

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 198 622 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

06.10.2004 Bulletin 2004/41

(21) Numéro de dépôt: **00949601.9**

(22) Date de dépôt: **30.06.2000**

(51) Int Cl.7: **C25B 3/12**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2000/001865

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2001/002625 (11.01.2001 Gazette 2001/02)

**(54) PROCEDURE DE PREPARATION DE DERIVES ORGANOZINCIQUES PAR VOIE
ELECTROCHIMIQUE ASSOCIEE A UNE CATALYSE PAR DES SELS DE COBALT**

VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG VON ORGANOZINK DERIVATEN
MIT KOBALTSALZEN ALS KATALYSATOR

METHOD FOR PREPARING ORGANO-ZINC DERIVATIVES BY ELECTROCHEMICAL PROCESS
ASSOCIATED WITH A COBALT SALT CATALYSIS

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorité: **01.07.1999 FR 9908480**

(43) Date de publication de la demande:
24.04.2002 Bulletin 2002/17

(73) Titulaire: **RHODIA CHIMIE
92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **PERICHON, Jacques
F-91600 Savigny-sur-Orge (FR)**
- **GOSMINI, Corinne
F-91600 Savigny-sur-Orge (FR)**

- **ROLLIN, Yolande
F-94470 Boissy-Saint-Léger (FR)**

(74) Mandataire: **Ricalens, François
Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle,
40, rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers Cedex (FR)**

(56) Documents cités:

- **GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of
3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene
via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON
LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE
PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17
mars 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942,
XP004055821 ISSN: 0040-4039 cité dans la
demande**

EP 1 198 622 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un nouveau procédé de synthèse de dérivés organozinciques aryliques. Elle vise plus particulièrement la synthèse de dérivés organozinciques aryliques par voie électrolytique, en présence catalytique de l'élément cobalt.

[0002] La réactivité des organozinciques, surtout les organozinciques aryliques, présente de nombreuses spécificités qui les rendraient particulièrement intéressants dans de nombreuses opérations de synthèse organique. Toutefois, leur accès est difficile et souvent, ils sont préparés à partir d'organométalliques réalisés avec des métaux plus électronégatifs, c'est-à-dire plus réducteurs.

[0003] En outre, la plupart des techniques exigent l'utilisation de milieux très aprotiques et notamment très secs.

[0004] En particulier, les réactions de synthèse organozincique par une voie électrolytique présentent le risque de deux réactions parasites, d'une part, la réaction de réduction pour donner un dérivé hydrogéné et d'autre part, une réaction de couplage (formation de biaryle).

[0005] Un certain nombre d'essais ont été menés pour essayer de réaliser cette synthèse par une voie de nature électrolytique. Les essais les plus concluants ont été réalisés par certains des auteurs de la présente invention.

[0006] On peut plus particulièrement citer d'une part, l'ouvrage général en anglais "Organozinc reagent, a practical approach" (Paul KNOCHEL et Philip JONES Editors, Oxford University Press, December 1998). Plus particulièrement, une voie de synthèse y est décrite au chapitre 8 par S. SIBILLE, V. RATOVELOMANANA et J. PERICHON (voir aussi Journal of Chemical Society Chemical Communications, 1992, 283-284) et l'article de C. GOSMINI, J.Y. NEDELEC et J. PERICHON (Tetrahedron Letters, 1997, 38, 1941-1942).

[0007] Dans ces articles, la seule voie qui y soit décrite est l'utilisation de complexes très spécifiques du nickel comme catalyseurs de la synthèse électrolytique et ce, dans un nombre restreint de milieux. Toutefois, l'utilisation de ces complexes du nickel, quoiqu'elle constituât une innovation importante, ne permet pas, en général, d'atteindre des rendements élevés par rapport au substrat aryllique halogéné.

[0008] C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé permettant l'accès à des dérivés organozinciques avec de bons rendements, tant de réaction (RR) que de transformation (TT). En d'autres termes, un des buts de la présente invention est de fournir une technique qui permette la transformation du substrat avec une bonne sélectivité (RT).

