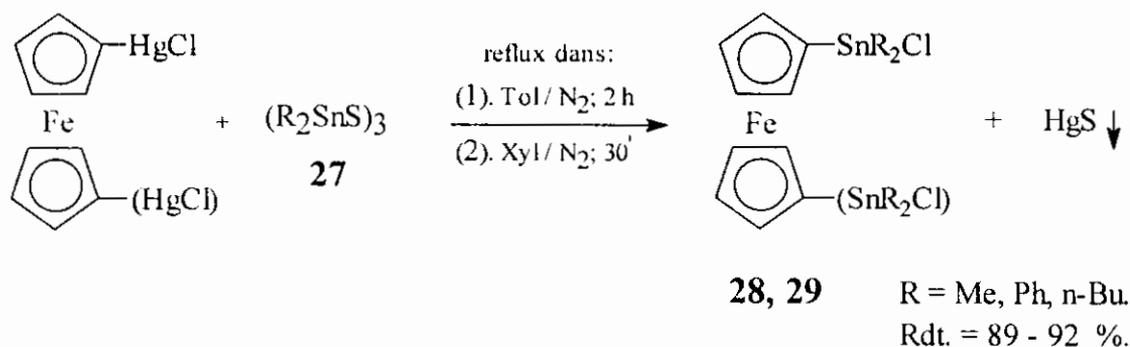
#### 1 - Synthèse et données spectroscopiques des dérivés du type $\text{FcMR}_2\text{Cl}$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$ )

##### a - Les composés chlorodiorganostannylferrocènes :

##### a - 1) La synthèse :

L'adaptation du principe de synthèse des dérivés de formule générale  $\text{FcSnR}_3$  et  $\text{Fc}_2\text{SnR}_2$  décrit par Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh [77] aux chloromercuriferrocènes permet d'accéder aux chlorodiorganostannylferrocènes mono- et disubstitués  $\text{FcSnR}_2\text{Cl}$  et  $\text{Fc}(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$  [77] (éq. 23).

Eq.23



Au début, nous avons songé à reprendre les manipulations concernant la synthèse de ces dérivés en gardant le même mode opératoire afin de nous assurer de la reproductibilité de cette nouvelle méthode où le chloromercuriferrocène est traité avec un sulfure de diorganostannane ( $\text{R}_2\text{SnS}$ )<sub>3</sub> dans le toluène à reflux.

Le mélange maintenu sous azote sec, devient noir après 2 heures de réaction. Il est bien évident que cette couleur noire est attribuée au sulfure de mercure qui a précipité.

Après filtration et évaporation, on obtient les dérivés chlorodiorganostannylferrocène 28, 29 qu'on purifie par recristallisation. Les résultats obtenus montrent que cette méthode est amplement reproductible.

**Tableau XI** : Synthèse de dérivés chlorodiorganostannylferrocènes **28, 29**.

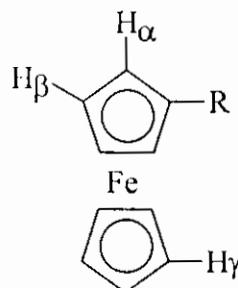
Produit	Réactifs	Conditions / Solvants	Rdt. %
$\text{Fc}'(\text{SnPh}_2\text{Cl})_2$	$\text{Fc}'(\text{HgCl})_2 + (\text{Ph}_2\text{SnS})_3$	Tol., à reflux / $\text{N}_2$ ; 2h	90
$\text{FcSnMe}_2\text{Cl}$	$\text{FcHgCl} + (\text{Me}_2\text{SnS})_3$	//	89
$\text{Fc}'(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$	$\text{Fc}'(\text{HgCl})_2 + //$	//	92

Les sulfures utilisés sont préparés selon la méthode décrite par Z. Kabouche et N' Guyen Huu Dinh [77] (Tableau X).

**a - 2) Caractéristiques spectroscopiques :**

La plupart des produits obtenus ont été identifiés par les méthodes classiques d'analyse :

- Spectroscopie R.M.N.  $^1\text{H}$ .
- Spectroscopie infra-rouge.
- Spectrométrie de masse.



- Spectroscopie R.M.N  $^1\text{H}$ .

Les ferrocènes monosubstitués montrent 3 signaux distincts : un singulet pour les protons ( $\text{H}_\gamma$ ) du cycle non substitué et des triplets pour les protons ( $\text{H}_\alpha$ ) et ( $\text{H}_\beta$ ).

Le singulet correspondant aux protons ( $\text{H}_\gamma$ ) disparaît dans le cas des ferrocènes disubstitués qui montre 2 signaux distincts : un triplet de 4 protons ( $\text{H}_\alpha$ ) et un triplet de 4 protons ( $\text{H}_\beta$ ).

Les déplacements chimiques et leurs attributions sont résumés dans le Tableau XII.

**Tableau XII :** R.M.N<sup>1</sup>H des dérivés FcSnR<sub>2</sub>Cl et Fc'(SnR<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>.

Composé	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>R</sub>
FcSnMe <sub>2</sub> Cl	3,96 (2H, t)	4,29 (5H, s)	4,35 (2H, t)	0,82 (3H, d) ; 1,10 (3H, d). J <sup>119</sup> Sn-CH <sub>3</sub> ≈ 61 Hz
Fc'(SnPh <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	4,30 (4H, s)		4,39 (4H, s)	7,1 - 7,8 (20H, m)
Fc'(SnMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	4,38 (4H, t)		4,47 (4H, t)	0,85 (3H, d) ; 1,18 (3H, d). J <sup>119</sup> Sn-CH <sub>3</sub> ≈ 60 Hz

- Spectroscopie infra-rouge :

L'étude IR vient conforter celle déjà réalisée en R.M.N<sup>1</sup>H. On constate la présence de 3 bandes typiques à 3050 - 3105, 1106, 999 cm<sup>-1</sup> propres au ferrocène. La bande à 3100 cm<sup>-1</sup> a été attribuée aux vibrations de valence des liaisons C-H et la bande à 1106 cm<sup>-1</sup> a été attribuée aux vibrations de valence symétriques des cycles cyclopentadiényle. En fait, cette bande à 1106 cm<sup>-1</sup> disparaît dans le cas des ferrocènes 1,1'-disubstitués.

Les bandes caractéristiques constatés sont indiqués dans le Tableau XIII.

**Tableau XIII:**

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Observations
3050	m	v(C-H) du ferrocène
1420	m-F	v(C-C) vibration de valence
1180-1150	m	v(C-H)
1106	TF	Absorption des Cp mono-substitués.
1065, 735	m-F	bande typique Sn-ph
998	F	absorption propre au ferrocène
820	TF	v(Sn-C) vibration de rotation
540	m-F	v(Sn-C)
335	F	v(Sn-Cl)
1465	m-F	v(C-C) absorption benzénique (arôm.)
1375	m-F	v(Sn-CH <sub>3</sub> ), (Sn-CH <sub>2</sub> ).

- Spectroscopie de masse :

Après examen des spectres de masse enregistrés pour les dérivés chlorodiorganostannylferrocènes synthétisés, il apparaît dans tous les cas, des pics moléculaires moins intenses que les fragmentations accompagnées qui correspondent à une perte d'un chlore, de 2 chlores, d'un méthyle, de 2 phényles, 4 phényles, 4 butyles....

On constate aussi que tous les dérivés synthétisés présentent des fragmentations analogues à  $m/z = 185, 121, 93, 56, \dots$  dûes respectivement aux ions  $C_{10}H_9Fe^+$ ,  $C_5H_5Fe^+$ ,  $C_3H_5Fe^+$ ,  $Fe^+$ .

### **b - Synthèse des dérivés chloromercuriferrocènes :**

#### **b - 1) La synthèse :**

Les dérivés chloromercuriferrocènes sont préparés comme décrit la littérature avec certaines modifications introduite par Z. Kabouche et N' Guyen Huu Dinh [77] qui ont traité le ferrocène [après dissolution totale dans un excès de solvants (MeOH - H<sub>2</sub>O)] avec l'acétate de mercure (en proportion 5 :1). Le rendement en monochloromercuriferrocène obtenu est supérieur à 55 %.

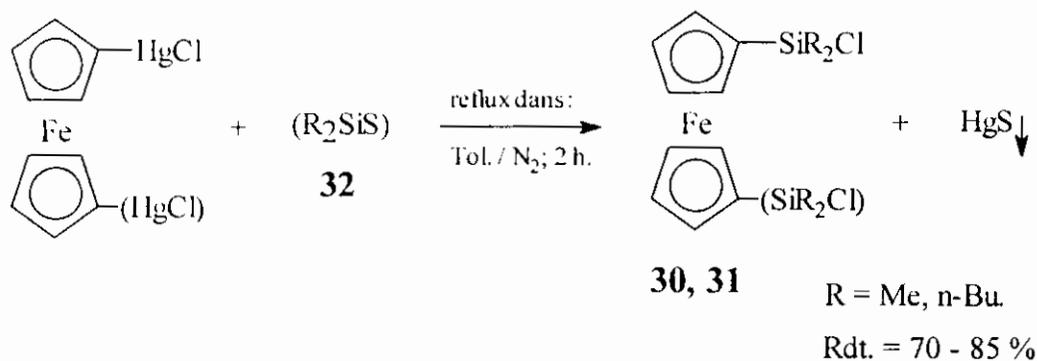
#### **b - 2) Les données spectroscopiques :**

Comme nous l'avons déjà vu pour les dérivés monosubstitués, le monochloromercuriferrocène montre 3 signaux distincts : à 3,48 ppm ( $2H_{\alpha}$ , t,  $Cp_{subs}$ ), 3,84 ppm ( $5H_{\gamma}$ , s,  $Cp_{non\ subs}$ ) et 4,06 ppm ( $2H_{\beta}$ , t,  $Cp_{subs}$ ).

Les protons  $\alpha$  résonnent à champ plus fort que les protons  $\beta$ , en raison de l'effet électrodonneur du substituant -HgCl qui offre un blindage plus important aux protons  $\alpha$ .

Le spectre de masse donne (en plus des pics relatifs aux ferrocènes) un pic caractéristique à  $m/z = 421$  relatif à l'ion moléculaire [ $M^+$ ].

Eq.25 :



Nous avons synthétisé les dérivés **30**, **31** en partant du mono- et du 1, 1' bis (chloromercure)ferrocène traités avec les sulfures de diorganosilane.

Il faut noter que ces dérivés silylés sont moins stables que leurs homologues stannylés, ce qui impose des conditions de chauffage plus douces.

**Tableau XIII** : Synthèse de dérivés chlorodiorganosilylferrocène **30**, **31**.

Produits	Réactifs	Conditions / solvants	Rdt. %
FeSiBu <sub>2</sub> Cl	FcHgCl + (Bu <sub>2</sub> SiS) <sub>3</sub>	- Tol. à reflux / N <sub>2</sub> ; 2hrs.	82
Fe(SiBu <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	Fc(HgCl) <sub>2</sub> + //	//	85
FeSiMe <sub>2</sub> Cl	FcHgCl + (Me <sub>2</sub> SiS) <sub>3</sub>	- Tol. à reflux / N <sub>2</sub> ; 2hrs.	70

### c - 3) Les données spectroscopiques :

Le spectre R.M.N<sup>1</sup>H du dérivé chlorodibutylsilylferrocène présente 4 signaux distincts; 3 signaux caractéristiques au motif commun à 4.05 ppm (2H<sub>β</sub>, t, Cp<sub>subs.</sub>), 4.44 ppm (2H<sub>α</sub>, t, Cp<sub>subs.</sub>), 4.21 ppm (5H<sub>γ</sub>, s, Cp<sub>non subst.</sub>). et un signal de 18 protons au groupement butyl qui résonne à champ relativement fort à 0.85 - 1.74 ppm (18H<sub>R</sub>, m, n-Bu)

Le spectre IR montre en plus des bandes caractéristiques au ferrocène trois autres bandes fortes à 330 et 540 cm<sup>-1</sup> et qui sont associées à Si-Cl, Si-C.

Dans le spectre IR, on observe (en plus des bandes caractéristiques aux ferrocènes) deux autres bandes fortes à 1143 et 873  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont associées à (Hg-Cl).

Nous avons enregistré les spectres du chloromercuriferrocène qui constitue un réactif de base.

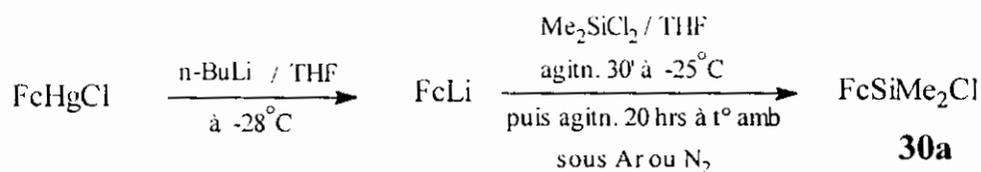
### c - Les composés chlorodiorganosilylferrocènes :

#### c - 1) Introduction :

La synthèse du chlorodimethylsilylferrocène effectuée pour la première fois par M.D. Rausch et G. C. Schloemer [79a], utilisant les lithioferrocènes, a été réalisée avec un rendement de 10%. Les mêmes auteurs [79b] ont repris la même expérience en présence du TMEDA, mais avec des rendements toujours faibles (28%).

Récemment, la méthode établie par K. Pannell et H. Sharma [71] employant les lithioferrocènes synthétisés à partir de la transmétallation du chloromercuriferrocène a permis d'atteindre un rendement de 78 % en dérivé chlorodiméthylsilylferrocène (éq. 24).

Eq.24:



#### c - 2) La synthèse:

Comme nous l'avons déjà vu, les exemples de lithiation du ferrocène décrits dans la littérature ne permettent pas d'obtenir de bons résultats à cause des difficultés de séparation des produits. Pour ces raisons et après l'élaboration d'une nouvelle stratégie de synthèse qui constitue un voie d'accès facile, univoque et quantitative aux dérivés organostannylferrocènes, nous n'avons pas trouvé d'inconvénients à adopter cette stratégie à la synthèse des dérivés chlorodiorganosilylferrocènes .

Comme tous les ferrocènes monosubstitués, le chlorodiméthylsilylferrocène montre 3 signaux à 4.00 ppm ( $2H_{\beta}$ , t,  $Cp_{\text{subs}}$ ), 4.38 ppm ( $2H_{\alpha}$ , t,  $Cp_{\text{subs}}$ ), 4.13 ppm ( $5H_{\gamma}$ , s,  $Cp_{\text{non subs.}}$ ) et un signal de 6 protons attribué aux deux groupements méthyl à 0.60 ppm ( $6H_{\text{R}}$ , s,  $\text{SiMe}_2$ )

L'étude du spectre IR confirme la présence de trois bandes à 335, 1376, 815  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués respectivement à Si-Cl, Si-Me, Si-C (rot.).

Pour les dérivés disubstitués du ferrocène le singulet correspondant aux protons( $H_{\gamma}$ ) disparaît. Alors, le spectre R.M.N<sup>1</sup>H du 1,1'-bis-(chlorodibutylsilyl)ferrocène montre 3 signaux distincts: un triplet de 4 protons à 4.28 ppm ( $H_{\alpha}$ ) et un triplet de 4 protons à 4.15 ppm ( $H_{\beta}$ ) et un multiple de 72 protons à (0.88- 1.74) ppm (n-Bu).

Le spectre IR montre trois bandes typiques à 3050, 3105 et 999  $\text{cm}^{-1}$  propre au ferrocène et deux autres bande à 1375, 330  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuée à l'absorption du Si-CH<sub>2</sub> et Si-Cl.

Comparativement aux protons du chloromercuriferrocène, les protons des dérivés (30a,b) résonnent à champ plus faible du fait de l'électronégativité apportée par le groupement  $\text{SiR}_2\text{Cl}$ .

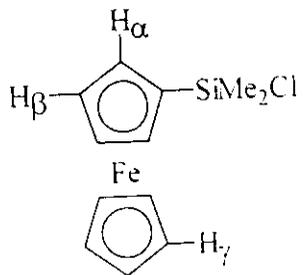
DAF0042C.497  
DATE 14-7-96

SF 250.133  
SY 100.0  
Q1 3900.000  
SI 16384  
TD 16384  
SW 5000.000  
HZ/PT .610

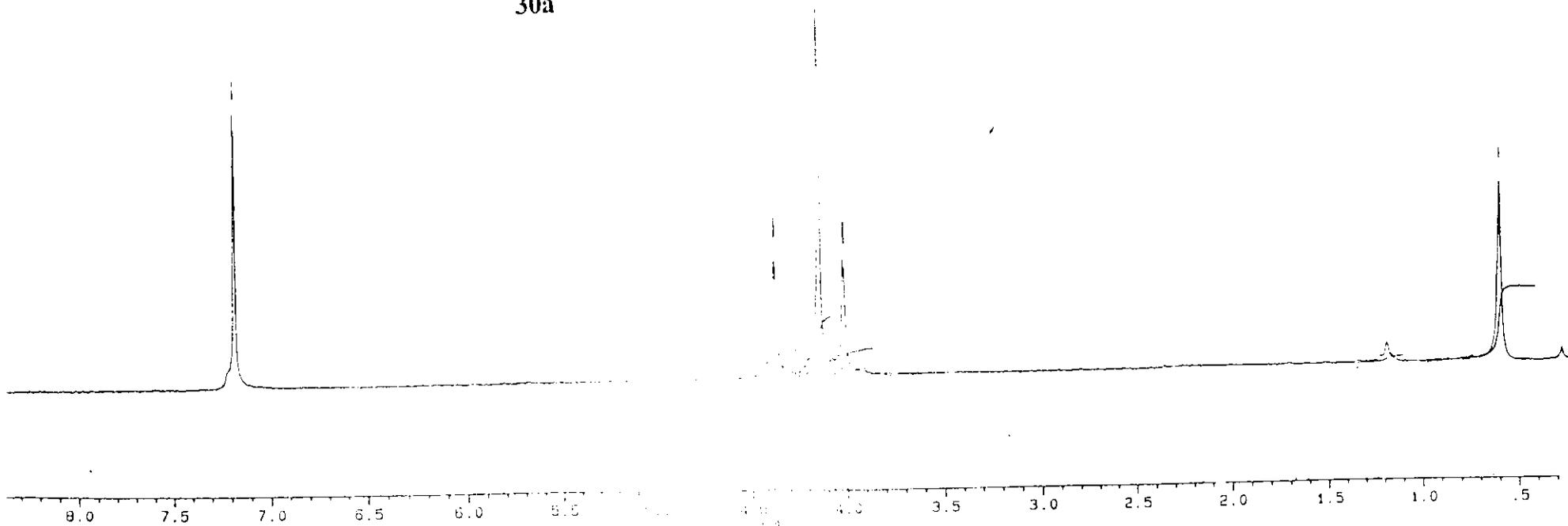
PW 5.0  
RC 1.000  
AQ 1.633  
RG 51  
CG 15  
TE 237

F4 7300  
Q1 -20000.000  
CP 532 PG  
FB .300  
GB 0.0  
CX 33.00  
CY 0.0  
G1 9.572P  
G2 .298P  
HZ/CM 54.465  
PPM/CM .218  
SR 2359.91

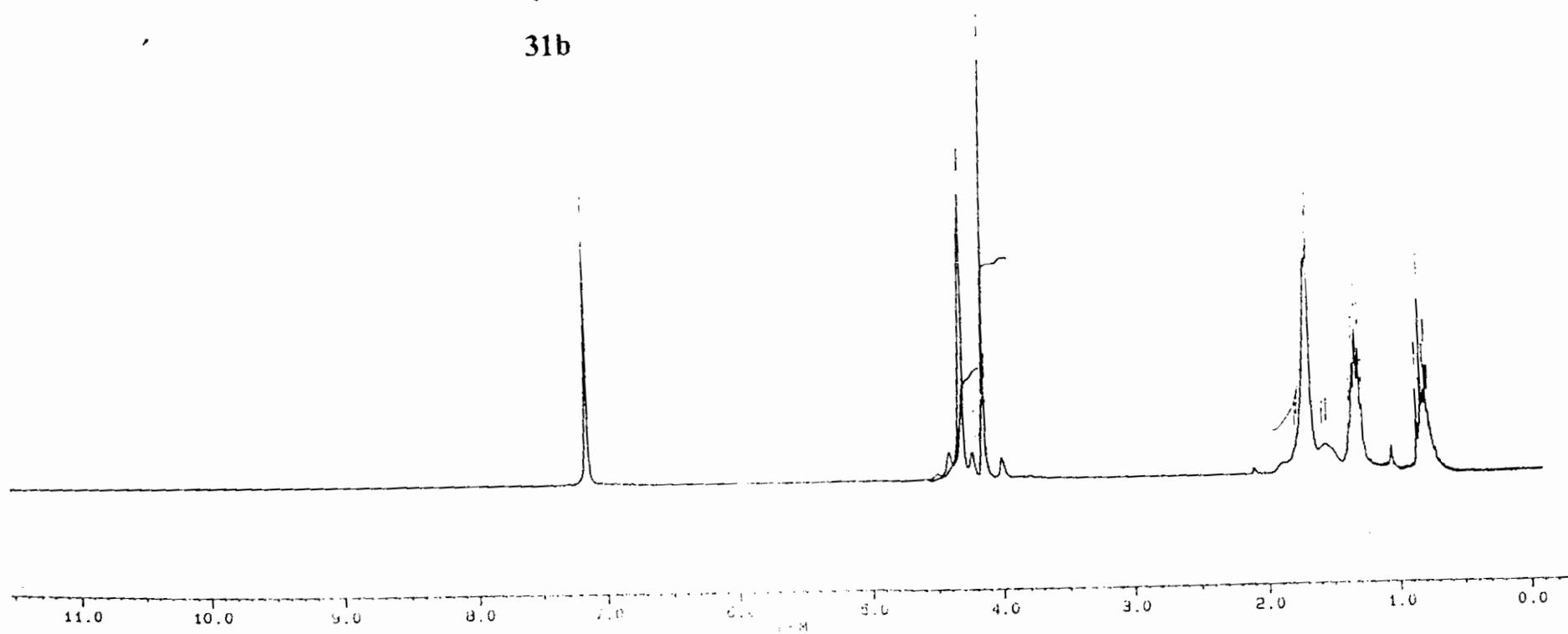
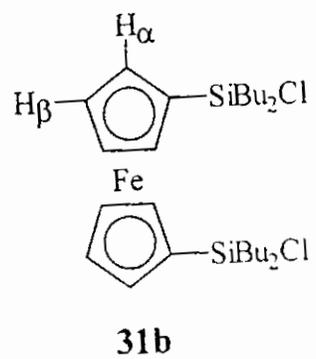
Spectre 1: R.M.N. ( $^1\text{H}_2\text{CDCl}_3$ ) du composé chlorodiméthylsilylferrocène **30a**



**30a**



Spectre 2: R.M.N. ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé 1,1'-bis-(chlorodibutylsilyl)ferrocène **31b**

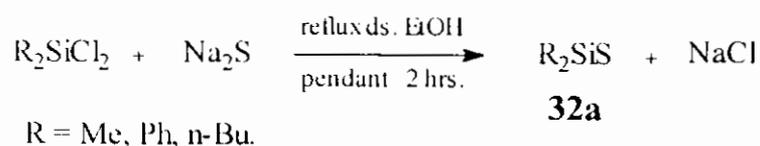


**d- Les sulfures de diorganosilanes (ou diorganosilylthianes) inédits :**

**d - 1) La synthèse :**

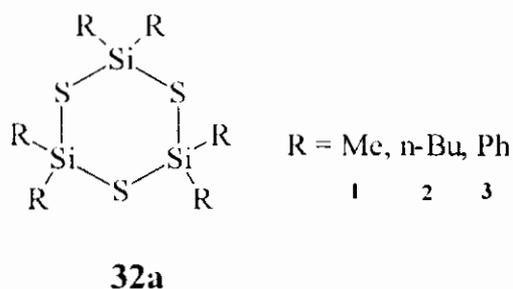
Afin d'accéder aux dérivés diorganosilylthiane  $R_2SiS$  inédits, nous avons procédé par analogie avec les méthodes employées dans la synthèse des dérivés  $(R_2SnS)_3$  en deux étapes via la synthèse des dérivés hexaorganodistannoxanes  $(R_3Sn)_2O$  (éq. 26).

Eq.26:



Il faut noter que ces réactifs se présentent sous forme de trimères cycliques (cyclotrisilanothianes) (par analogie avec les réactifs  $R_2SnS$  et  $R_2SnO$ ) de formule générale **32a** synthétisés par Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh [77].

Schéma 6:



Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

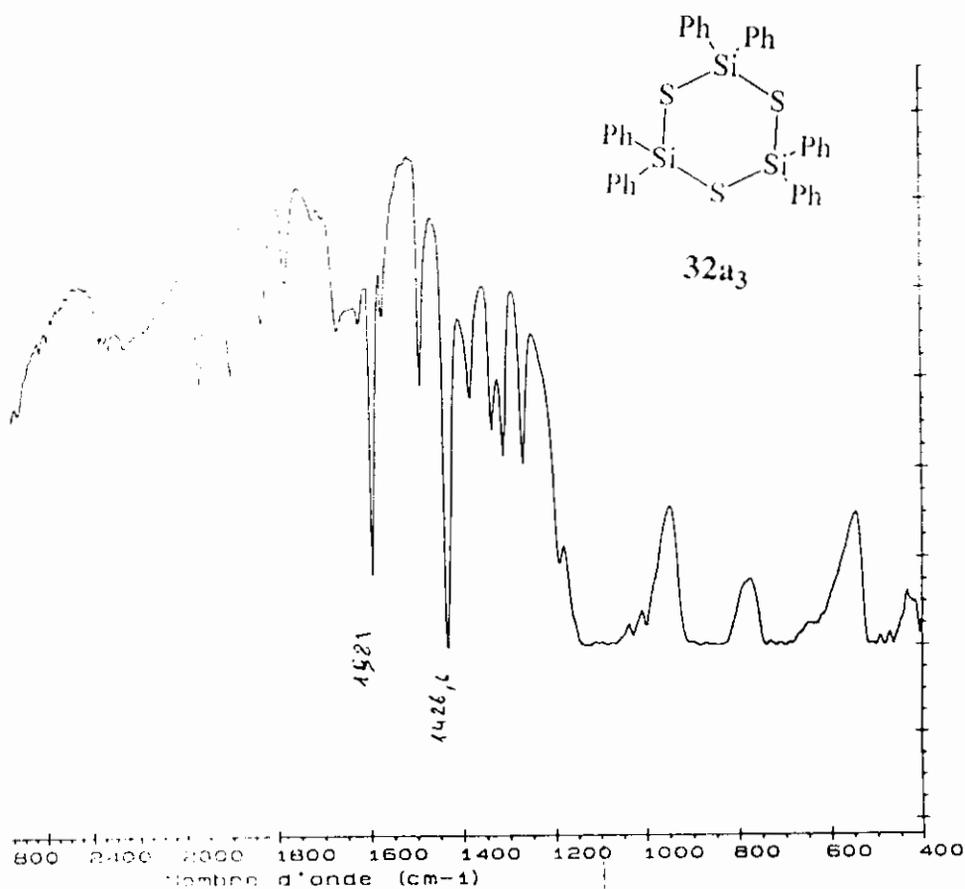
**Tableau XIV : Synthèse de sulfures du type  $(R_2SiS)_3$  inédits **32a**.**

R	Réactifs	Conditions / Solvants	Rdt. %
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S	Reflux dans EtOH / 2 hrs.	60
n-Bu	Bu <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S	//	78.5
Ph	Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S	//	77

Le spectre R.M.N<sup>1</sup>H du proton du dérivé inédit Ph<sub>2</sub>SiS montre 3 signaux distincts à 7.18, 7.35 et 7.48 ppm correspondant respectivement aux protons aromatique (H-3, H-5) H-4, (H-2 et H-6)

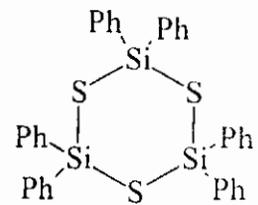
Le spectre R.M.N<sup>13</sup>C découplé donne 3 signaux à 127.56, 129.97 et 134.34 ppm qui correspond respectivement aux carbones aromatiques C-3, C-5, C-4, C-2 et C-6.

Spectre 3: IR (KBr) du sulfure de diphenylsilane **32a<sub>3</sub>**

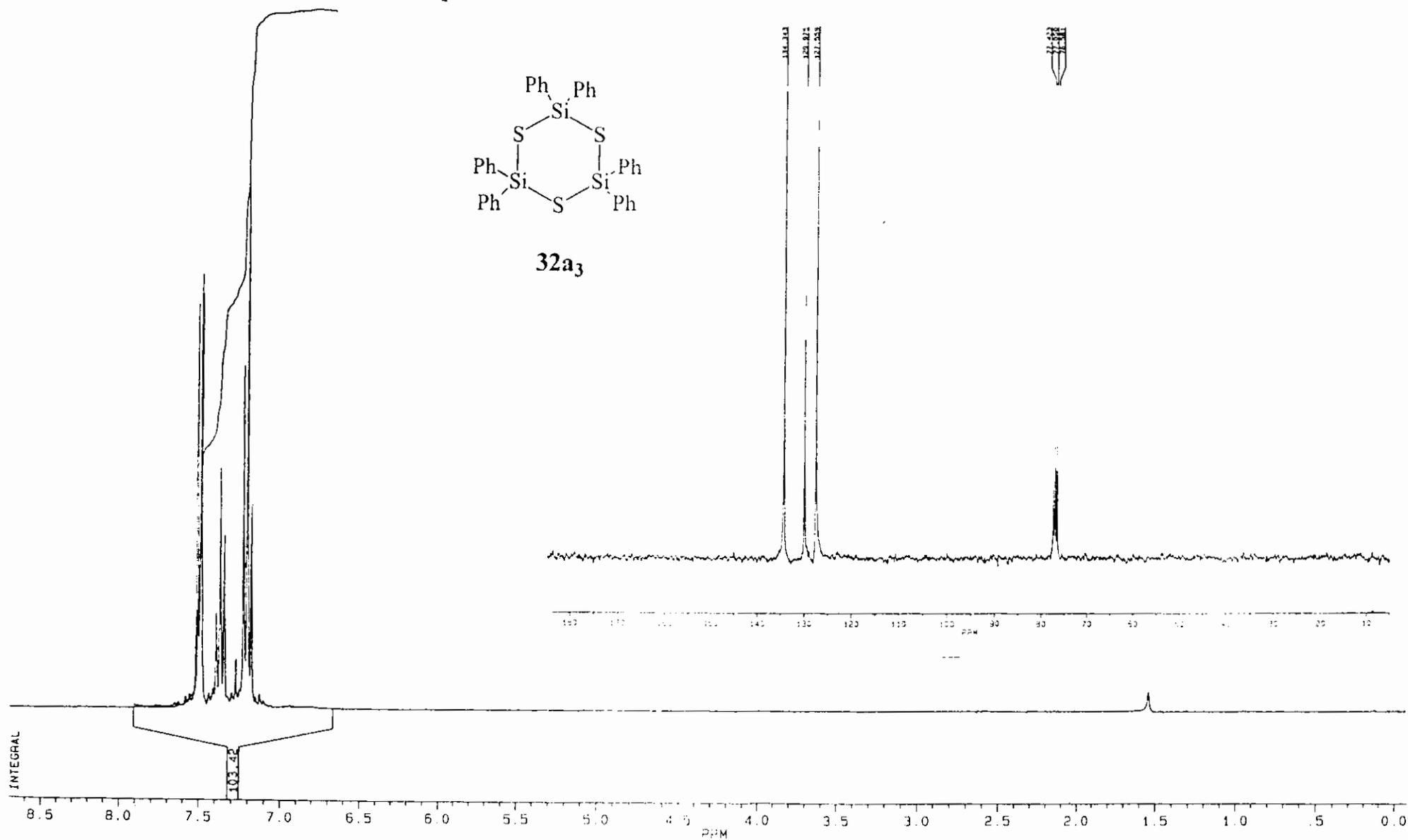


Spectre 4: R.M.N. ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du sulfure de diphénylsilane **32a<sub>3</sub>**

Spectre 5: R.M.N. ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du sulfure de diphénylsilane **32a<sub>3</sub>**



**32a<sub>3</sub>**

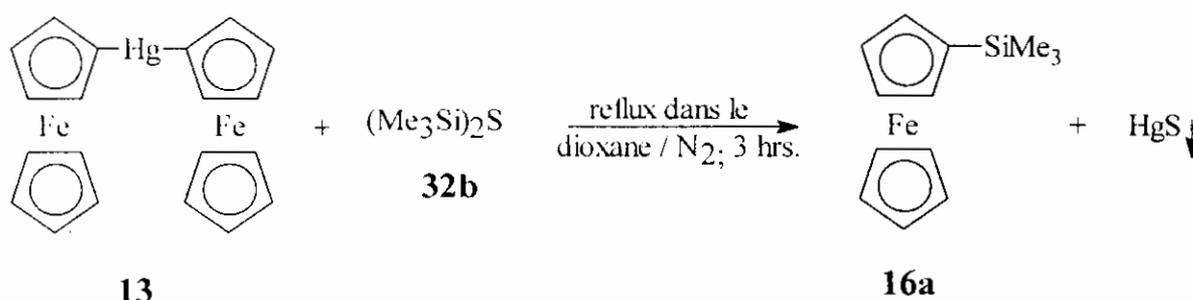


## 2 - La synthèse du triméthylsilylferrocène :

Les résultats satisfaisants obtenus par Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh [77] nous ont encouragés à appliquer cette stratégie pour la synthèse du triméthylsilylferrocène.

