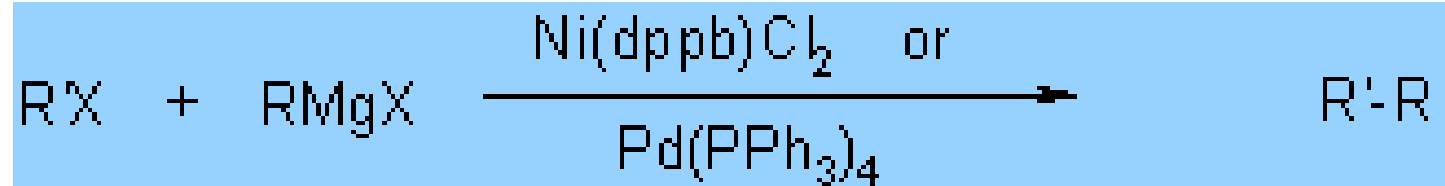


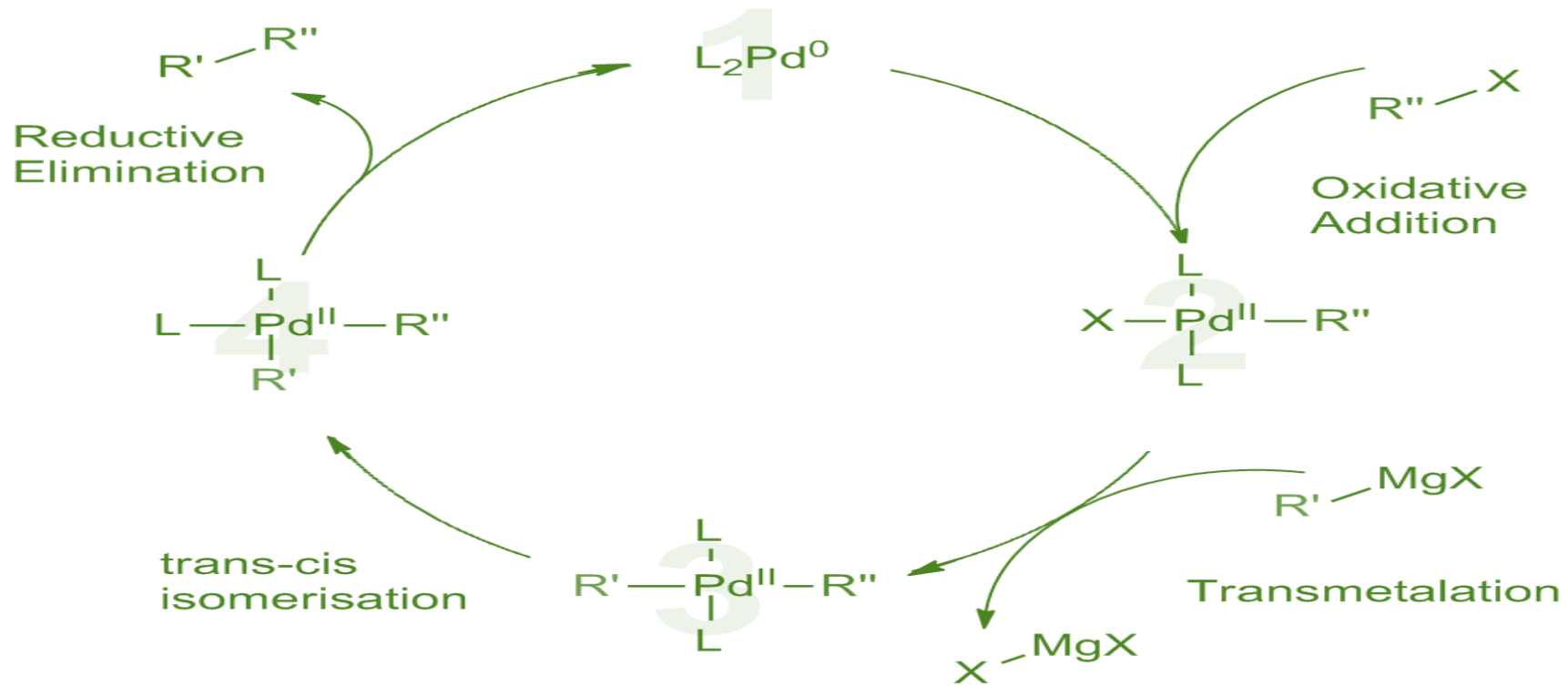
Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης οργανομαγνησιακών ενώσεων καταλυόμενες από Pd (αντίδραση Corriu-Kumada, Kumada Coupling).

Από τις πρώτες καταλυτικές αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης, μεταξύ μιας οργανομαγνησιακής ένωσης και ενός αλογονιδίου και αναφέρθηκαν το 1972 ανεξάρτητα από τους R. Corriu και M. Kumada

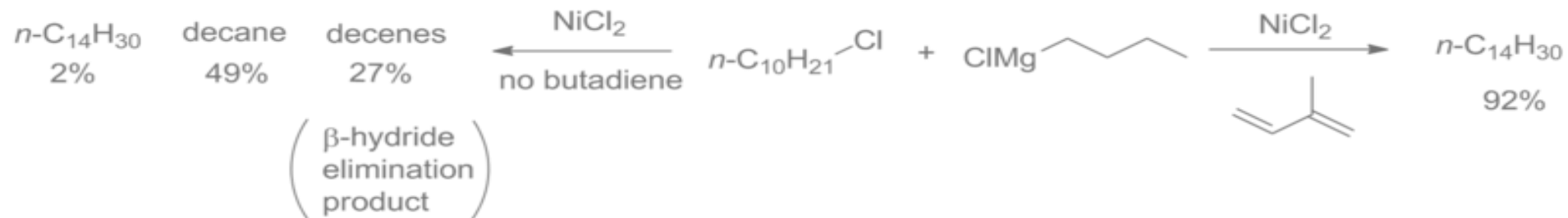


Το Pd και το Ni είναι οι συνήθεις καταλύτες. Εκτός των X^- χρησιμοποιούνται και TosO^- και TfO^- . Τα αλκυλαλογονίδια έχουν περιορισμένη χρήση λόγω της δυνατότητας β-απόσπασης H.