[0009] Un autre but de la présente invention est de fournir une technique qui permette de réduire les réactions de réduction et de couplage.

[0010] Un autre but de la présente invention est de fournir une voie susceptible de catalyser la réaction de synthèse électrolytique d'organozinciques aryliques, à partir de dérivés halogénés correspondants.

[0011] Ces buts et d'autres, qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen de l'utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse de composés zinciques aryliques par voie de nature électrolytique.

[0012] Selon la présente invention, il a été montré que le cobalt pouvait notamment être introduit dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II. Certes, le cobalt peut également être introduit sous forme de cobalt III, mais le milieu étant un milieu réducteur, cette forme aura tendance à disparaître très rapidement pour se transformer en différentes espèces et notamment en cobalt II. Il n'a pas été complètement élucidé dans quel état et dans quelle forme était le cobalt catalytiquement actif.

[0013] Selon un mode préféré de la présente invention, il est souhaitable d'utiliser le cobalt en présence d'au moins un de ses coordinants.

[0014] La coordination du cobalt est avantageusement réalisée par des composés (solvants ou agents de solvation) présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants soit supérieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 30, avantageusement compris entre 20 et 30, les bornes étant comprises. Ledit indice donneur correspond au ΔH (variation d'enthalpie) exprimé en kilocalorie de l'association dudit solvant aprotique polaire ou dudit coordinant, avec le pentachlorure d'antimoine. Ceci est décrit plus précisément dans l'ouvrage de Christian REINHARDT : "Solvants and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH, page 19, 1988. A cette page, on trouve la définition de l'indice donneur exprimé en termes anglo-saxons par Donor Number".

[0015] Il a été montré, au cours de l'étude qui a conduit à la présente invention, que de très bons résultats étaient obtenus, lorsque l'atome coordinant le cobalt était un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote. Dans ce cas, il est préférable que l'atome coordinant ne porte pas de charge électrique.

[0016] Lorsqu'on utilise un agent de coordination spécifique, qui ne joue pas le rôle de solvant, on peut citer les fonctions ou groupements pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine, voire oxime.

[0017] Lorsque l'on utilise des coordinants unidentés (ou monodentés) il est souhaitable d'utiliser dans l'électrolyte un rapport molaire entre le(s) coordinant(s) et le cobalt qui soit élevé ($[Coor]/[Co]$ environ 10, avantageusement $\geq$ environ 100), Il n'y a d'ordinaire pas de limite supérieure puisque les coordinants peuvent servir de solvant.

Lorsque l'on utilise des bi- ou des multidentés il est possible d'abaisser la limite inférieure à des rapports au moins

égaux à 2, avantageusement à 4, de préférence à 6 mais plus préférentiellement à 8.

[0018] Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale au moins égale à 10^{-3} M. Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit pas trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

[0019] Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant ; ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les sels de métaux utilisés et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'organozincique.

[0020] Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides (il est souhaitable que leur pKa soit au moins égal à 16, avantageusement à 20, de préférence à 25), pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi les alcools primaires sont trop acides pour donner de très bons résultats.

[0021] Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;
- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tel que le DMSO) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine, et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éther couronne, HMPT, tris-(dioxo-3,6-heptyl)amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

[0022] Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.

[0023] Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, et cela est avantageux, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination mentionnées ci-dessus.

[0024] Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci-dessus par l'indice donneur.

[0025] Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

[0026] Pour faciliter la réaction et améliorer la conductivité du milieu, on utilise en général des électrolytes salins parfois appelés sels de fond, éventuellement modifiés par la présence d'agents complexants. Ces électrolytes sont choisis de manière à ne pas perturber les réactions à l'anode et à la cathode.

[0027] Selon l'une des mises en oeuvre préférées de la présente invention on peut utiliser comme sel de fond un excès par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire de cation zincique, avantageusement sous la forme d'un sel bien dissocié (en général correspondant à un acide dont le pKa est au plus égal à 3, avantageusement à 2, de préférence à 1, plus préférentiellement à zéro).