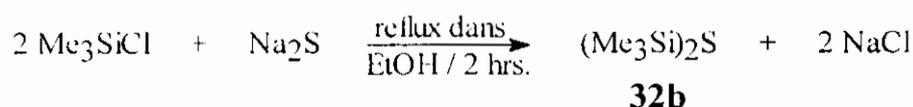
Le diferrocénylmercure traité avec le sulfure de bis-(triméthylsilane) permet d'accéder au triméthylsilylferrocène (éq.27) avec un rendement de 67 %

Eq.27 :



Le sulfure de bis-(triméthylsilane) est synthétisé selon la méthode de G. J. Van. Der. Kerk [80] utilisé pour la synthèse de leurs analogues stannanes (éq. 28).

Eq. 28:



Le diferrocénylmercure est synthétisé aussi comme décrit dans la littérature [66] (éq. 12).

Le Spectre R.M.N<sup>1</sup>H montre deux signaux multiples à  $\delta = 4,25$  ppm ( $2H_{\beta}$ ) et à  $\delta = 3,90$  ppm ( $2H_{\alpha}$ ) et deux autres singulet à  $\delta = 4,02$  ppm ( $5H_{\gamma}$ ) et à  $\delta = 0,31$  ppm ( $9H, CH_3$ ).

Le spectre de masse donne deux pics caractéristiques intenses l'un à  $m/z = 258$  relatif à l'ion moléculaire  $[M]^+$  l'autre à  $m/z = 243$  relatif à l'ion  $[M-CH_3]^+$  (pic de base)

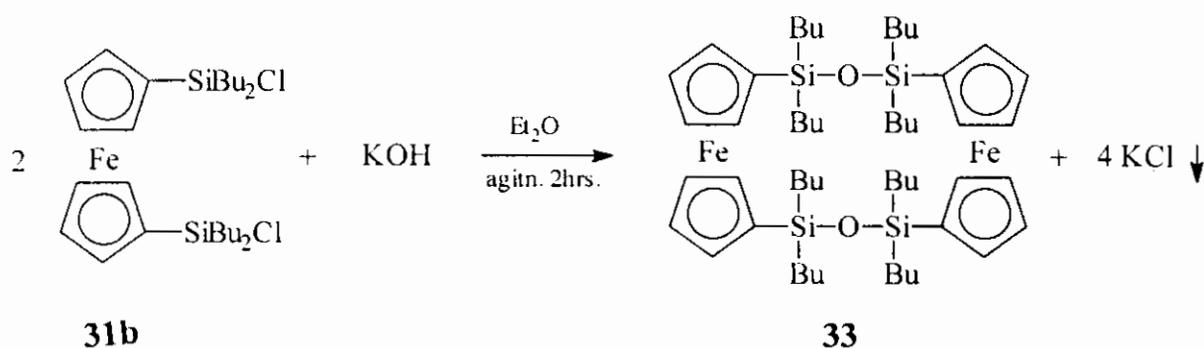
L'étude du spectre IR confirme la présence de trois bandes à  $1377, 806$  et  $535$   $cm^{-1}$  qui sont attribuées respectivement à l'absorption de (Si-CH<sub>3</sub>, Si-C(rot.) et Si-C)

### 3- Valorisation des dérivés chlorodiorganostannylferrocènes:

Les dérivés chlorodiorganosilylferrocènes semblent intéressants du fait de la réactivité de la liaison Si-Cl. En effet elle se prête aux réactions organiques classiques. Nous illustrons les travaux que nous avons effectués par la synthèse des oxydes dérivant des 1,1'-bis (chlorodiorganosilyl)ferrocènes.

La synthèse de ces dérivés est relevée de la méthode de G. J. Van. Der. Kerk [80] utilisée pour préparer les réactifs  $(R_3Sn)_2O$ . Le traitement du 1,1'-bis (chlorodiorganosilyl)ferrocène avec un excès d'hydroxyde de potassium dans l'éther diéthylique par simple agitation magnétique durant deux heures de temps permet d'accéder aux oxydes de diorganosilylferrocène avec un rendement de 86 %.

Eq. 29:

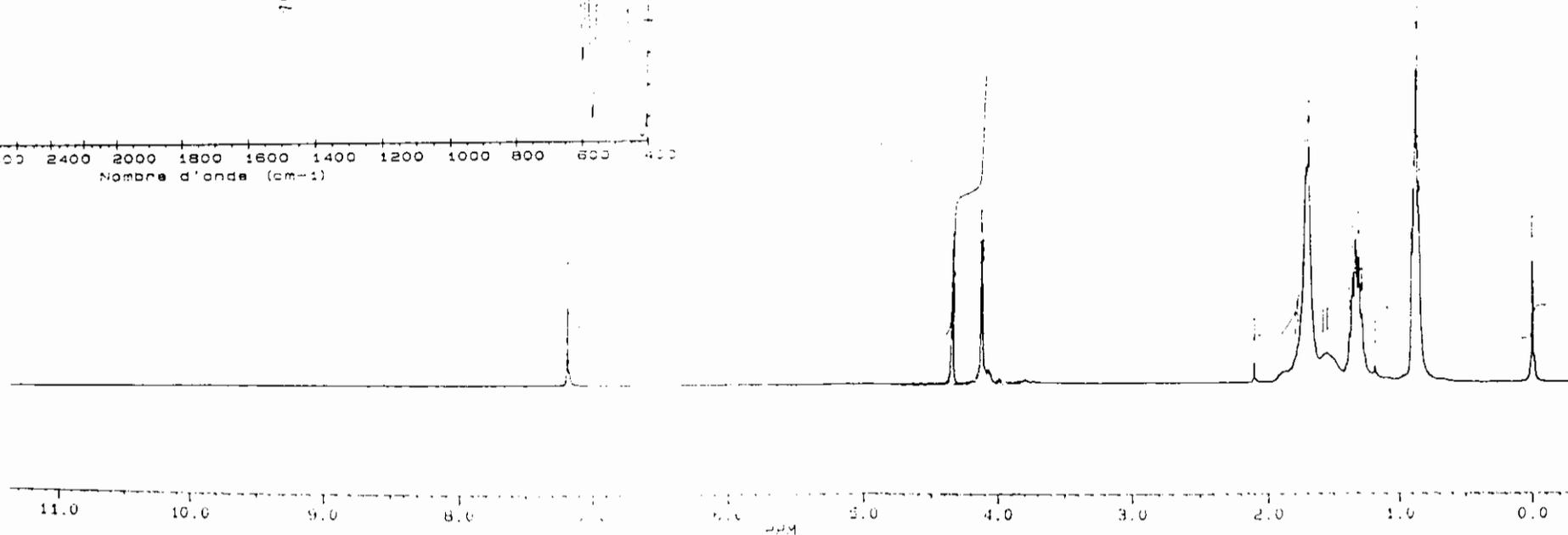
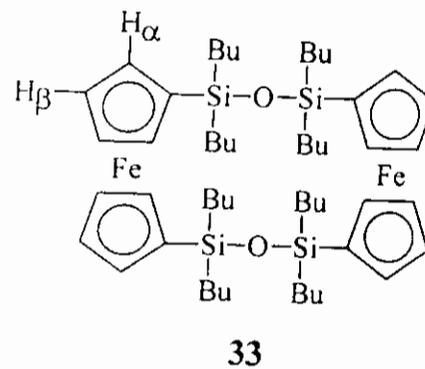
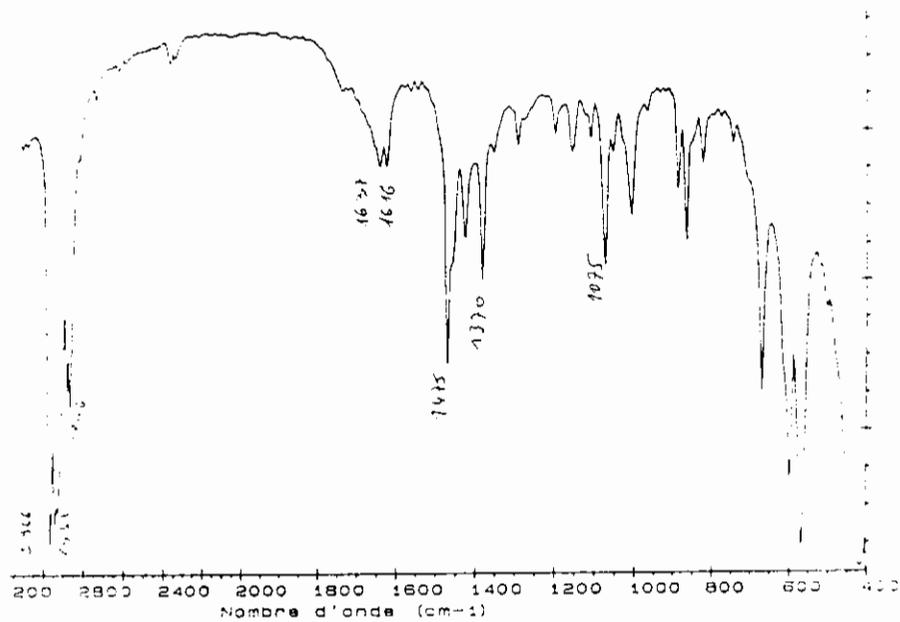


Le spectre R.M.N<sup>1</sup>H montre deux signaux caractéristique aux dérivés du ferrocène disubstitués à 4.22 ppm (8H<sub>a</sub>, t, cp) et 4.13 ppm (8H<sub>b</sub>, t, cp) et un multiple à (1.70 - 0.91) ppm correspond aux protons des substituants n-Bu. (72H<sub>R</sub>, m).

Le spectre IR montre systématiquement les bandes caractéristiques au ferrocène et deux autres bandes fortes à (690 - 680) cm<sup>-1</sup> et 1370 cm<sup>-1</sup> qui sont associées respectivement à (Si-O) et (Si-CH<sub>2</sub>).

Spectre 6: R.M.N. ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du 1,1'-bis(ferrocényltétrabutyl)disiloxane **33**

Spectre 7: IR (KBr) du 1,1'-bis(ferrocényltétrabutyl)disiloxane **33**



#### 4 - Conclusion :

Les manipulations n'ont pas été aussi faciles qu'elles le paraissent, nous avons été confrontées à la déstabilisation des dérivés que nous avons préparés, spécialement les dérivés silylés qui se sont avérés être très instables à l'oxygène de l'air ; ce qui nous a incités à multiplier le nombre de tentatives pour la préparation de ces dérivés.

Nous avons pu montrer que la méthode utilisée pour synthétiser les dérivés organostannylferrocènes ou chlorodiorganostannylferrocènes à partir des composés mercuriferrocènes traités avec les sulfures organiques d'étain est valable et généralisable pour synthétiser des dérivés triorganosilylferrocènes, ainsi que des dérivés chlorodiorganosilylferrocènes.

Ces dérivés chlorodiorganosilylferrocènes, ainsi que les dérivés chlorodiorganostannylferrocènes ont suscité une attention particulière du fait de la réactivité manifestée par la liaison (M-Cl).

Enfin, cette stratégie peut même être étendue à la synthèse de dérivés germylés et plombylés du ferrocène, et ouvre ainsi des perspectives vers la synthèse d'autres dérivés du ferrocène.

# Chapitre III

FERROCENES A CHIRALITE PLANE

## I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE:

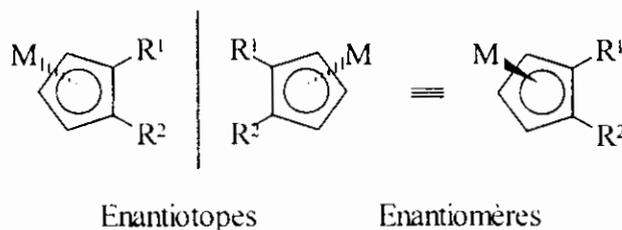
Depuis qu'on a montré l'efficacité des ligands chiraux comme catalyseurs asymétriques, la synthèse des molécules énantiomériquement pures a connu un essor considérable, notamment avec les ligands ferrocéniques. Le développement de la chimie du ferrocène a permis de synthétiser des dérivés du ferrocène à chiralité plane, avec des excès énantiomériques très élevés. En effet, le squelette du ferrocène est très unique, il possède la particularité de devenir chiral dès que deux hydrogènes d'un même groupement cyclopentadiényle sont substitués par deux groupements différents, et il permet d'introduire la chiralité à des molécules intéressantes qui pourraient être utilisées comme ligands, matériaux, etc...

### 1 - QUELQUES DEFINITIONS:

#### a - la chiralité plane :

L'anion cyclopentadiényle est plan, il possède six plans de symétrie, lorsqu'il est complexé à un métal de transition il est achiral, et quand il est monosubstitué, il perd un certain nombre de ses éléments de symétrie mais, il reste achiral lorsqu'il est complexé à un métal de transition en tant que ligand  $\eta^5$ . Cependant, un anion cyclopentadiényle disubstitué ne possède qu'un seul élément de symétrie : " Le plan du groupement cyclopentadiényle ", par conséquent, les deux faces sont énantiotopes, et la complexation par une face ou l'autre mène à deux composés énantiomères.

Schéma 10:



Ces composés ne possèdent pas de centre chiral au sens classique du terme. La chiralité étant portée par l'ensemble du ligand cyclopentadiényle, qui est plan, ces composés sont nommés, " composés à chiralité plane ".

Le ferrocène comportant deux groupements cyclopentadiényle peut donc être à chiralité plane, chacun des cyclopentadiényles étant susceptible d'être chiral.

Ce type de chiralité n'est pas rencontré exclusivement dans les complexes de l'anion cyclopentadiényle, mais aussi dans les complexes de tous les groupements plans (benzène, allyle, éthylène, ...).

### **b - La configuration absolue de ferrocènes à chiralité plane :**

Plusieurs systèmes ont été proposés dans le but d'attribuer une configuration absolue aux groupements cyclopentadiényles des ferrocènes à chiralité plane.

Les règles préconisées par l' I.U.P.A.C., nécessitent l'utilisation d'un " atome pilote " situé hors du plan du groupement Cp et hors de l'axe perpendiculaire à ce plan et passant par le centre du cycle, et certains ferrocènes ne comportent aucun atome répondant à ces conditions.

Le système de Schlögl [81] consiste à classer les cinq substituants (ou les cinq atomes de carbone) d'un même cycle selon l'ordre préconisé dans le système de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) [82] et à placer le cycle à plat, le métal étant situé derrière du point de vue du regard.

Le sens permettant d'aller le plus rapidement du groupement ayant la préséance vers le second détermine la configuration R ou S du cycle.

Lorsque les deux cycles Cp d'un ferrocène à chiralité plane sont chiraux, une configuration est attribuée à chacun des cycles.

Ce système est probablement le plus employé cependant, d'autres systèmes ont été connus mais, ils sont plus compliqués.

## 2 - APPLICATION DES FERROCENES A CHIRALITE PLANE EN CATALYSE ASYMETRIQUE:

### - Introduction:

La synthèse énantiosélective utilise de plus en plus de catalyseurs à base de dérivés ferrocéniques chiraux. L'importance que revêt actuellement ce domaine de la catalyse asymétrique suscite une attention particulière. Nous nous proposons, dans cette partie de ce chapitre, de décrire de façon non exhaustive les travaux les plus intéressants qui ont marqué l'évolution de la chimie des ligands ferrocéniques chiraux.

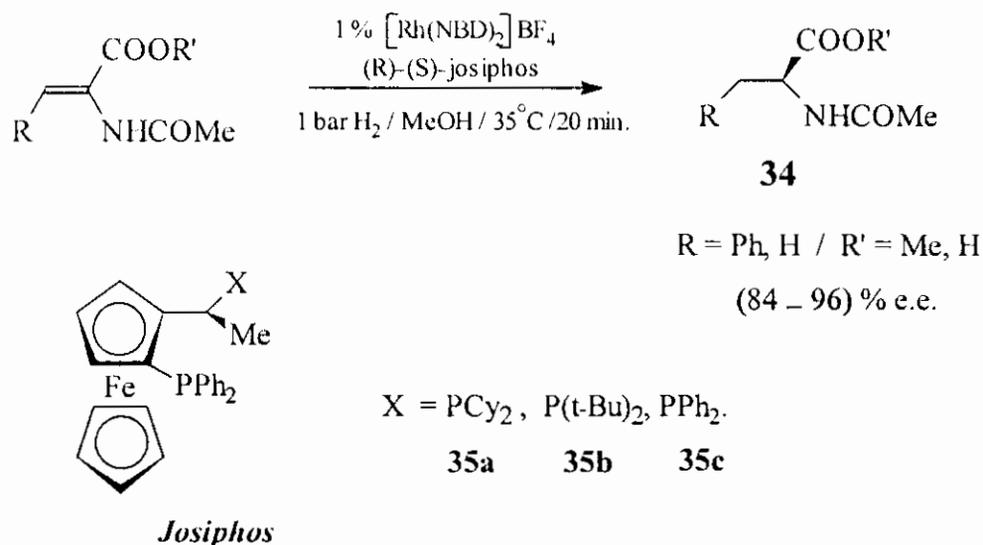
De nombreux ferrocènes à chiralité plane ont été testés en catalyse asymétrique [83] par des énantiosélectivités élevées, tels que les ligands chiraux ferrocénylphosphines qui constituent une classe unique de ligands.

Plusieurs modifications structurales sont possibles en combinant le centre chiral et la chiralité plane. Nous citerons quelques exemples de réactions asymétriques telles que l'hydrogénation, le couplage, l'alkylation, les réactions d'aldolisation.

### a - Hydrogénation asymétrique :

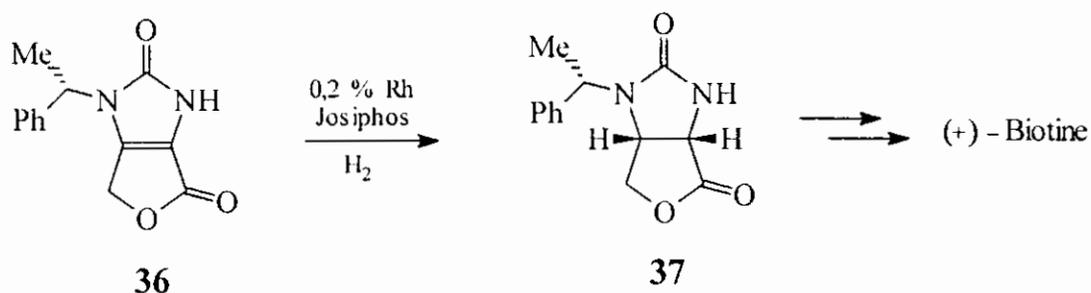
L'hydrogénation asymétrique des oléfines et cétones, utilisant les ligands ferrocénylphosphines, catalysée par le Rhodium ou le Ruthénium, montre une haute stéréosélectivité. La josiphos **35a** [(R)-1-[(S)-2-(diphénylphosphino)ferrocenyl] ethyldicyclohexylphosphine] est parmi les ligands les plus employés offrant des excès énantiomériques élevés [84 - 97% ] [84a].

Eq. 30:



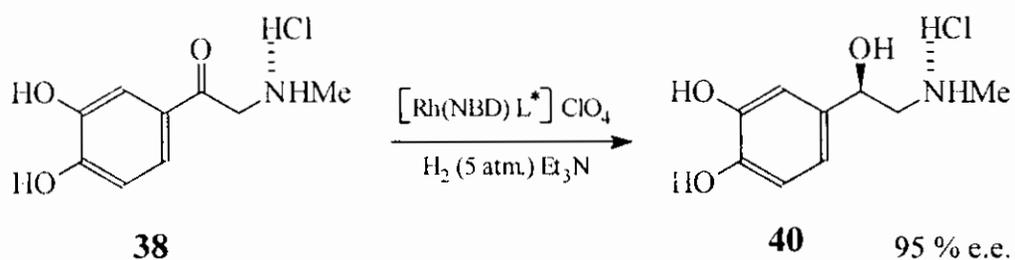
La josiphos du type **35b** est le seul ligand qui donne une très haute diastéréosélectivité dans l'hydrogénation du composé **36** pour obtenir le composé **37** qui est un intermédiaire dans la nouvelle synthèse de la (+) - Biotine [84b].

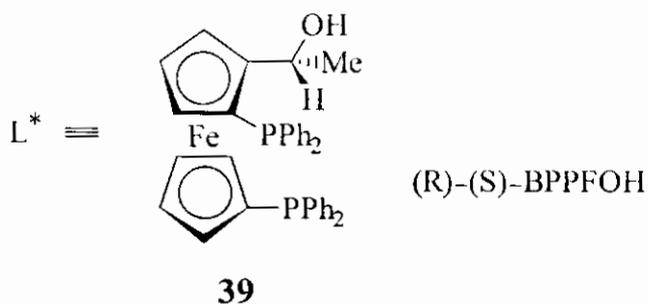
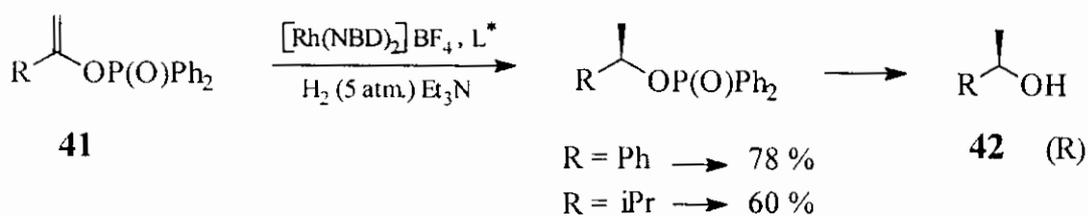
Eq.31:



A cause de leur activité catalytique et leur énantiosélectivité élevée, les ligands BPPFOH **39** sont largement utilisés dans l'hydrogénation asymétrique des cétones et des énols- phosphines [85].

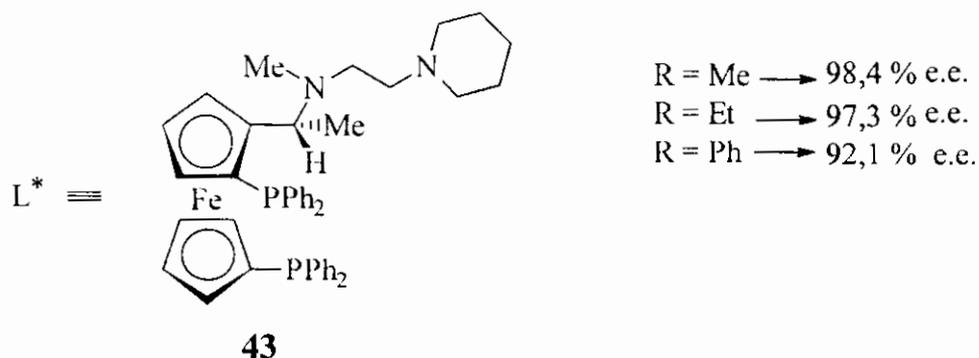
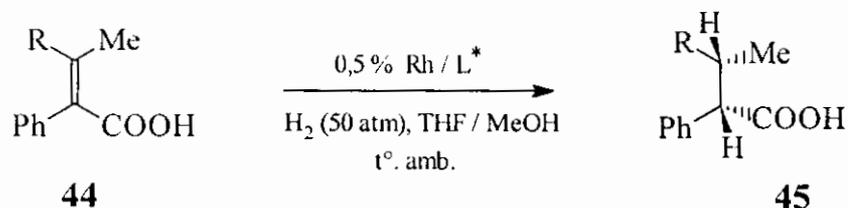
Schéma 11:





Hayashi, Ito et coll. [86] ont appliqué le ligand [(aminoalkyl)ferrocenyl]phosphine **43** employé dans les réactions d'aldolisation asymétrique catalysée par l'Or (Au) dans l'hydrogénation asymétrique des acides acryliques **44** entièrement substitués, catalysée par le Rhodium.

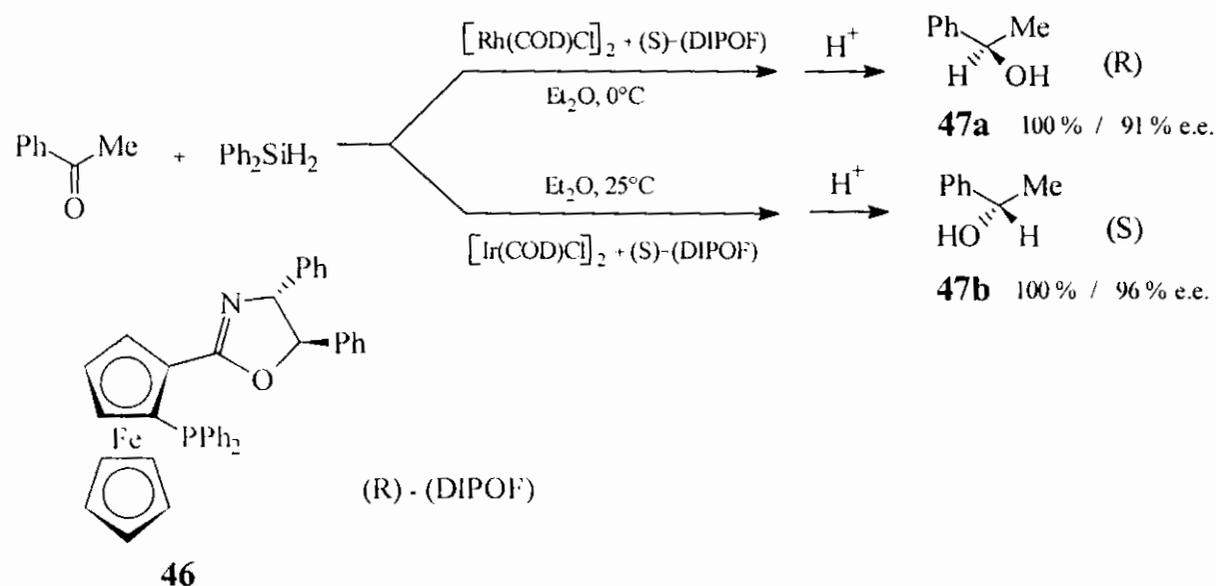
Eq. 32:



### b - Hydrosilylation et hydroboration asymétrique:

Les complexes oxazolyferrocènephosphines (DIPOF) **46** du Rhodium [87a] ou l'Iridium [87b] peuvent catalyser efficacement l'hydrosilylation des cétones simples conduisant, après hydrolyse, aux alcools secondaires correspondants avec des excès énantiomériques supérieurs à 96 % e.e. Cette réduction énantiosélective est largement appliquée en chimie organique industrielle.

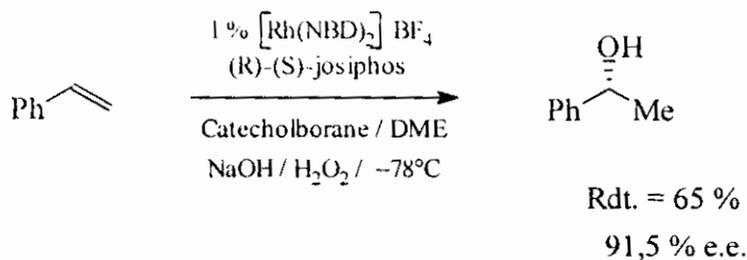
Eq. 33:



Les résultats montrent que de meilleurs rendements et e.e. sont obtenus avec les complexes de l'iridium.

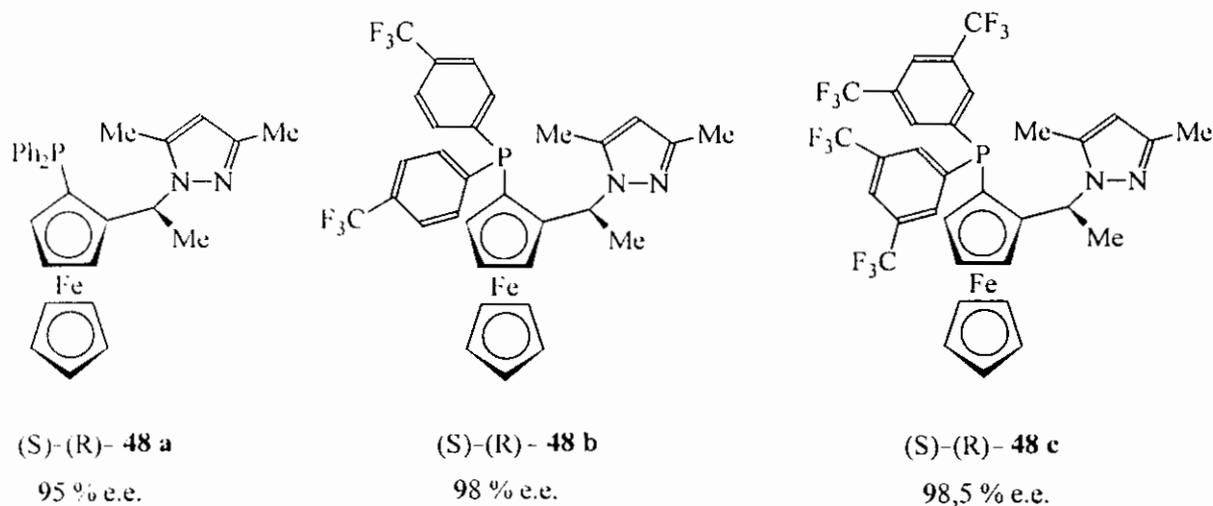
Le ligand "josiphos" **35** est aussi utilisé dans l'hydroboration asymétrique catalysée par le Rhodium [88].

Eq.34 :



D'autres ligands ont été testés [89] dans la réaction de l'hydroboration et la régiosélectivité obtenue excède 80 % (Schéma 12).

Schéma 12:

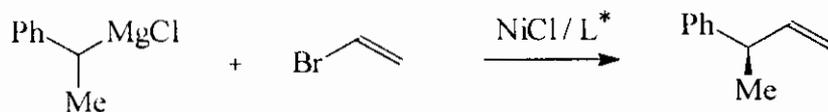


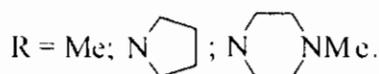
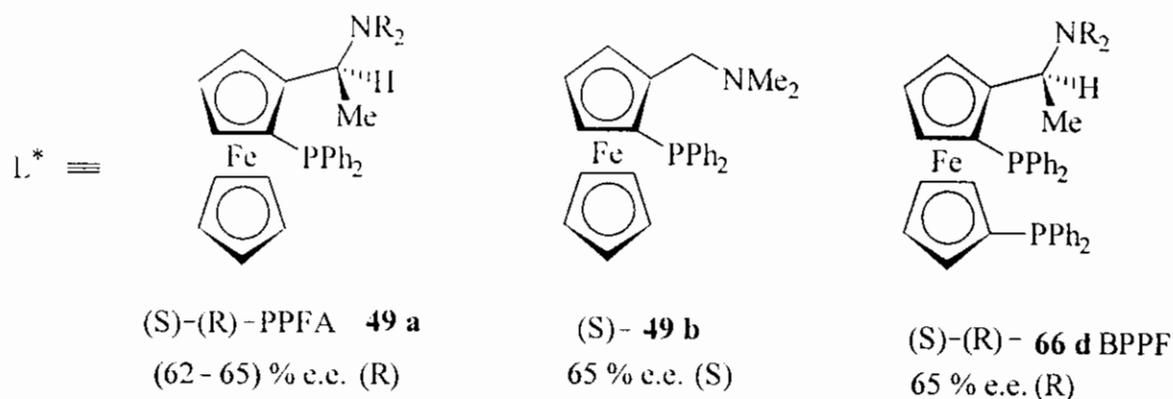
### c - Couplage asymétrique:

En 1976 Kumada, Hayashi et coll. [90] ont décrit une réaction de couplage asymétrique catalysée par le Nickel utilisant le ligand chiral <sup>ex</sup>PPFA **49**, BPPFA. <sup>66 d,</sup> Plusieurs ligands ferrocénylphosphines ont été étudiés [91] et les résultats obtenus montrent que:

- 1- La chiralité plane du ferrocène est très importante pour la stéréosélectivité.
- 2- La présence du groupe amino sur la chaîne latérale du ferrocène est décisive.