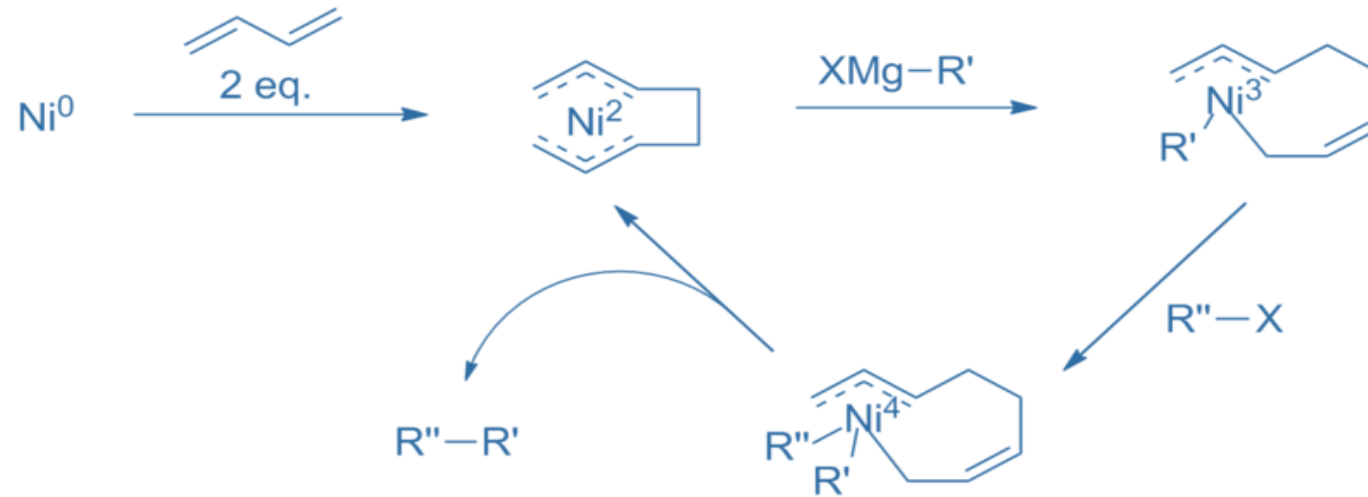
Μηχανισμός αντίδρασης. Είναι ανάλογος με τους μηχανισμούς των άλλων αντιδράσεων διασταυρούμενης σύζευξης που καταλύονται από Pd.



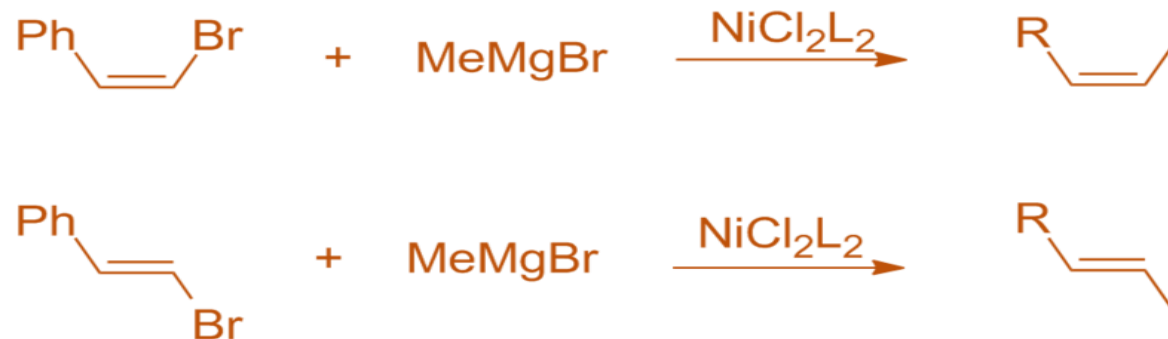
Η κατάλυση με Ni είναι ανάλογη αλλά και πιο πολύπλοκη. Οι αντιδράσεις με αλκυλαλογονίδια γίνονται παρουσία προσθέτων, όπως το 1,3-βουταδιένιο για την αποφυγή β-απόσπασης H.

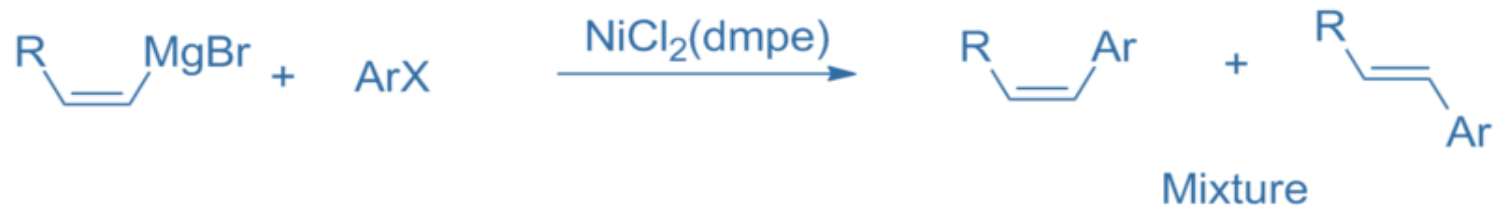


Για το μηχανισμό γίνεται δεκτός ο σχηματισμός ενός οκταδιένυλο συμπλόκου του Ni. Αποφεύγεται η β-απόσπαση H. Ο σχηματισμός του Ni^{IV} ενδιάμεσου δεν προβλέπεται στις περιπτώσεις των αρυλο- και βινυλαλογονιδίων.

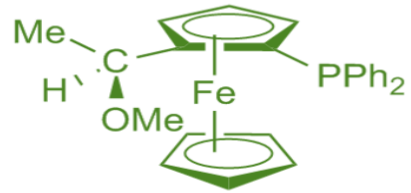
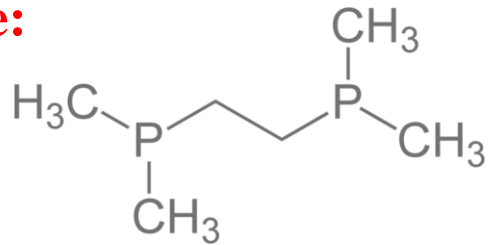


Η στεreoχημεία των βινυλαλογονιδίων διατηρείται κατά τη σύζευξη με τα αντιδραστήρια Grignard. Η στεreoχημεία των βινυλομαγνησιακών αντιδραστηρίων δεν διατηρείται, αλλά οδηγεί σε μίγμα cis-, trans- ισομερών.

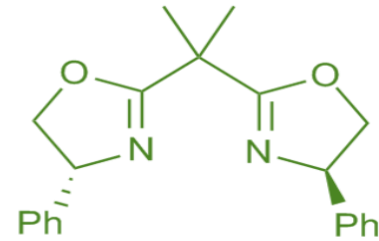




Dmpe:



