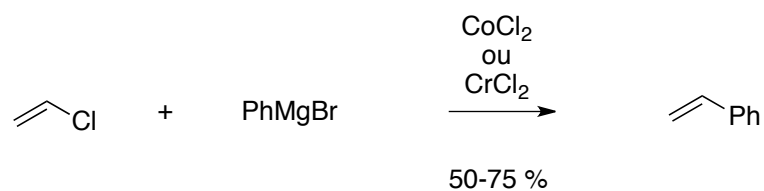


Réaction de Corriu-Kumada-Tamao (Kumada)



Kharasch 41JACS2316
Kharasch 43JACS504



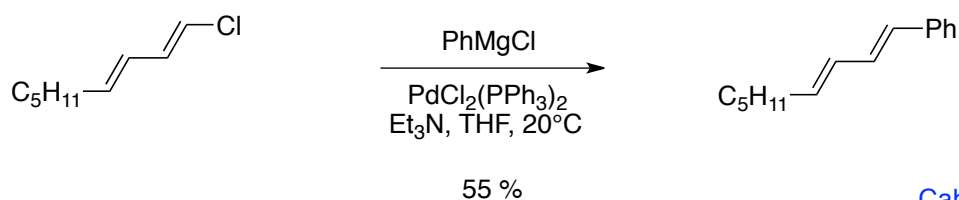
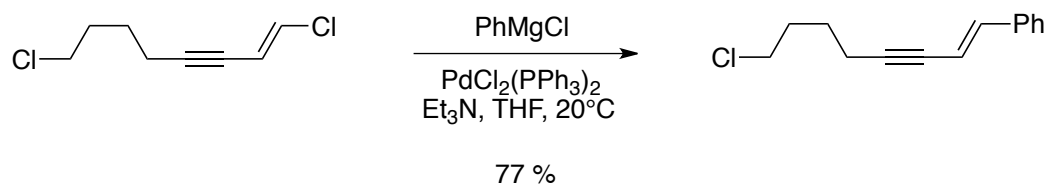
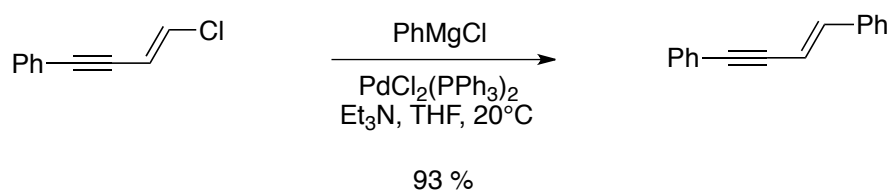
X = Br, OTf
Y = Cl, Br
R = aryl, vinyl, benzyl
R' = aryl, vinyl, benzyl, alkyl

Corriu 72CC144
Tamura 71JACS1485
Kumada 72JACS4374

Complexes de Pd(0) : moins fréquents

91COS435

- Substrats : organomagnésiens limitent la nature des fonctionnalités tolérées
- Sources de palladium : PdCl₂dppf
- Groupements partants : I, Br, OTf, Cl