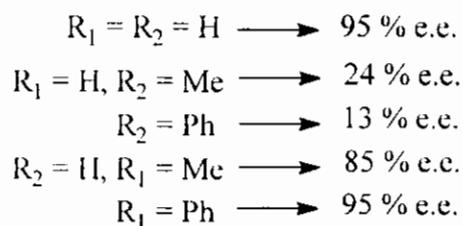
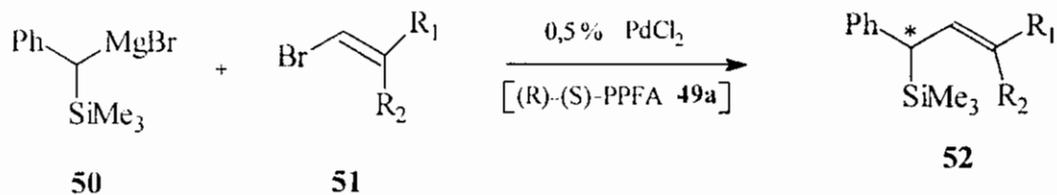
Eq.35:





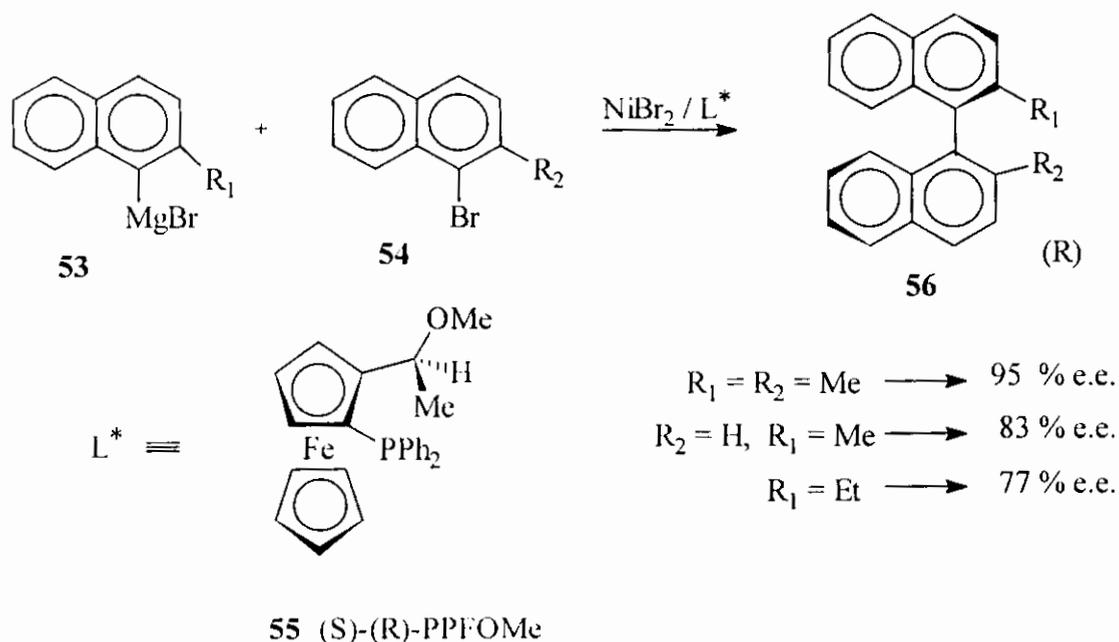
Le couplage asymétrique catalysé par le Palladium en présence de ligands chiraux PPFA **49a** conduit à un allylsilane optiquement actif **52** [92].

Eq. 36:

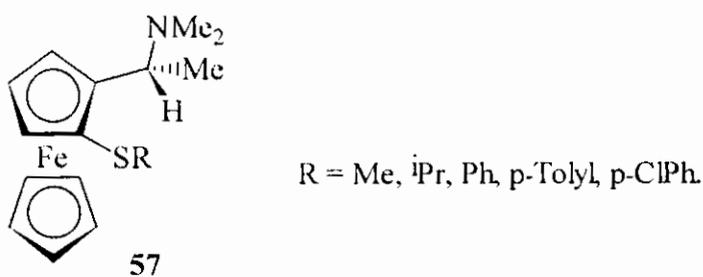


Des binaphtyles optiquement actifs **56** ont été obtenus lorsque le couplage asymétrique est catalysé par NiBr<sub>2</sub> et (S) - (R) PPFOMe **55** [93].

Eq. 37:



Les ligands ferrocénylesulfures **57** testés dans ces réactions conduisent à des rendements et stéréosélectivités relativement faibles (< 25 % e.e.) [94].

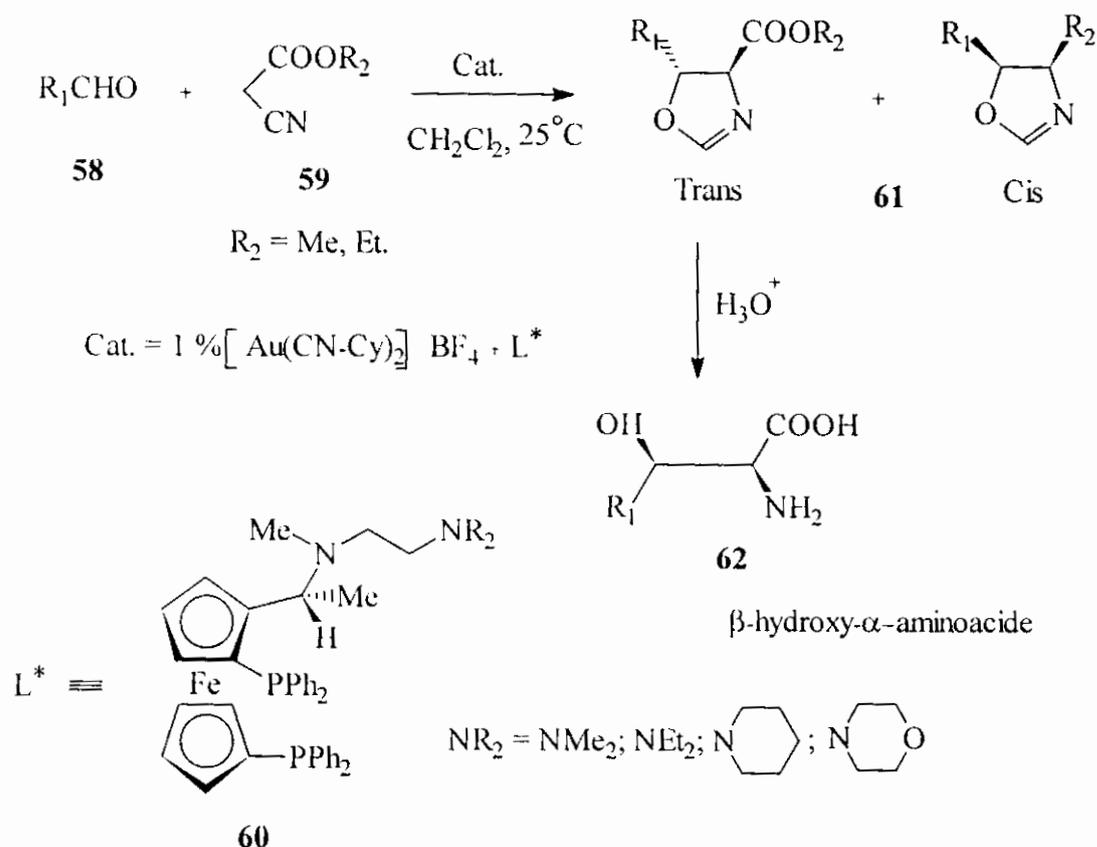


#### d- Réactions d'aldolisation:

En 1986, la réaction asymétrique du type aldol d'un aldéhyde avec l'isocynoacétate **59**, catalysée par l'Or (Au), avec des ligands chiraux, a été décrite par Hayashi et coll. [95a,b].

L'emploi des ligands de dérivés chiraux du 1,1'-bis (diphénylphosphino)ferrocényle **60** conduit à des produits optiquement actifs avec des énantio- et diastéréosélectivités élevées.

Schéma 13:



L'oxazoline-trans **61** obtenue peut être hydrolysée en acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -aminé correspondant **62**.

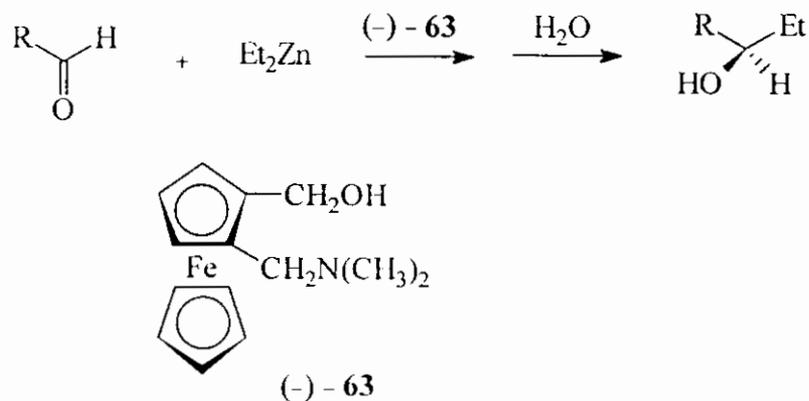
D'autres ligands ferrocénylphosphines ont été appliqués dans différentes réactions d'aldolisations catalysées par l'argent (Ag) [96] avec de bons rendements obtenus.

Récemment, la réaction d'aldolisation asymétrique catalysée par l'Or (Au) a permis une approche très efficace à la synthèse de fluoro-phénylsérines, qui présentent une grande importance biologique [97].

#### e - Alkylation asymétrique:

Les ferrocénylaminoalcools **63** possédant seulement la chiralité plane ont été employés comme des catalyseurs dans l'alkylation énantiosélective des aldéhydes avec un organométallique. (Généralement l'organozinc parce que dans les solvants non-polaires, la réaction non catalysée est lente) [98].

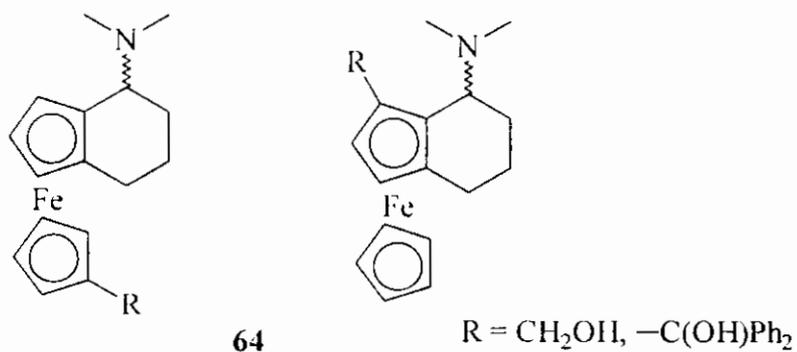
Eq.38:



En adaptant cette méthode, plusieurs alcools secondaires ont été synthétisés avec des excès énantiomériques de (64 - 83%) [99].

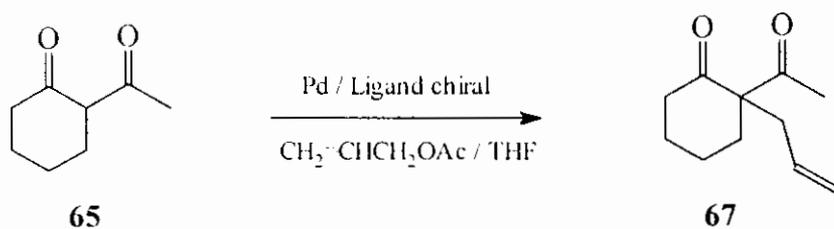
Les ferrocénylaminoalcools homoannulaires pontés [100] **64** ont été synthétisés et testés comme des auxiliaires chiraux dans l'alkylation asymétrique (schéma 14)..

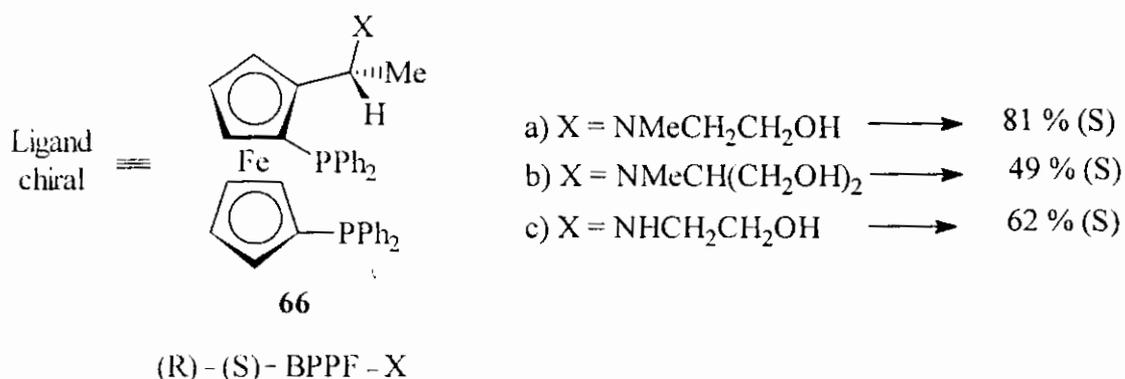
Schéma 14:



Les ligands ferrocénylphosphines [101] **66** sont aussi efficaces dans l'alkylation allylique asymétrique catalysée par le palladium.

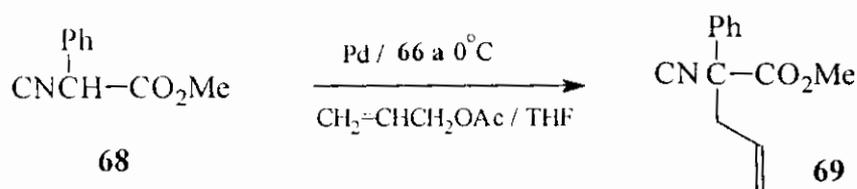
Eq.39:





Ito, Sawamura et coll. [102] ont utilisé le ligand **66a** [hydroxylate ferrocénylphosphine] dans l'allylation asymétrique de dérivés  $\alpha$ -isocyanocarboxylates **68** catalysée par le palladium, mais le rendement et l'énantiosélectivité obtenus sont très faibles.

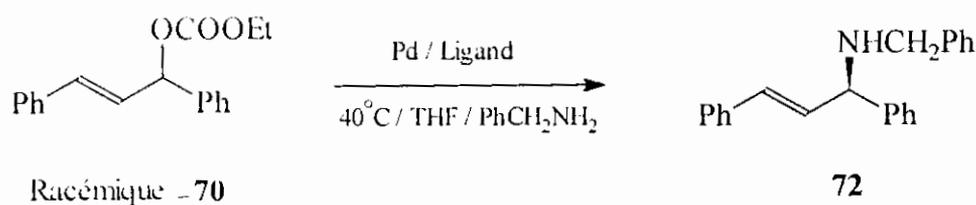
Eq. 40:

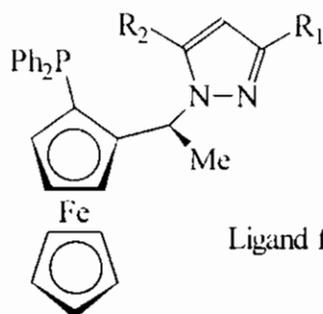


Récemment, les mêmes auteurs [103] ont synthétisé une série de ligands ferrocénylphosphines chiraux qui leur ont servi dans l'allylation asymétrique de  $\beta$ -dicétones.

Plusieurs ligands ferrocénylphosphines ont été utilisés aussi dans les réactions de substitutions d'acétates allyliques ainsi que dans l'amination asymétrique du 1,3-diphénylallyléthylcarbonate **70** par la benzylamine catalysée par les complexes de Pd. Cette dernière réaction utilise aussi les ligands ferrocénylpyrazole chiraux [104] **71**.

Eq.41:





Ligand ferrocénylpyrazole (S)-(R) 71

Les excès énantiomériques obtenus dépendent des ligands utilisés.

En général, le catalyseur qui possède une stéréosélectivité élevée est le plus actif catalytiquement.

### 3 - Synthèse des ferrocènes à chiralité plane :

On peut distinguer quatre approches différentes décrites dans la littérature en vue d'obtenir des ferrocènes à chiralité plane optiquement actifs: La synthèse par complexation de ligands cyclopentadiényle substitués sur le fer, les dédoublements de mélanges racémiques, les fonctionnalisations énantiosélectives, les réactions d'ortholithiation diastéréosélectives. Seuls quelques rares exemples de synthèse directe ont été décrits [105], avec des énantiosélectivités assez faibles.

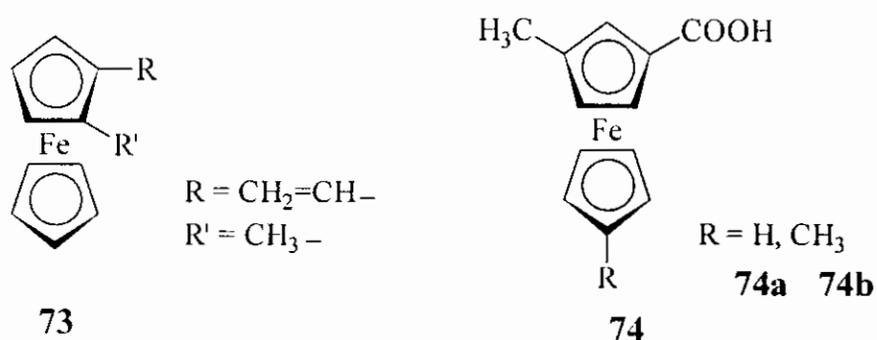
#### a - Dédoublements de mélanges racémiques:

Les premiers ferrocènes optiquement actifs ont été synthétisés par dédoublement de mélanges racémiques grâce à la séparation de diastéréoisomères obtenus en présence d'auxiliaires chiraux [106].

Les dérivés obtenus via la résolution des composés du type 73 [81] ont seulement une pureté optique de l'ordre de 80 % et non 100 % comme il était prévu.

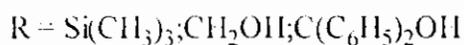
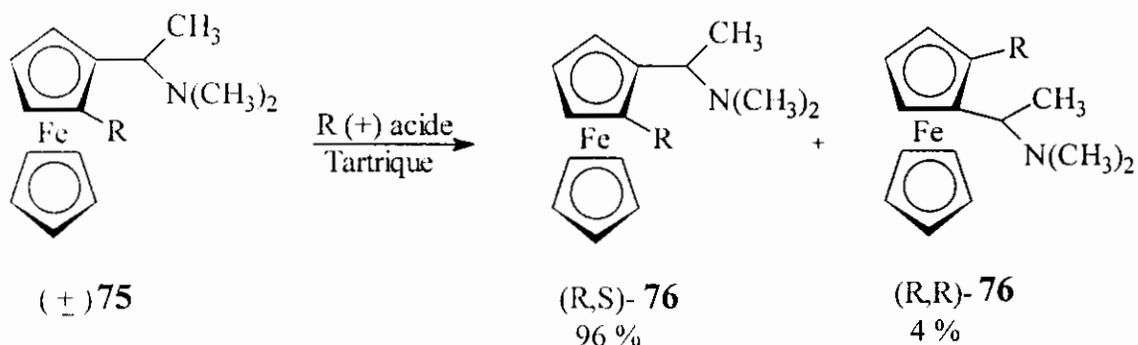
Le dérivé 74b est le seul dérivé ferrocénique optiquement actif présentant une chiralité plane dont la configuration absolue a été déterminée par les RX [107].

Schéma 15:



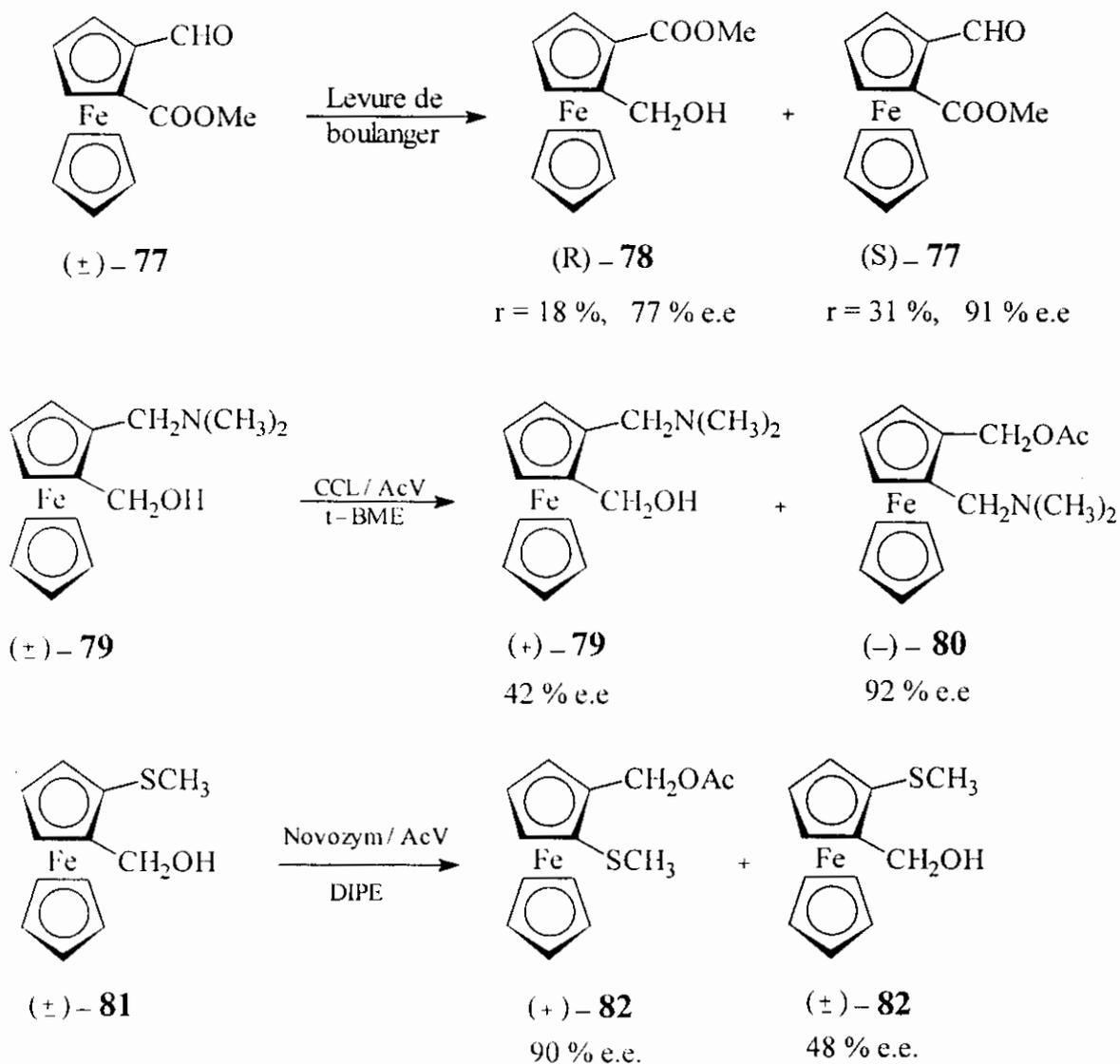
La résolution du **75** [108] avec le R(+) acide tartrique est particulièrement facile et les rendements obtenus sont élevés avec une stéréosélectivité de l'ordre de 96 %.

Eq.42:



Quelques ferrocènes ont pu être dédoublés par réactions enzymatiques [106, 109], avec parfois des inductions asymétriques élevées, comme dans la réduction de l'aldéhyde  $(\pm) \mathbf{77}$  par la levure de boulanger [109], et l'estérification du  $(\pm)$ -1-hydroxyméthyl-2-diméthylaminométhylferrocène  $(\pm) \mathbf{79}$  par l'enzyme *Candida Cylindracea* Lipase (CCL) [98], ainsi que du  $(\pm)$ -2-hydroxyméthyl-1-méthylthioferrocène  $(\pm) \mathbf{81}$  par l'enzyme Novazym [110].

Schéma 16:

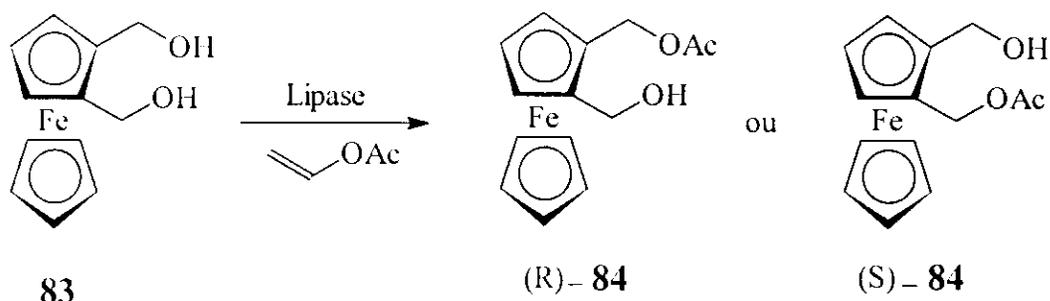


Les méthodes qui utilisent les résolutions classiques sont pratiquement limitées à cause du procédé qui doit être modifié pour chaque substrat.

#### b - Fonctionnalisations énantiosélectives de ferrocènes comportant deux sites énantiotopes:

Certains enzymes permettent de synthétiser énantiosélectivement des ferrocènes 1,2-disubstitués à chiralité plane [111, 112] par réaction préférentielle sur l'un des deux sites énantiotopes de molécules comme le diol **83** [111].

Eq.43:

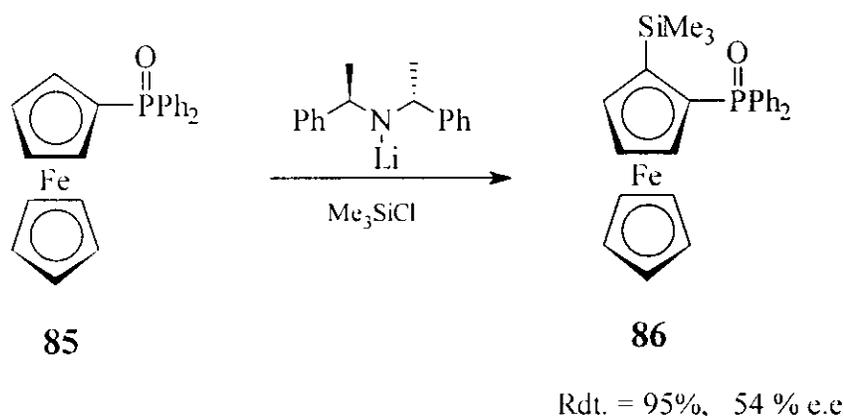


Des résultats excellents ont été obtenus avec l'enzyme *Pseudomonas Cepacea* conduisant à l'acétate (S)- **84** avec une énantiosélectivité proche de 100 % (pour un rendement de 80 %) et l'enzyme *Chromabacterium Viscosium* conduisant au (R)- **84**, également énantiomériquement pur, avec 57 % de rendement .

Les hydrogènes ortho (ainsi que les hydrogènes méta) des ferrocènes monosubstitués par des groupements achiraux sont énantiotopes. La substitution de l'un de ces hydrogènes plutôt que l'autre mène donc à des espèces chirales.

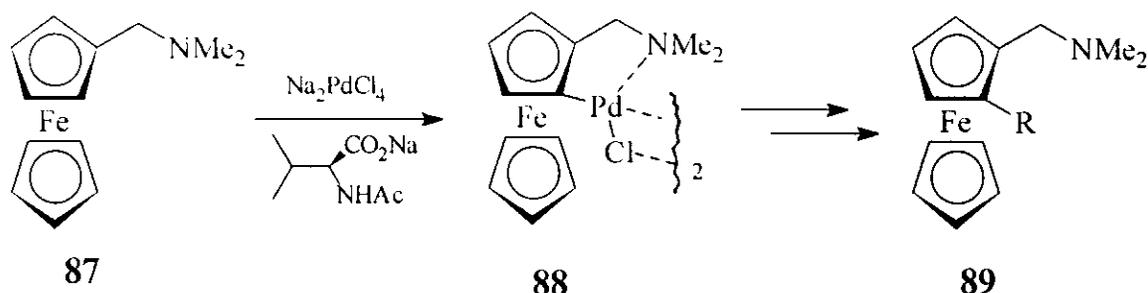
La déprotonation asymétrique de l'isopropylferrocène par une base chirale (n-Buli / Spartéine) a été décrite, avec une énantiosélectivité de seulement 3 % [113]. Récemment, la lithiation de l'oxyde de ferrocénylphénylphosphine **85** par l'amidure chiral a été réalisée [114].

Eq.44:



Une réaction analogue dans son principe a été développée par Sokolov et coll. [115], La palladation de **87** en présence d'un sel d'acide carboxylique chiral est régiosélective et relativement énantiosélective.

Eq.45:



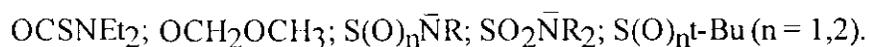
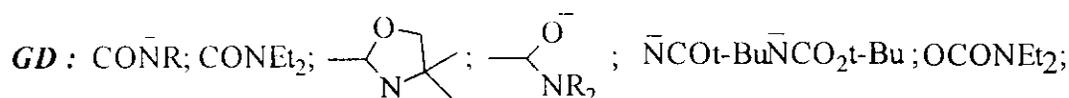
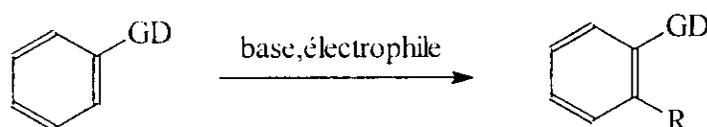
Le complexe de palladium **88** est obtenu avec des excès énantiomériques de l'ordre de 65 % (jusqu'à 80 % après recristallisation) et peut être ensuite modifié pour permettre l'accès à une gamme relativement large de ferrocènes 1,2-disubstitués à chiralité plane **89** [115 b,c].

### c - Ortholithiations diastéréosélectives :

#### c-1) Principe des métallations aromatiques contrôlées:

Les hydrogènes aromatiques sont suffisamment acides pour être déprotonés par des bases fortes telles que le n-Buli ou le t-Buli. Si la position ortho du groupement directeur est préférentiellement attaquée, on parle de groupement orthodirecteur [116] (GD).

Eq.46:



La régiosélectivité peut être liée à des phénomènes électroniques (le groupement orthodirecteur accentuant le caractère acide des hydrogènes ortho) ou cinétiques (des phénomènes de chélation entre le groupement directeur et la base augmentant la réactivité de cette dernière vis-à-vis des hydrogènes ortho).

### c-2) Le mécanisme général:

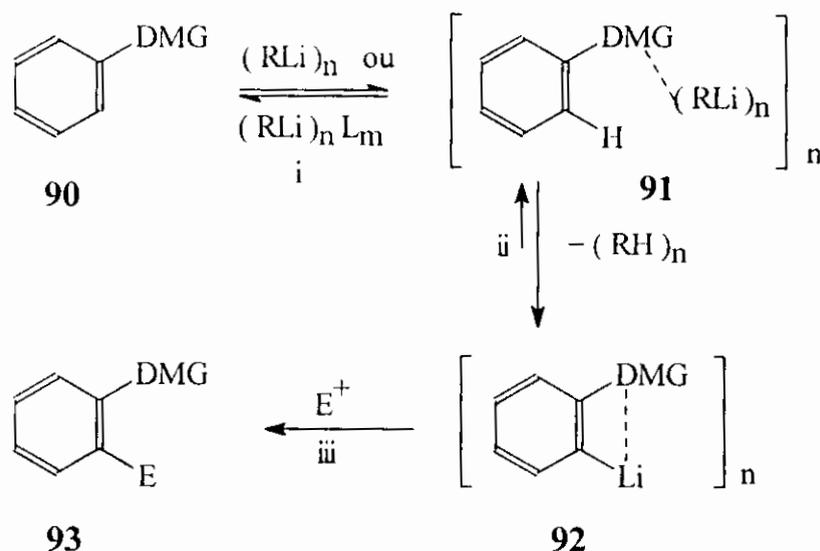
Le mécanisme du procédé DoM peut être basé sur trois étapes successives [108, 124].

i - La coordination du  $(\text{RLi})_n$  avec l'hétéroatome du groupement directeur (GD), (DMG).

ii - La déprotonation de **91** pour obtenir l'espèce ortho-lithiée **92**.

iii - La réaction avec l'électrophile afin de produire le composé chiral **93**.

