

## REACTION D'HOMOCOUPLAGAGE DU TYPE KHARASCH CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU FER

HUGH FELKIN et BERNARD MEUNIER \*

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)*

(Reçu le 12 septembre 1977)

### Summary

The homocoupling reaction between phenylmagnesium bromide and benzyl chloride is selectively catalysed by  $CpL_2FeX$  ( $L = PMe_2Ph$  or  $1/2 DMPE$ ,  $X = Br$  or  $Ph$ ). The selectivity of the reaction is related to the presence of basic phosphines on the transition metal. The reaction does not occur with aromatic halides. We propose a catalytic cycle for this reaction with one-electron transfer processes between iron complexes, containing in some cases an iron—magnesium bond, and benzyl halide.

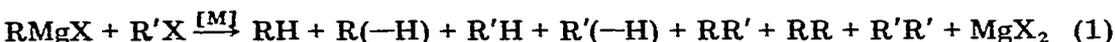
### Résumé

Les complexes  $CpL_2FeX$  ( $L = PMe_2Ph$  ou  $1/2 DMPE$ ,  $X = Br$  ou  $Ph$ ) catalysent sélectivement la réaction d'homocouplage mettant en jeu le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyle. La sélectivité de la réaction est liée à la présence de phosphines basiques sur le métal de transition. La réaction n'a pas lieu lorsque le dérivé halogéné est aromatique.

Il est probable que le cycle catalytique de cette réaction d'homocouplage fait intervenir des processus radicalaires par transfert d'un électron entre des complexes comportant dans certains cas une liaison fer—magnésium et le dérivé halogéné benzylique.

### Introduction

De nombreux auteurs, après Kharasch et Gilman, ont étudié l'effet catalytique de sels de métaux de transition sur la réaction entre un organomagnésien et un dérivé halogéné [1]. Dans le cas général, cette réaction (éq. 1) donne un mélange compliqué de produits, ce qui la rend peu utilisable en synthèse organique.



Cependant, cette réaction peut être sélective dans certains cas; on obtient des

réactions d'homocouplage avec des magnésiens aryliques et des sels de cobalt (c'est la réaction de Kharasch) [1a] ou avec des dérivés halogénés vinyliques et des sels de manganèse [1b]. Avec ces mêmes dérivés halogénés, d'autres sels catalysent la réaction de couplage mixte: c'est le cas des sels de cuivre [1c,d], de fer ou de nickel (voir ci-dessous); cette réaction est moins sélective avec des sels d'argent [1e].

Durant ces dernières années s'est développée l'activation des réactifs de Grignard par des complexes de métaux de transition comportant des ligands tels que des phosphines [2].

Suivant la nature du métal et le type de ligands utilisés, il devient possible de rendre sélective l'action des organomagnésiens sur les dérivés halogénés.

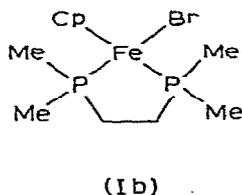
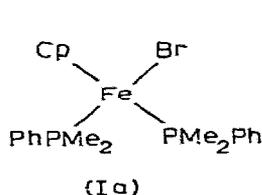
Par exemple, des complexes du nickel catalysent la formation du produit de couplage mixte entre un organomagnésien et un dérivé halogéné arylique ou vinylique [3]. Dans le cas des sels de fer, Kochi et al. ont montré que la réaction dépend de la nature du dérivé halogéné. Avec les composés halogénés saturés, la réaction n'est pas sélective [4]. Par contre, dans le cas des dérivés halogénés vinyliques, on obtient uniquement le produit de couplage mixte de manière stéréospécifique [5] (éq. 2).



Nous allons voir que les mêmes sels de fer ne catalysent pas de façon sélective la réaction des organomagnésiens aryliques et des dérivés halogénés benzyliques. Mais, nous montrons dans cet article que certains complexes du fer catalysent à partir de ces mêmes réactifs, la formation des produits d'homocouplage. A notre connaissance, une telle sélectivité dans la réaction de couplage n'a jamais été observée avec les composés du fer. Nous aborderons également le mécanisme de cette réaction catalytique de type Kharasch.