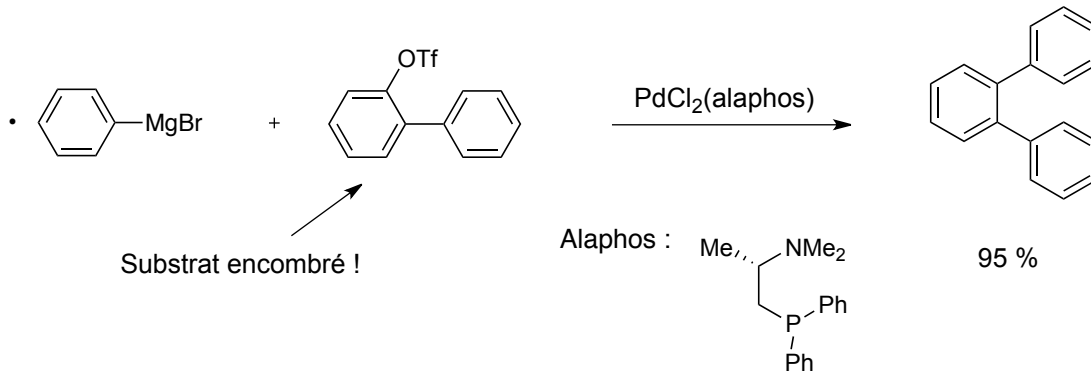
Cahiez 97TL2447

- Couplage avec RMgX : plus "atome économique" et plus pratique car

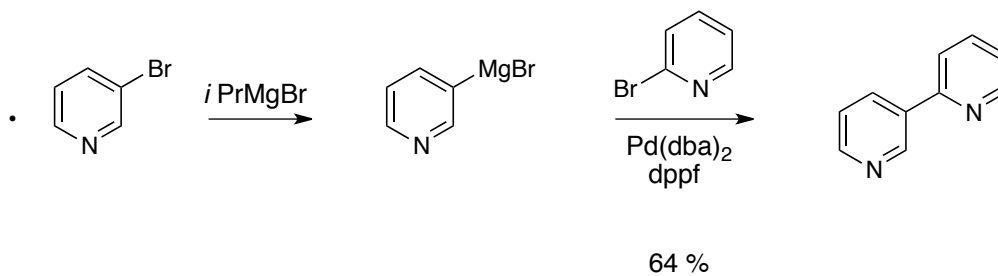
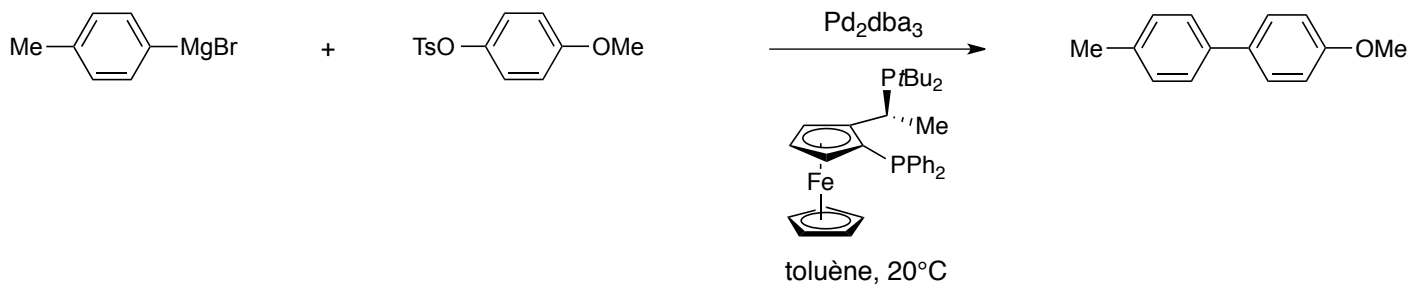