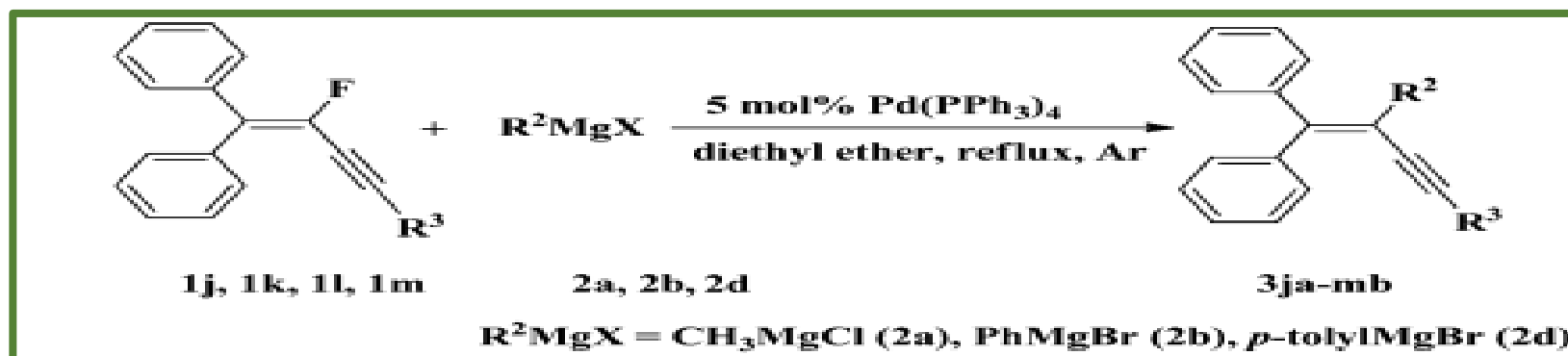
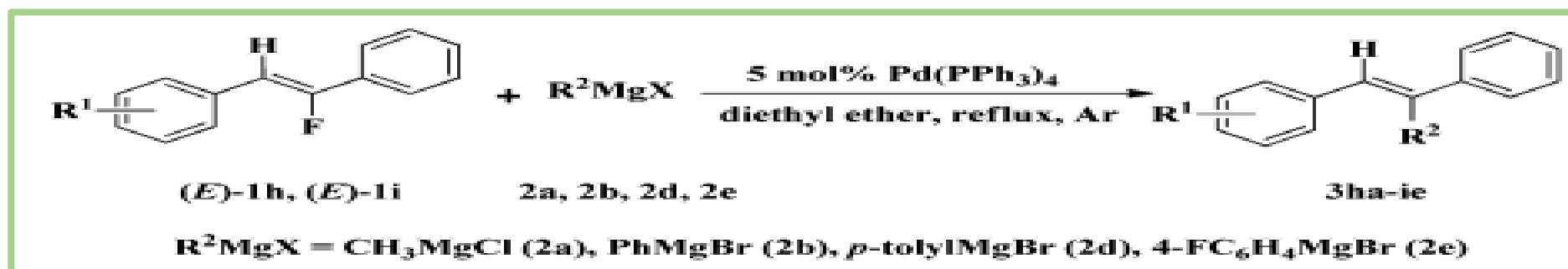
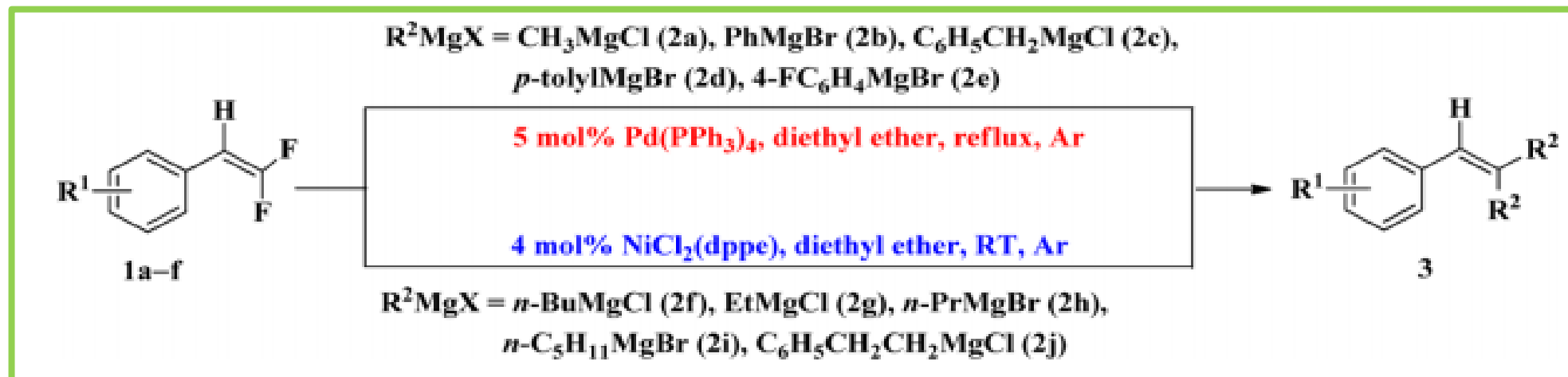
A