[0028] Dans le cas où l'on utilise une anode soluble, l'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations ceux correspondant aux métaux de l'anode.

[0029] L'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations des métaux à fort pouvoir transporteur tels que les divalents, avantageusement trivalents, du type aluminium, et ce à condition que cela ne perturbe pas la réaction de base.

[0030] Comme métaux utilisés dans les sels de fond, il est souhaitable d'utiliser ceux qui ne présentent, outre le degré 0, qu'un seul degré d'oxydation stable.

[0031] L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, lorsque le milieu est peu polaire, plutôt que de rendre les cations métalliques solubles au moyen d'adjuvants, il peut être avantageux d'utiliser des "oniums" stables dans le domaine d'inactivité électrique.

[0032] Par "onium" on entend des composés organiques chargés positivement dont le nom que leur attribue la nomenclature comporte un affixe, en général suffixe, "onium" (tel que sulfonium [soufre trisubstitué], phosphonium [phosphore tétrasubstitué], ammonium [azote tétrasubstitué]). Les plus utilisés sont les tétraalcoylammoniums, les groupements alcoyles pris dans leur sens étymologique ont en général de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. On peut également utiliser des agents de transfert de phase.

[0033] Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis, soit parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type bis sulfonimides perfluorés, BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- . A titre indicatif, il convient de signaler que le DMF,

utilisé avec comme sel de fond le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la concentration de 0,01 M, a donné de bons résultats.

[0034] Un autre but de la présente invention est de fournir un milieu utilisable pour réaliser l'électrolyse et conduisant à des organozinciques. Ce but a été atteint au moyen d'une composition comportant au moins :

- Un sel de cobalt,
- un sel de zinc,
- un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
- un coordinant du cobalt.

[0035] Le solvant et l'agent coordinant du cobalt peuvent constituer une seule et même entité, et même un seul composé lorsque le solvant est un composé unique.

[0036] La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre et $2 \cdot 10^{-1}$ et 10^{-1} M, de préférence entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

[0037] Compte non tenu des organozinciques formés, la teneur en zinc est comprise avantageusement entre 0,05 M et la limite de solubilité dans le milieu. Lorsque l'on n'utilise pas d'anode soluble en zinc, il peut être envisageable qu'une phase solide constituée de sel(s) de zinc soit présente.

[0038] Ladite composition, lorsqu'elle est utilisée pour réaliser des organozinciques, comporte en outre un halogénure d'aryle dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration de 0,1 à 1 M.

[0039] Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes et bien entendu compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur cobalt soit compris entre 100 et 1, de préférence entre 10 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

[0040] Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces dissoutes et compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur halogénure arylique soit compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,01 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs les plus basses correspondent au cas où l'on utilise une anode soluble en zinc.

[0041] Selon une mise en oeuvre avantageuse de l'invention, on choisit l'intensité et la surface de l'électrode réactive, plus exactement de l'électrode où a lieu la réaction, de manière que la densité de courant j soit comprise entre 5 et $5 \cdot 10^2$ A/m², de préférence entre 20 et 200 A/m² (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

[0042] Par des essais de routine, l'homme du métier peut déterminer le potentiel de réduction du cobalt dans le milieu réactionnel et celui de l'halogénure arylique. Cette détermination faite il se placera de préférence entre le potentiel de réduction du cobalt et celui de l'halogénure arylique.

[0043] Les substrats susceptibles d'être transformés en organozinciques par la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor.

[0044] On peut également donner comme indication que, lorsque l'halogène est lié à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. Si la condition est remplie par les hétérocycles à six chaînons, dans le cas des aryliques homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable que la somme des constantes de Hammett σ_p des substituants (compte non tenu d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser comme halogénure, de l'iode.