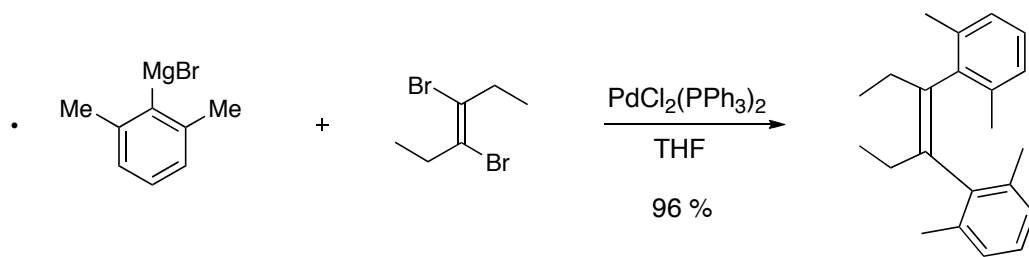
ou RMgX commercial

Désavantage : intolérance avec d'autres fonctionnalités et à l'humidité



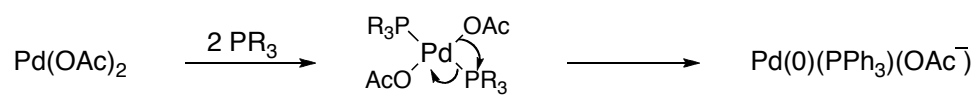
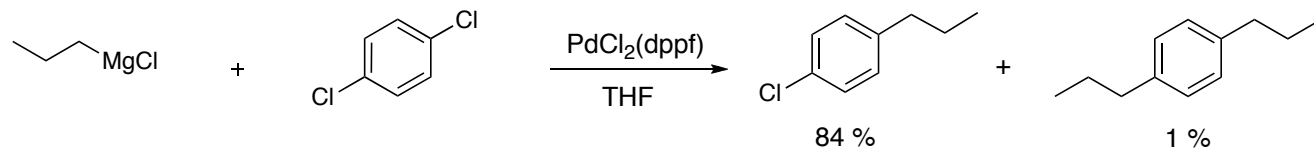
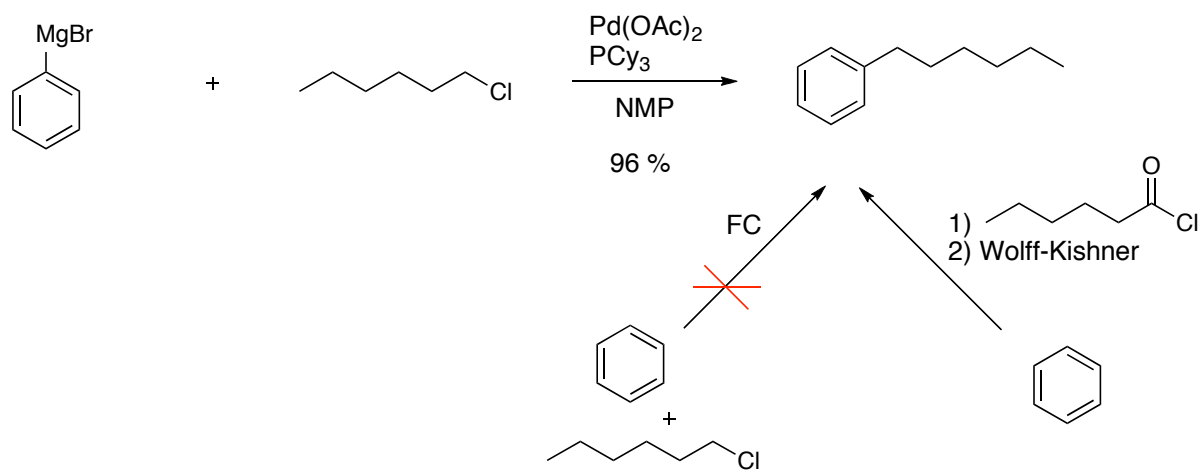
- Tosylate non activé



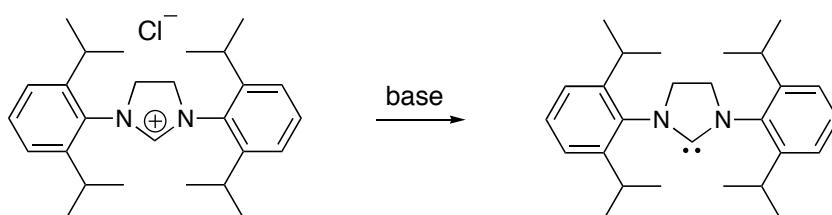
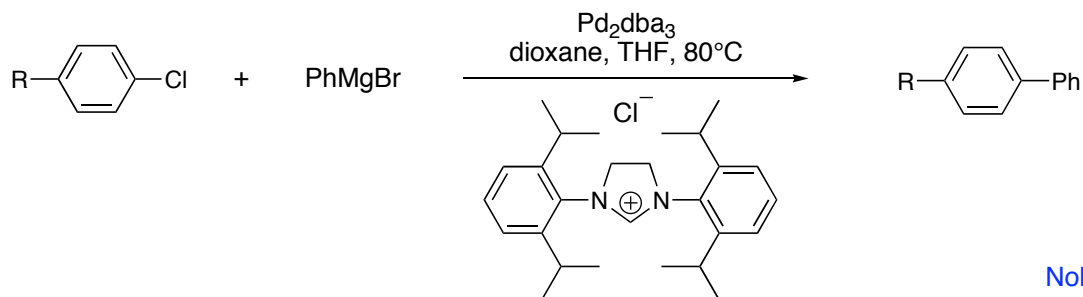