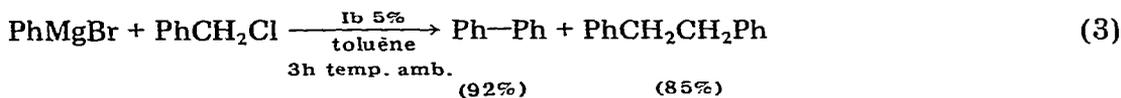
## Résultats et discussion

L'étude des inorganomagnésiens du fer nous a amené à préparer des bromures de fer du type  $\text{CpL}_2\text{FeBr}$  (Ia et Ib) \*, où L est une phosphine basique telle que la diméthylphénylphosphine ou le bis(diméthylphosphino)-1,2 éthane (DMPE).



Les complexes Ia et Ib catalysent la réaction entre le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyle pour donner les produits d'homocouplage avec un bon rendement (éq. 3).

\* Cp =  $\eta^5$ -cyclopentadiényle.



Cette réaction, en l'absence de catalyseur, ne donne qu'une faible quantité de diphénylméthane, produit du couplage mixte (7% après 72 h dans les mêmes conditions expérimentales).

Nous avons étudié l'influence de la nature des ligands liés au fer sur l'orientation de la réaction de couplage entre le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyle. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les catalyseurs les plus sélectifs pour la réaction d'homocouplage sont des complexes comportant des phosphines basiques comme la diméthylphénylphosphine ou le bis(diméthylphosphino)-1,2 éthane (complexes Ia, Ib, IIa, IIb et V). Cette influence de la basicité de la phosphine se retrouve en comparant l'action du complexe Cp(DPPE)FeBr (III) \*, possédant une phosphine peu basique, à l'action des complexes I: avec III la réaction est moins sélective. De même, dans le cas des complexes V et VI: celui possédant la phosphine la plus basique est le plus sélectif.

Par ailleurs, on remarque que la nature du solvant n'a pas d'influence sur la proportion des produits formés dans ces réactions catalytiques.

D'après les résultats du Tableau 1 nous remarquons que les halogénures de fer, même en présence de phosphines basiques ne catalysent pas sélectivement la réaction de couplage. Il est donc très important pour la sélectivité de la réaction que les phosphines soient fixées sur le métal de transition avant l'action réductrice de l'organomagnésien. Dans le cas de ces halogénures de fer, avec ou sans phosphines, le rendement en produit de couplage mixte varie de 12–36%, alors que ces mêmes sels catalysent avec un rendement de 70–90% la formation de produit de couplage mixte dans le cas des halogénures vinyliques et des réactifs de Grignard saturés [6].

Il est à noter que la plupart des complexes utilisés comme catalyseurs dans cette réaction de couplage sont des composés saturés avec une couche de valence à 18 électrons. Les bromures de fer du type  $\text{CpL}_2\text{FeBr}$  (I) sont rapidement alkylés par un réactif de Grignard pour donner des alkylfers (II) (éq.4). C'est ainsi que nous avons préparé les composés phénylés du fer IIa \*\* et IIb. D'après



(I)                      (II)

(IIa) R = Ph et L =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$

(IIb) R = Ph et L = 1/2 DMPE

le Tableau 1 nous voyons que ces deux complexes sont bien des catalyseurs et leur sélectivité est la même que celle des bromures I. Il semble raisonnable d'envisager que ces complexes saturés II vont perdre certains ligands pour permettre d'obtenir un composé coordinativement insaturé, conduisant ainsi à une espèce catalytiquement active.

\* DPPE: bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane.

\*\* Ce composé présente un spectre de RMN intéressant: on observe un système  $\text{X}_6\text{AA}'\text{X}'_6$  avec triplets pour les méthyles des phosphines (voir Partie Expérimentale).