[0045] Pour plus de détails sur les constantes de Hammett on peut se référer à la 3ème édition du manuel écrit par Monsieur le Professeur Jerry March "advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

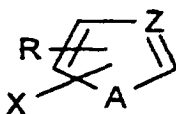
[0046] Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène) présentent une transformabilité en zincique élevée, montrent une réactivité à part, et sont toujours aisément transformables en zincique. De ce fait l'utilisation du cobalt est moins critique. Ce dernier élément permet, dans leur cas, l'obtention de monozincique à partir de dihalogénés de même rang.

[0047] L'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électro-attracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.

[0048] Parmi les groupes électro-attracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique. Lorsque les substituants sont des halogènes du même rang, on forme en général un diorganozincique. Ces diorganozinciques constituent des composés nouveaux et correspondent aux formules générales ci-après où X et R représentent tous deux des groupes zinciques.

[0049] Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements alcoyloxyles, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

[0050] Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :

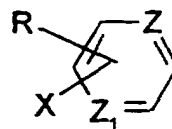
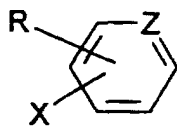
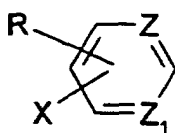


où :

- Z représente un chaînon trivalent $-C(R_1)=$, un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi, soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons $C R_2=CR_3$, $N=CR_2$, $CR_2=N$.

[0051] Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux R, R_1 , R_2 , R_3 peuvent être reliés pour former des cycles.

[0052] Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :



où Z1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z.

[0053] Les radicaux R_1 , R_2 , R_3 sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :

- les groupes électro-attracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique.
- les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxyles, alcoyloxyles, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryles et alcoyles (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono- et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

[0054] Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

[0055] Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire sp^3) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

[0056] Ce procédé de synthèse des organozinciques peut être étendu, d'une part à l'ensemble des organozinciques liés à des atomes de carbone d'hybridation sp^2 et notamment à la synthèse d'organozinciques à partir d'halogénures vinyliques, surtout quand ces derniers sont conjugués avec des noyaux aromatiques.

[0057] Quoique la technique soit beaucoup moins intéressante au plan économique, il peut également être intéressant de noter qu'elle peut également être transposée pour les halogénures aliphatiques.

[0058] Un des avantages de la présente invention est de ne nécessiter que des complexants, ou coordinants, faciles d'accès, tels que les nitriles (de préférence aromatiques ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Par ailleurs les bipyridyles, étant bidentés, donnent également de bons résultats comme coordonnant distinct du solvant.

[0059] Les bis nitriles, bien que susceptibles d'agir comme des bidentés, sont peu complexants et doivent être utilisés dans des proportions élevées du même ordre que les monodentés. Ils donnent de bons résultats.

[0060] Il est souhaitable, pour éviter que le milieu ne soit trop acide, que les bis nitriles constituant le solvant, une

partie du solvant, ou le coordinant, soit tels que par le chemin le plus direct, deux fonctions nitriles soient séparées par au moins deux carbones, avantageusement trois carbones.

[0061] Donnent de bons résultats les dinitroalcoylènes dont le groupe alcoylène comporte de 2 à 8 atomes de carbone. On peut notamment citer le glutaronitrile, le méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le pimélonitrile, le subéronitrile.

[0062] Un autre avantage de la présente invention est de pouvoir être menée aisément à température ambiante et, d'une manière plus générale, à une température inférieure à 50°C.

[0063] Enfin, la réaction ne nécessite pas d'électrolyte indifférent, le sel de zinc pouvant être utilisé comme électrolyte indifférent.

[0064] On peut utiliser dans cette technique des anodes de zinc solubles.

[0065] La présente invention a permis d'obtenir des familles de composés organozinciques correspondant aux formules de substrat précédentes et où X a été remplacé par une fonction zincique (généralement notée -Zn- X' où X' est halogène) qui n'avaient pu être obtenues auparavant. Parmi les familles présentant un intérêt et qui n'avaient pu être synthétisées auparavant, il convient de citer les composés dérivant des formules de substrat précédentes où l'un des radicaux R, R₁, R₂, R₃ est une fonction aniline monosubstituée et surtout non substituée.