2002JACS14832

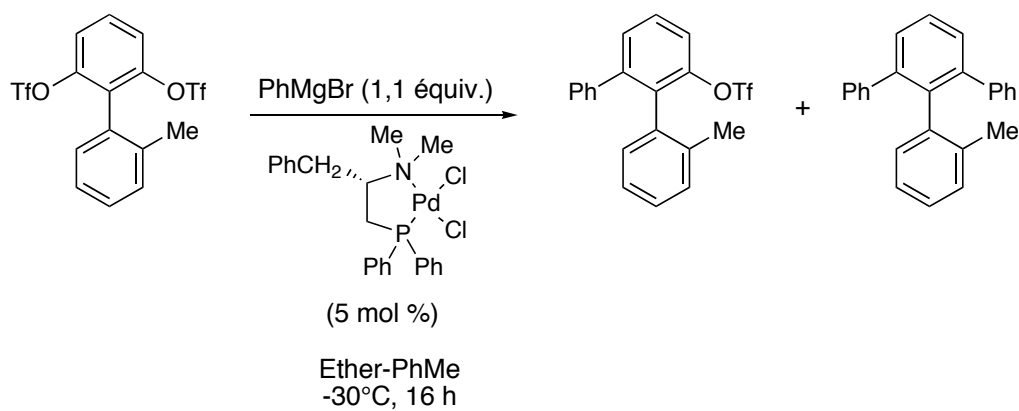
• Alkyls :



• Ligands de type carbènes

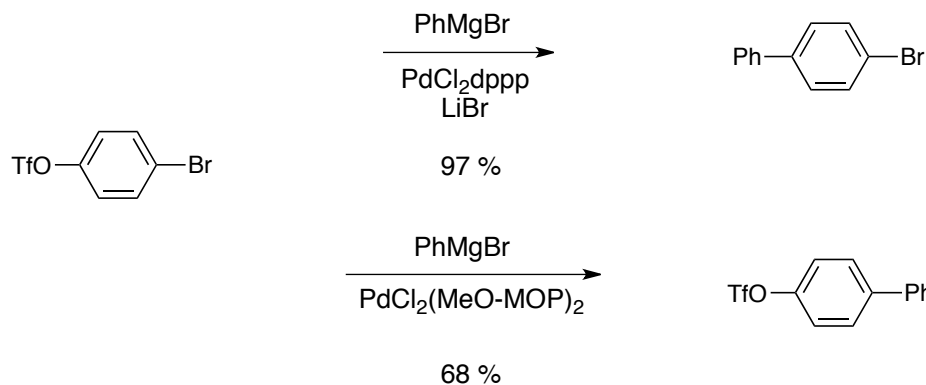


• Addition de LiBr avec ArOTf : accélération de la vitesse de couplage et augmentation de l'induction



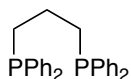
| | | |
|--|----------------|------|
| • sans LiBr | 9 (ee 30 %) | 0 % |
| • avec LiBr (1 équiv.) | 39 % (ee 85 %) | 0 % |
| • avec LiBr (1 équiv.) et 2,1 équiv. PhMgBr | 87 % (ee 93 %) | 13 % |