TABLEAU 1  
COUPLAGE CATALYTIQUE ENTRE PhMgBr ET PhCH<sub>2</sub>Cl<sup>a</sup>

Catalyseur	Solvant	Temps de réaction (h)	Ph-Ph <sup>b</sup>	PhCH <sub>2</sub> Ph <sup>b</sup>	PhCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Ph <sup>b</sup>
Cp(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> FeBr (Ia)	Toluène <sup>c</sup>	24	38	3	36
Ia	Et <sub>2</sub> O	4	36	3	33
Cp(DMPE)FeBr (Ib)	Toluène <sup>c</sup>	3	46	1	42
Cp(DPPE)FeBr (III)	Toluène <sup>c</sup>	100	31	11	30
(DPPE)FeBr <sub>2</sub> (IV)	Et <sub>2</sub> O	24	31	12	28
Cp(PMe <sub>2</sub> Ph)(CO)FeBr (V)	Et <sub>2</sub> O	24	46	3	40
Cp(PPh <sub>3</sub> )(CO)FeBr (VI)	Et <sub>2</sub> O	24	41	10	38
Cp(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> FePh (IIa)	Benzène <sup>c</sup>	4	46	5	32
Cp(DMPE)FePh (IIb)	Et <sub>2</sub> O	4	40	2	36
FeCl <sub>3</sub>	THF <sup>c</sup>	48	19	21	21
FeCl <sub>3</sub>	Toluène <sup>c</sup>	12	35	12	38
FeCl <sub>3</sub> + 2PMe <sub>2</sub> Ph	Toluène <sup>c</sup>	24	21	23	24
FeCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O + 2PMe <sub>2</sub> Ph	Toluène <sup>c</sup>	12	26	36	17
FeBr <sub>2</sub> + 2PMe <sub>2</sub> Ph	Toluène <sup>c</sup>	12	21	29	23
CoCl <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	4	45	7	31
Sans catalyseur	Et <sub>2</sub> O	4	0	3	0
Sans catalyseur	Toluène <sup>c</sup>	72	0	7	0

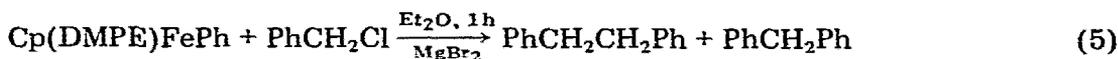
<sup>a</sup> Réactions effectuées à température ambiante. La proportion de catalyseur est de 0.05 mol/mol de PhMgBr.

<sup>b</sup> Les rendements sont exprimés en mol pour 100 mol de PhMgBr et 100 mol de PhCH<sub>2</sub>Cl. <sup>c</sup> Le milieu réactionnel comporté également l'éther provenant du réactif de Grignard.

On peut remarquer que dans le cas du complexe insaturé IV sans ligand cyclopentadiényle, la distribution des produits de la réaction est la même que celle obtenue avec le complexe saturé III possédant la même phosphine.

#### Mécanisme proposé pour la réaction d'homocouplage

Nous venons de voir que les complexes CpL<sub>2</sub>FePh (II) sont des catalyseurs de la réaction d'homocouplage. Ces complexes II sont stables en présence d'un excès d'organomagnésien, par contre ils réagissent avec un excès de chlorure de benzyle en présence de bromure de magnésium. Par exemple, avec L<sub>2</sub> = DMPE, on obtient du dibenzyle et du diphénylméthane (éq. 5). La formation de di-

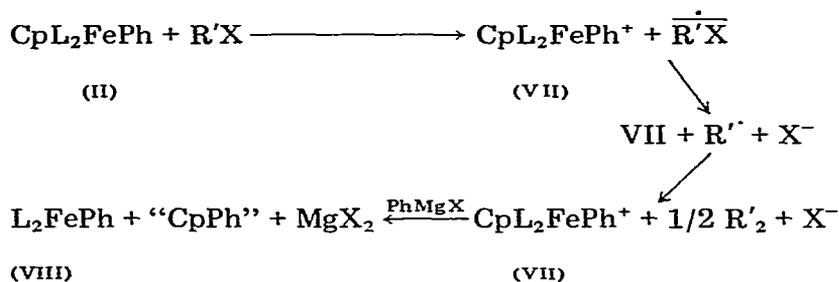


(IIb) 1 mol                      10 mol                      0.21 mol                      0.15 mol