[0066] On peut également citer les composés où l'un des radicaux R, R₁, R₂, R₃, est un groupe porteur d'un groupe sulfone (-SO₂-), y compris les sulfonates, vicinal du noyau aromatique, c'est-à-dire qu'elle le jouxte.

[0067] Enfin les composés dizinciques où R est un groupe zincique.

[0068] Les caractéristiques de ces familles sont cumulables pour former des sous-familles préférées.

[0069] Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

Mode opératoire général (condition A)

Appareil

[0070] Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en zinc et d'une cathode en mousse de nickel (des cathodes d'or ou d'acier inoxydable peuvent notamment aussi être utilisées).

Solvant: diméthylformamide-pyridine (45 ml-5 ml)

Température ambiante (20 à 25°)

Halogénure d'aryle : 10 millimoles

Chlorure de cobalt : 1 millimole

Bromure de zinc : 2,5 millimoles

Intensité constante : 0,2 A

Pas d'électrolyte indifférent

Surface de l'électrode : 20 cm²

Durée de l'électrolyse : 2 heures

[0071] Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus.

[0072] L'astérisque * indique que la mesure du rendement a été réalisée par la copulation de l'organozincique avec de l'iodure de phényle.

Exemple n°1

[0073]

Tableau 1

Cas des halogénures aromatiques



avec FG = groupe électrodonneur

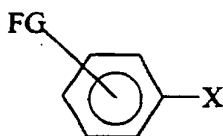
FGArX	FGArZnX %	ArH %	ArAr	Remarques
PhCl	6	?	0	Reste 84% PhCl
PhBr	70	?	0	PhI tout consommé
PhI	20	Majoritaire	0	
	82	18	0	
	75	21	0	
	62	37	0	
	6	20		reste 74% ArCl
	75	25	0	FG-Ar-Ph 70% Isolé *
	90	0	0	FG-Ar-Ph 85% Isolé*
	85		0	

Exemple n°2

[0074]

Tableau 2

Cas des halogénures aromatiques



avec FG = groupe électro-attracteur

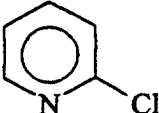
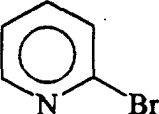
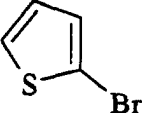
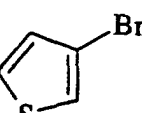
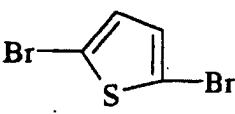
FGArX	ArZnX %	ArH	ArAr	Remarques
	90	ϵ	0	FG-Ar-Ph 80% Isolé reste 19% ArBr
	85			
	58			
	70			
	70 uniquement 			
	60 monozincique (ClPhZnBr)			
	79			
	25			disparition de ArBr

Exemple n°3

[0075]

Tableau 3

Cas des halogénures hétéroaromatiques

ArX	ArZnX %
	50
	25
	67
	25
	20 (dérivé monozincique)

[0076] D'une manière générale les dérivés du thiophène présentent une réactivité exceptionnelle et il a été possible dans ce cas de réaliser une mono-transformation d'un dibromé.

Exemple n°4

[0077]

Tableau 4

Cas des halogénures aliphatiques			
RX	RZnX %	RH %	RR
CH ₃ (CH ₂) ₉ Br	30	40	
Br(CH ₂) ₃ COOEt	42		

Exemple n°5

[0078]

Tableau 5

Cas d'halogénure vinylique	
Ph-CH=CHBr	PhCH=CHZnBr 45%

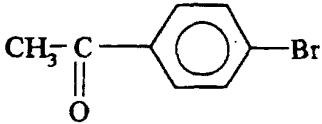
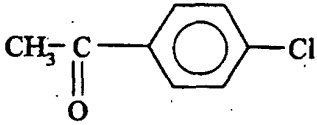
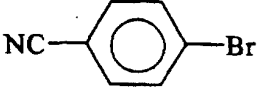
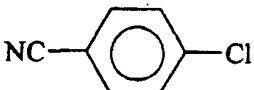
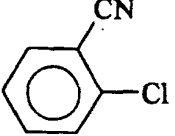
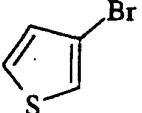
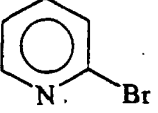
[0079] Les essais ci-après ont été réalisés en faisant varier les conditions opératoires telles que la nature de l'anode,

la concentration en catalyseur, la concentration en sels de zinc ou en utilisant comme agent coordonnant la 2,2'-pyridine en lieu et place de la pyridine.