- Chimiosélectivité en fonction du ligand



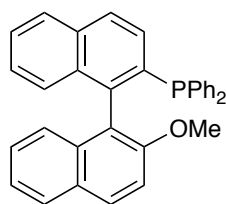
Hayashi 97TL7087

dppp



bidentate

MeO-MOP

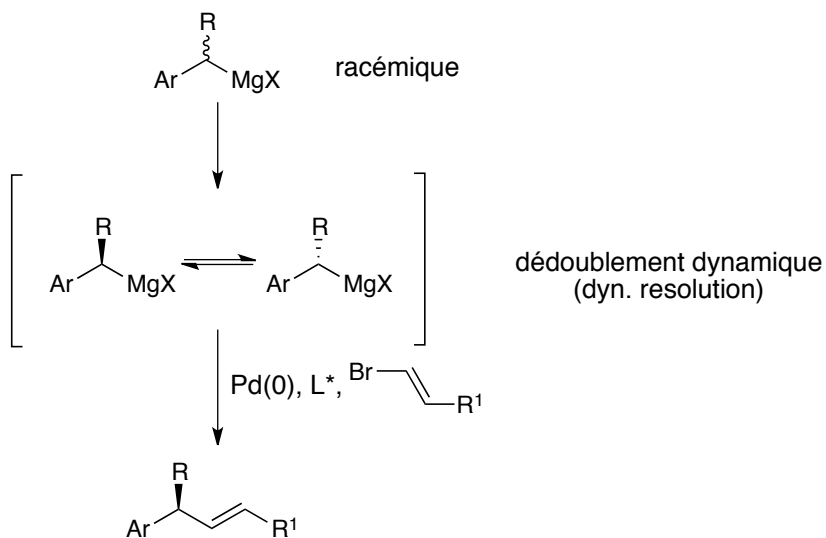


monodentate

- Espèce organométallique RMgX peut être transmetallée par d'autres métaux (Sn, Zn)

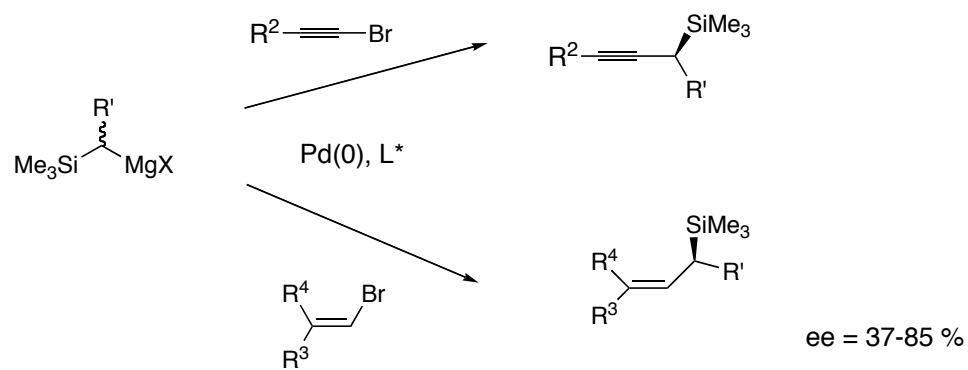
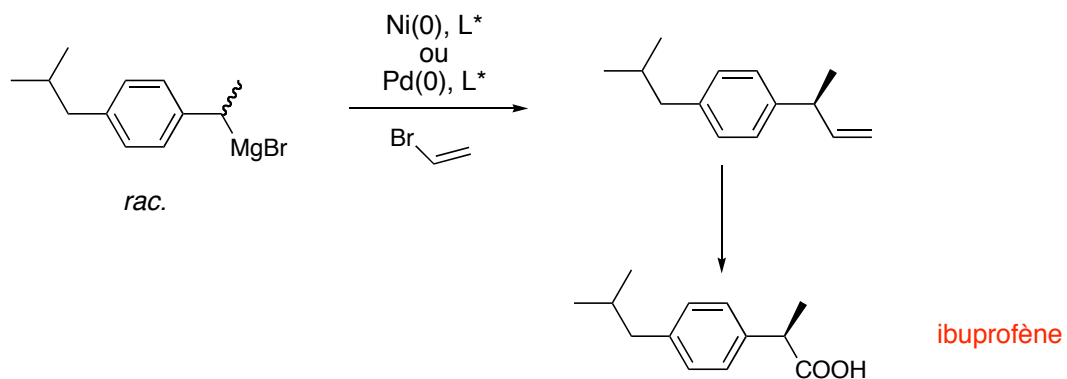
→ Réaction de Stille, Negishi

- Catalyse asymétrique



surtout pour arylmagnésiens II

→ nombreuses applications synthétiques



Hayashi, Kumada 83BCSJ363