phénylméthane peut être attribuée à un déplacement nucléophile du chlore du dérivé benzylique par le complexe IIb. Par contre, il est raisonnable de penser que la formation de dibenzyle est due à la dimérisation d'un radical benzylique, ce dernier provenant d'une réaction de transfert d'un électron du complexe IIb au chlorure de benzyle. Une telle réaction est possible avec des complexes très riches en électrons [7] et dans le cas des alkylfers CpL<sub>2</sub>FeR elle sera d'autant plus favorable que la phosphine L sera basique. Dans la réaction du chlorure de benzyle avec IIb il se forme également des produits organométalliques insolubles dans l'éther, et l'on constate aussi que les rendements en produits de couplage sont

faibles. Pour ces différentes raisons, cette action du composé IIb sur le chlorure de benzyle faite en l'absence de réactif de Grignard ne représente pas exactement une étape de la réaction catalytique. Toutefois, elle fournit une indication importante concernant l'oxydation de IIb par le chlorure de benzyle. En présence d'organomagnésien, on peut penser que cette espèce oxydée VII est rapidement réduite pour donner le complexe VIII \*. Cette réaction (Schéma 1) peut s'effectuer par attaque du réactif de Grignard directement sur le ligand cyclo-

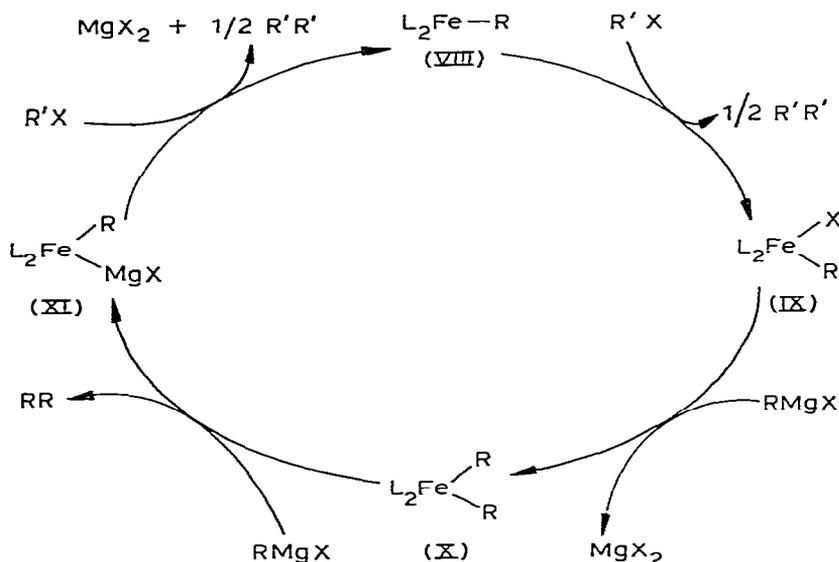
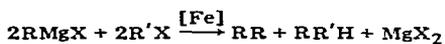
SCHEMA 1



pentadiényle comme cela a déjà été observé [8]. (Dans cette réaction, comme dans les réactions catalytiques, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la formation de phénylcyclopentadiène dans le milieu réactionnel.)

A partir du complexe VIII peut se développer un cycle catalytique pour la réaction d'homocouplage entre le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyle (Schéma 2).

SCHEMA 2. CYCLE CATALYTIQUE PROPOSE POUR LA REACTION D'HOMOCOUPPAGE:

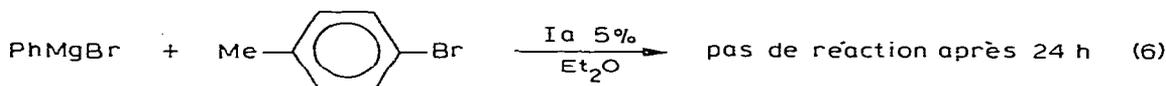


\* Ce complexe est probablement coordonné avec deux molécules de solvant.

