

ORGANO-CUIVREUX VINyliQUES 14. ARYLATION DES CUPRATES VINyliQUES

N. Jabri, A. Alexakis, J.F. Normant

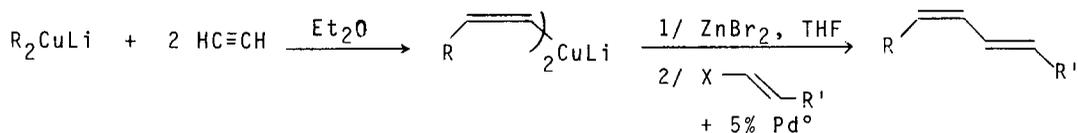
Laboratoire de Chimie des Organo-Eléments,
 4, place Jussieu, tour 44-45, 75230 PARIS Cédex 05, France

Summary :

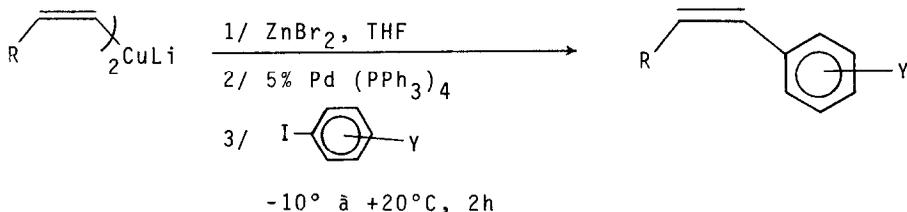
Z dialkenyl cuprates couple easily with iodo arenes in the presence of ZnBr₂ and a catalytic amount of Pd(PPh₃)₄.

La réaction de couplage entre des halogénures aryliques et des alkyl, aryl ou alcynyl cuivreux ou cuprates est bien connue et largement utilisée².

En ce qui concerne les dérivés vinyliques du cuivre, très peu d'exemples sont décrits et nécessitent un large excès de cuprate². Cette arylation peut cependant être réalisée avec d'autres organométalliques vinyliques grâce à l'emploi de catalyseurs (Pd ou Ni)³. De tels catalyseurs nous ont servi récemment à réaliser le couplage entre des halogénures vinyliques et les Z-dialcenyli cuprates¹, obtenus par addition de dialkyl cuprates à l'acétylène⁴ :



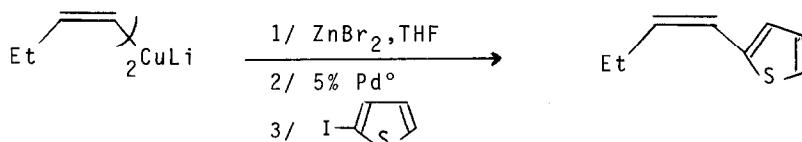
Nous montrons dans cette note que le même procédé permet aussi l'arylation des cuprates vinyliques.



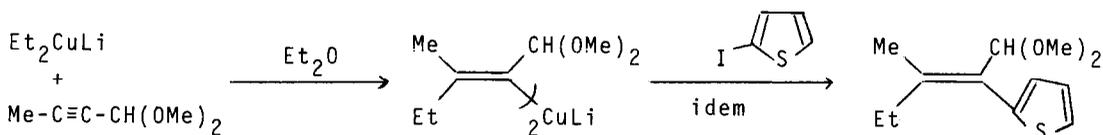
R = Et ou nPent.

Y =	H	p Br	p OMe	p NO ₂	p COOMe	o COOMe
Rdt ⁵	67%	71%	65%	80%	81%	72%

Les résultats sont très satisfaisants⁶ avec les iodures aryles, portant des groupements aussi bien électrodonneurs qu'électroattracteurs. Par contre, les bromoarènes ne réagissent que très peu (~10% dans le cas du p-bromonitrobenzène). Il est à remarquer que la fonction ester n'est absolument pas attaquée par le cuprate ; de même la fonction nitro réputée très oxydante vis-à-vis des dérivés du cuivre⁷ ne gêne pas la réaction. Notons enfin que la réaction peut être étendue aux halogénures hétérocycliques, d'une part :



et aux cuprates vinyliques fonctionnels⁸ d'autre part :



Notre méthode permet ainsi d'accéder, en une seule opération, à des oléfines arylées de stéréochimie *cis* pure à >99%⁹. La réaction est actuellement généralisée à divers cuprates fonctionnels ainsi qu'à d'autres systèmes hétérocycliques.

Remerciements :

Nous remercions le C.N.R.S. (ERA 825) pour son soutien financier.

Notes et références :

- 13° partie : N. JABRI, A. ALEXAKIS, J.F. NORMANT, *Tetrahedron Lett.*(1981)959
- G.H. POSNER : *Org. React.* 22 253 (1975)
J.F. NORMANT : *Pure and Appl. Chem.* 50 709 (1978)
- E.I. NEGISHI : *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry* (Ed. J.H. Brewster)p. 285, Plenum, New York (1978)
M. KUMADA : *Pure and Appl. Chem.* 52 669 (1980)
- A. ALEXAKIS, J.F. NORMANT, J. VILLIERAS : *Tetrahedron Lett.*(1976)3461
A. ALEXAKIS, G. CAHIEZ, J.F. NORMANT : *J.Organomet.Chem.*177 293 (1979)
- Rendements en produits isolés par distillation et entièrement caractérisés par leurs données physiques et spectrales. Voir réf.1 pour mode opératoire
- En l'absence de ZnX₂ la réaction n'a pas lieu .
- G.M. WHITESIDES, J. SAN FILIPPO Jr, C.P. CASEY Jr, E.J. PANEK :
J. Amer. Chem. Soc. 89 5302 (1957)
G. BARTOLI, A.MEDICI, G. ROSINI, D. TAVERNARI : *Synthesis* (1978) 436
- A. ALEXAKIS, A.COMMERCON, J.VILLIERAS, J.F.NORMANT, *Tetrahedron Lett.*(1976) 2313
- La pureté stéréochimique a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire en verre (25m, OV 101)

(Received in France 13 July 1981)