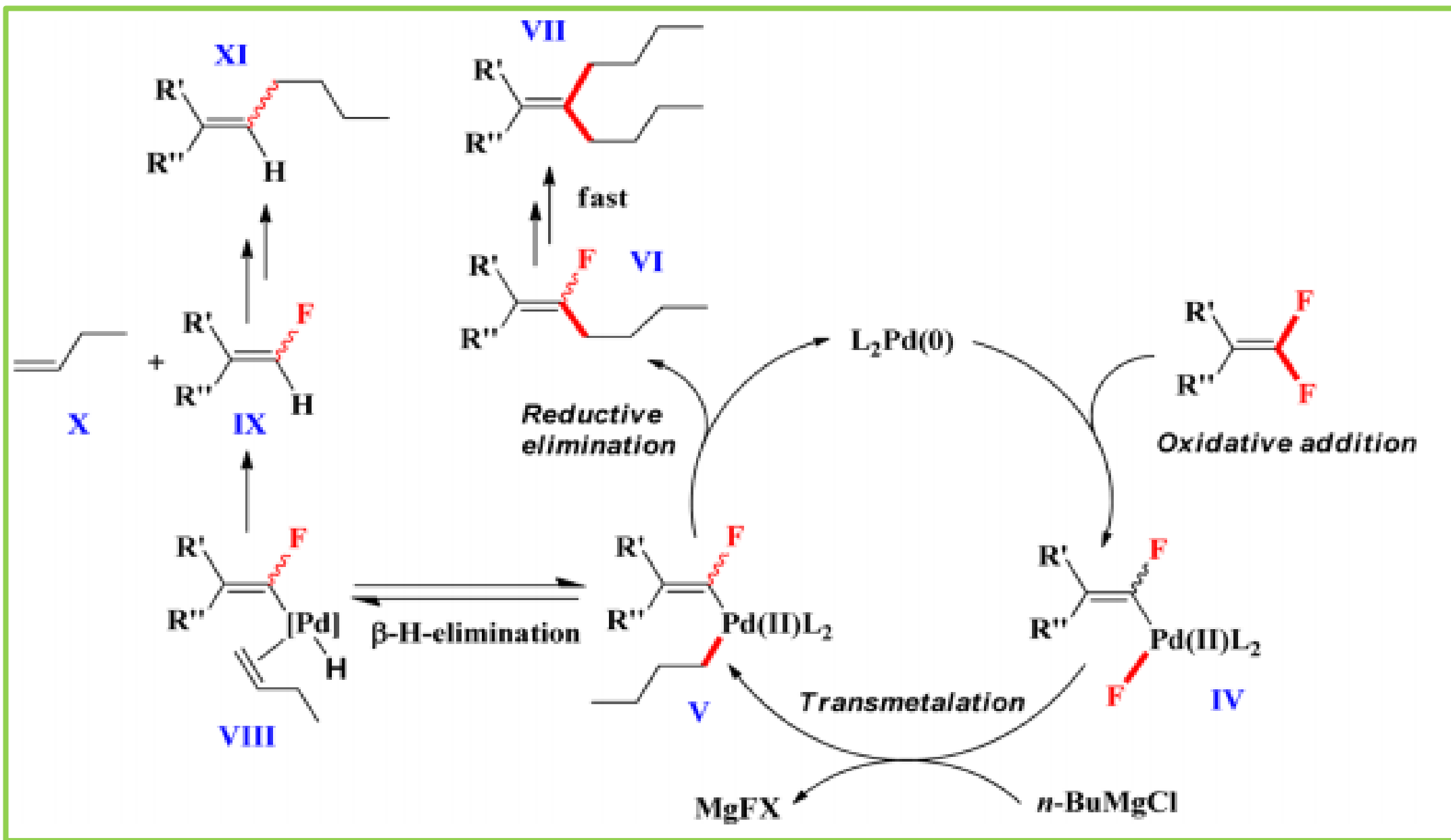


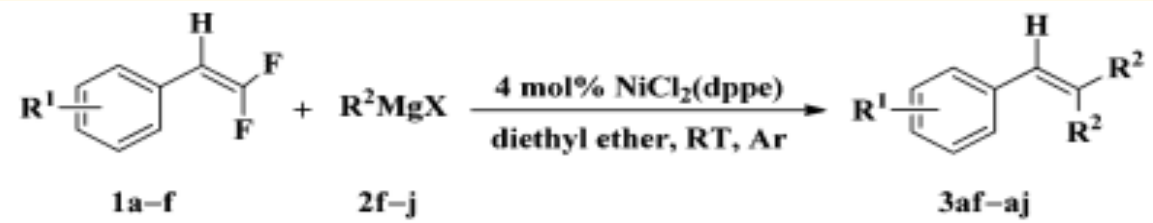
B

Asymmetric Kumada cross-coupling is obtained with the use of chiral catalysts, such as the bis-oxazoline **B** (S. Lou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1264).