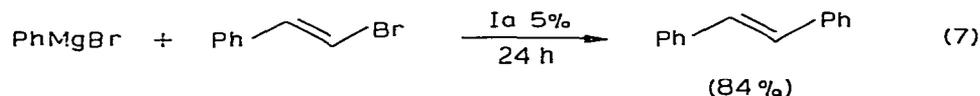
Le composé VIII est suffisamment basique pour réduire par transfert à un électron le dérivé benzylique R'X pour donner le produit de duplication R'R' et le complexe IX.

L'action du magnésien sur ce composé IX donne le complexe diarylfer X instable qui conduit à la formation de diphényle et du complexe XI possédant une liaison fer-magnésium (pour la discussion d'une étape analogue avec un complexe du nickel, voir [9]). Ce complexe XI est alors oxydé par le dérivé halogéné R'X pour redonner le complexe VIII avec formation de R'R'.

Ce mécanisme de la réaction d'homocouplage peut être étayé par d'autres faits expérimentaux que nous rapportons maintenant. Lorsque l'on remplace le dérivé halogéné benzylique par un dérivé aromatique, le complexe Ia ne catalyse pas la réaction de couplage (éq. 6).



Par ailleurs, un bromure vinylique tel que le  $\beta$ -bromostyrène réagit avec le bromure de phénylmagnésium, en présence du complexe Ia comme catalyseur, pour donner le produit de couplage mixte \* (éq. 7).



Cette réaction a été effectuée avec du  $\beta$ -bromostyrène *trans* comportant 11% de bromure-*cis*: le stilbène obtenu contient 90% d'isomère *trans* et 10% du *cis*. Il semble donc que cette réaction de couplage mixte soit fortement stéréosélective, comme cela a été observé par Kochi et al. [5]. Par contre, pour la même réaction, le complexe Ib avec une phosphine chélatante est pratiquement inactif (3% de rendement seulement dans les mêmes conditions).

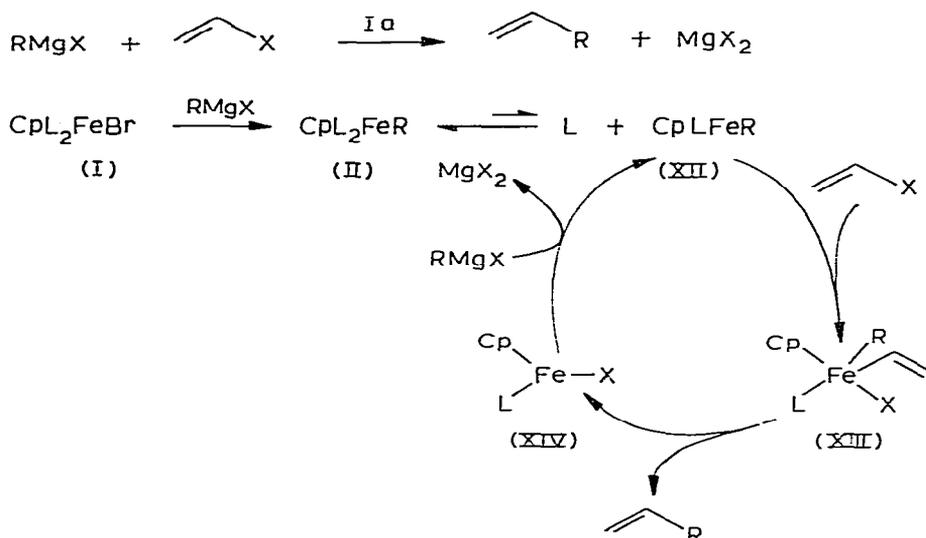
Avec les halogénures difficiles à réduire comme les aromatiques et les vinyliques, on peut penser que le complexe alkylfer II n'est pas suffisamment basique pour réduire ces dérivés halogénés alors que ce transfert à un électron a lieu avec des halogénures benzyliques.

Dans le cas du  $\beta$ -bromostyrène, la réaction a lieu avec le catalyseur ne possédant pas de phosphine chélatante, il est donc vraisemblable que la réaction avec le complexe Ia se fait à la suite de la dissociation d'une phosphine L (Schéma 3).

