

### Preliminary communication

## ARYLATION ORGANOMETALLIQUE D'ETHERS ET D'AMINES PAR ACTION DE $WCl_6$

J. LEVISALLES, H. RUDLER et D. VILLEMIN

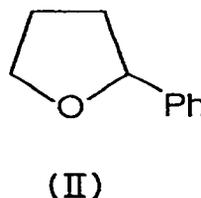
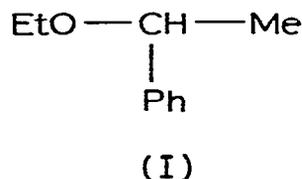
*Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 10 septembre 1976)

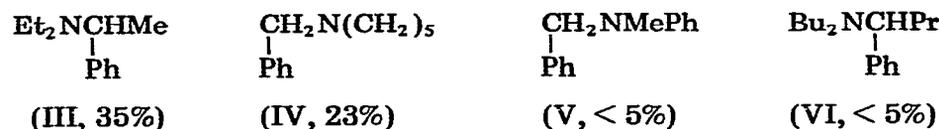
### Summary

$PhLiWCl_6$  arylates ethers and tertiary amines at the  $\alpha$  position. No reaction is observed with sulfides and phosphines.

Dans le cadre de l'étude de la métathèse des oléfines entreprise dans notre laboratoire [1], nous avons été amenés à observer la formation d'éthers  $\alpha$ -arylés, lorsqu'un composé arylmétallique réagit dans l'éther avec  $WCl_6$ . C'est ainsi que le mélange  $PhLi/WCl_6$  (4 : 1) dans l'éther  $Et_2O$  fournit I avec un rendement de 80% (par rapport au tungstène). De la même façon à  $-50^\circ C$ , le tétrahydrofuranne (THF) donne le composé II avec un rendement de 90%\*. On a vérifié dans les deux cas que la présence de  $WCl_6$  était nécessaire à la réaction.



Les amines tertiaires réagissent également, quoique les rendements soient moins bons à  $-10^\circ C$ ,  $Et_3N$  donne le composé III,  $MeN(CH_2)_5$  donne IV,  $Me_2NPh$  donne V,  $Bu_3N$  donne VI, avec les rendements indiqués à côté des formules.



\*La basse température utilisé avec le THF est nécessaire pour éviter la décomposition du THF par  $PhLi$  et la polymérisation du THF par  $WCl_6$ .

En revanche la réaction ne se fait pas avec les sulfures (Et<sub>2</sub>S, tétrahydrothiophène) ou les phosphines (Bu<sub>3</sub>P).

Il est peu probable que le benzène (formé éventuellement à partir d'un phényl tungstène) intervienne dans le mécanisme de cette réaction, car on sait que le benzène réagit principalement avec l'éther selon l'équation 1 [2].



Comme on sait d'autre part que PhLi réagit WCl<sub>6</sub> en allant jusqu'à Ph<sub>6</sub>WLi<sub>2</sub> [3—5], par l'intermédiaire probable de WCl<sub>4</sub>, et que WCl<sub>4</sub> donne avec les éthers [6] et les amines [7] des complexes stables, on peut penser que la réaction d'arylation se fait au stade de la formation d'un complexe WCl<sub>4</sub>-substrat. Le fait que WCl<sub>4</sub> décompose les sulfures [8] expliquerait l'absence d'arylation des composés. Des expériences sont en cours pour préciser le mécanisme de la réaction et pour essayer d'améliorer ainsi les rendements.

### Bibliographie

- 1 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemain, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C7.
- 2 G.D. Richmond et W. Spindel, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4557.
- 3 H. Funk et W. Hanke, *Angew. Chem.*, **71** (1959) 408.
- 4 B. Sarry, *Angew. Chem.*, **71** (1959) 776.
- 5 B. Sarry et H. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **359** (1968) 234.
- 6 W. Grablert et K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383** (1971) 144.
- 7 T.M. Brown et B. Ruble, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1335; R.E. McCarley et T.M. Brown, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1232; B.J. Brisdon et G.W.A. Fowles, *J. Less Common Metals*, **7** (1964) 102.
- 8 P.M. Boorman, E. Chivers et K.N. Mahadev, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 383.