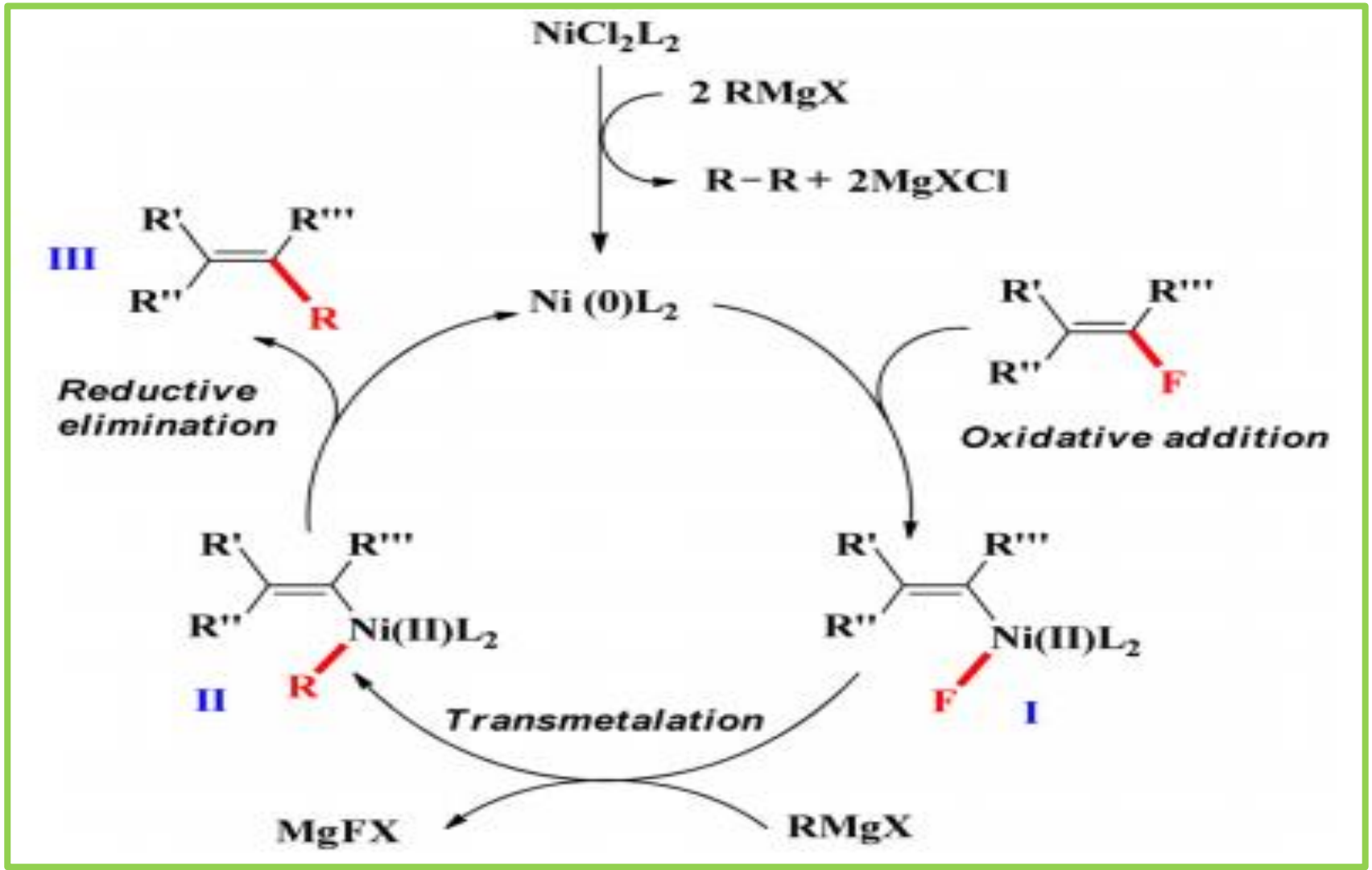


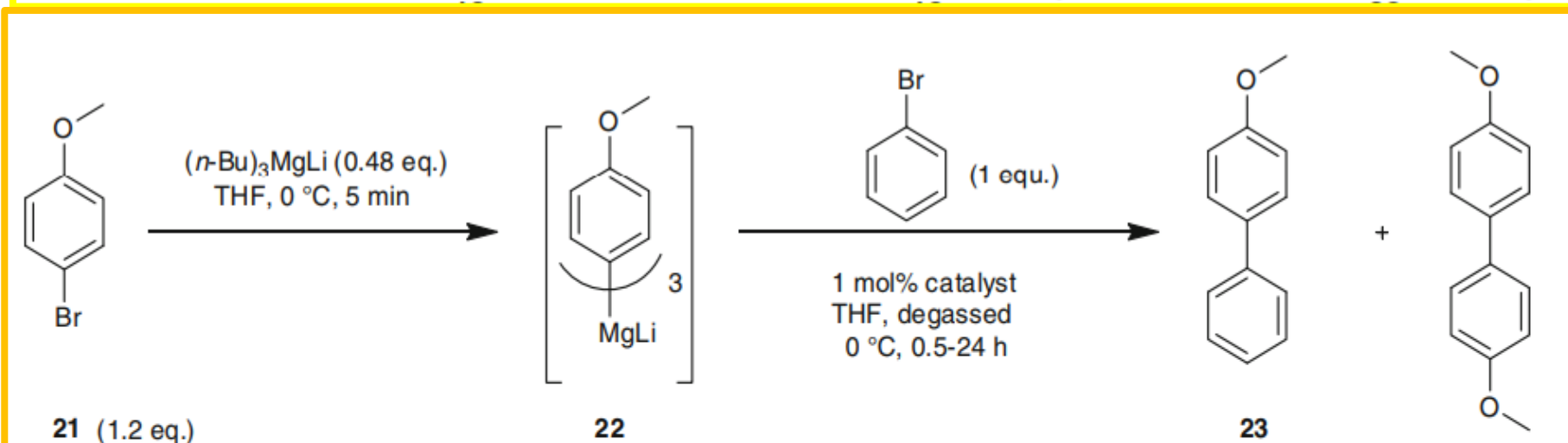
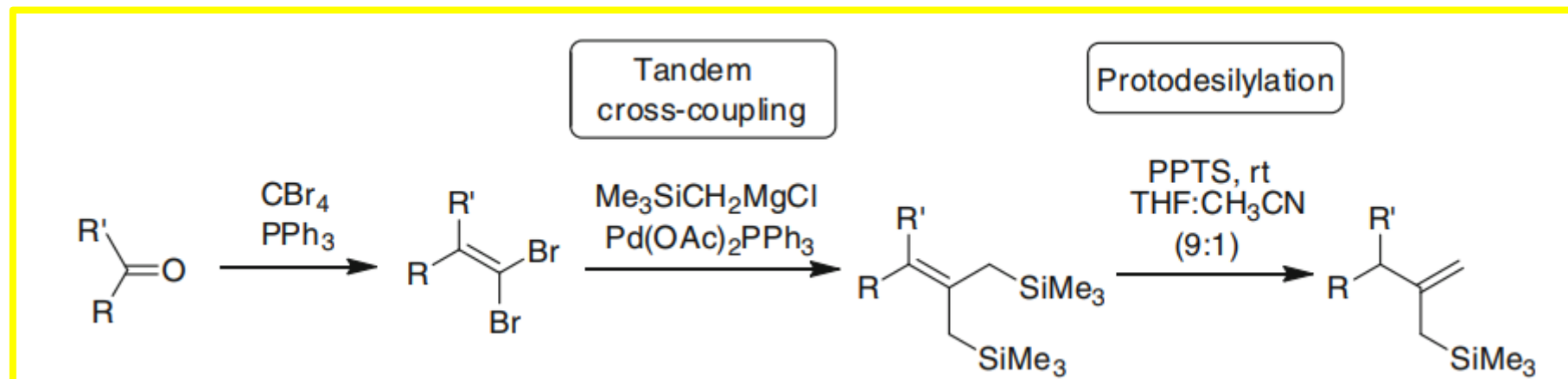






$\text{R}^2\text{MgX} = n\text{-BuMgCl (2f), EtMgCl (2g), } n\text{-PrMgBr (2h), } n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr (2i), C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl (2j)}$





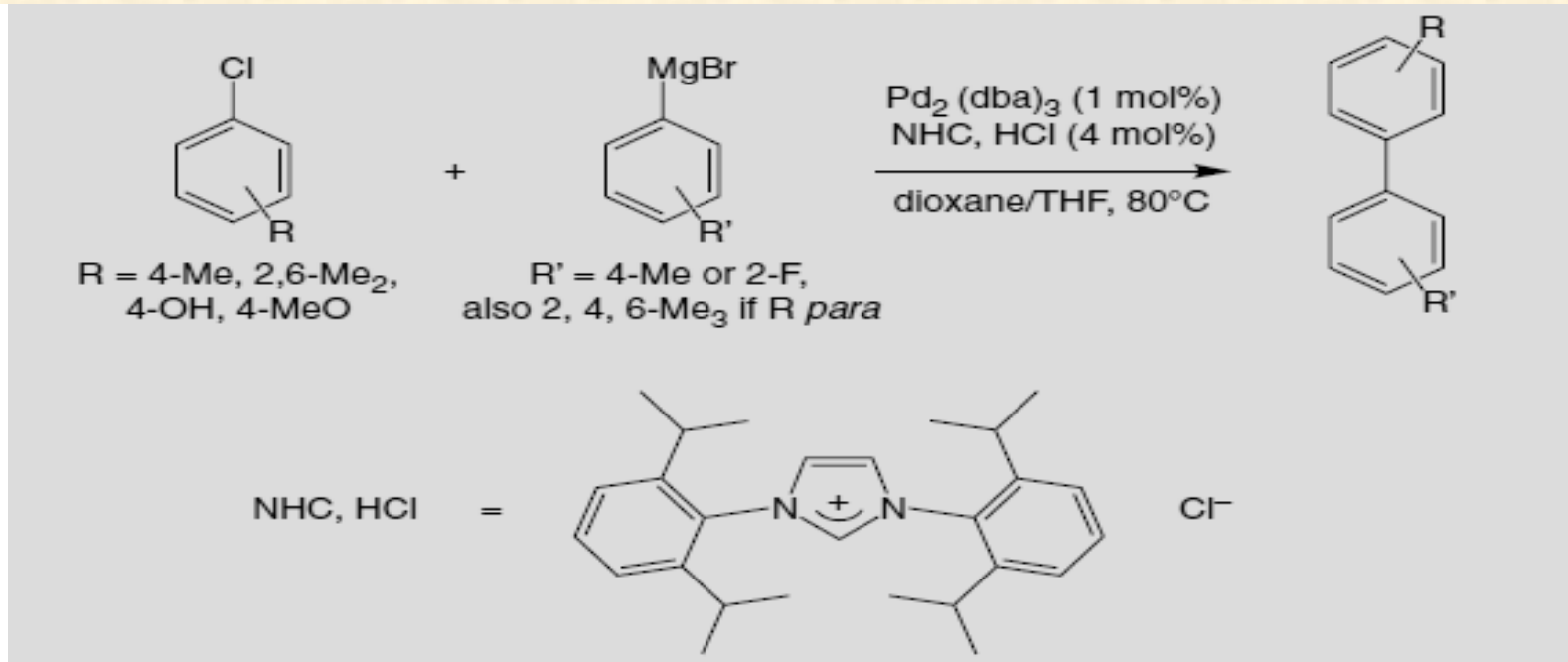
21 (1.2 eq.)