Schéma 17:



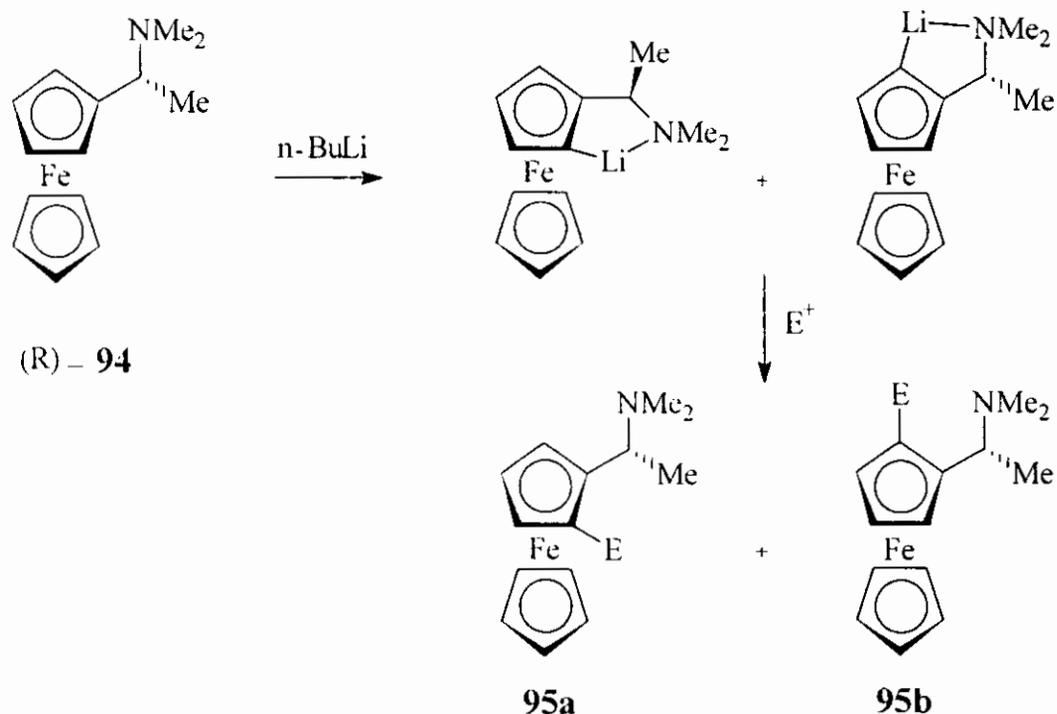
### c-3) Applications en série ferrocénique:

#### c.3.1) La méthode d'Ugi:

Les réactions d'orthoméallation impliquent des groupements orthodirecteurs chiraux permettant d'introduire la chiralité plane, une des positions ortho étant préférentiellement substituée du fait de la chiralité du groupement directeur.

Le premier exemple efficace a été décrit par Ugi et coll. [108], l'ortholithiation de l'amine **94** [120], permet d'obtenir, après piégeage du mélange de lithiens intermédiaires, les composés orthosubstitués diastéréoisomères **95a** et **95b** avec un excès diastéréoisomérique de 92 % [121]. La formation du diastéréoisomère **95b** étant alors défavorisée pour des raisons d'encombrement stérique.

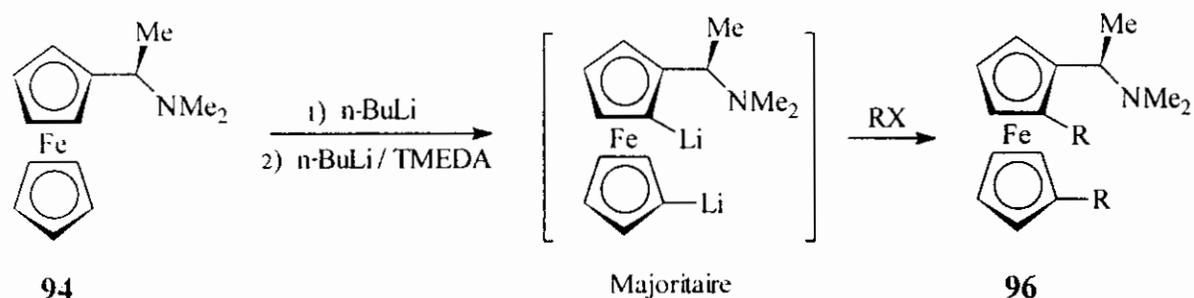
Schéma 18:



Diverses transformations du groupement aminé directeur, s'appuyant notamment sur la capacité du ferrocène à stabiliser les carbocations en position  $\alpha$ , ont été décrites.

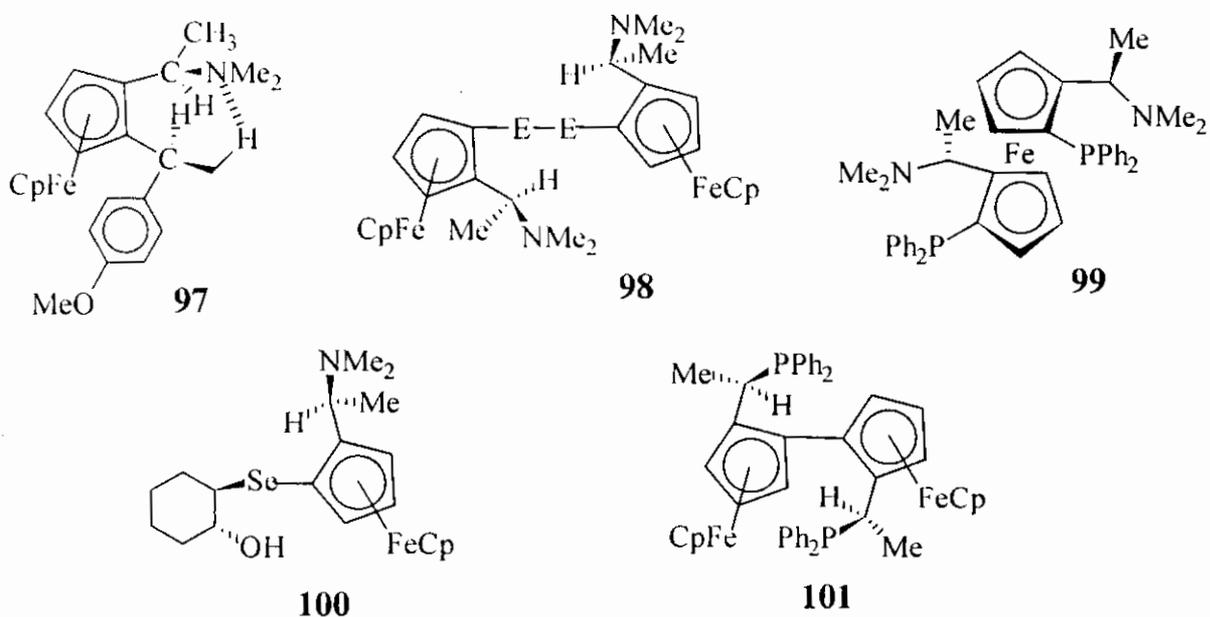
La méthode d'Ugi a pu être également appliquée à la synthèse asymétrique de ferrocènes 1,2,1'-trisubstitués **96**, par dilithiation de l'amine et piégeage des lithiens par divers électrophiles [117].

Eq.47:



Cette méthode est probablement la plus employée dans la synthèse de ferrocènes à chiralité plane. Quelques dérivés de ferrocènes à chiralité plane [117] synthétisés selon la méthode d'Ugi sont indiqués dans le schéma 19.

Schéma 19:



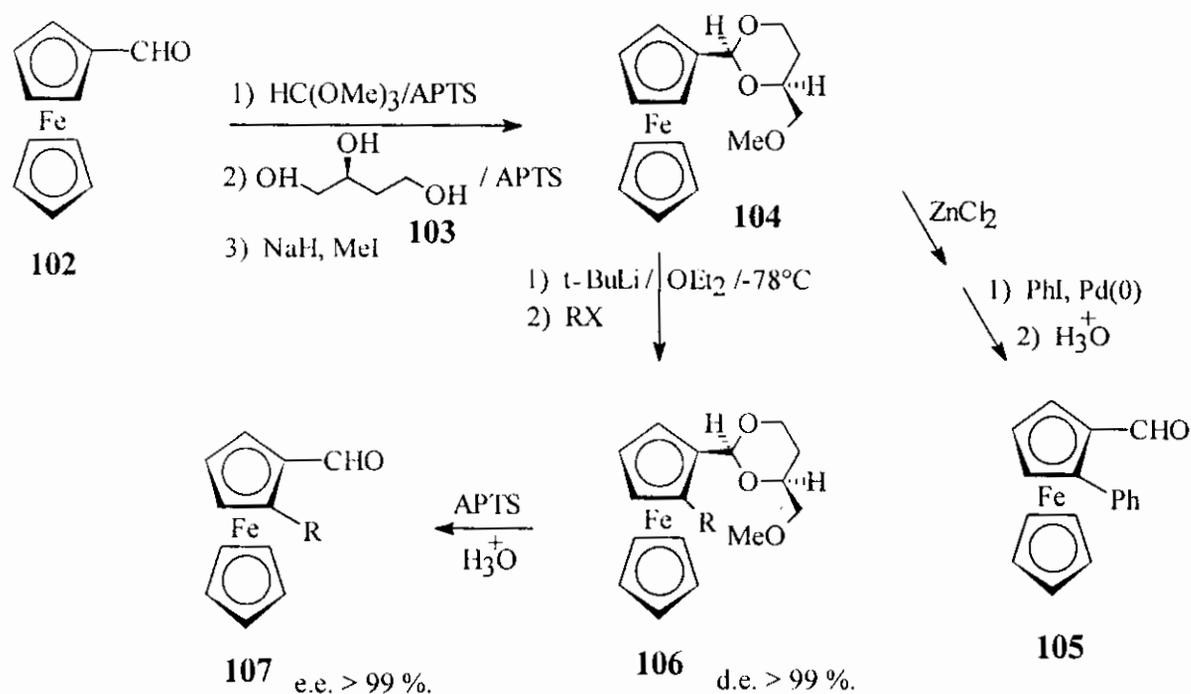
L'amine d'Ugi **94** est obtenue par dédoublement de l'amine racémique [108b]. Cette amine est actuellement commercialisée, ce qui témoigne de l'intérêt porté à ces composés.

### c.3-2) La méthode de Kagan-Riant:

Kagan et Riant ont développé l'utilisation du dioxane **104**, préparé à partir du ferrocénecarboxaldéhyde **102** et du (S)-butane-1,2,4-triol **103**, dans des réactions d'ortholithiations diastéréosélectives [118].

La lithiation effectuée par *t*-Buli dans l'éther, permet d'accéder aux ferrocènes à chiralité plane avec une diastéréosélectivité proche de 100 %, il peut être ensuite transformé, par hydrolyse acide, en aldéhyde **107**.

Schéma 20:

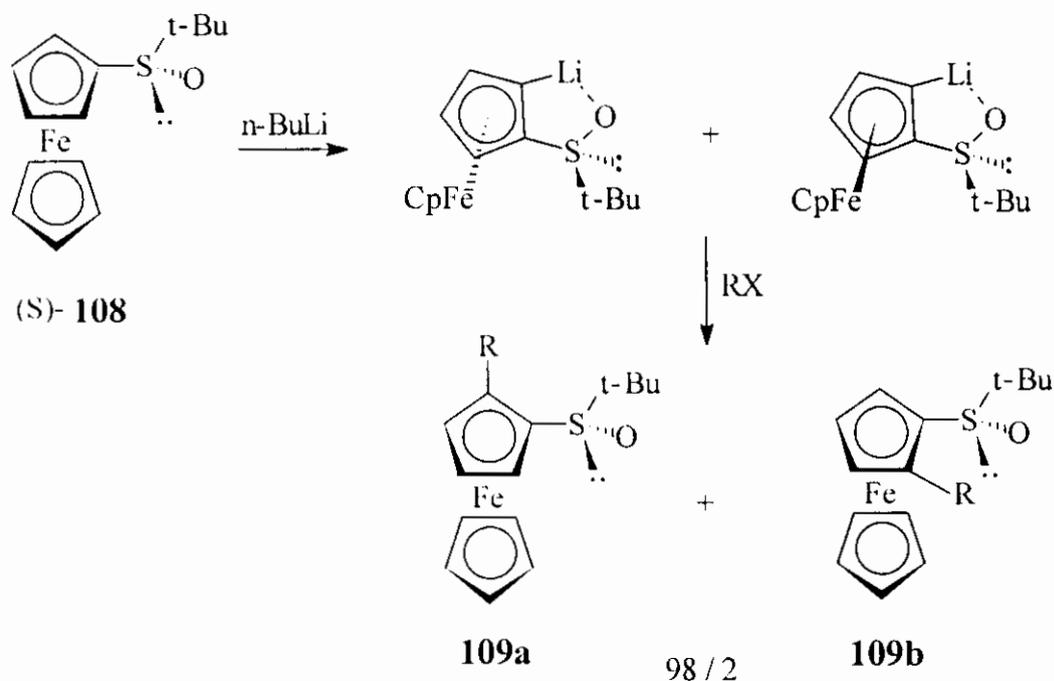


$\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{PPh}_2, \text{Sn-n-Bu}_3, \text{I}, \text{C}\equiv\text{C-Ph}, \text{C}\equiv\text{C-TMS} \dots$

Kagan et coll. [119] ont aussi développé l'utilisation des ferrocénylesulfoxydes qui semblent être un synthon d'efficacité équivalente à celle de l'amine d'Ugi, dans l'optique de la préparation des ferrocènes à chiralité plane.

La lithiation diastéréosélective du (S)-t-butylferrocénylesulfoxyde **108** mène à un mélange des deux composés ortholithiés diastéréoisomères, puis aux produits orthosubstitués **109a** et **109b**, après piégeage par divers électrophiles, avec un excès diastéréoisomériques de 96 %.

Schéma 21:



La formation de **109b** est défavorisée à cause de l'encombrement stérique. La lithiation du (S)-t-butylferrocénylesulfoxyde par 1 ou 2 équivalents de  $n\text{-BuLi}$ , permet d'accéder aux dérivés mono- et disubstitués à chiralité plane avec la même diastéréosélectivité (96 %).

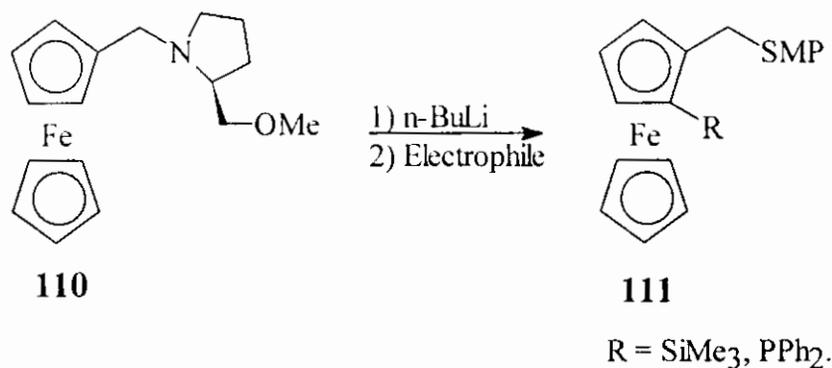
L'ortholithiation du ferrocényl-p-Tolyl-sulfoxyde par le  $n\text{-BuLi}$  n'est pas totale mais, elle peut se produire avec diastéréosélectivité élevée en utilisant le LDA [119].

C-3.3

### Ex-3) La méthode de Ganter-Wagner:

La méthode décrite par Ganter et Wagner [120], basée sur la déprotonation diastéréosélective, utilisent le (S)-(2-méthoxyméthylpyrrolidin-1-yl)ferrocène **110** (FcSMP), conduisant aux ferrocènes, 1,2-disubstitués à chiralité plane avec une excellente diastéréosélectivité (98 % d.e.).

Eq. 48:



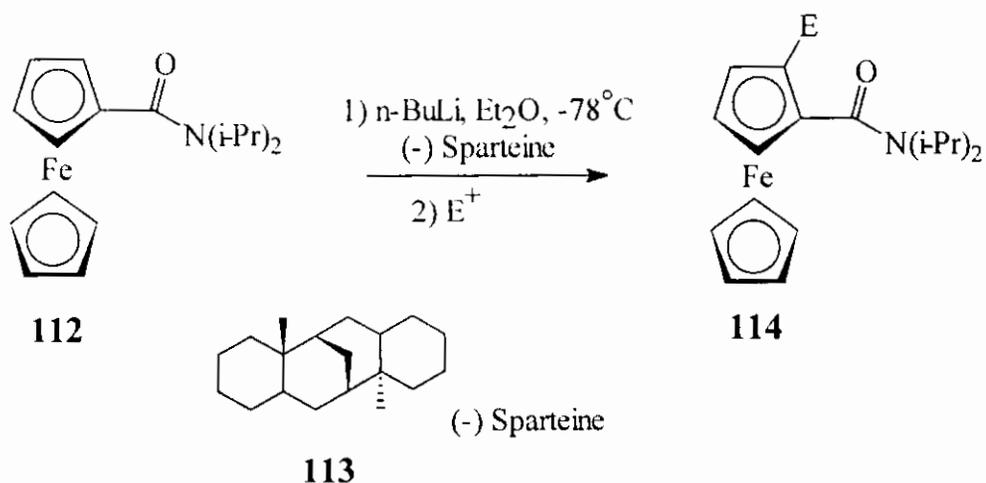
C-3.4

### 3.4-4) La méthode de Snieckus:

Une nouvelle approche complètement différente de synthèse de ferrocènes à chiralité plane, a été décrite récemment par Snieckus et coll. [121].

L'ortholithiation énantiosélective du ferrocénylamides du type **112** est réalisée en présence de l'alkaloïde (-) Sparteine **113** [122]. Cette méthode est une extension du procédé DoM (la déprotonation de l'amide suivie du piégeage par divers électrophiles).

Eq. 49:



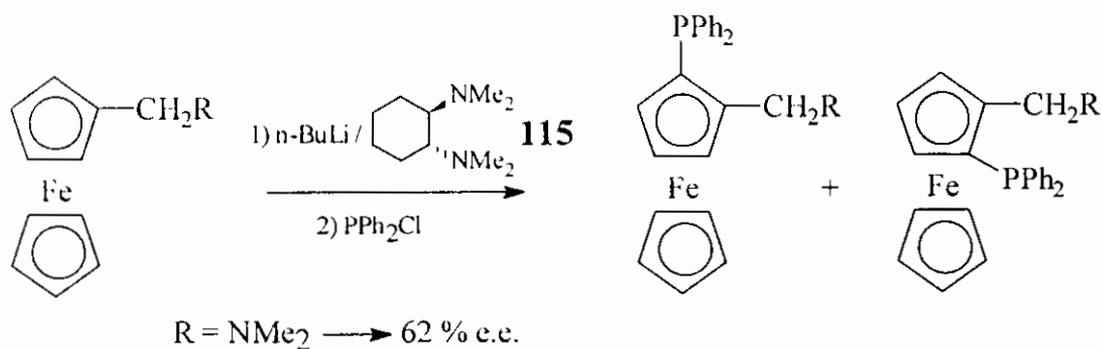
De nombreux ferrocènes énantiomériquement purs sont donc générés, à partir des précurseurs achiraux, sans recours aux méthodes de résolutions ou aux manipulations chimiques qui utilisent des auxiliaires chiraux (DMG) [Groupe Directeur de Métallation].

L'application du système *n*-Buli/Sparteine dans la chimie du ferrocène est devenue courante, et la déprotonation énantiosélective a connu un grand développement ces dernières années.

~~3.3.3~~  
~~3.3.5~~ La méthode d' Uemura:

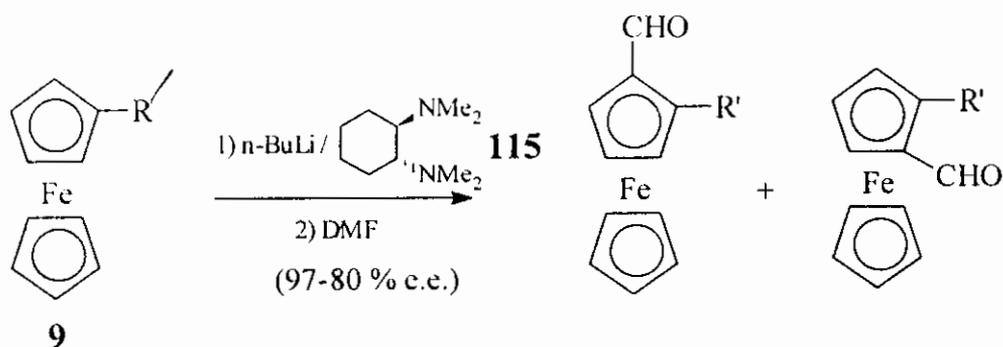
Uemura et coll. [123] ont rapporté pour la première fois, la synthèse de ferrocènes à chiralité plane via l'ortholithiation énantiosélective des ferrocènes substitués en utilisant le *N,N,N',N'*-tetraméthyl-1(*R*),2(*R*)cyclohexanediamine **115** à la place de la (-)Sparteine, avec des énantiosélectivités atteignant 80 %.

Eq. 50:



Cette méthode a permis de synthétiser des ferrocènes à chiralité plane optiquement actifs à partir de ferrocènes non-chiraux.

Eq. 51:



R' = CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>-N<sub>6</sub>O, CH<sub>2</sub>N(*i*-Pr)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>*t*-Bu, SO<sub>2</sub>*p*-Tol

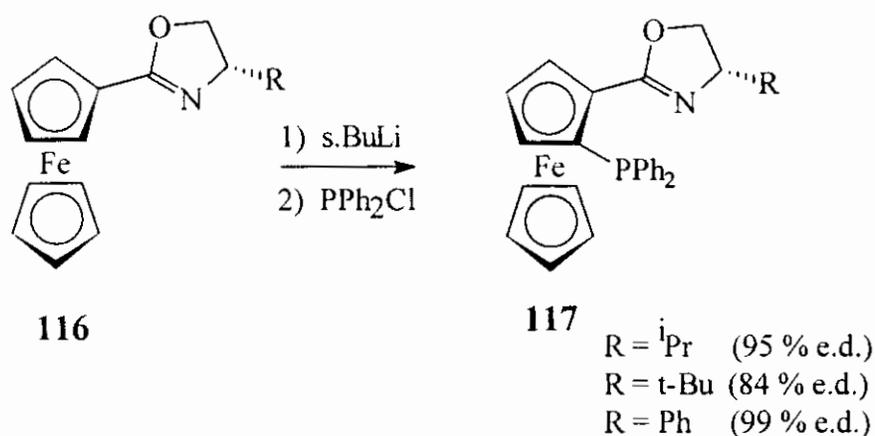
C-3<sup>f</sup>

### 3.c-6) Autres méthodes:

#### - Utilisation des ferrocényloxazolines:

Récemment, trois groupes ont décrit l'utilisation de groupements oxazolines orthodirecteurs [124].

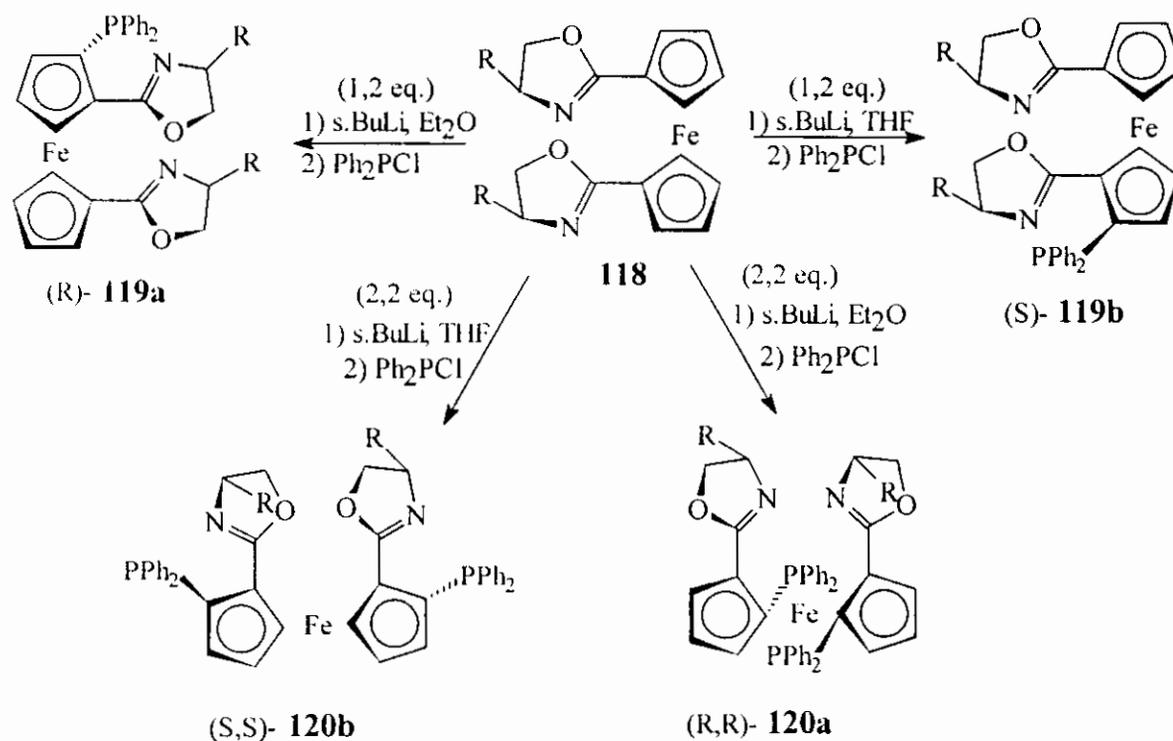
Eq. 52 :



Les phosphinoferrocényloxazolines **117** synthétisés sont des ligands bidentaires. L'application de la méthode d'Uemura sur le 1,1'-bis(oxazolinyl)ferrocènes **118** permet d'accéder aux dérivés chiraux de ferrocènes tetrasubstitués **120** [125].

Des études concernant la phosphorylation de 1,1'-bis(oxazolinyl)ferrocènes [126] montrent que la variation des conditions de réactions (solvants, agents de lithiations, température) change la stéréosélectivité des produits chiraux obtenus **119**, **120**.

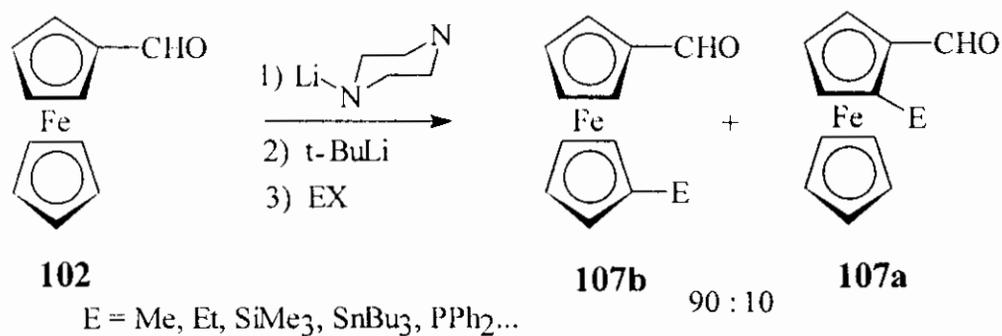
Schéma 22:



- La méthode de Balavoine:

La synthèse de ferrocènes 1,1'-disubstitués effectués par G. Balavoine et Coll. [127] utilisant le ferrocénecarboxaldéhyde **102** a été accompagnée de l'obtention de ferrocènes 1,2-disubstitués comme produits secondaires, d'ou les rendements faibles.

Eq. 53:



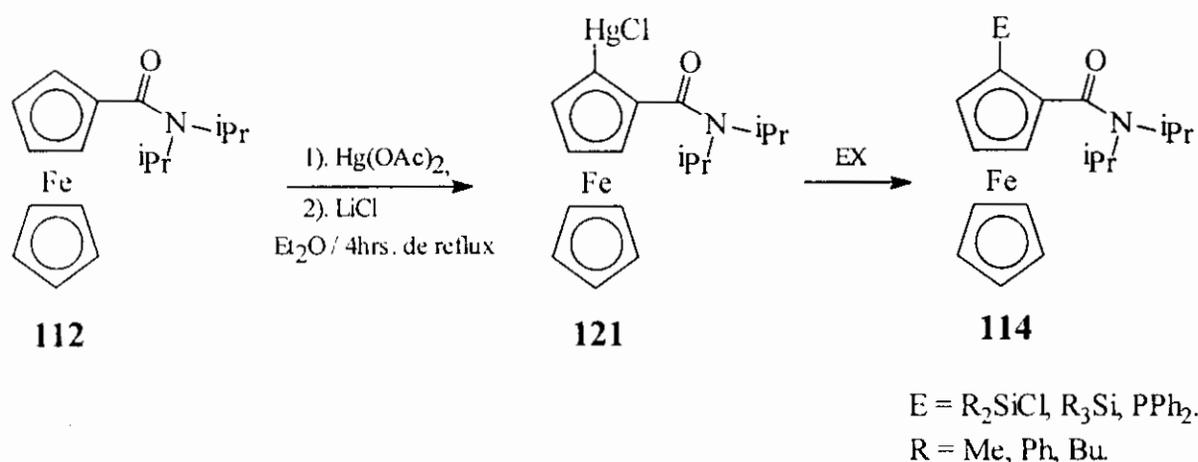
## II - DESCRIPTION DES TRAVAUX ET DISCUSSION DES RESULTATS :

### - Introduction :

L'importance de plus en plus grande, accordée aux ligands chiraux dans la synthèse organique et la catalyse asymétrique nous a motivés à cibler nos travaux vers la synthèse de dérivés ferrocéniques à chiralité plane.

Nous avons déjà montré dans le chapitre précédent l'efficacité de la méthode utilisée pour synthétiser des dérivés silylés ou stannylés du ferrocène, il nous a donc semblé intéressant d'appliquer cette méthode au N,N-diisopropylferrocénecarboxamide pour synthétiser des ferrocènes à chiralité plane selon les protocoles déjà décrit par Z. Kabouche et N° Guyen Huu Dinh [77] (éq. 1).

Eq. 54 :



Nous avons choisi cet amide car il a été montré, qu'en présence de sparteine, c'est un bon groupement orthodirecteur.

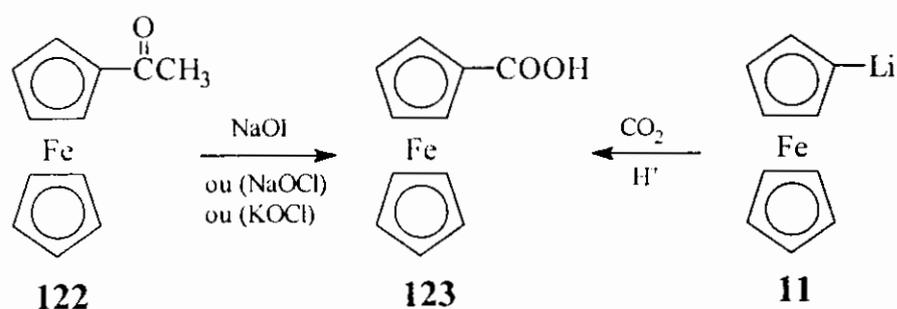
Les amides sont généralement préparés par réaction d'acides carboxyliques avec les amines

## 1 - Synthèse de l'acide ferrocène-carboxylique :

Le ferrocène-carboxaldéhyde résiste bien à l'oxydation par le permanganate en appliquant les conditions de conversion du benzaldéhyde à l'acide benzoïque et le traitement vigoureux avec cet oxydant conduit aux sels ferrocénium instables qui résultent de la décomposition du noyau.

L'acide ferrocène-carboxylique a été synthétisé par l'oxydation de l'acylferrocène [128], ainsi que par la carboxylation du ferrocényllithium par le dioxyde de carbone [129] ( $\text{CO}_2$ ) (éq. 55).