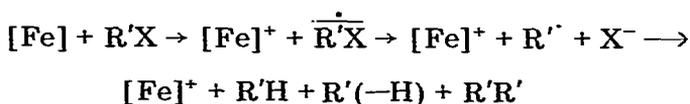
Le complexe insaturé XII peut alors réagir avec l'halogénure vinylique pour donner le complexe XIII. Les dérivés halogénés vinyliques réagissent rapidement avec les complexes de bas degré d'oxydation par un processus d'addition oxydante [10]. Une telle étape proposée préalablement par Kochi et al. [5] est compatible avec la conservation de la stéréochimie autour de la double liaison. Le complexe XIII ainsi formé donne naissance au produit de couplage mixte  $\text{R}'\text{R}$  et au composé du fer XIV. Ce dernier est rapidement alkylé pour régénérer le complexe XII.

\* Jusqu'à présent, nous n'avons pas d'explication sur la différence de réactivité entre les halogénures vinyliques et aromatiques dans cette réaction.

SCHEMA 3. CYCLE CATALYTIQUE PROPOSE POUR LA REACTION DE COUPLAGE MIXTE:



Dans le cas des halogénures vinyliques, le cycle catalytique proposé ne comporte pas d'inorganomagnésien du fer et de réduction de l'halogénure par un complexe du fer riche en électrons. Nous mettons ainsi en évidence, l'importance de la nature du dérivé halogéné sur la sélectivité de la réaction de Kharasch avec les complexes du fer  $\text{CpL}_2\text{FeBr}$ . Les dérivés halogénés difficiles à réduire peuvent donner des réactions sélectives par un mécanisme de coordination, alors que les autres dérivés halogénés sont réduits par des complexes du fer basiques comportant parfois une liaison métal—magnésium. Par exemple, dans le cas des dérivés halogénés saturés, cette réduction va conduire à la formation de radicaux alkyle et on obtiendra ainsi les carbures provenant de la



dismutation ou de la dimérisation des radicaux formés. Ce phénomène venant s'ajouter à la décomposition souvent possible d'alkylfers par  $\beta$ -élimination, il n'est pas surprenant que la catalyse par le fer ne soit pas sélective dans le cas de dérivés halogénés et de magnésiens saturés [4]. D'après les données de la littérature concernant les réactions catalytiques avec les sels de cobalt [1], il est raisonnable d'appliquer la plupart des remarques ci-dessus à la réaction de Kharasch, en particulier sur l'origine des radicaux libres dans cette réaction.

## Conclusion

Nous avons montré dans ce mémoire que les complexes  $\text{CpL}_2\text{FeX}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$  ou  $1/2 \text{ DMPE}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  ou  $\text{Ph}$ ) catalysent sélectivement la réaction entre le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzyle pour donner les produits d'homocouplage. La sélectivité de cette réaction est due à la présence de

phosphines basiques liées au métal de transition préalablement à la réduction par le réactif de Grignard.

Nous proposons pour cette réaction d'homocouplage un cycle catalytique mettant en jeu des complexes du fer ne comportant plus de ligand cyclopentadiényle. La réduction de l'halogénure benzylique s'effectue au cours de la catalyse par des complexes du fer basiques selon un processus de transfert d'un électron. Par ailleurs, le complexe  $\text{Cp}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{FeBr}$  catalyse la réaction de couplage mixte entre le bromure de phénylmagnésium et le  $\beta$ -bromostyrène *trans*.

### Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les solvants ainsi que les halogénures sont distillés avant utilisation. Le THF, après traitement au chlorure cuivreux, est distillé sur hydrure de calcium, puis conservé et redistillé avant utilisation sur benzophénone-sodium.

Les spectres IR et RMN  $^1\text{H}$  ont été respectivement enregistrés à l'aide des appareils Perkin—Elmer 257 et R12 B \*. Les points de fusion ont été mesurés en tubes scellés sous azote. La colonne employée en chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été la suivante: Silicone SE 30, 3 m, 20% sur Chromosorb W HMDS. Les réactifs de Grignard ont été préparés dans l'éther, à partir de magnésium de qualité "pur nucléaire" (Société Générale du Magnésium, Paris).