22

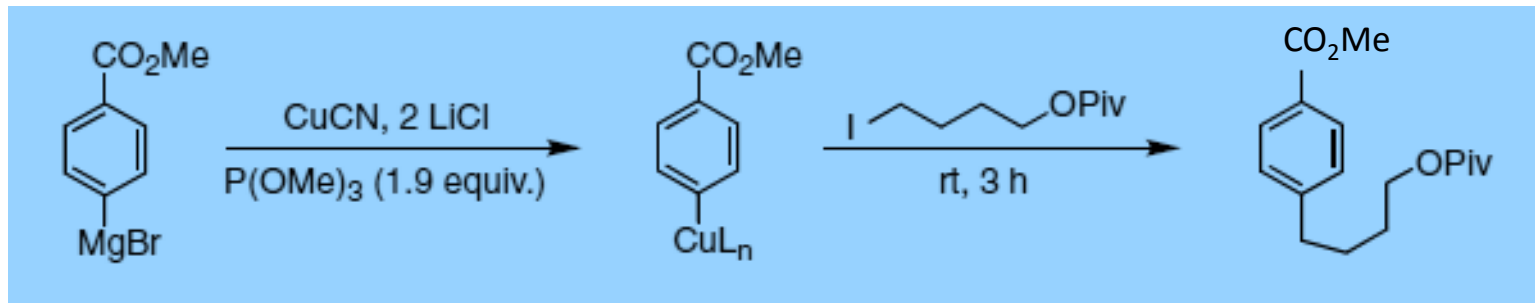
23

Catalyst	Yield of 23 /%
NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	30
NiCl ₂ (dppe)	50
NiCl ₂ (dppp)	93
Pd(PPh ₃) ₄	3
PdCl ₂ (dppb)	10
Co(acac) ₂	NR

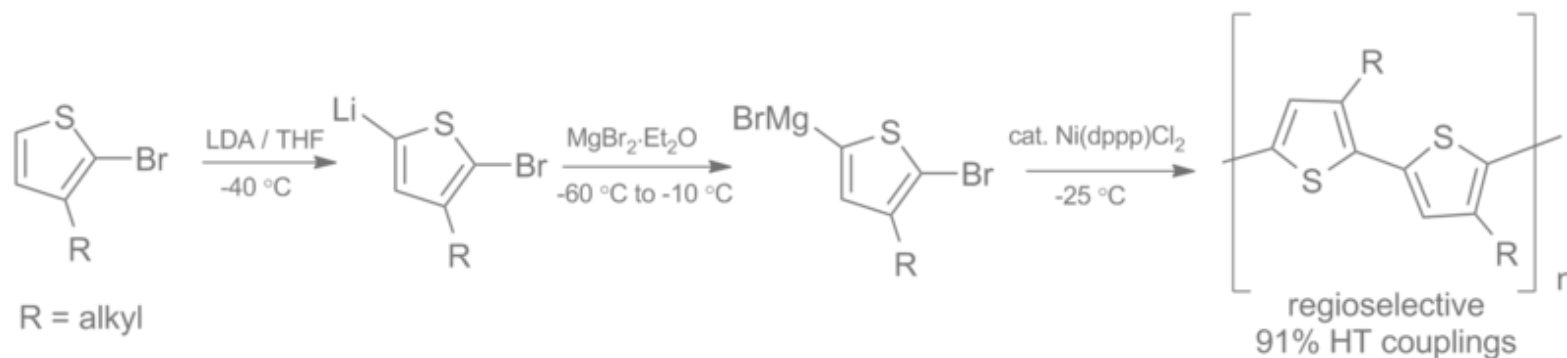
Χρήση N-ετεροκυκλικού καρβενίου αντί φωσφίνης για ligand. Με περίσσεια οργανομαγνησιακής ένωσης δεν χρησιμοποιείται βάση για την απόσπαση H από το ιμιδαζόλιο που δίνει το ligand *in situ*.



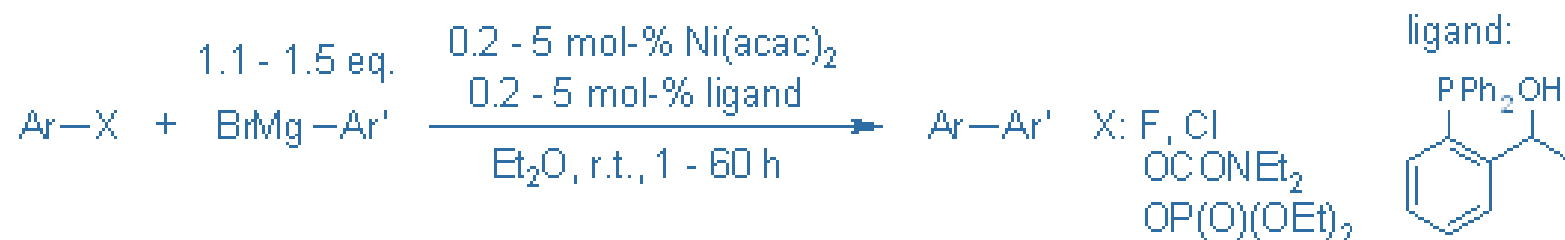
Εναλλακτικά μπορεί να γίνει τρανσμετάλλωση προς την οργανοχαλκική ένωση που κάνει την σύζευξη.



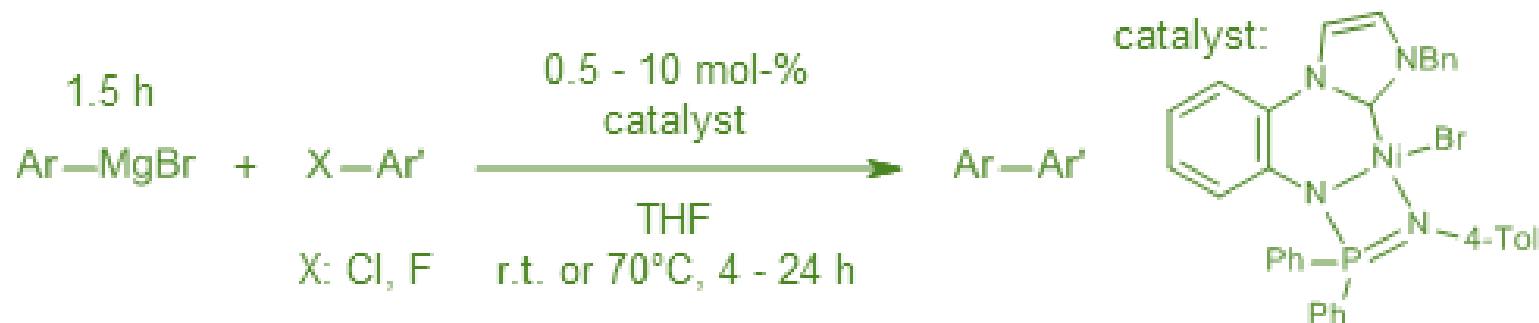
Παρασκευή πολυθειοφαινίων (κυψελίδες ηλιακών συλλεκτών, ηλεκτρικές δίοδοι) (R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992 (1), 70).