Eq. 55 :

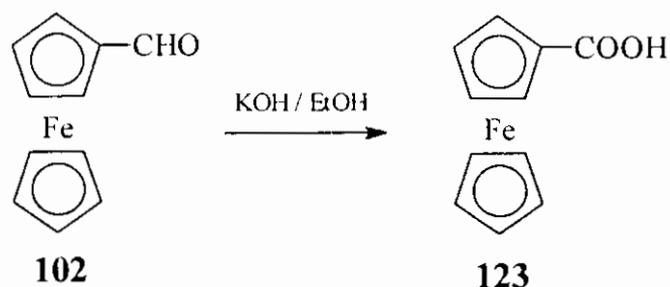


Un rendement de 72 % en ferrocène-carboxylique a été obtenu par l'hydrolyse de  $\text{FcMgBr}$  avec  $\text{NaOH}$  [130].

Le chauffage à reflux de  $\text{FcCN}$  dans la soude alcoolique aqueuse  $\text{EtOH-NaOH}$  permet d'accéder à l'acide ferrocène-carboxylique avec un rendement de l'ordre de 80 % [131].

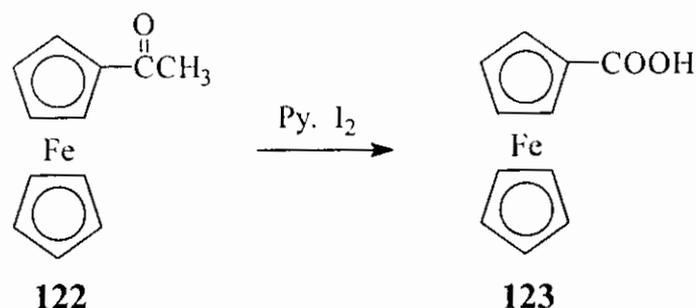
L'oxydation du ferrocène-carboxaldéhyde par la potasse alcoolique [132a] conduit à l'acide ferrocène-carboxylique avec un rendement relativement faible (27 %) (éq. 56).

Eq. 56 :



L'action de la pyridine et l'iode sur l'acylferrocène [128b] suivie d'une hydrolyse permet d'obtenir un rendement de 35 % en acide ferrocèncarboxylique (éq. 57).

Eq. 57 :



**En ce qui concerne nos travaux**, on a synthétisé l'acide ferrocèncarboxylique selon deux méthodes décrites dans la littérature [132a, 128b].

En premier lieu, nous avons adopté la méthode qui utilise la potasse alcoolique. En fait, il s'agit de la réaction de cannizzaro car l'aldéhyde, en présence d'une base, subit une réaction de dismutation au cours de laquelle une molécule d'aldéhyde est oxydée en acide, alors qu'une autre est réduite en alcool primaire.

Les conditions opérationnelles ont été mises en évidence dans notre laboratoire en faisant appel à la méthode utilisée pour synthétiser l'acide *p*-Tolucarboxylique [132b] à partir du *p*-Tolualdéhyde en présence du formaldéhyde.

Dans un Schlenk, on dissout le ferrocèncarboxaldéhyde avec le formaldéhyde, puis on ajoute, en refroidissant, la potasse alcoolique (KOH - MeOH) à 50 %. Le mélange contenant l'acide ferrocèncarboxylique et le ferrocénylméthanol (FcCH<sub>2</sub>OH) avec le dichlorométhane. est purifié sur colonne de gel de silice, l'acide ferrocèncarboxylique est obtenu avec un rendement de 27 %.

Pour réaliser les étapes successives schématisées précédemment, nous avons besoin d'une grande quantité d'acide ferrocèncarboxylique, mais le faible rendement obtenu, et les difficultés rencontrées dans la synthèse du ferrocèncarboxaldéhyde (produit de départ) nous ont incitées à changer cette méthode par une autre plus simple et productive.

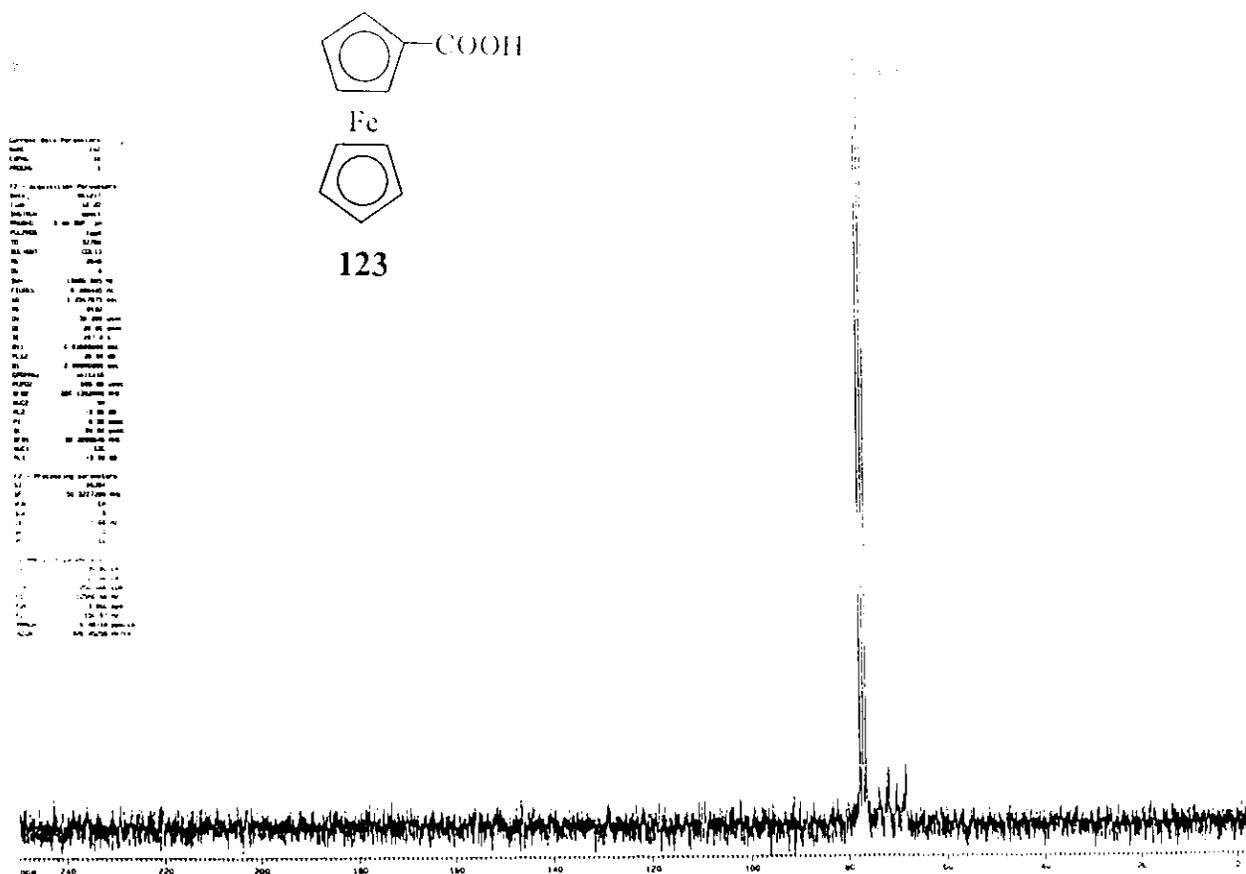
Nous avons donc songé à adopter la méthode de Rinehart [128b], où l'iode est ajouté à l'acylferrocène dissout dans la pyridine. On agite le mélange pendant 90 minutes puis on change à 95°C pendant 90 minutes, et on maintient l'agitation à la température ambiante durant 24 heures.

La filtration, l'acidification suivie d'une recristallisation du produit dans le chloroforme permet d'obtenir l'acide ferrocèncarboxylique avec un rendement de 50 %.

Le spectre R.M.N.  $^1\text{H}$  montre un singulet à 4,23 ppm correspondant aux 5 protons du cycle cyclopentadiényle non-substitué, et deux multiplets respectivement à 4,45 ppm et à 4,84 ppm correspondant aux 2 protons  $\beta$  et 2 protons  $\alpha$ . Le signal du proton acide apparaît au delà de 10 ppm; ce qui est confirmé par le spectre du  $^{13}\text{C}$  qui montre un signal de  $\overset{\wedge}{\text{C}}$  à 172 ppm..

$\overset{\wedge}{\text{C}}$

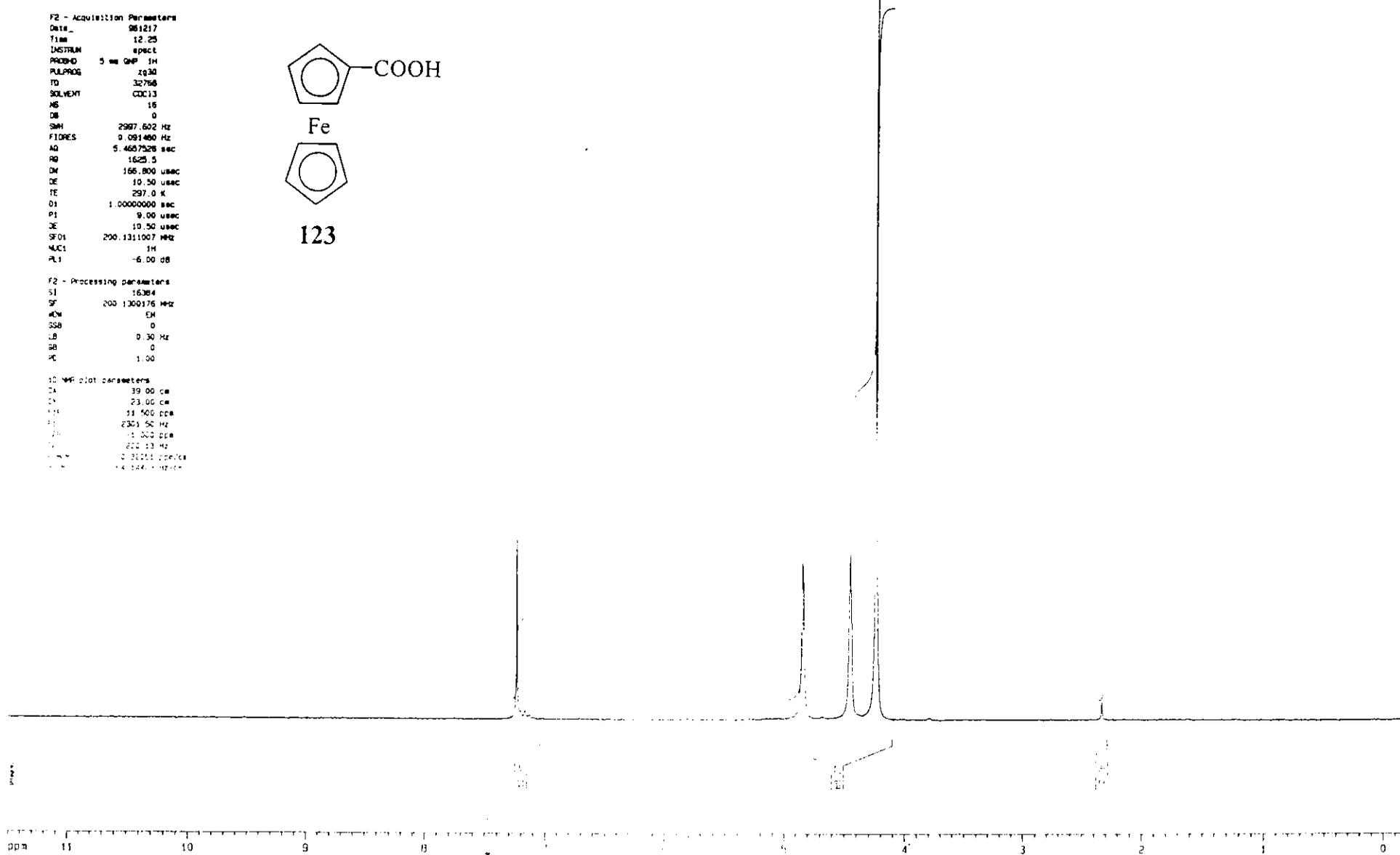
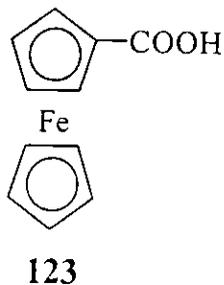
Spectres 8: R.M.N. ( $^{13}\text{C}$ (H),  $\text{CDCl}_3$ ) de l'acide ferrocèncarboxylique 123



Spectres 9: R.M.N. ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'acide ferrocène-carboxylique 123

Current Data Para

NAME  
EXPRD  
PRDNG  
F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 981217  
Time 12:25  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TO 32768  
SOLVENT CDCl3  
MS 16  
DS 0  
SWH 2987.602 Hz  
FIDRES 0.091480 Hz  
AQ 5.4607526 sec  
RG 1625.5  
DR 166.800 usec  
DE 10.50 usec  
TE 297.0 K  
D1 1.0000000 sec  
P1 9.00 usec  
PC 10.50 usec  
SFO1 200.1311007 MHz  
NUC1 1H  
PL1 -6.00 dB  
F2 - Processing parameters  
SI 16384  
SF 200.1300176 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00  
F2 - MR plot parameters  
D1 39.00 cm  
D2 23.00 cm  
V1 31.500 EPR  
F1 2301.50 Hz  
F2 1.000 EPR  
F3 212.13 Hz  
SFO1 200.1300176 MHz  
SFO2 4.1241770 MHz

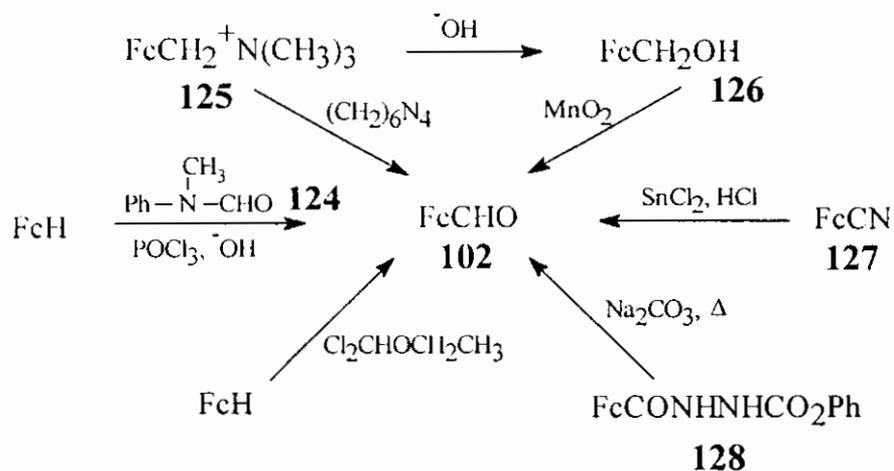


### a - Synthèse du ferrocénecarboxaldéhyde :

Le ferrocénecarboxaldéhyde est l'un des acylferrocènes les plus utilisés comme réactifs dans la synthèse de différents dérivés du ferrocène. Il a été synthétisé selon la réaction de Vilsmeier [133] (le traitement du ferrocène avec le N-méthylformanilide et **124** l'oxychlorure de phosphore), à partir d'un sel d'ammonium **125** (avec l'hexaméthylène tétramine [134] ou par conversion au ferrocénylméthanol **126** suivie d'une oxydation avec le dioxyde de manganèse [135].

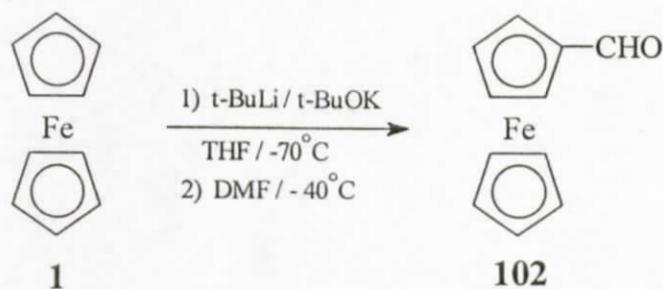
Le traitement du dérivé ferrocénecarboxylique hydrazide **128** dans les conditions de Mc Fayden-Stevens [136], ou le cyanoferrocène **127** selon la méthode de Stephen [137] produit de faible rendements en aldéhyde. La synthèse du ferrocénecarboxaldéhyde selon la réaction de Friedel-Crafts du ferrocène avec l'oxyde d'éthyle et de dichlorométhyne a été décrite par Pauson et Watts [138]. Ces différentes voies de synthèse sont résumées dans le schéma 23.

Schéma 23 :



Récemment, on a montré que le traitement du ferrocène avec le diméthylformamide (DMF) en présence d'une base très forte le t-BuLi / t-BuOK [139], à basse température, permet d'obtenir le monoaldéhyde avec un rendement supérieur à 80 % (éq. 58).

Eq. 58:

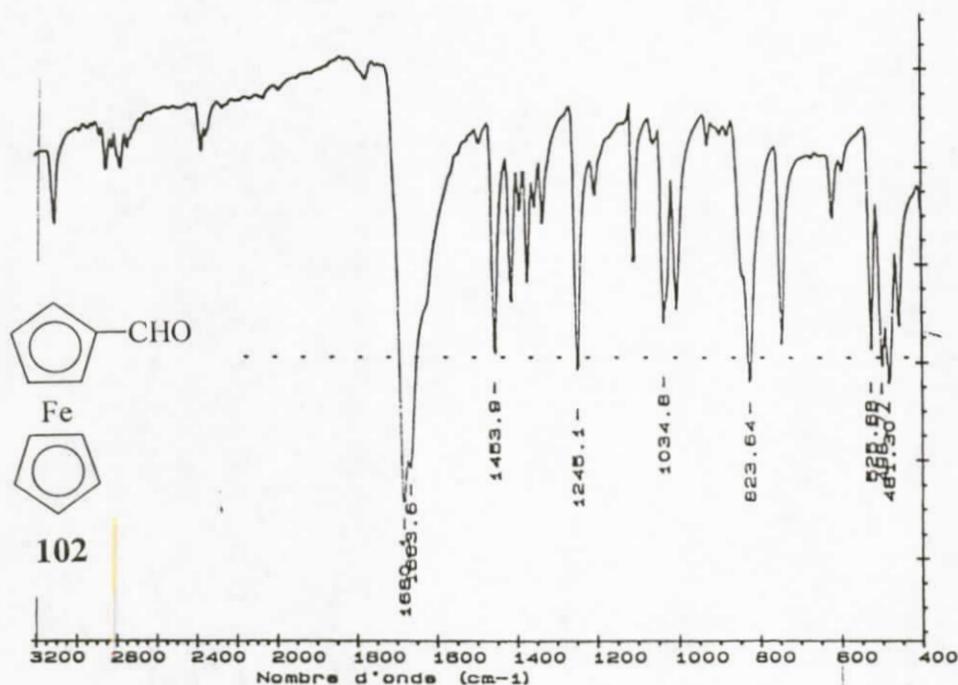


Nous avons synthétisé le ferrocénecarboxaldéhyde selon la méthode décrite dans la littérature [139].

Le ferrocène est traité avec le t-BuOK / t-BuLi dans le THF à -70°C, le ferrocényllithium formé réagit avec le diméthylformamide (DMF) à température - 40°C, et conduit après hydrolyse au ferrocénecarboxaldéhyde avec un rendement de l'ordre de 90 %.

Le spectre R.M.N.<sup>1</sup>H montre, en plus des signaux caractéristiques du ferrocène monosubstitué à 4.76 (2H<sub>β</sub>, t, cp<sub>subs.</sub>), 4.24 (5H<sub>γ</sub>, s, cp non subs.), et 4.57 (2H<sub>α</sub>, t, cp<sub>subs.</sub>), un singulet à 9,92 ppm correspondant au proton de l'aldéhyde. La présence du carbonyle est confirmée par la R.M.N.<sup>13</sup>C qui montre un signal à 193.5 ppm ainsi que par la spectroscopie infra rouge qui permet d'observer une bande absorption de CO à 1680 cm<sup>-1</sup>.

Spectre 10: IR (KBr) du ferrocénecarboxaldéhyde 102



F2

1986.6

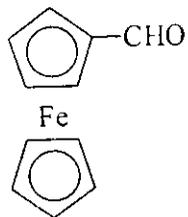
1447.5

956.1  
954.2  
952.2  
918.2  
916.4  
914.5  
800.2

Current Data Parameters  
 NAME zw1  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 961217  
 Time 10.25  
 INSTRUM spect  
 PROBN 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 0  
 SWH 2997.602 Hz  
 FIDRES 0.391480 Hz  
 AQ 5.4657526 sec  
 RG 512  
 DR 166.800 usec  
 DE 10.50 usec  
 TE 297.0 K  
 D1 1.0000000 sec  
 P1 9.00 usec  
 DE 10.50 usec  
 SFO1 200.1311007 MHz  
 NUC1 1H  
 PL1 -6.00 dB

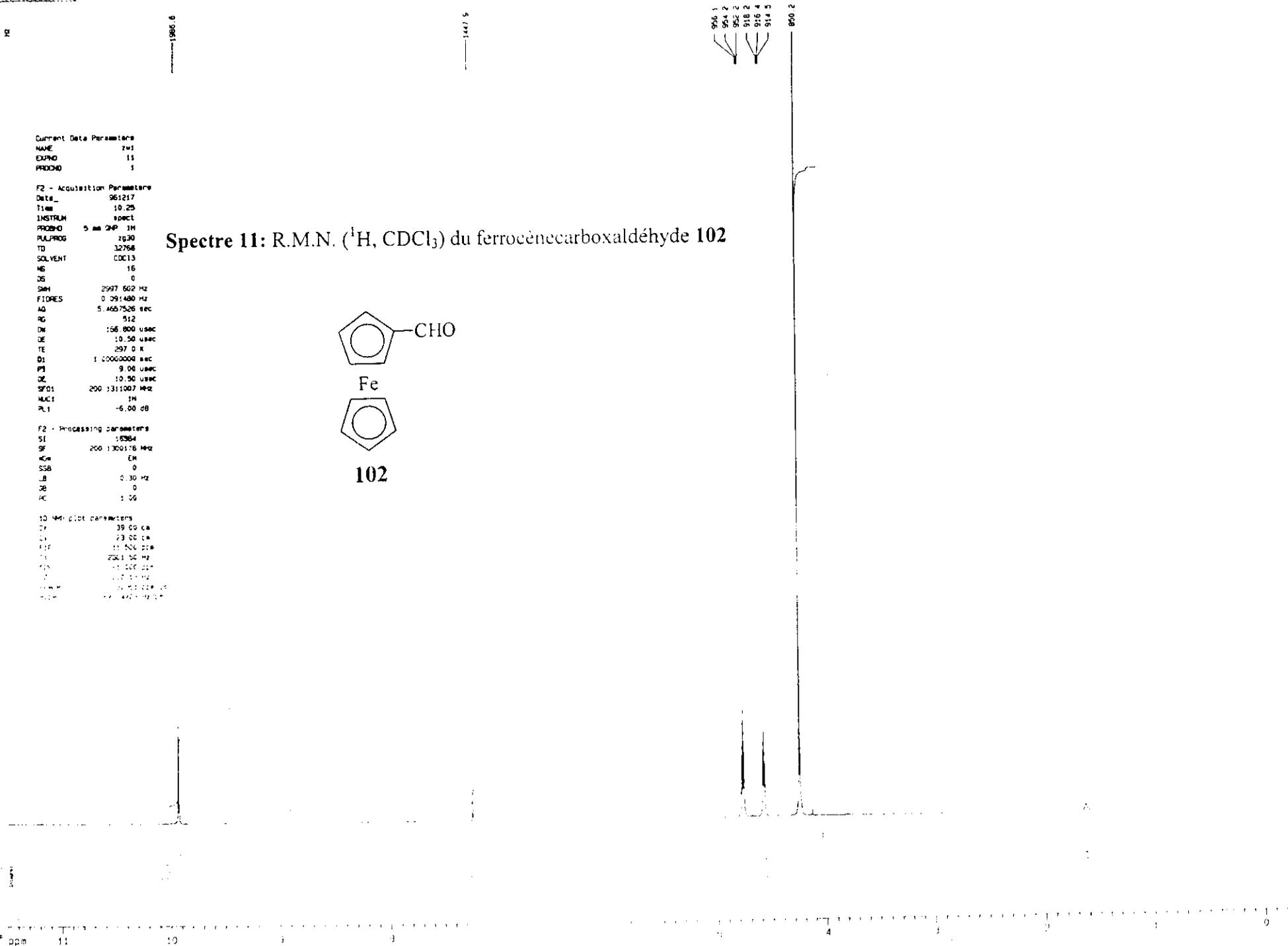
Spectre 11: R.M.N. (<sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>) du ferrocène-carboxaldéhyde 102



102

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 200.1300176 MHz  
 HF 0  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 RC 1.00

10 MHz plot parameters  
 OF 39.00 cm  
 OJ 23.00 cm  
 FID 11.526 cm  
 TS 2561.50 Hz  
 CS 11.000 cm  
 T 117.00 Hz  
 FWHM 11.000 cm  
 FID 11.526 cm

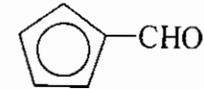


jmodq

73.213  
69.630

Spectre 12: R.M.N. ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du ferrocène-carboxaldéhyde **102**

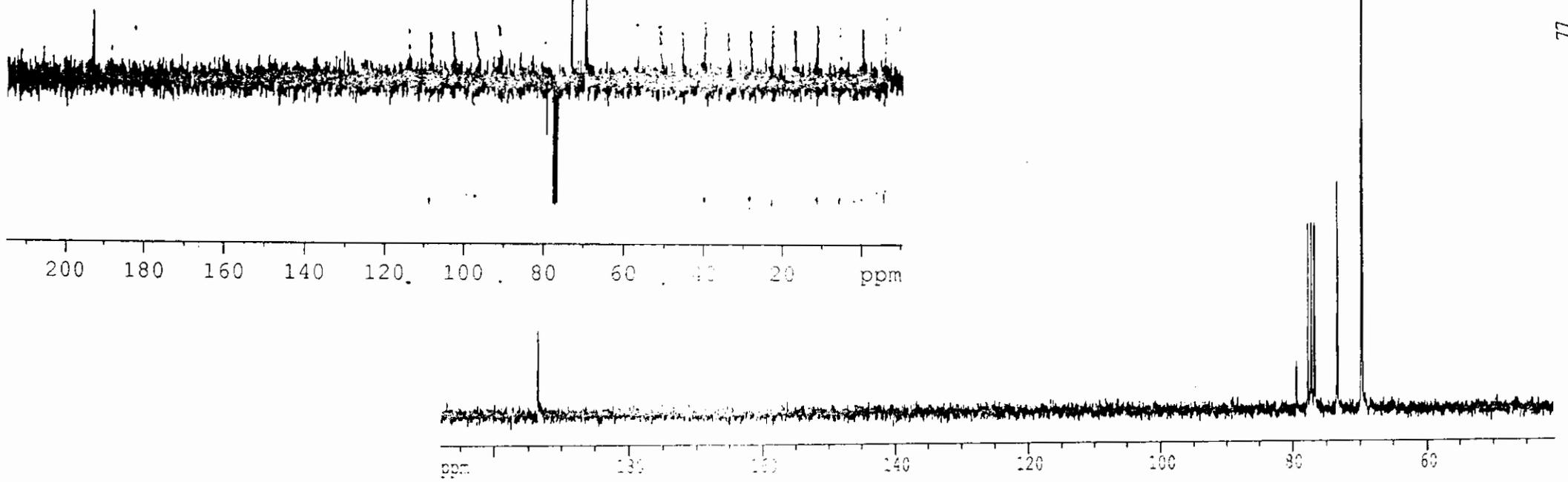
4883.31  
4883.21  
4819.08  
4804.64  
5319.43



Fe



**102**



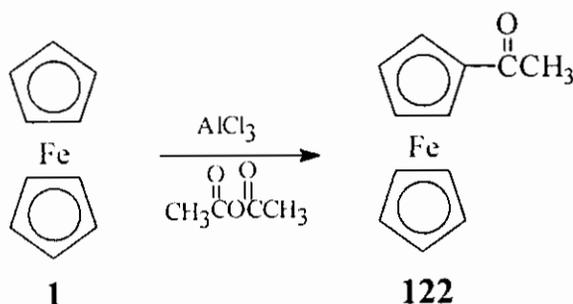
## b - Synthèse de l'acylferrocène :

Les dérivés acylés du ferrocène ont été décrits pour la première fois par Woodward [128a] qui a synthétisé le bis(acétyl)ferrocène par réaction de Friedel-Crafts du ferrocène avec le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium.

L'acylferrocène a été synthétisé à partir du ferrocène et l'anhydride acétique en présence du fluorure d'hydrogène [140], du chlorure stannique [141], du trifluorure de bore [142], ou de l'acide phosphorique [143] comme catalyseurs. L'acylferrocène peut être obtenu par oxydation du ferrocénylacétylène  $\text{Fc}\equiv\text{CH}$  par le sulfate de mercure ( $\text{HgSO}_4$ ) dans 10 % d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [144], ainsi que par traitement du ferrocénylcyanure ( $\text{FcCN}$ ) avec le bromure de méthylmagnésium  $\text{MeMgBr}$  [145].

La synthèse de l'acylferrocène par réaction de Friedel-Crafts a été réalisée par K. L. Rinehart et coll. [128b], par traitement du ferrocène avec l'anhydride acétique en présence de chlorure d'aluminium, avec un rendement de 65 % (éq. 59).

Eq. 59:

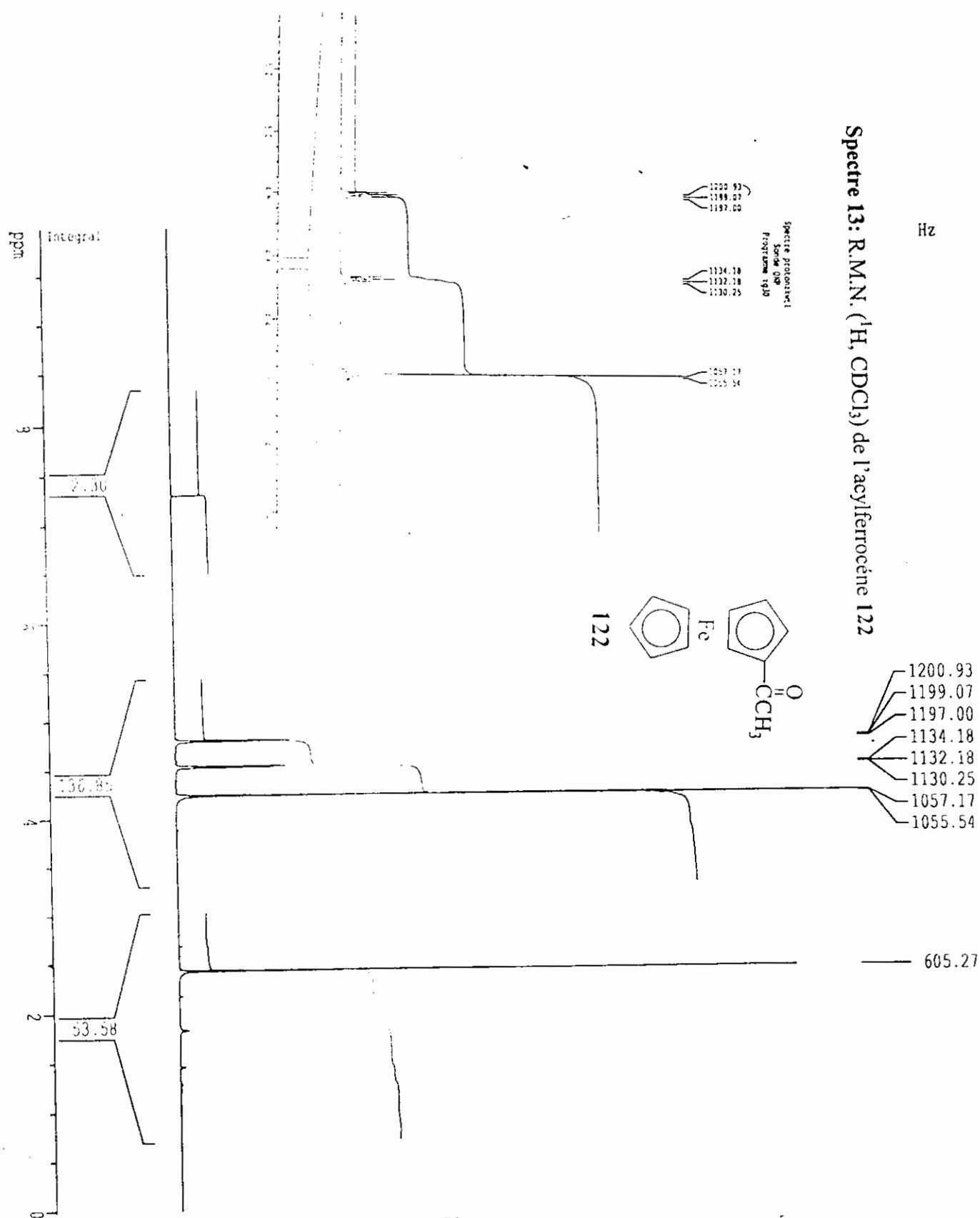


Le méthyl- et l'éthylferrocène sont transformés respectivement en ferrocénecarboxaldéhyde et acylferrocène par oxydation par le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) [146, 132c].