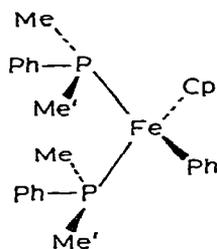
Les complexes suivants ont été préparés selon des méthodes déjà décrites:  $\text{Cp}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{FeBr}$  (Ia) [11],  $\text{Cp}(\text{DMPE})\text{FeBr}$  (Ib) [11],  $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeBr}$  (III) [12],  $\text{Cp}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})\text{FeBr}$  (V) [11] et  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{FeBr}$  (VI) [11]. Le complexe  $(\text{DPPE})\text{FeBr}_2$  (IV) a été préparé à partir de bromure ferreux anhydre [13] de manière analogue à  $(\text{DPPE})\text{FeCl}_2$  [14].

#### Préparation du $\eta^5$ -cyclopentadiényl[bis(diméthylphénylphosphine)]phénylfer (IIa)

On ajoute 0.8 ml d'une solution de  $\text{PhMgBr}$  (1.3 M) dilué dans 10 ml de benzène à une solution, gelée à  $0^\circ\text{C}$ , de 0.476 g (1 mmol) de  $\text{Cp}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{FeBr}$  (I) dans 10 ml de benzène. Après 4 h à température ambiante, on chromatographie la solution sur Florisil, éluant: hexane (l'alumine décompose le complexe IIa). La fraction rouge après recristallisation dans l'hexane ( $-30^\circ\text{C}$ ) donne 0.209 g de cristaux rouges VII, rdt. 44%. Caractéristiques: voir Tableau 2. Remarque: le complexe IIa est stable en présence d'un excès de  $\text{PhMgBr}$ . L'action de 10 équivalents de réactif de Grignard sur I conduit après 3 jours au complexe IIa avec un rendement de 53%.

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé IIa montre que les protons des groupes méthyle des phosphines apparaissent sous forme de deux triplets séparés par 0.24 ppm (voir Tableau 2). Dans cette molécule de géométrie tétraédrique les groupes méthyle de chaque phosphore sont diastéréotopes. On pouvait donc s'attendre à obtenir un système de deux doublets pour les méthyles comme dans le cas du complexe  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  [15]. La présence de deux triplets pour le spectre de IIa est le fait d'un important couplage phosphore—phos-

\* Nous remercions Mme. J. Collin (Paris) pour l'enregistrement d'un spectre à 100 MHz avec découplage du  $^{31}\text{P}$ .



(IIa)

phore. Le spectre de IIa doit donc être analysé comme étant du type  $X_6AA'X'_6$  [16]. La constante de couplage virtuel " $J(P-H)$ " =  $^2J(P-H) + ^4J(P'-H)$  est la séparation des pics extérieurs pour chaque triplet. Nous avons confirmé cette interprétation par l'enregistrement du spectre de IIa à l'aide d'un appareil à 100 MHz avec découplage du  $^{31}P$ . On obtient alors deux singulets séparés par 0.24 ppm.

A notre connaissance, il s'agit du premier exemple de couplage virtuel dans le cas de deux diméthylphénylphosphines coordonnées en position tétraédrique.

#### Préparation du $\eta^5$ -cyclopentadiényl[bis(diméthylphosphino)-1,2 éthane]phénylfer (IIb)

A 2.07 g (5.91 mmol) de  $Cp(DMPE)FeBr$  (Ia) dissous dans 30 ml de THF, on ajoute à froid ( $0^\circ C$ ) 4 ml d'une solution étherée de  $PhMgBr$  (2.45 M). Après une nuit à température ambiante, et destruction de l'excès de magnésien avec 1 ml d'éthanol, la solution rouge est chromatographiée sur Florisil (hexane). La fraction rouge est évaporée et cristallisée dans un mélange éther/hexane ( $-30^\circ C$ ). On obtient 1.39 g de cristaux rouges (rdt. 67%). Caractéristiques: voir Tableau 2.