Exemple n°6

[0080]

Tableau 6

ArX	ArZnX	Conditions
	75	CoCl ₂ , 1 eq, ZnBr ₂ 2 eq, autres conditions identiques à A.
	50	CoCl ₂ 0,2 eq, autres conditions identiques à A
	75	CoCl ₂ , 0,4 eq, autres conditions identiques à A
	50	2 Bpy par Co, absence de pyridine, autres conditions identiques à A.
	77	ZnBr ₂ , 2 eq, CoCl ₂ 1 eq, autres conditions identiques à A
	48	1 eq ZnBr ₂ , anode de fer, autres conditions identiques à A
	70	ZnBr ₂ 2 eq, 1 eq CoCl ₂ , autres conditions identiques à A
	70	ZnBr ₂ 2 eq, 0,4 eq CoCl ₂ , autres conditions identiques à A
	50	ZnBr ₂ 2 eq, 0,4 eq CoCl ₂ , autres conditions identiques à A.
	65	ZnBr ₂ 2 eq, CoCl ₂ 1 eq, autres conditions identiques à A
	60	ZnBr ₂ 2 eq, CoCl ₂ 0,4 eq, autres conditions identiques à A
	58	ZnBr ₂ 2 eq, CoCl ₂ 1 eq, autres conditions identiques à A
	25	2 Bpy par CoCl ₂ , absence de pyridine, autres conditions identiques à A

Exemple n°7

Formation d'organozinciques à partir de parabromobenzoate d'éthyle, étude de divers solvants

- 5 **[0081]** Le THF rendu conducteur par du fluoroborate de tétrabutylammonium donne des bons résultats en organozinciques, quoique légèrement plus faibles que dans le diméthylformamide. Les autres amides telles que le diméthylacétamide donnent également de bons rendements en organozinciques. Les nitriles tels que l'acétonitrile donnent autant de zinciques que lorsque l'on utilise du diméthylformamide.

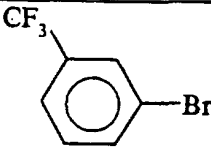
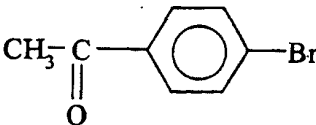
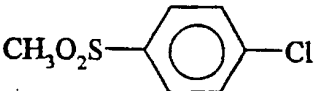
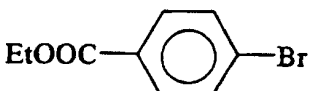
10 Exemple n°8

[0082] Les résultats obtenus ci-après ont été réalisés dans un mélange acétonitrile-pyridine (45/5). Les autres conditions étant identiques aux conditions générales.

15

Tableau 7

Electrosynthèse d'organozinciques en milieu acétonitrile-pyridine (V/V = 9/1)

20	ArX	ArZnX
25		80%
30		57%
35		90%
40		80%

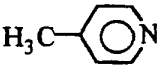
[0083] L'utilisation du benzonitrile en lieu et place de la pyridine (mélange de 9/1 en volume), conduit également dans les conditions générales à de bons résultats. Notamment, à partir du metabromofluorobenzène, on obtient un rendement de 60%.