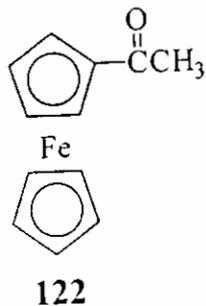
Dans notre laboratoire, nous avons synthétisé l'acétylferrocène selon le procédé déjà décrit [128b]. On dissout le ferrocène dans le dichlorométhane en présence de chlorure d'aluminium, et d'anhydride acétique, après purification du résidu sur colonne puis recristallisation dans le cyclohexane, on obtient l'acylferrocène avec un rendement de 65 %.

Le spectre R.M.N.<sup>1</sup>H montre, en plus des signaux caractéristiques du ferrocène monosubstitué un singulet à 2.41 ppm correspondant aux protons du groupement acyle.

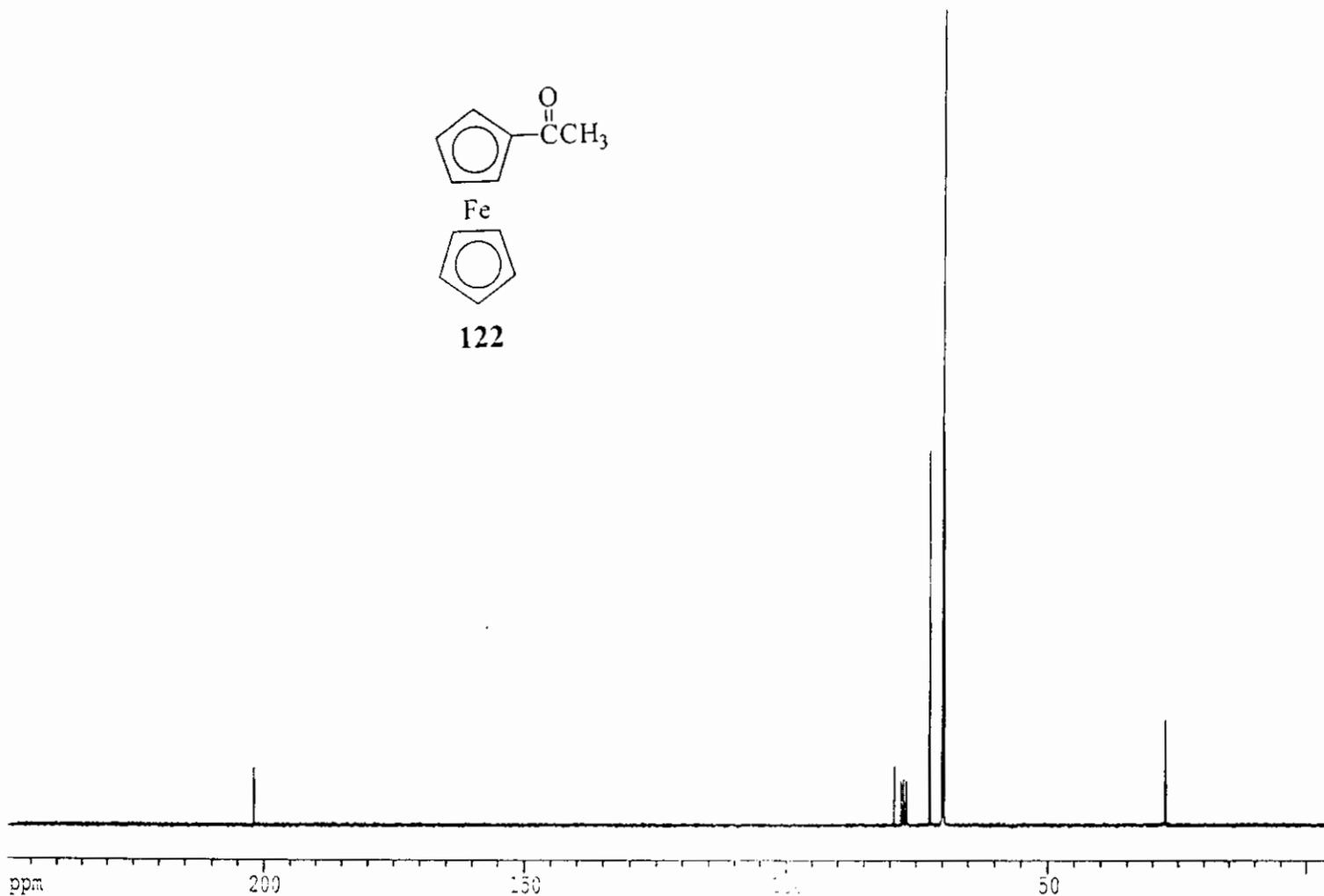
La R.M.N.<sup>13</sup>C montre un signal à 203 ppm correspondant à la résonance du carbonyle, la spectroscopie infra rouge permet d'observer la bande d'absorption de CO vers 1615 cm<sup>-1</sup>.



Hz

Spectre 14: R.M.N. ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'acylferrocène 122

6553.22  
6391.49  
6374.17



## Current Data Parameters

NAME zkw411  
EXPNO 2  
PROCNO 1

## F2 - Acquisition Parameters

Date 980519  
Time 10.00  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT  $\text{CDCl}_3$   
NS 60  
DS 2  
SWH 16339.869 Hz  
FIDRES 0.249327 Hz  
AQ 2.0054517 sec  
RG 1024  
DW 30.600 usec  
DE 4.82 usec  
TE 300.0 K  
D11 0.03000000 sec  
PL12 17.00 dB  
CPDPRG2 waltz16  
PCPD2 100.00 usec  
SFO2 250.1315009 MHz  
NUC2 1H  
PL2 120.00 dB  
D1 1.00000000 sec  
P1 6.25 usec  
DE 4.82 usec  
SFO1 62.9027614 MHz  
NUC1 13C  
PL1 -6.00 dB

## F2 - Processing parameters

SF 65536  
WDW EM  
SSB 0  
GB 1.00 Hz  
PC 1.00

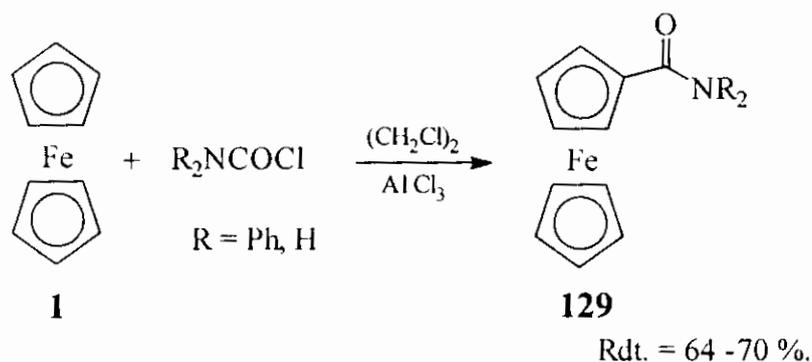
## 1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm  
F12 250.000 ppm  
F1 15723.91 Hz  
F22 -5.000 ppm  
F2 -314.48 Hz  
FHMCM 12.75000 ppm/cm  
R1CM 901.91425 Hz/cm

## 2- Synthèse du N,N-diisopropylferrocèncarboxamide:

La synthèse de ferrocèncarboxamides a été réalisée par W. F. Little et R. Eisenthal [147], à partir du ferrocène et de l'alkyl- ou l'aryl-chloroformamide  $R_2NCOCl$  dans les proportions (1 : 1) dans le  $(CH_2Cl)_2$  à  $0^\circ C$ , en présence du chlorure d'aluminium  $AlCl_3$ , avec un rendement de 64 - 70 % (éq.60).

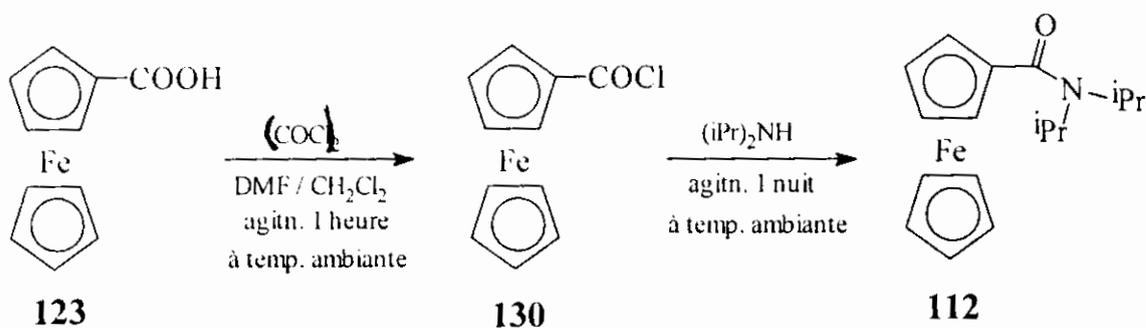
Eq. 60:



Nous avons synthétisé le N,N-diisopropylferrocèncarboxamide **112** par traitement de l'acide ferrocèncarboxylique avec la diisopropyl-amine, en présence du chlorure d'oxalyle et le diméthylformamide [122] avec un rendement de 74 %, après recristallisation.

Il faut noter que la mise au point du mode opératoire a été établie dans notre laboratoire (éq. 61).

Eq. 61:

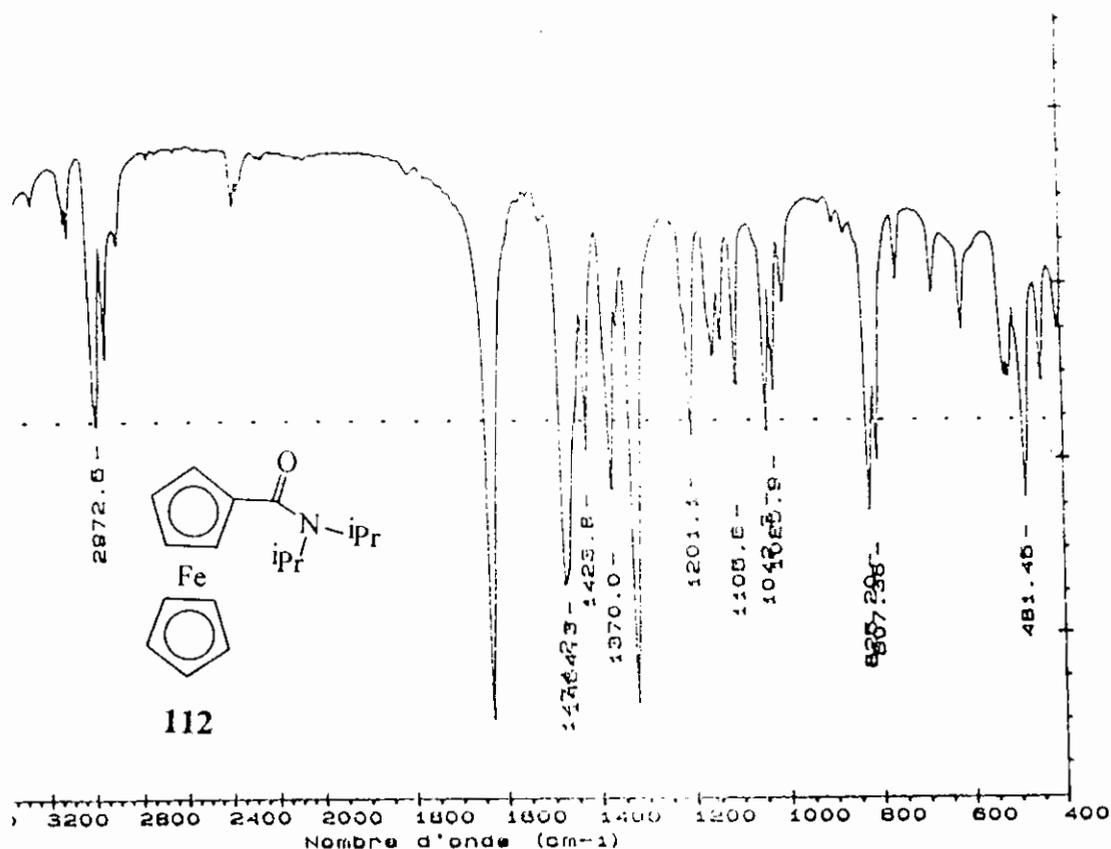


Le spectre R.M.N.<sup>1</sup>H montre deux triplets pour 2 types de protons du cycle monosubstitué et un singulet pour les protons du cycle non substitué respectivement à 4,19; 4,22 et 4,52 ppm. Les protons isopropyliques résonnent à 3,4 ppm sous forme de multiplet correspondant aux 2 protons et deux multiplets (patates) correspondant aux deux méthyles de chaque isopropyle.

La présence du carbonyle est confirmée la R.M.N.<sup>13</sup>C qui montre un signal à 169 ppm ainsi que par la spectroscopie infra rouge qui permet d'observer une bande CO à 1630 cm<sup>-1</sup>.

La spectrométrie de masse a permis d'identifier des fragments à 314, 213, 186 et 121 correspondant respectivement aux ions [M<sup>+</sup>], [FcCO<sup>+</sup>], [FcH<sup>+</sup>] et [CpFe<sup>+</sup>].

Spectre 15: IR (KBr) du N,N-diisopropylferrocènescarboxamide 112





Hz

Current Data Parameters  
 NAME 2K3  
 EXPNO 12  
 PROCNO 1

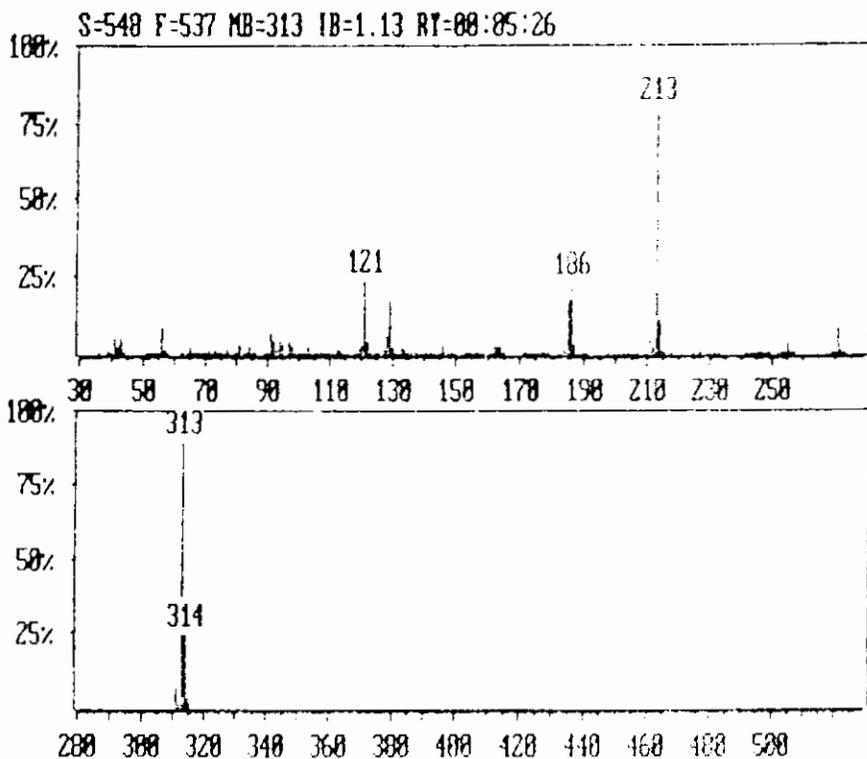
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 961217  
 Time 6.13  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 2048  
 DS 3  
 SWH 13099.003 Hz  
 FIDRES 0.399443 Hz  
 AQ 1.2517875 sec  
 RG 8192  
 WZ 36.200 usec  
 DE 20.00 usec  
 TE 297.3 K  
 SFO1 0.03000000 sec  
 PL12 20.00 dB  
 D1 2.00000000 sec  
 DPROG22 wait16  
 PPR2 105.00 usec  
 SFO2 200.1312008 MHz  
 NUC2 1H  
 PL2 -3.00 dB  
 P1 6.50 usec  
 DE 20.00 usec  
 SFO1 50.3290645 MHz  
 NUC1 13C  
 PL1 -3.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 50.3227290 MHz  
 WDM EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.20

1D NMR plot parameters  
 CH 39.00 cm  
 CY 23.00 cm  
 F1P 250.000 ppm  
 F1 12590.58 Hz  
 F2P -3.000 ppm  
 F2 -150.97 Hz  
 PPM0 6.48718 ppm/cm  
 HZCM 326.45225 Hz/cm

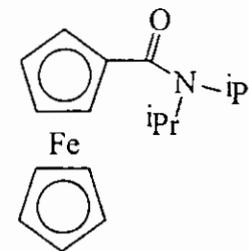
Spectre 17: R.M.N. (<sup>13</sup>C, CDCl<sub>3</sub>) du N,N-diisopropylferrocène-carboxamide 112

Spectre 18: SM du N,N-diisopropylferrocène-carboxamide 112



3576.51  
3876.55  
3846.96  
3615.53  
3611.85  
3608.91  
3604.90  
3602.51  
3598.34  
3591.40  
3558.70  
3552.04  
3437.66  
3431.32  
3428.97  
3421.59  
3415.36  
3382.62  
3375.67

1259.21  
1131.22  
1005.42  
878.37



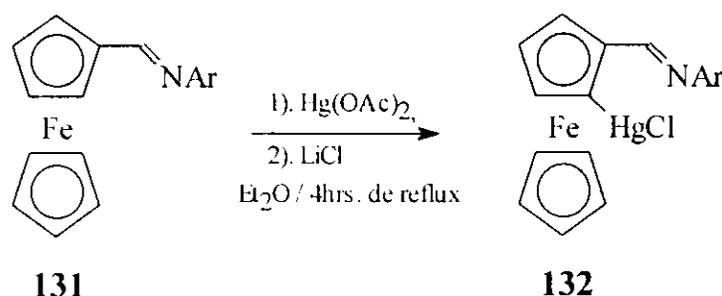
112

ppm 240 220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0

### 3 - Synthèse du N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocènescarboxamide 121 (Inédit):

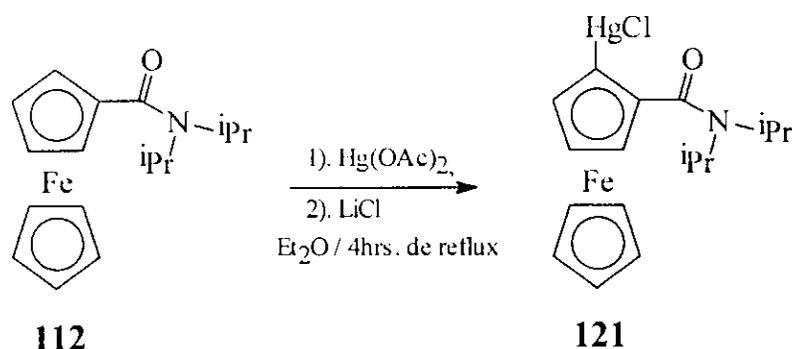
Les travaux de substitution de ferrocénylimines **131** par un groupement chloromercuri en position 2 ont été décrits [148], mais ces réactions accusent un manque de sélectivité du fait de l'inexistence de groupement orthodirecteur (éq.62).

Eq. 62:



A notre connaissance les substitutions sur des ferrocénylamides utilisant un groupement chloromercuri comme électrophile n'ont pas encore été décrites. Cela nous a motivées à entreprendre la synthèse de nouveaux dérivés ferrocéniques substitués en position 2, sachant que le groupement amide orthodirecteur que nous avons choisi est plus encombrant, ce qui permet d'accéder univoquement et exclusivement au produit substitué en position 2, le N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocènescarboxamide (éq. 63).

Eq. 63:



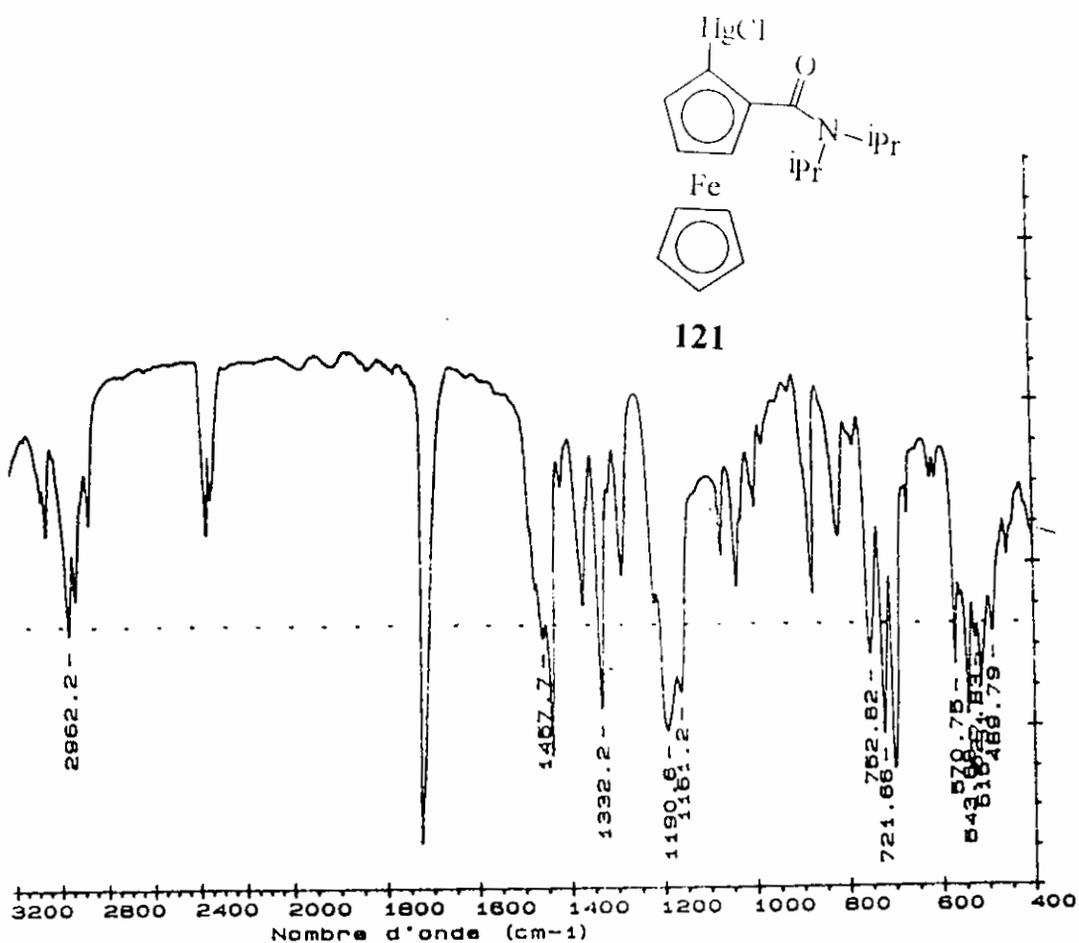
Dans un tube de Schlenk, on traite le ferrocenediisopropylamide avec l'acétate de mercure en présence de chlorure de lithium. Après purification sur colonne, on obtient une première récolte contenant le N,N-diisopropyl-2-chloromercuriferrocènescarboxamide

qu'on récupère après évaporation puis recristallisation dans le système (chlorure de méthylène-éther de pétrole) avec un rendement de 60 %. La seconde récolte contient le produit de départ, et la troisième contient des produits mercuriés.

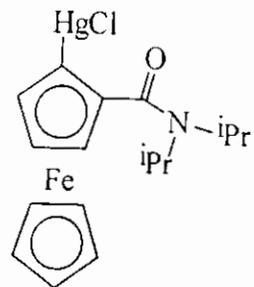
Le spectre R.M.N.  $^1\text{H}$  permet d'observer des signaux de trois protons magnétiquement inéquivalents du cycle disubstitué respectivement à 4.27, 4.42 et 4.61 ppm en plus des signaux caractéristiques des protons du cycle non substitué à 4.20 ppm et des signaux du groupement amide.

La présence du groupement  $\text{HgCl}$  est confirmée par le spectre infrarouge qui permet d'observer la bande d'absorption de la liaison  $\text{HgCl}$  à  $870\text{ cm}^{-1}$ .

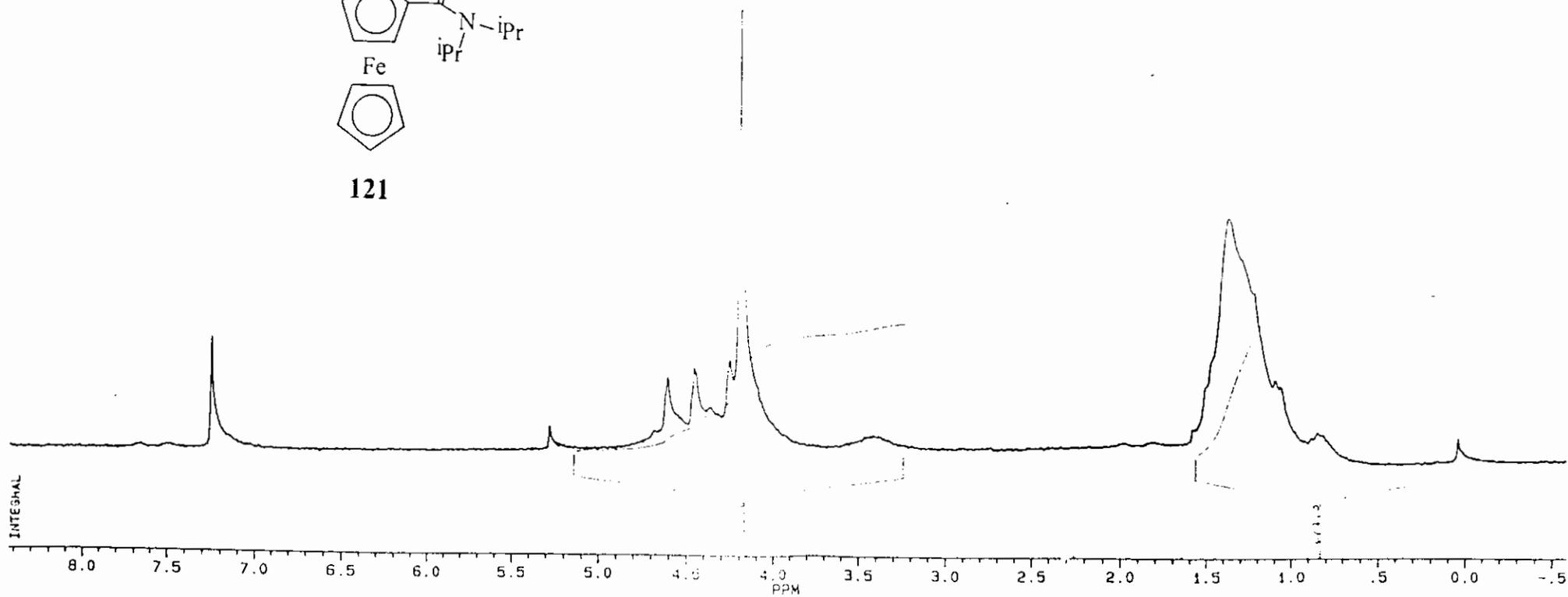
Spectre 19: IR (KBr) du N,N-diisopropyl-2-(chloromercure)ferrocène-carboxamide **121**



Spectre 20: R.M.N ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) du N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocène-carboxamide **121**



**121**

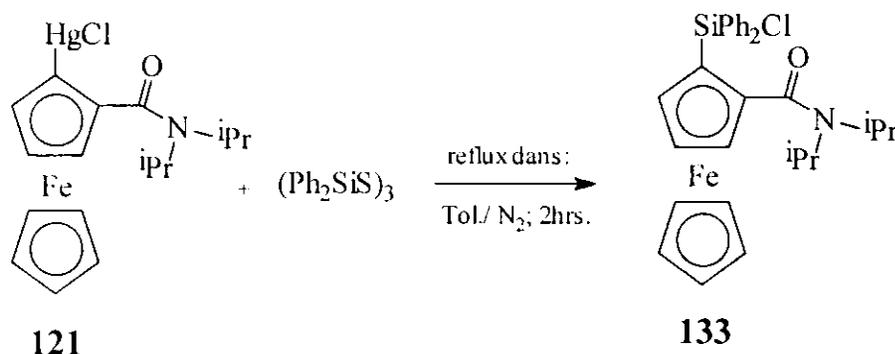


#### 4 - Synthèse de dérivés à partir de substitution de 2-chloromercuri ferrocényl-diisopropylamide:

##### - Synthèse du N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylesilyl)ferrocénecarboxamide 133 (inédit):

Le produit N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocénecarboxamide inédit manifeste un intérêt particulier. En effet, la liaison C-HgCl se prête à toutes les réactions de substitutions électrophiles. Ainsi, en adaptant la méthode mise au point par Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh [77], nous avons pu accéder à un nouveau inédit par traitement du N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocénecarboxamide avec le sulfure de diphénylesilane ( $\text{Ph}_2\text{SiS}$ ) (éq. 64).