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES  $Cp(PMe_2Ph)_2FePh$  (IIa) et  $Cp(DMPE)FePh$  (IIb)

IR ( $cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>	IIa	Ph: 1560
	IIb	Ph: 1555
Analyse (%) <sup>b</sup>	IIa	C, 67.9 (68.4); H, 6.7 (6.8)
	IIb	C, 58.1 (58.6); H, 7.4 (7.5)
Point de fusion <sup>c</sup>	IIa	103–106°C (dec.)
	IIb	65–68°C
Couleur à l'état solide	IIa	rouge
	IIb	rouge
RMN $^1H$ <sup>d</sup>	IIa	Ph: 2.20–3.10 (m) (15 H) Cp: 6.0 (t) $J$ 1.5 Hz (5 H) 2 groupes méthyle diastéréotopes <sup>e</sup> Me: 8.68 (t) " $J(P-H)$ " 7.5 Hz (6 H) Me': 8.92 (t) " $J(P-H)$ " 7.5 Hz (6 H)
	IIb	Ph: 2.20–3.20 (m) (5 H) Cp: 6.0 (t) $J$ 1.5 Hz (5 H) Méthylenes et méthyles de DMPE: 8.65–9.20 (m) (16 H)

<sup>a</sup> Nujol. <sup>b</sup> Valeurs calculées entre parenthèses. <sup>c</sup> En degré Celsius, dec. décomposition. <sup>d</sup> En  $\tau$  par rapport au TMS (solvant:  $C_6D_6$ ); t = triplet, m = multiplet, l'intensité est indiquée entre parenthèses. <sup>e</sup> Spectre analysé comme étant du type  $X_6AA'X'_6$ ; la constante de couplage virtuel " $J(P-H)$ " =  $^2J(P-H) + ^4J(P'-H)$  représente la séparation des deux pics extérieurs d'un triplet.

### Réactions de couplage entre $PhMgBr$ et $R'X$

Toutes les réactions de couplage ont été effectuées sous azote dans les mêmes conditions de concentration et de manière analogue:

$PhMgBr$ : 10 mmol d'une solution étherée;

$R'X$ : 10 mmol;

Catalyseur: 0.5 mmol;

Solvant: complément pour obtenir un volume total de 20 ml.

Tous les réactifs sont introduits dans un tube de Schlenk refroidi par de l'azote liquide. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est homogène. Après hydrolyse avec  $HCl$  2 N, extraction à l'éther et séchage sur  $Na_2SO_4$ , on chromatographie sur alumine (éluant: hexane) la phase organique. On récupère alors le mélange purifié des produits de la réaction. La pesée de ce mélange et l'analyse par CPG des proportions permettent de déterminer les rendements indiqués dans le Tableau 1.

### Bibliographie

- 1 (a) L.F. Elson, J.D. Hunt et A. McKillop, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 135; (b) G. Cahiez, D. Bernard et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 99; (c) M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1485; (d) J.F. Normant, A. Commerçon, G. Cahiez et J. Villieras *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 967; (e) M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1483.
- 2 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2735.
- 3 (a) R.J.P. Corriu et J.P. Massé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 144; (b) K. Tamao, K. Sumitani et M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4374; (c) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato et M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1958.
- 4 M. Tamura et J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 289.
- 5 R.S. Smith et J.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 502 et références citées.
- 6 M. Tamura et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1487.
- 7 H. Felkin, P.J. Knowles et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 151.
- 8 M.L.H. Green et R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1943.
- 9 C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 371.
- 10 C.D. Cook et G.S. Jauhal, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 301 et J. Rajaram, R.G. Pearson et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2103.
- 11 B. Meunier, Thèse no. 1881, Université de Paris-Sud, 1977.
- 12 R.B. King, L.W. Houk et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1042.
- 13 G. Winter, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 101.
- 14 M.J. Mays et P.L. Sears, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1873.
- 15 R.J. Mawby, G. Wright et D. Ewing, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 545.
- 16 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275; P.K. Maples et G.S. Kraihanzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 922; P.G. Douglas et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1491.