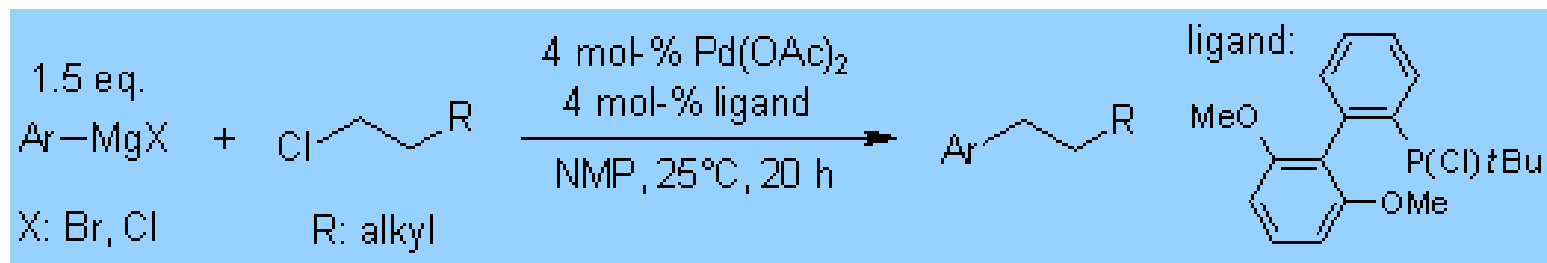
Σχηματισμός διαρυλίων (N. Yoshikai, H. Matsuda, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9590).



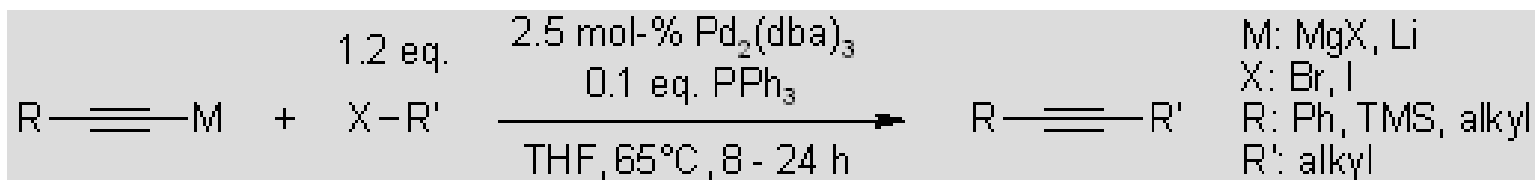
Χρησιμοποίηση ιμιδαζολοκαρβενίων (W.-J. Guo, Z.-X. Wang, *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 1054).



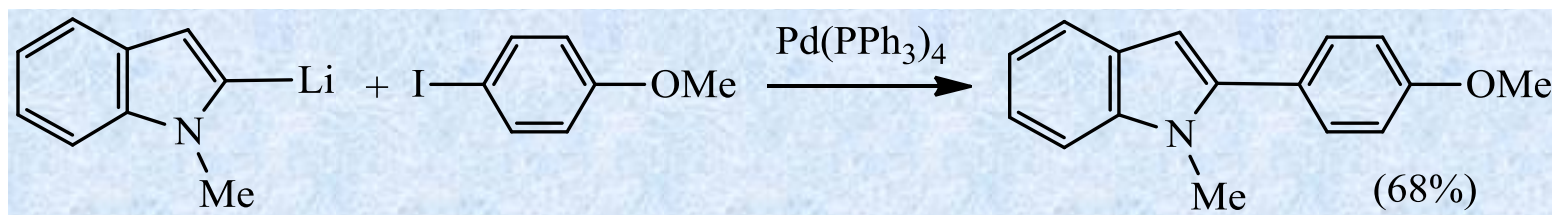
Σύζευξη αδρανών σχετικά αλκυλοχλωριδίων (L. Ackermann, A. R. Kapdi, C. Schulzke, *Org. Lett.*, 2010, 12, 2298).

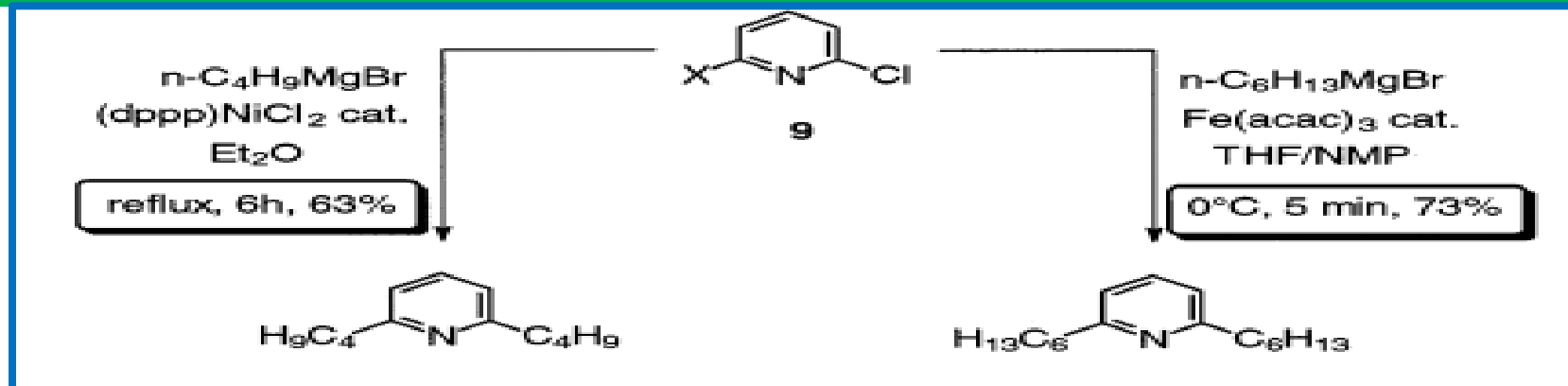
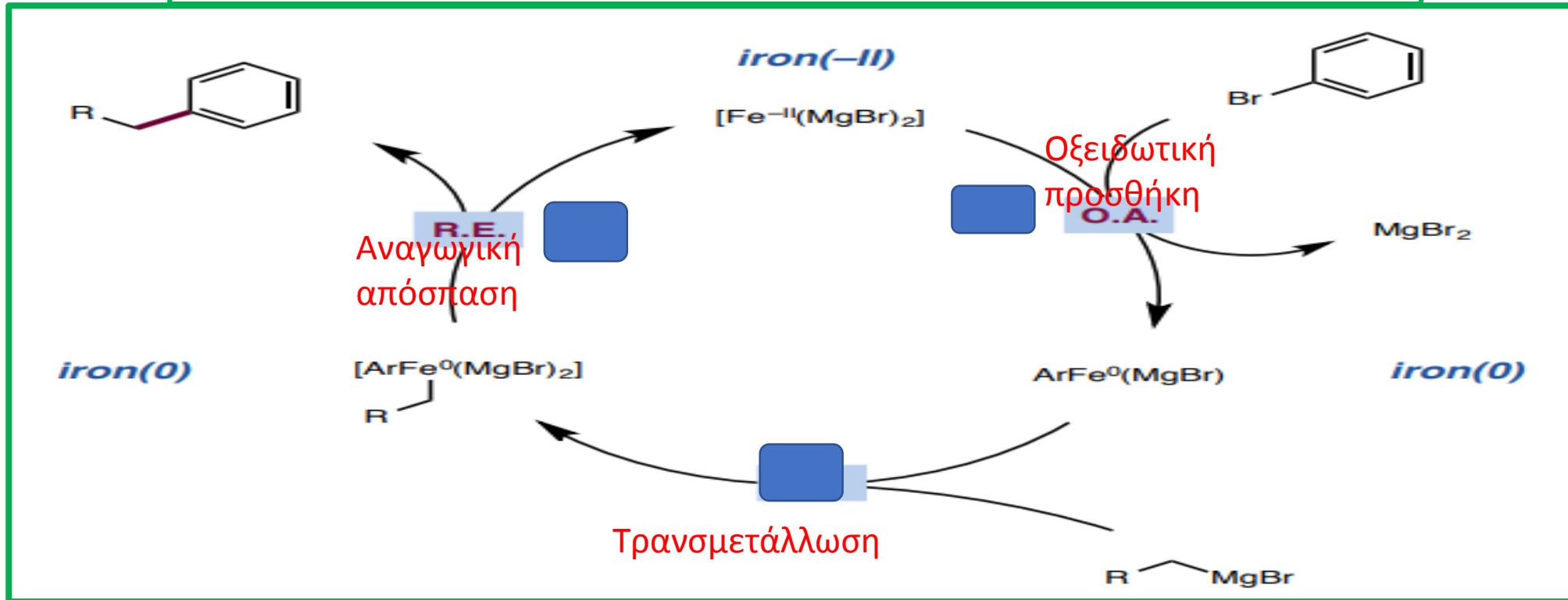