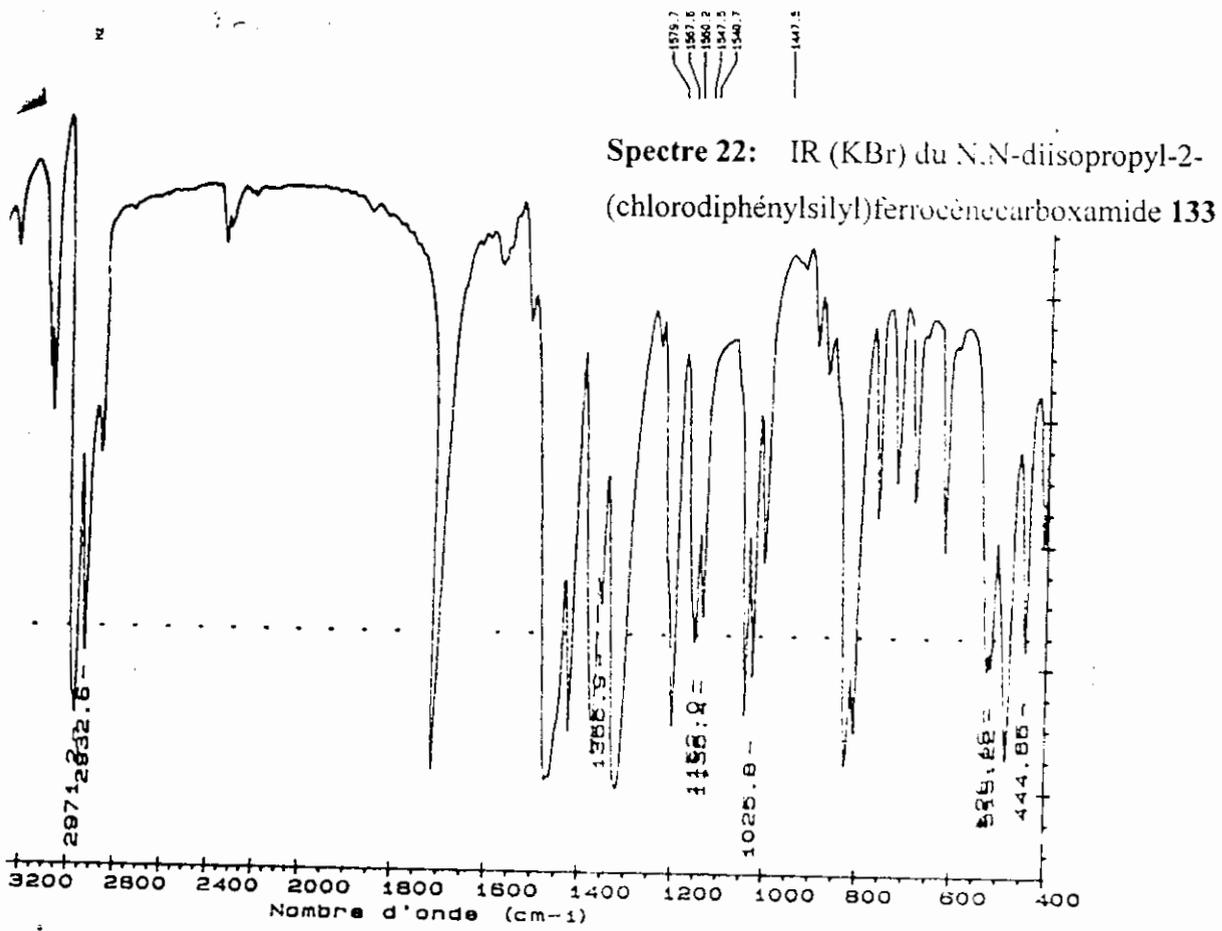
Eq. 64:



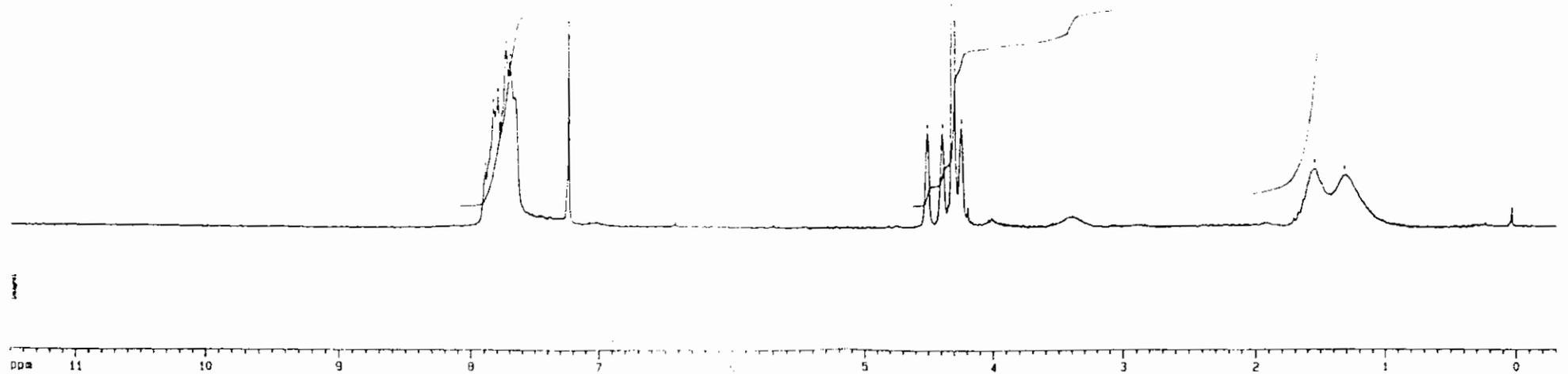
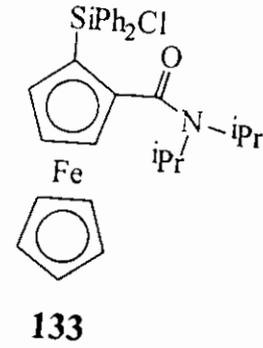
Dans un Schlenk, on traite le N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocénecarboxamide avec le sulfure de diphénylesilane synthétisé dans le deuxième chapitre. On récolte, après recristallisation, le N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylesilyl)ferrocénecarboxamide avec un rendement 72 %.

Le spectre R.M.N<sup>1</sup>H du produit montre trois signaux distincts des trois protons du cycle disubstitué à 4.24, 4.39, 4.51 ppm, un singulet correspondant aux protons du cycle non substitué et un multiplets vers 7,75 ppm correspondant à la résonance des deux phényles en plus des signaux caractéristiques du groupement amide.

Le spectre IR confirme la présence du groupement  $\text{SiPh}_2\text{Cl}$  grâce aux bande d'absorption du phényle à  $1465 \text{ cm}^{-1}$  et de la liaison Si-Ph à  $1065, 735 \text{ cm}^{-1}$ .



**Spectre 21:** R.M.N. (<sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>) du N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylesilyl)ferrocène-carboxamide **133**



## 5 - Conclusion:

En conclusion, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de ferrocènes chiraux substitués par un groupement -HgCl en position 2 grâce à la création d'un centre orthodirecteur encombré diisopropylamide.

Le produit 2-chloromercuriferrocényldiisopropylamide inédit que nous avons synthétisé a permis d'accéder au produit 2-chlorodiphénylsilylferrocényldiisopropylamide inédit lui aussi.

Nous pouvons aussi conclure que la méthode mise au point au départ par Z. Kabouche et N'Guyen Huu Dinh pour la synthèse de dérivés monosubstitués est généralisable à la synthèse de dérivés ferrocénique chiraux disubstitués.

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu généraliser la méthode de synthèse de dérivés organostannylferrocènes, mise au point au laboratoire par Z. Kabouche et coll. [77], à la synthèse de dérivés chlorodiorganosilylferrocènes inédits avec de bons rendements. Grâce à la grande réactivité manifestée par la liaison Si-Cl, ces produits nous ont permis d'accéder à des dérivés 1,1'-bis(tétrabutylferrocényl)disiloxanes inédits aussi.

Par ailleurs, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse de ligands ferrocéniques chiraux via la synthèse du N,N-diisopropylferrocèncarboxamide qui réagit avec le chlorure de mercure, dans les conditions de synthèse des dérivés chloromercuriferrocènes, permettant l'obtention du dérivé chiral N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocèncarboxamide inédit. Le traitement de ce dernier par le sulfure de diphénysilane, dans les conditions de réaction du chloromercuriferrocène permettant l'accès aux produits chlorodiorganosilylferrocènes inédits, a conduit à la synthèse du dérivé chiral N,N-diisopropyl 2-(chorodiphénylsilyl)ferrocèncarboxamide inédit.

Cette nouvelle voie de synthèse de ligands ferrocéniques chiraux constitue une voie originale unique à la fois douce et accessible qui offre de nouvelles perspectives en synthèse asymétrique.

**PARTIE EXPERIMENTALE**

## CONDITIONS GENERALES

### 1 - Chromatographie :

Les chromatographies sur couche mince (C.C.M) ont été réalisées sur plaque de silice Merk 60 F<sub>254</sub>.

Les produits ont été révélés à la lumière UV (254 nm., 365 nm) et par l'iode bisublimé.

Les chromatographies sur colonne de gel de silice ont été effectuées avec de la silice Merk 60 H.

Les purifications par flash chromatographie sont effectuées sur gel de silice Merk 60 H.

### 2 - Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés sur capillaire, sur un appareil électrotermal.

### 3 - Spectres Infra-rouge :

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet 205 à transformée de Fourier (Université de Rennes I, Labo de chimie de coordination organique) et Perkin-Elmer 577 (Université de Constantine). Les dérivés solides sont analysés sous forme de pastille avec le KBr. Les dérivés Huileux ou liquides ont été analysés sous forme de film ou en solution dans CCl<sub>4</sub>.

### 4 - Spectres de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés avec un spectromètre Nermag (ensemble couplé à la chromatographie gazeuse) au laboratoire d'Osay B<sup>1</sup> = 410.

### 5 - Spectres R.M.N.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 300 WBP (Rennes), Bruker AC 200 WBP (Paris) et Bruker AC 250 WBP (Constantine). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont indiqués en ppm (parties par millions) relativement au signal du solvant (CDCl<sub>3</sub> :  $\delta$  = 7.24 ppm). Les symboles (s), (d), (t), (m), (b) indiqués avec les valeurs des déplacements chimiques, signifient respectivement singulet, doublet, triplet, multiplet, bande.

Dans les spectres R.M.N. <sup>13</sup>C les déplacements chimiques sont exprimés en ppm relativement au signal du solvant (CDCl<sub>3</sub> :  $\delta$  = 77.0 ppm).

## I - SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS MERCURIFERROCÈNES :

### 1- Les dérivés chloromercuriferrocènes (11, 12) :

Dans un tricol d'un litre muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. On introduit 18,6 g (0,1 mol) de ferrocène et on les dissout complètement dans 300 ml de méthanol et 200 ml d'éther diéthylique en chauffant le mélange à reflux, pendant ce temps, on prépare une autre solution en dissolvant 6,375 g (2 mmol) d'acétate de mercure (en proportion 1:5 par rapport au ferrocène) dans 100 ml de méthanol froid par simple agitation magnétique. On ajoute la seconde solution à la première, goutte à goutte à travers l'ampoule à brome, durant 1 heure. Après 4 heures d'agitation à reflux (bain-marie 60°C) on laisse refroidir puis on dissout, séparément dans un Erlen Meyer de 100 ml, 0,89 g (0,02 mol) de chlorure de lithium dans 20 ml de méthanol. On ajoute lentement cette solution au mélange en agitant continuellement. La couleur de la solution devient sombre après 30 minutes d'agitation magnétique, on laisse reposer pendant une nuit, et on filtre. Le filtrat contenant le ferrocène n'ayant pas réagi est distillé; on récolte ainsi 10,5 g de ferrocène. Afin de se débarrasser des traces de ferrocène et des sels minéraux, les résidus sont lavés avec 100 ml de n-Heptane puis avec 200 ml d'eau bouillante. Le résidu obtenu renferme les dérivés mono-et 1,1'-bis(chloromercuri)ferrocène. Etant donné que le second dérivé est insoluble dans la plupart des solvants organiques; on extrait le premier dérivé avec 3 fois 150 ml de dichlorométhane à reflux puis on évapore le solvant et on lave avec 100 ml de n-Hexane et on recristallise le produit dans le n-Butanol on récolte ainsi 23.15g (Rdt. 55 %) de cristaux jaunes de monochloromercuriferrocène.

- Cristaux jaunes (n-Butanol) : F = 193 - 195 °C (Dec.)

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3090 ( $\nu_{\text{Fe-H}}$ ), 1150, 875 ( $\nu_{\text{Hg-Cl}}$ ), 1106 ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ).

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 3.48 (t,  $2\text{H}_{\alpha}$ ,  $J=2.0$  Hz,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ), 3.84 (s,  $5\text{H}_{\gamma}$ ,  $\text{cp}_{\text{non subst}}$ ), 4.06 (t,  $2\text{H}_{\beta}$ ,  $J=2.1$  Hz,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ).

- SM : m/z : 421 (calculé pour  $[\text{M}^+]$  : m/z = 421), m/z : 185 (calc. pour  $[\text{Fc}^+]$  : m/z = 185).

Le résidu qui contient le 1,1'-bis(chloromercuri)ferrocène est lavé avec 100 ml de dichlorométhane chaud pour éliminer toute trace de dérivé monosubstitué puis recristallisé dans le dioxane bouillant. On obtient 29.6 g (Rdt. 45 %) de poudre marron.

- Poudre marron (dioxane bouillant) : F = 200 °C (Dec.).
- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3090 ( $\nu_{(\text{C-H})}$ ), 873 ( $\nu_{(\text{Hg-Cl})}$ ), absence de la bande à 1106 du cycle monosubstitué.
- R.M.N. : l'analyse R.M.N. n'a pas été réalisée du fait de l'insolubilité de ce dérivé dans les solvants deutériés dont nous disposons.

## 2- Diferrocénylmercure (13) :

Dans un Erlen Meyer, on dissout 2.105 g (5 mmol) de chloromercuriferrocène dans 20 ml d'éthanol à 95 % et 50 ml d'eau, on obtient ainsi une suspension. On prépare en second lieu, une solution de stannite de sodium ( $\text{NaSnO}_2$ ), en dissolvant 5 g de soude dans 25 ml d'eau qu'on mélange avec une solution obtenue à partir de 1.8 g de chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) qu'on dissout dans 25 ml d'eau. On ajoute alors cette solution de stannite de sodium à la solution de chloromercuriferrocène, le mélange devient immédiatement gris. Après agitation de 3 heures, on filtre, lave avec 3 fois 100 ml d'eau bouillante puis on laisse sécher. On procède ensuite à la dissolution du résidu avec 2 fois 100 ml de xylène bouillant. On obtient ainsi une solution orange de diferrocénylmercure. Après évaporation du xylène et recristallisation dans le toluène, on récolte 0.9 g de diferrocénylmercure (Rdt. 68 %)

- Cristaux Oranges (toluène): F= 233 °C.
- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3090 ( $\nu_{(\text{C-H})}$ ), 1106 ( $\nu_{(\varphi \text{ monosubst.})}$ ),
- R.M.N.<sup>1</sup>H (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 4 (t,  $4\text{H}_\alpha$ , J = 2.1 Hz, cp subst.), 4.16 (s,  $10\text{H}_\gamma$ , cp non subst.), 4.54 (t,  $2\text{H}_\beta$ , J= 2.1 Hz, cp subst.)
- SM : m/z : 570 (Calc. Pour  $[\text{M}^+]$  : m/z = 570).

## II- SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS STANNYLFERROCÈNES ET SILYLFERROCÈNES :

### 1 -Synthèse des sulfures de diorganostannanes et de diorganosilanes :

#### - Mode opératoire général :

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, on dissout 0.03 mol de dichlorodiorganostannanes ou silanes dans 60 ml d'éthanol et on ajoute une solution de

sulfure de sodium préparée en dissolvant 35 mmol de ( $\text{Na}_2\text{S}$ , 9  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans 60 ml du système de solvant ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ) à 50 %. On met le mélange à reflux de 2 heures. On évapore l'éthanol, filtre, puis on lave avec de l'eau distillée. Le produit obtenu est recristallisé.

Dans certains cas le produit obtenu est extrait avec 3 fois 30 ml d'éther diéthylique ou distillé sous pression.

**a- Sulfure de diphénylstannane ( $\text{Ph}_2\text{SnS}$ )<sub>3</sub> 27a :**

A partir de 10.305 g de dichlorodiphénylstannane, on obtient 7.21 g de sulfure de diphénylstannane (Rdt. 79 %).

- Cristaux blancs (cyclohexane) : F= 184 - 186 °C [77].

**b- Sulfure de diméthylstannane ( $\text{Me}_2\text{SnS}$ )<sub>3</sub> 27b :**

A partir de 6.591 g de dichlorodiméthylstannane, on obtient 4.39 de sulfure de diméthylstannanes (Rdt. 81 %).

- Cristaux blancs (cyclohexane) : F= 150 - 152°C [77].

**c- Sulfure de diphénylsilane ( $\text{Ph}_2\text{SiS}$ )<sub>3</sub> (inédit) 32a<sub>3</sub> :**

A partir de 7.59 g de dichlorodiphénylsilane, on obtient 4.945 g de sulfure de diphénylsilane (Rdt. 77 %).

- Cristaux blancs (cyclohexane) : F= 177-180°C

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 1426.6 ( $\nu_{\text{Si-O}}$ )

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (300.130 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.18 (m, 2H, Ph), 7.35 (m, 1H, Ph), 7.48 (m, 2H, Ph). Les nombres de protons proposés concernent uniquement un phényle mais il faut noter que la molécule contient 6 phényles équivalents.

- R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 127.56 (2C, Ph), , 129.97 (1C, Ph), 134.34 (2C, Ph).

## 2- Synthèse du Triméthylsilylferrocène 16a :

Le traitement de 2.85 g (5 mmol) de diferrocénylmercure dissous dans 60 ml de dioxane avec 0.89 g (5 mmol) d'héxaméthylidisilanothiane pendant 3 heures de reflux nous a permis de récolter 0.86 g de triméthylsilylferrocène (Rdt. 67 %), après purification sur gel de silice pour colonne.

- Huile rouge : Eb = 120 - 122°C / 1 mmHg.

- IR (CCl<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>: 3050, 995 (ν<sub>(FCH)</sub>), 1105 (ν<sub>(cp)</sub>), 1377 (ν<sub>(Si-CH<sub>3</sub>)</sub>), 805, 535 (ν<sub>(Si-C)</sub>),

- R.M.N. <sup>1</sup>H (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm): 0.37 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>), 4.08 (m, 2H<sub>α</sub>, cp<sub>subst.</sub>) 4.20 (s, 5H<sub>δ</sub>, cp<sub>non subst.</sub>), 4.43 (m, 2H<sub>β</sub>, cp<sub>subst.</sub>)

- SM : m/z : 258 (calc. Pour [M]<sup>+</sup> : m/z = 258), m/z : 243 (calc. Pour [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> : m/z = 243), m/z : 121 (calc. Pour [Fe Cp]<sup>+</sup> : m/z = 121), m/z : 93 (calc. Pour [CpSi]<sup>+</sup> : m/z = 93).

## 3- Synthèse de chlorodiorganostannylferrocènes et chlorodiorganosilylferrocènes

### - Mode opératoire général :

Dans un Schlenk équipé d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote sec continu, on introduit 2.105 g (5 mmol) de chloromercuriferrocène qu'on dissout dans 50 ml de toluène. Pendant que la solution est chauffée à reflux, on prépare une seconde solution à partir de (5 mmol) de sulfure de diorganostannane ou de diorganosilane dissous dans 50 ml de toluène.

On ajoute cette solution à la première et on agite le mélange à reflux de 2 heures. Le sulfure de mercure formé est éliminé par filtration sous vide, puis le toluène est chassé par évaporation, et le produit est purifié par recristallisation ou par distillation si les produits sont huileux.

### a- Chlorodiméthylstannylferrocène 28a [77]:

A partir de 0.903 g de sulfure de diméthylstannane on obtient 1.65 g de chlorodiméthylstannylferrocène (Rdt. 89 %)

- Cristaux oranges (éther de pétrole) : F = 105 - 107 °C

- IR (KBr) cm<sup>-1</sup> : 1375 (ν<sub>(Sn-Cl)</sub>), 1107 (ν<sub>(FCH)</sub>), 335 (ν<sub>(Sn-Cl)</sub>).

- R.M.N.<sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 0.82 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, J<sup>119</sup>Sn-CH<sub>3</sub> ≈ 60 Hz), 1.1 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, J<sup>119</sup>Sn-CH<sub>3</sub> ≈ 61 Hz), 3.96 (t, 2H<sub>α</sub>, J = 1.9 Hz, cp<sub>subst.</sub>), 4.29 (s, 5H<sub>γ</sub>, cp<sub>non subst.</sub>), 4.45 (t, 2H<sub>β</sub>, J = 2.0 Hz, cp<sub>subst.</sub>).

- SM : m/z: 369 (Calc. Pour [M<sup>+</sup>] : m/z = 369)

#### b- Synthèse du chlorodiméthylsilylferrocène 30a :

A partir de 0.45 g de sulfure de diméthylsilane on obtient 0.98 g de chlorodiméthylsilylferrocène (Rdt. 70 %)

- Huile rouge brun : Eb = 98-100 °C / 0.5 mmHg

- IR (KBr) cm<sup>-1</sup> : 2931 (ν<sub>(C-H)</sub>), 1376 (ν<sub>(Si-Me)</sub>), 1102, 997 (ν<sub>(FcH)</sub>), 335 (ν<sub>(Si-Cl)</sub>), 815 (ν<sub>(Si-C)</sub>) .

- R.M.N.<sup>1</sup>H (300.133 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) : 0.60(s, 6H, 2 Me), 4.00 (t, 2H<sub>β</sub>, J = 1.9 Hz, cp<sub>subs.</sub>), 4.13 (s, 5H<sub>γ</sub>, cp<sub>non subst.</sub>), 4.38 (t, 2H<sub>α</sub>, J = 2.0 Hz, cp<sub>subs.</sub>).

#### c- Synthèse du chlorodibutylsilylferrocène (inédit) 30b:

A partir de 1.328 g de sulfure de dibutylsilane, on obtient 1.49 g de chlorodibutylsilylferrocène (Rdt. 82 %).

- Cristaux oranges (cyclohexane) : F = 72 - 74 °C

- IR (CCl<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup> : 2936 (ν<sub>(C-H)</sub>), 1106 (ν<sub>(FcH)</sub>), 330 (ν<sub>(Sn-Cl)</sub>), 540 (ν<sub>(Si-C)</sub>)

- R.M.N.<sup>1</sup>H (300.133 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 0.85 - 1.74 (m, 18H, n-Bu), 4.05 (t, 2H<sub>β</sub>, J = 2.0 Hz, cp<sub>subst.</sub>), 4.21 (s, 5H<sub>γ</sub>, cp<sub>non subst.</sub>), 4.44 (t, 2H<sub>α</sub>, J = 1.8 Hz, cp<sub>subst.</sub>).

#### ↳ Synthèse du 1,1'-bis(chlorodiorganostannyl ou silyl)ferrocène :

##### - Mode opératoire général:

On adapte le mode opératoire précédent mais en utilisant 1.64 g (2.5 mmol) de 1,1'-bis(chloromercuri)ferrocène et (0.005 mol) de sulfure de diorganostannane ou de diorganosilane.

**a- 1,1'-bis (chlorodiméthylstannyl)ferrocène 29a [77]:**

A partir de 0.933 g de sulfure de diméthylstannane on récolte 1.27 g de 1,1'-bis (chlorodiméthylstannyl)ferrocène (Rdt. 92 %).

- Cristaux oranges (cyclohexane): F = 128 - 131°C

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1380 ( $\nu_{\text{Sn-Me}}$ ), 999 ( $\nu_{\text{Fe-H}}$ ), 544 ( $\nu_{\text{Sn-C}}$ ), 335 ( $\nu_{\text{Sn-Cl}}$ )

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (300.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 0.85 (d, 3H,  $J^{119}_{\text{Sn-CH}_3} \approx 60$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (d, 3H,  $J^{119}_{\text{Sn-CH}_3} \approx 60$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (t, 4H $_{\beta}$ , J = 1.9 Hz, cp), 4.47 (t, 4H $_{\alpha}$ , J = 2.0 Hz, cp).

**b- 1,1'-bis (chlorodiphénylstannyl)ferrocène 29b [77]:**

A partir de 1.523 g de sulfure de diphénylstannane, on obtient 1.8 g de 1,1'-bis (chlorodiphénylstannyl)ferrocène (Rdt. 90 %).

- Cristaux oranges (cyclohexane - hexane): F = 163 - 165°C.

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1106 ( $\nu_{\text{Fe-H}}$ ), 1060 ( $\nu_{\text{Sn-Ph}}$ ), 545 ( $\nu_{\text{Sn-C}}$ ), 337 ( $\nu_{\text{Sn-Cl}}$ ).

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (300.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.1 - 7.8 (m, 20H, 4 Ph), 4.30 (m, 4H $_{\beta}$ , cp), 4.39 (m, 4H $_{\alpha}$ , cp).

**c- 1,1'-bis-(chlorodibutylsilyl)ferrocène (inédit) 31b:**

A partir de 0.87 g de sulfure de dibutylsilanes, on obtient 1.14 g de 1,1'-bis (chlorodibutylsilyl)ferrocène (Rdt. 85 %).

- Cristaux oranges (cyclohexane): F = 100 - 105 °C.

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3050, 3105 ( $\nu_{\text{Fe-H}}$ ), 1375 ( $\nu_{\text{Si-CH}_2}$ ), 540 ( $\nu_{\text{Si-C}}$ ), 330 ( $\nu_{\text{Si-Cl}}$ ),

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (300.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.74 - 0.85 (m, 72H, 8 n-Bu), 4.15 (m, 8H $_{\beta}$ , cp), 4.28 (m, 8 H $_{\alpha}$ , cp).

### 5- Valorisation du dérivé 1,1'-bis (chlorodibutylsilyl)ferrocène (inédit):

#### - Synthèse du 1,1'-bis (ferrocényltétrabutylidisiloxane) (inédit) 33:

Dans un bicol de 250 ml muni d'un agitateur magnétique et adapté à une entrée d'azote sec, on dissout 1.347 g (25 mmol) de 1,1'-bis(chlorodibutylsilyl)ferrocène dans 50 ml d'éther diéthylique, on ajoute 0.0785 g (1.5mmol) d'hydroxyde de potassium. L'agitation du mélange dure 2 heures. Après élimination du chlorure de potassium on lave le résidu à l'éther diéthylique, évapore, puis recristallise dans l'éther de pétrole et on récupère 2.1 g de 1,1'-bis (ferrocényltétrabutylidisiloxane) (Rdt. 86%).

- Cristaux oranges (éter de pétrole) : F = 145 - 147 °C.

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 2931 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1475 ( $\nu_{\text{FeH}}$ ), 1370 ( $\nu_{\text{Si-CH}_2}$ ), 690-680 ( $\nu_{\text{Si-O}}$ )

- R.M.N.<sup>1</sup>H (300.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 1.70-0.91 (m, 72H, 8 n-Bu), 4.13 (t, 8H $_{\beta}$ , J = 1.9 Hz, cp), 4.22 (t, 8H $_{\alpha}$ , J = 1.9 Hz, cp).

### III- SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS FERROCÉNIQUES A CHIRALITÉ PLANAIRE.

#### 1- Synthèse du ferrocénecarboxaldéhyde 102 [139] :

Dans un ~~tricol~~ muni d'un ~~réfrigérant~~, d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à brome, et adapté à un courant d'azote sec continu, on introduit 5 g (26.8 mmol) du ferrocène dissous dans 200 ml de THF sec, on refroidit la solution jusqu'à -74°C, puis on ajoute, goutte à goutte 0.375 g (3.34 mmol) de t-butoxyde de potassium (t-BuOK) dissous dans 30 ml de THF, on agite durant 15 minutes et on ajoute 31.63 ml (53.76 m-mol) du 1.7 M de t-butyllithium (t-BuLi). Après une heure d'agitation à température -70°C, on refroidit le mélange une autre fois jusqu'à -74°C et on ajoute 5 ml (63 mmol) de (DMF) diméthylformamide, puis on agite le mélange pendant 20 minutes à -40°C. On hydrolyse la solution avec l'eau distillée, évapore le THF et le t-BuOH et on extrait l'aldéhyde avec 3 fois 50 ml de dichlorométhane, les extraits sont lavés avec l'eau, séchés sur  $\text{MgSO}_4$ , chromatographiés sur colonne de gel de silice avec le dichlorométhane

comme éluant.

Après évaporation du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on récolte 5.177 g du ferrocène-carboxaldéhyde (Rdt. 90 %)

- Cristaux oranges: F = 122 - 124 °C [litt. 123.5°C]

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1680 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1454, 1245 ( $\nu_{\text{FcH}}$ )

- R.M.N.  $^1\text{H}$  (250.130 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.24 (s, 5H $_{\gamma}$ , cp non subst), 4.57 (t, 2H $_{\alpha}$ , J = 1.9 Hz, cp subst), 4.76 (t, 2H $_{\beta}$ , J = 2.0 Hz, cp subst), 9.92 (s, 1H, CHO).

- R.M.N.  $^{13}\text{C}$ : (50.322 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 69.6 (5 C, cp), 69.0 (2 C, cp<sub>subst</sub>), 73.23 (2 C, cp<sub>subst</sub>), 79.5 (C<sub>quat</sub>, cp<sub>subst</sub>), 193.5 (C=O).

### 26 - Synthèse de l'acylferrocène 122 [128b] :

Dans un tube de Schlenk, on introduit 9.3 g (5 mmol) de ferrocène dissous dans 100ml de dichlorométhane et 7.35 g (55mmol) de chlorure d'aluminium dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le mélange est refroidi, en utilisant un bain de glace, puis on ajoute, goutte à goutte, durant 90 minutes en agitant, 2.37 ml d'anhydride acétique dissous dans 15 ml du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , et on laisse agiter pendant une heure à température ambiante, ensuite on verse le mélange sur 100 g de glace. Après séparation et lavage de la phase organique on sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , évapore le dichlorométhane sous pression réduite. Finalement, le produit est purifié sur colonne de gel de silice, élue au toluène. Après recristallisation dans le cyclohexane on obtient 3.7 g (Rdt. 65 %) de cristaux rouges de l'acylferrocène.

- Cristaux oranges (cyclohexane): F = 86 - 87 °C [Litt. 85 - 86 °C]

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2930 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1615 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1105 ( $\nu_{\text{cp}}$ ), 997 ( $\nu_{\text{FcH}}$ ).

- R.M.N.  $^1\text{H}$ : (250.130 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.22 (s, 5H $_{\gamma}$ , cp non subst), 4.52 (t, 2H $_{\beta}$ , J = 1.9 Hz, cp<sub>subst</sub>), 4.79 (t, 2H $_{\alpha}$ , J = 2.0 Hz, cp<sub>subst</sub>).

- R.M.N.  $^{13}\text{C}$ : (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 27 (C, Me), 69.5 (2C, cp<sub>subst</sub>), 69.8 (2C, cp<sub>subst</sub>), 72.3 (5C, cp<sub>non subst</sub>), 81.0 (C<sub>q</sub>, cp<sub>subst</sub>), 203 (CO acyle).

### 3 - Synthèse de l'acide ferrocène-carboxylique 123 [132a, 128b]:

#### - La Première méthode:

Dans un Schlenk, on place 2.14 g (10 mmol) de ferrocène-carboxaldéhyde et 2 ml de

formaldéhyde et on agite pendant 15 minutes. Pendant ce temps on dissout 9 g (160.58 mmol) d'hydroxyde de potassium (KOH) dans 20 ml de méthanol par simple agitation magnétique, puis on ajoute, goutte à goutte, la seconde solution à la première en refroidissant car, la réaction est exothermique, ensuite on chauffe le mélange à reflux dans un bain d'huile (60-70°C) pendant une nuit. Après évaporation du méthanol, on dissout le résidu dans le dichlorométhane, et on filtre, lave le filtrat avec 6 fois 30 ml d'eau distillée, sèche la phase organique sur MgSO<sub>4</sub>, évapore le solvant sous pression réduite. Afin de séparer les différents produits obtenus (alcool, acide, aldéhyde) on purifie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant le système de solvants n-pentane / Acétate d'éthyle (10 : 0.5). Après recristallisation dans le n-pentane on obtient 0.621 g de l'acide ferrocèncarboxylique (Rdt. 27%).

#### - La deuxième méthode:

Dans un tube de Schlenk on introduit 2.28 g (10 mmol) de l'acylferrocène avec 4.56 ml de pyridine et 2.508 g d'iode et on agite pendant 12 heures à température ambiante, pendant 90 minutes dans l'eau bouillante. Le mélange est dilué avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0.6 N (NaOH), l'agitation étant maintenue durant 24 heures à température ambiante, ensuite le mélange est filtré, acidifié par l'acide acétique glacial pour faire précipiter l'acide ferrocène carboxylique. Après filtration on dissout le résidu dans l'éther diéthylique et on filtre, puis on extrait le produit avec une solution de carbonate de sodium, reprécipite avec l'acide chlorhydrique. Après filtration et recristallisation dans le chloroforme, on récolte 1.09 g (Rdt. 50%) de cristaux rouges de l'acide ferrocèncarboxylique qui se décompose à 208 °C.

- Cristaux rouges (chloroforme): F = 208 °C (Déc.)

- IR (KBr) cm<sup>-1</sup> : 2500 - 3000 (ν<sub>(COOH)</sub>), 1675 (ν<sub>(COH)</sub>), 1464 (ν<sub>(Ph)</sub>), 1105 (ν<sub>(cp)</sub>), 997 (ν<sub>(FcH)</sub>).

- R.M.N. <sup>1</sup>H: (200.130 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 4.23 (s, 5H<sub>γ</sub>, cp<sub>non subst.</sub>), 4.45 (m, 2H<sub>β</sub>, cp<sub>subst.</sub>), 4.84 (m, 2H<sub>α</sub>, cp<sub>subst.</sub>), 12 (s, 1H, COOH).

- R.M.N. <sup>13</sup>C: (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 68.4 (2C, cp<sub>subst.</sub>), 68.9 (2C, cp<sub>subst.</sub>), 73.5 (5C, cp<sub>non subst.</sub>), 81.0 (C<sub>q</sub>, cp<sub>subst.</sub>), 172 (CO acide).

#### 4 § - Préparation du N,N-diisopropylferrocèncarboxamide 112:

Dans un tube de Schlenk, on dissout sous atmosphère inerte, 1.15 g (5 mmol) d'acide

ferrocèncarboxylique dans 6 à 7 ml de toluène sec et on ajoute (10 mmol) de chlorure d'oxalyle et 0.1 ml de diméthylformamide (DMF) à température ambiante. Après agitation d'une heure, l'excès de  $(\text{COCl})_2$  est éliminé sous vide de la rampe. On ajoute 30 ml d'éther diéthylique et on refroidit la solution à 0 °C, ensuite on ajoute 1.545 g (15 mmol) de diisopropylamine sec, et le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. On traite le mélange avec le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), et extrait à l'éther diéthylique (2 × 20 ml). Les extraits combinés sont lavés avec l'eau (2 × 20 ml) puis avec 20 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ). Finalement, on sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , filtre, évapore. Après purification sur flash chromatographie en utilisant l'éluant n-hexane/acétate d'éthyle (9 : 1), et recristallisation dans le n-hexane on obtient 1.158 g de N,N-diisopropyl-ferrocèncarboxamide (Rdt. 74 %)

- Cristaux oranges (hexane): F = 90 - 92 °C.

- IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2972 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1630 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1464 ( $\nu_{\text{Ph}}$ ), 1042 ( $\nu_{\text{FeCl}}$ ), 1105 ( $\nu_{\text{Cp}}$ ).

- R.M.N.<sup>1</sup>H: (200.130 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.23 - 1.41 (b, 12H, 4  $\text{CH}_3$ ), 3.4 (b, 2H, 2 CH), 4.19 (s, 5H $_{\gamma}$ ,  $\text{cp}_{\text{non subst}}$ ), 4.22 (t, 2H $_{\beta}$ , J = 1.9 Hz,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ), 4.52 (t, 2H $_{\alpha}$ , J = 2.0 Hz,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ).

- R.M.N.<sup>13</sup>C: (50.322 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 21.23 (4C, 4Me), 46.5 (2C, 2  $\text{CHMe}_2$ ), 68.5 (5C,  $\text{cp}_{\text{non subst}}$ ), 69.5 (2C,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ), 69.8 (2C,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ), 81.0 (Cq,  $\text{cp}_{\text{subst}}$ ), 169.0 ( $\text{CO}_{\text{amide}}$ ).

- SM: m/z: 213 (calc. pour  $[\text{FcCO}]^+$ : m/z = 213), m/z: 313 (calc. pour  $[\text{M}]^+$ : m/z = 313), m/z: 186 (calc. pour  $\text{FcH}^+$ : m/z = 186), m/z: 121 (calc. pour  $\text{CpFe}^+$ : m/z = 121)

## 5 - Synthèse du N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocèncarboxamide (inédit) 121:

Dans un bicol de 250 ml équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit 0.664 g (2 mmol) du N,N-diisopropylferrocèncarboxamide dissous dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis on ajoute, goutte à goutte, durant une demi heure, à l'aide d'une ampoule à brome, 0.635g (2 mmol) d'acétate de mercure dissous dans 30 ml de méthanol et on met le mélange à reflux durant 4 heures. Pendant ce temps, une autre solution est préparée dans un Erlen Meyer de 100 ml en dissolvant 2.241 g (3 mmol) de chlorure de potassium dans 30 ml de méthanol par simple agitation magnétique. Après l'addition de cette solution à la première on laisse agiter le mélange pendant 45 minutes, et on ajoute 50 ml de dichlorométhane afin d'éliminer les produits polymérisés insolubles dans ce solvant, ensuite on sépare la phase organique, lave avec 3 fois 20 ml d'eau, sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , évapore le maximum du solvant. Finalement, on purifie le produit sur chromatographie (gel de silice) dont l'éluant est le système :

l'éluant est le système : n-hexane / éther diéthylique (8 : 2). La première récolte est le produit N,N-diisopropyl-(2-chloromercuri)ferrocèncarboxamide. Après évaporation du solvant et recristallisation dans le système (dichlorométhane / éther de pétrole) on obtient 0.2 g (Rdt. 60 %).

- Cristaux oranges : F = 193 - 95 °C,  $[\alpha]_D = + 63.20$  (CHCl<sub>3</sub>, c = 1)

- IR (KBr) cm<sup>-1</sup> : 1724 (ν<sub>(CO)</sub>), 1100-1000 (ν<sub>(cp non subst.)</sub>), 2962 (ν<sub>(iPr)</sub>), 870 (ν<sub>(Hg-Cl)</sub>).

- R.M.N.<sup>1</sup>H: (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.1-1.4 (b, 12H, 4 CH<sub>3</sub>), 3.42 (b, 2H, CH), 4.20 (s, 5H, cp non subst.), 4.27 (dd, 1H, J = 2.6 et 1.2 Hz, cp<sub>subst.</sub>), 4.42 (t, 1H, J = 2.5 Hz, cp<sub>subst.</sub>), 4.61 (dd, 1H, J = 2.4 et 1.1 Hz, cp<sub>subst.</sub>).

- SM: m/z: 549 (calc. pour [M]<sup>+</sup>: m/z = 549), m/z: 449 (calc. pour [M - N(iPr)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: m/z = 449), m/z: 313 (calc. pour [M - HgCl]<sup>+</sup>: m/z = 313).

### 6/10 - Synthèse du N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocène-carboxamide (inédit) 133:

Dans un tube de Schlenck de 200 ml muni d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote sec continu, on place 0.548 g (1 mmol) de N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocène-carboxamide qu'on dissout dans 30 ml de tiluène puis on ajoute goutte à goutte 0.305 g (1 mmol) de sulfure de diphénylsilane dissous dans 30 ml de toluène. Après 2 heures de reflux, le sulfure de mercure formé est éliminé par filtration sous vide, puis le toluène est chassé par évaporation sous pression réduite. Finalement le produit obtenu est purifié par recristallisation dans le cyclohexane et on récolte ainsi 0.38 g de N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocèncarboxamide (Rdt. 72 %)

-Cristaux oranges (cyclohexane): F = 165 -167 °C ,  $[\alpha]_D = + 94.50$  (CHCl<sub>3</sub>, c = 1)

- IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2960 (ν<sub>(iPr)</sub>), 1710 (ν<sub>(CO)</sub>), 1465 (ν<sub>(Ph)</sub>), 1426, 1100 - 997 (ν<sub>(FCH)</sub>), 1065 - 735 (ν<sub>(Si-Ph)</sub>), 336 (ν<sub>(Si-Cl)</sub>),

-R.M.N.<sup>1</sup>H: (200.130 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.16 - 1.55 (b, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 3.43 (b, 2 H, CH), 4.24 (m, 1 H, cp disubst), 4.30 (s, 5 H, cp non subst), 4.39 (m, 1 H, cp<sub>disubst</sub>), 4.51 (m, 1 H, cp<sub>disubst</sub>), 7.69 - 7.89 (m, 10 H, 2 Ph).

- SM: m/z: 505 (calc. pour [M]<sup>+</sup>: m/z = 505), m/z: 312 (calc. pour [M - SiPh<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>: m/z = 312).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Reppe, W. New Entwcklyngen Auf Dem Gebiet der chemie Acetylenes Und Kohlenzyds, (1949) Springerverlage.
- [2] - Kealy, T.J., Pauson, P.L., Nature, (1951) 168, 1039.
- [3] - Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M.C., Woodward, R.B., J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 2115.
- [4] - Pruett, R.L., Morehouse, E.L., Advanc. Chem. Ser., (1958) 23, 368.
- [5] - Wilkinson, G., Org. Syn., (1956) 36, 34.
- [6] - Wilkinson, G., Org. Syn., (1956) 36, 31.
- [7] - Solokova, E.B., Shebanova, M.P., Zhichkina, V.A., Obshch, Zh., Khim., (1960) 30, 30.
- [8] - Dupont, E.L., Nemours et coll., Brit. Pat. 764., (1958) 058, 5840.
- [9] - Wilkinson, G., Cotton, F.A., Birmingham, J.M., J. Inorg. Nucl. Chem., (1956) 2, 95.
- [10] - Barush, M.R., Lindstrom, E.G., U. S. patent 2, 834, (1958), 796, 16366.
- [11] - Little, W.F., Korstler, R.C., Ronsenthal, R., J. Org. Chem., (1960), 25, 1435.
- [12] - Nesmeyanov, A.N., Materikova, R.B., Kotchetkova, N.S., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., (1963) 1334.
- [13] - Sokolova, E.B., Shebanova, M.P., Nikolaeva, N.F., Zh. Obshch. Khim., (1963) 31, 22271.
- [14] - Fischer, E.O., Fritz, H.P., Advanc. Inorg. Chem. and Radiochemistry, Academic press, New York, (1959) vol. I, 55.
- [15] - Fischer, E.O., Zira, R., Z. Naturforsch., (1953), 8b, 327.
- [16] - Fischer, E.O., Zira, R., Z. Naturforsch., (1953), 8b, 217.
- [17] - Fischer, E.O., Hafner, W., Z. Naturforsch., (1953), 8b, 444.
- [18] - Fischer, E.O., Treiber, A., Z. Naturforsch., (1962), 17b, 276.
- [19] - Huggins, D.K., Kaesz, H.D., J. Am. Chem. Soc., (1961), 83, 4474.
- [20] - Miller, S.A., Tebboth, J.A., Tremaine, J.F., J. Chem. Soc., (1952), 632.
- [21] - Rausch, M.D., Fischer, E.O., Grubert, H., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 76.
- [22] - Seibold, E.A., Sulton, L.E., J. Chem. phys., (1955), 27, 1967.
- [23] - Rosenblum, M., " Chemical of the iron group Metallocenes, Wiley ". (1965).
- [24] - Fischer, E.O., Pfab. W., Naturforsch., (1952), 76, 337.
- [25] - Struchkov, J.T., J. Gen. Chem., (1957), 27, 2093.
- [26] - Rinehart, K.L., et coll., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 4111.
- [27] - Fischer, E.O., Grubert, H., Ber., (1959), 92, 2302.
- [28] - Rausch, M.D., Fischer, E.O., Grubert, H., Chem. and Ind. (London), (1958), 756.

- [29] - Rausch, M.D., Fischer, E.O., Grubert, H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 76.
- [30] - Nesmeyanov, A.N., Perevalova, E.G., et coll., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, (1960), 102, 535.
- [31] - Kozikowski, J., Maginn, R.E., Klove, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1959), 81, 29995.
- [32] - Rosenblum, M., Santer, J.O., Howells, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 85, 1450.
- [33] - Vignollet, V., Maire, J., Witakowsky, M., *Chem. Comm.*, (1968), 1187.
- [34] - Slocum, D.W., Ernst, C.R., *Organometal. Chem. Rev. Sect. A.*, (1971), 6, 337.
- [35] - Richards, H., Abstracts of the 135 th Meeting of the Am. Chem. Soc, April, (1959), 86.
- [36] - Trifan, D.S., Barchai, R., *Tetrahedron Lett.*, (1960), 13, 1.
- [37] - Hilland, E.A., Richards, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), 83, 3840.
- [38] - a) Togni, A., Hayashi, T., *Ferrocenes*, Edn. ; VCH: Weinheim., (1995).  
b) Zelenkova, T. N., Pashenko, T. E., *Past massy.*, (1978), 57.
- [39] - Hayashi, T., *Pure and Appl. Chem.*, (1988), 60, 7.
- [40] - Kollar, L., Floris, B., *J. Organometal. Chem.*, (1992), 441, 117.
- [41] - Koridze, A.A., Yanovsky, A.I., Struchkov, Y.T., *J. Organometal. Chem.*, (1992), 441, 277.
- [42] - Sato, M., Mogi, E., Kumakura, S., *Organometallics*, (1995), 14, 3157.
- [43] - Reddy, K.P., Brown, T.D., *Liq. Cryst.*, (1992), 12, 269
- [44] - Hudson, S.A., Maitlis, P.M., *Chem. Rev.*, (1993), 93, 861.
- [45] - Loubser, C., Imrie, C., Van Rooyen, P.H., *Adv. Mater.*, (1993), 5, 45.
- [46] - Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 10338.
- [47] - a) Chaofeng, Z., Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 112, 7578.  
b) Chao, S., Robbins, L., Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 105, 181.
- [48] - Fischer, A.B., Kinney, J.B., Staley, R.H., Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 101, 6501.
- [49] - Mueller-Westerhoff, U.T., Vance, B., *Comp. Coord. Chem. Rev.* 2, (1987), 16, 595.
- [50] - a) Kalennikov, E.A., Sodkov, A.N., Gram, V.S., *Khim. I. Teknol.*, (1977), 91.  
b) Pannell, K.H., Rozell, J.M., Zeigler, J.M., *Macromolecules.*, (1988), 21, 276.
- [51] - Polishachuk, B.O., Volf, L.A., *USSR. Pat.*, (1980), 763386.
- [52] - Farmilo, A., Wilkinson, F., *Chem. Phys. Lett.*, (1975), 34, 575.
- [53] - Pellegrini, J.P., Jr, O'hara Township, U.S. Patent 3., (1967), 350, 434.
- [54] - Rosenberg, H., U.S. patent 3., (1969), 426, 053.
- [55] - Mues, V., Behring, W., *Ger. Pat.*, (1978), 2711546.
- [56] - Plesske, K., *Angew. Chem. Int. Edn.*, 1, 312 (1962).
- [57] - Slocum, D.W., Engelmann, T.R., Ernst, C., Jennings, C.A., Jones, W., koonvitsky, B., Lewis, J. Shenkein, P., *J. Chem. Ed.*, (1969), 46, 144.
- [58] - Benkeser, R.A., Goggin, D., Schroll, G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 4025.

- [59] - Nesmeyanov, N.A., Perevalova, E.G., Golovn'ya, R.V., Nesmeyanova, O.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., (1954), 97, 459.
- [60] - Rebière, F., Samuel, O., Kagan, H.B., Tetrahedron Lett., (1990), 31, 3121.
- [61] - Bishop, J.J., Davison, A., Katcher, M.L., Lichtenberg, D.W., Merrill, R.E., Smart, J.C., J. Organometal. Chem., (1971), 27, 241.
- [62] - Seyferth, D., Hoffman, H., Burton, R., Helling, J.F., Inorg. Chem., (1962), 1, 227.
- [63] - Nesmayanov, A.N., Perevalova, E.G., Golovn'ya, R.V., Nesmeyanova, O.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., (1952), 97, 497.
- [64] - Rausch, M.D., Kleman, L., Siegel, A., Kovar, R.F., Maladines, J.H., Synt. Inorg. And Metal-Org. Chem., (1973), 3 (2), 193.
- [65] - Fish, R.W., Rosenblum, M., J. Org. Chem., (1965), 30, 1253.
- [66] - Raush, M.D., Vogel, M., Rosenberg, H., J. Org. Chem., (1957), 22, 900.
- [67] - Kur, S. A., Winter, C. H., J. Organometal. Chem., (1996), 512, 39.
- [68] - Benkeser, R.A., Lafayette, U. S. Patent 2, (1958), 831, 880.
- [69] - Goldberg, S.I., Mayo, D.W., Vogel, M., Rosenberg, H., Rausch, M.D., J. Org. Chem., (1959), 24, 824.
- [70] - Goldberg, S.I., Mayo, D.W., Alford, Y.A., J. Org. Chem., (1963), 28, 1708.
- [71] - Pannell, K.H., Sharma, H., Organometallics., (1991), 10, 954.
- [72] - Borgdorff, J., Ditzel, E.J., Duffy, N.W., Robinson, B.H., Simpson, J., J. Organometal. Chem., (1992), 437, 323.
- [73] - Rosenberg, H., Rausch, M.D., U.S. Patent 3., (1962), 060, 215.
- [74] - Wright, M.E., Organometallics., (1990), 9, 853.
- [75] - Bitterwolf, T.E., Syn. React. Inorg. Metal - Org. Chem., (1977), 7 (4), 367.
- [76] - Cunningham, A.F., J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 4864.
- [77] - Kabouche, Z., N'guyen Huu Dinh., J. Organometal., Chem., (1989), 375, 191.
- [78] - Harada, T., Bul. Chem. Soc. Japan., (1942), 17, 287.
- [79] - a) Rausch, M.D., Schloemer, G.C., Org. Prep. Proc., (1969), 1, 131.  
 b) Rausch, M.D., Schloemer, G.C., Organometallic  $\pi$ - Complexes XIX Ferrocenylsilanes . C.A : (1969), 71, 81502.
- [80] - a) Van Der Kerk, G. J. M., Luijten, J. G. A., J. Appl. Chem., (1956), 6, 49.  
 b) Van Der Kerk, G. J. M., Luijten, J. G. A., J. Appl. Chem., (1956), 6, 93
- [81] - Schlögl, K., Top Stereochem., (1967), 1, 39.
- [82] - a) Cahn, R.S., Ingold, C., Prelog, V., Angew. Chem., Int. Ed. Eng., (1966), 4, 385.  
 b) Prelog, V., Helmchen, G., Angew. Chem., Int. Ed. Eng., (1982), 21, 567.
- [83] - a) Hayashi, T., in Ferrocènes; Hayashi, T., Togni, A., Ed. VCH : Weinheim, 105, (1995), (revue).  
 b) Butsugan, Y., Araki, S., Watanabe, M., in Ferrocènes; Hayashi, T., Togni, A., Ed. VCH: Weinheim., 143, (1995), (revue).

- [84] - a) Togni, A., Breutel, C., Schnyder, A., Spindler, F., Landert, H., Tijani, A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 116, 4062.  
 b) Mc Garrity, J., Spindler, F., Fuchs, R., Eyer, M., (LONZA AG), Ep-A 624587 A2, (1995).
- [85] - Hayashi, T., Mise, T., Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, (1976), 4351.
- [86] - Hayashi, T., Kawamura, N., Ito, Y., *Tetrahedron Lett.*, (1988), 29, 5969.
- [87] - a) Nishibayashi, Y., Segawa, K., Ohe, K., Uemura, S., *Organometallics*, (1995), 14, 5486.  
 b) Nishibayashi, Y., Segawa, K., Takada, H., Ohe, K., Uemura, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996), 847.
- [88] - Hayashi, T., Matsumoto, Y., Ito, Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, (1991), 2, 601.
- [89] - Togni, A., *Chimia* 50., (1996), 3, 86.
- [90] - Hayashi, T., Tajika, M., Tamao, K., Kumada, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 98, 3718.
- [91] - Sawamura, M., Ito, Y., *Chem. Rev.*, (1992), 92, 857.
- [92] - Hayashi, T., Konishi, M., Okamoto, Y., Kabeta, K., Kumada, M., *J. Org. Chem.*, (1986), 51, 3772.
- [93] - Hayashi, T., Hayashizaki, K., Kiyoi, T., Ito, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), 110, 8153.
- [94] - Okoroafor, M. O., Ward, D. L., Brubaker, C. H., *Organometallics*, (1988), 7, 1504.
- [95] - a) Ito, Y., Sawamura, M., Hayashi, T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), 108, 6405.  
 b) Hayashi, T., Sawamura, M., Ito, Y., *Tetrahedron*, (1992), 48, 1999.
- [96] - Hayashi, T., Uozumi, Y., Yamazaki, A., Sawamura, M., Hamashima, H., Ito, Y., *Tetrahedron Lett.*, (1991), 32, 2799.
- [97] - Soloshonok, V.A., Kacharov, A.D., *Tetrahedron*, (1996), 52, 245.
- [98] - Nicolosi, G., Patti, A., Marrone, R., Piattelli, M., *Asymmetry*, (1994), 5, 1275.
- [99] - Nicolosi, G., Patti, A., Marrone, R., Piattelli, M., *Tetrahedron Asymmetry*, (1994), 5, 1639
- [100] - Noyari, R., Kitamura, M., *Angew. Chem. Edn. Eng.*, (1991), 103, 34.
- [101] - Hayashi, T., Kanehira, K., Hagihara, T., Kumada, M., *J. Org. Chem.*, (1988), 53, 113.
- [102] - Ito, Y., Sawamura, M., Matsnoka, M., Matsumoto, Y., Hayashi, T., *Tetrahedron Lett.*, (1987), 28, 4849.
- [103] - Sawamura, M., Nagata, H., Dakomoto, H., Ito, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), 114, 2586
- [104] - Togni, A., Burckhardt, U., Gramlich, V., Pregosin, P.S., Saltzmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 1031
- [105] - Uno, M., Ando, K., Komatsuzaki, N., Takahashi, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 964.
- [106] - Marr, G., Rockett, B.W., *J. Organometal. Chem.*, (1991), 416, 327.
- [107] - Carter, O.L., Mc phail, A.T., Sim, G.A., *J. Chem. Soc.*, (1967), 365.

- [108] - a) Marquarding, D., Klusacek, H., Gokel, G., Hoffmann, P., Ugi, I., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), 92, 5389.  
 b) Gokel, G. W, Ugi, I. K, *J. Chem. Ed.*, (1972), 49, 294.
- [109] - Izumi, T., Hino, T., Shoji, K., Sasaki, K., Kasahara, A., *Chem. Ind. (London)*, (1989), 457.
- [110] - Lambusta, D., Nicolosi, G., Patti, A., Piattelli, M., *Tetrahedron Lett.*, (1996), 37, 127.
- [111] - Nicolosi, G., Morrone, R., Patti, A., Piattelli, M., *Tetrahedron: Asymmetry*, 3, (1992), 753.
- [112] - Yamazaki, Y., Uebayashi, M., Hosono, K., *Eur. J. Biochem.*, (1989), 184, 671.
- [113] - Aratani, T., Gonda, T., Nozaki, H., *Tetrahedron*, (1970), 26, 5453.
- [114] - Price, D., Simpkins, N.S., *Tetrahedron Lett.*, (1955), 36, 6135.
- [115] - a) Sokolov, V.I., Troitskaya, L.L., *Chimia*, (1978), 32, 122.  
 b) Sokolov, V.I., Troitskaya, L.L., Reutov, O.A., *J. Organometal. Chem.*, (1980), 202, C58.  
 c) Sokolov, V.I., Troitskaya, L.L., Reutov, O.A., *J. Organometal. Chem.*, (1979), 182, 537
- [116] - a) Sniekus, V., *Chem. Rev.*, (1990), 90, 879.  
 b) Sniekus, V., *Pure and Appl. Chem.*, (1994), 66, 2155.
- [117] - a) Battelle, L.F., Bau, R., Gokel, G.W., Oyakawa, R.T., Ugi, I.K., *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), 95, 482.  
 b) Nishibayashi, Y., Singh, J.D., Fukuzawa, S., Uemura, S., *J. Chem. Soc. Perkin trans. 1.*, (1995), 2871.  
 c) Hayashi, T., Yamamoto, A., Hojo, M., Ito, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989), 495.  
 d) Sawamura, M., Hamashina, H., Ito, Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, (1991), 2, 593.
- [118] - Riant, O., Samuel, O., Kagan, H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), 115, 5835.
- [119] - a) Rebière, F., Riant, O., Ricard, L., Kagan, H.B., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, (1993), 32, 568.  
 b) Guillaneux, D., PHD thesis, Orsay (1995).
- [120] - Ganter, C., Wagner, T., *Chem. Ber.*, (1995), 128, 1157.
- [121] - Snieckus, V., *Chem. Rev.*, (1990), 90, 879.
- [122] - Tsukazaki, M., Tinkl, M., Roglans, A., Chapell, B.J., Taylor, N.J., Snieckus, V., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 685.
- [123] - Nishibayashi, Y., Arikawa, Y., Ohe, K., Uemura, S., *J. Org. Chem.*, (1996), 61, 1172.
- [124] - a) Sammakia, T., Latham, H.A., Schaad, D.R., *J. Org. Chem.*, (1995), 60, 10.  
 b) Richards, C.J., Damalidis, T., Hibbs, D.E., Hursthouse, M.B., Synlett, (1995), 74.  
 c) Nishibayashi, Y., Uemura, S., Synlett, (1995), 79.
- [125] - Park, J., Lee, S., Ahn, K. H., Cho, C. W., *Tetrahedron Lett.*, (1995), 36, 7263.

- [126] - Park, J., Lee, S., Ahn, K.H., Cho, C., *Tetrahedron Lett.*, (1996), 37, 6137.
- [127] - Itime, G., Moreau, C., Bossuet, E., Manoury, G. A. Balavoine, J. Am. Chem. Soc., *Chem. Commun.*, (1996), 527.
- [128] - a) Woodward, R. B., Rosenblum, M., Whiting, M. C., *This Journal*, (1952), 74, 3458.  
b) Rinehart, K. L. Jr., Mötz, K. L., Moon, S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), 79, 2749.
- [129] - Benkeser, R. A., Goggin, D., Schröll, G., *This Journal*, (1954), 76, 4025.
- [130] - Groupe, E. F. Jr., *Dissertation Abstr.*, (1963), 23, 2693.
- [131] - Nesmeyanov, A. N., Nogina, D. V., *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk.*, (1963), 1699.
- [132] - a) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958), 650.  
b) Lindsay, J. K., Hauser, C. R., *J. Org. Chem.*, (1957), 22, 355.  
c) Lindsay, J. K., Hauser, C. R., *Org. Synth.*, (1960), 40, 52.
- [133] - Rosenblum, M., *Chem. Ind.*, (1957), N° 3, 72.
- [134] - Broadhead, G. D., Osgerby, J. M., Pauson, P. L., *Chem. Soc.*, (1958), 650.
- [135] - Hauser, C. R., Lindsay, J. R., Lednicer, D., Cain, C. E., *J. Org. Chem.*, (1959), 22, 717.
- [136] - Osgerby, J. M., Pauson, P. L., *J. Chem. Soc.*, (1961), 4640.
- [137] - Nesmeyanov, A. N., et al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk.*, (1963), 1377.
- [138] - Pauson, P. L., Watts, W. E., *J. Chem. Soc.*, (1962), 3880.
- [139] - Sanders, R., Mueller - Westerhoff, U. T., *J. Organomet. Chem.*, (1996), 512, 219.
- [140] - Weinmayr, V., *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), 77, 3009.
- [141] - Nesmeyanov, A. N., Perevalova, E. G., Golovnya, R. V., Nesmeyanova, O. A., *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, (1954), 97, 459.
- [142] - Hauser, C. R., Lindsay, J.K., *J. Org. Chem.*, (1957), 22, 428.
- [143] - Graham, P. G., Lindsay, R. V., Parshall, G. W., Peterson, M. L., Whitman, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), 79, 3416.
- [144] - Schoëgl, K., Egger, H., *Monatsh.*, (1963), 94, 376.
- [145] - Nesmeyanov, A. N., Anisimov, K. N., Valueva, Z. P., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk.*, (1962), 2241.
- [146] - a) Ellis, A. F., *Dissertation Abstr.*, (1963), 24, 510.  
b) Lindsay, J. K., Hauser, C. R., *J. Org. Chem.*, (1958), 22, 355.
- [147] - Little, W. F., Eisenthal, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 1577.
- [148] - Shou Quan Huo, Yang Jie Wu, Ying Zhu, Li Yang, *J. Organomet. Chem.*, (1994), 17, 470.

## اصطناع مشتقات ألكيل أو (أريل) ستانيل و (سلييل) فيروسين

### ملخص

إن تفاعل مشتقات الفيروسين الكلوروزئبقية الأحادية والثنائية الإستبدال (كلورو مركوري) فيروسين مع المشتقات ثنائي ألكيل أو (أريل) ستانيل ثيان أو ثنائي ألكيل أو (أريل) سلييل ثيان يمكننا من الحصول على مشتقات الفيروسين كلورو ثنائي ألكيل أو (أريل) ستانيل فيروسين أو كلورو ثنائي ألكيل أو (أريل) سلييل فيروسين على التوالي وبمردود جيد. لقد لقيت هذه المركبات إهتماماً خاصاً نظراً للفعالية التي تظهرها الرابطة Si-Cl و Sn-Cl والتي سمحت لنا بالحصول على مشتقات فيروسين ثنائي سيلان أو كسان أصلية. يوضح الجزء الثاني من الرسالة طريقة جديدة لإصطناع مركبات الفيروسين الكيرالية الأصلية وذلك إنطلاقاً من الفيروسين. فالأسيل فيروسين المتحصل عليه من تفاعل فريدل-كرافت للفيروسين يقودنا إلى إصطناع حمض الفيروسينيك الذي يعطينا بعد تفاعله مع ثنائي إيزوبروبيل أمين المركب  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل فيروسين كربوكساميد والذي يعتبر المولد الأساسي لمركبات الفيروسين الكيرالية المصطنعة. في الواقع، وجود مجموعة الأמיד المعاقفة فراغياً والموجهة نحو الموضع أورثو سمحت لنا بإصطناع المشتقات:  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل أمين-2-(كلورو مركوري) فيروسين كربوكساميد و  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل أمين-2-(كلورو ثنائي فيل سلييل) فيروسين كربوكساميد وذلك بصفة إنتقائية. كل هذا جعلنا نتوصل إلى إصطناع ثماني مركبات جديدة. إن هذه الطريقة الجديدة الإقتصادية والمستعملة في تحضير المرتبطات الفيروسينية الكيرالية سهلة البلوغ، وتفتح آفاق جديدة في مجال الإصطناع اللاتناظري لمركبات ذات فعالية بيولوجية.

الكلمات المفتاحية:

(كلورو مركوري) فيروسين، ثنائي ألكيل أو (أريل) ستانيل ثيان، ثنائي ألكيل أو (أريل) سلييل ثيان، كلورو ثنائي ألكيل أو (أريل) ستانيل فيروسين، كلورو ثنائي ألكيل أو (أريل) سلييل فيروسين، فريدل-كرافت،  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل فيروسين كربوكساميد،  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل أمين-2-(كلورو مركوري) فيروسين كربوكساميد،  $N,N$ -ثنائي إيزوبروبيل أمين-2-(كلورو ثنائي فيل سلييل) فيروسين كربوكساميد.

# SYNTHESIS OF ORGANOSTANNYLFERROCENE AND ORGANOSILYLFERROCENE DERIVATIVES

## Summary

Mono - and disubstituted chloromercuriferrocenes react with diorganostannylthianes or diorganosilylthianes leading respectively to chlorodiorganostannylferrocenes and chlorodiorganosilylferrocenes in good yields. The latter are particularly interesting because of the high reactivity of the bond Sn-Cl or Si-Cl which allows the access to new ferrocenyldisiloxanes.

In the second part, we develop a new method to synthesize chiral ferrocene derivatives starting from ferrocene. Acylferrocene obtained from Friedel-Crafts reaction of ferrocene leads to ferrocene carboxylic acid which reacts with diisopropylamine affording the N,N-diisopropylferrocenecarboxamide which is a key precursor of chiral ferrocene derivatives. It appears that the bulky amide group, DMG, is responsible of the exclusive synthesis of new N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocenecarboxamide and N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocene carboxamide derivatives which permitted us to synthesize 8 new products.

This new economic method of synthesis of chiral ferrocenic ligands offers new perspectives easily accessible in asymmetric synthesis of biologically active molecules.

### KEY WORDS:

chloromercuriferrocenes, diorganostannylthianes, diorganosilylthianes,  
chlorodiorganostannylferrocenes, chlorodiorganosilylferrocenes, Friedel-Crafts, N,N-  
diisopropylferrocenecarboxamide, N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocenecarboxamide,  
N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocenecarboxamide.

## *SYNTHESE DE DERIVES ORGANOSTANNYLFERROCENES ET ORGANOSILYLFERROCENE*

### *Résumé*

Les dérivés chloromercuriferrocènes mono - et disubstitués réagissent avec les dérivés diorganostannylthianes ou diorganosilylthianes permettant d'accéder respectivement à des dérivés chlorodiorganostannylferrocènes ou chlorodiorganosilylferrocènes avec de bons rendements. Ces derniers suscitent un intérêt particulier du fait de la réactivité manifestée par la liaison Sn-Cl ou Si-Cl qui a permis d'accéder à des dérivés ferrocényldisiloxanes inédits.

La deuxième partie développe une nouvelle méthode de synthèse de dérivés ferrocéniques chiraux inédits à partir du ferrocène. L'acylferrocène obtenu par réaction de Friedel-Crafts du ferrocène permet d'accéder à l'acide ferrocène carboxylique dont le traitement avec la diisopropylamine conduit au N,N-diisopropylferrocèncarboxamide précurseur clé des dérivés ferrocènes chiraux synthétisés. En effet, la présence du groupement amide encombré orthodirecteur, DMG, a permis de synthétiser, de façon exclusive, les dérivés inédits N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocèncarboxamide et N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocèncarboxamide; ce qui nous a permis de synthétiser 8 produits inédits.

Cette nouvelle méthode économique de synthèse de ligands ferrocéniques chiraux ouvre de nouveaux horizons plus accessibles dans la synthèse asymétrique de molécules biologiquement actives.

### *Mots clés*

*chloromercuriferrocènes, diorganostannylthianes, diorganosilylthianes,  
chlorodiorganostannylferrocènes, chlorodiorganosilylferrocènes, Friedel-Crafts, N,N-  
diisopropylferrocèncarboxamide, N,N-diisopropyl-2-(chloromercuri)ferrocèncarboxamide,  
N,N-diisopropyl-2-(chlorodiphénylsilyl)ferrocèncarboxamide.*