Αντιδράσεις Kumada-Corriu αλκυνο-πυρηνοφίλων του Mg ή Li με αλκυλαλογονίδια (L.-M. Yang, L.-F. Huang, T.-Y. Luh, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1461).

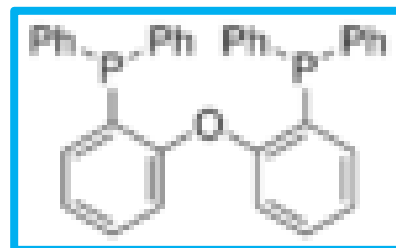
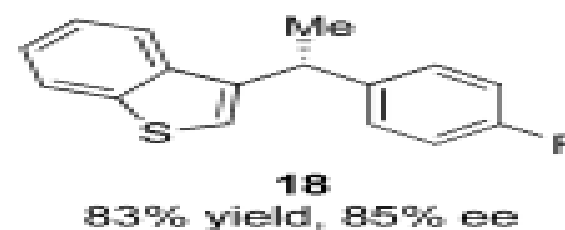
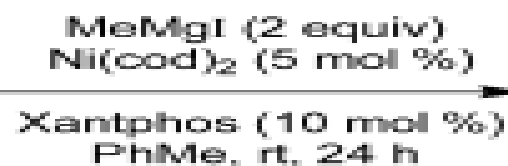
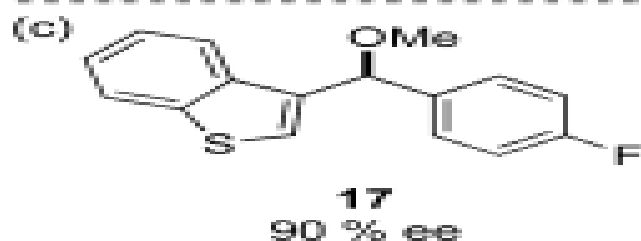
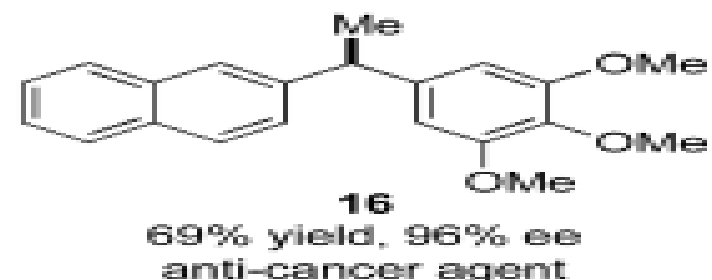
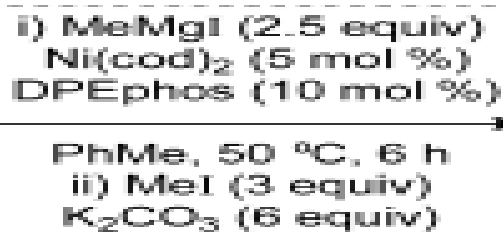
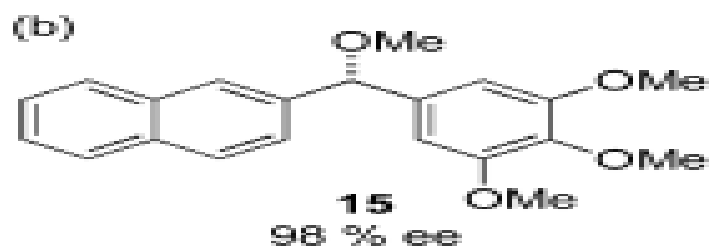
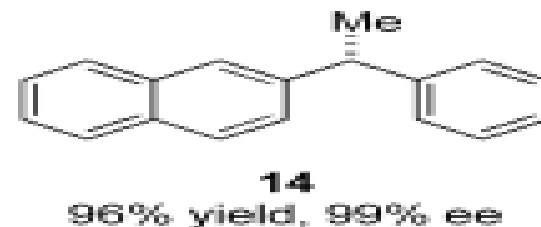
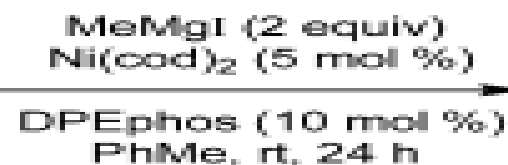
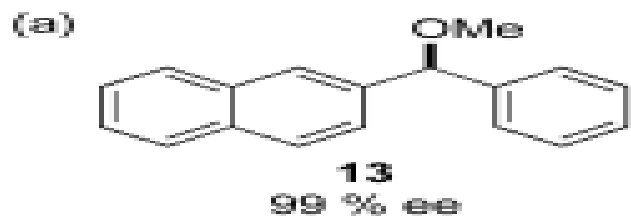


Σύζευξη ετεροαρυλίου με αρύλιο.





Στερεοειδικές Αντιδράσεις



DPEPhos

sleep-inducing agent
H₁-antihistamine K_i < 1 μM