45

Exemple n°91. Autres ligands que la pyridine et le benzonitrile

- 50 **[0084]** En partant de pBr-PhCO₂Et dans les conditions générales décrites plus haut (conditions A), on a les résultats suivants :

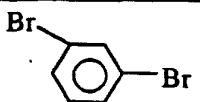
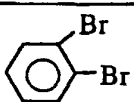
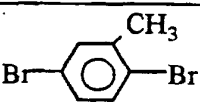
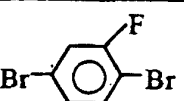
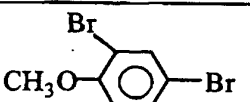
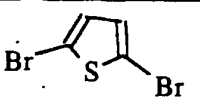
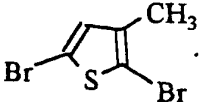
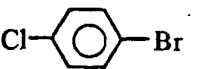
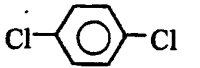
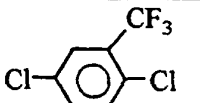
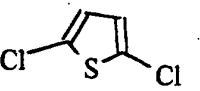
55

Solvant	Ligand	BrZnPhCO ₂ Et
Acétonitrile (45 ml)	Adiponitrile (5 ml)	75 %
Acétonitrile (45 ml)	1,2 –diméthoxyéthane (5 ml)	65 %
acétonitrile (45 ml)	 (5 ml)	50 %

2. Formation de dizinciques aromatiques et hétéroaromatiques à partir de dihalogénures aromatiques (X-Ar-X)

[0085] Conditions générales identiques à conditions A mais :

- le solvant est l'acétonitrile (45 ml)-pyridine (5 ml),
- CoCl₂ 2 millimoles,
- Arrêt de l'électrolyse après passage de 4 Faraday par mole de X-Ar-X (4 heures)

X-Ar-X	X-ArZn (%)	XZn-Ar-ZnX (%)
	0	70
	0	51
	0	16
	0	66
	0	65
	0	44
	0	28
	0	28
	38 Pcl-Ph-ZnBr	30
	28	10
	73	19
	26	2

Revendications

- Utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse électrolytique de composés organozinciques avantageusement aryliques ou vinyliques.
- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est présent dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II.

3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, **caractérisée par le fait que** le cobalt est présent sous une forme coordonnée.

4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisée par le fait que** la coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solvant présentant un indice donneur élevé.

5. Utilisation selon la revendication 4, **caractérisée par le fait que** l'atome responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la colonne de l'azote.

6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, **caractérisée par le fait que** la coordination du cobalt est réalisée par un agent coordonnant spécifique.

7. Utilisation selon les revendications 3 à 6, **caractérisée par le fait que** ledit agent coordonnant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.

8. Composition, pour la synthèse électrolytique de composés organozinciques **caractérisée par le fait qu'elle** comporte au moins :

- Un sel de cobalt,
- un sel de zinc,
- un solvant conducteur, ou rendu conducteur,
- un halogénure d'aryle, et
- un coordonnant du cobalt.

9. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'organozinciques, avantageusement aromatiques ou vinyliques, comprenant l'utilisation du cobalt comme catalyseur selon les revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait qu'il** consiste à soumettre une composition selon la revendication 8 comportant, en outre, un halogénure organique à une électrolyse sur une cathode inerte.

10. composés organozinciques aromatique comportant directement lié à un atome de carbone sp², avantageusement aromatique, au moins une fonction ou groupe choisi parmi les fonctions anilines au plus mono substituée, un groupement SO₂ et une autre fonction zincique

Patentansprüche

1. Verwendung von Cobalt als Katalysator bei der elektrolytischen Synthese von vorteilhafterweise arylischen oder vinyliischen Organozink-Verbindungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Cobalt in dem Elektrolyten in der Oxidationsstufe II vorliegt.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Cobalt in einer koordinierten Form vorliegt.

4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Koordinierung des Cobalts durch eine Lösungsmittel-Verbindung oder lösende Verbindung realisiert wird, die einen hohen Donatorindex aufweist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Atom, das für den guten Donatorindex verantwortlich ist, unter den Atomen der Stickstoff-Reihe ausgewählt wird.

6. Verwendung nach Anspruch 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Koordinierung des Cobalts durch ein spezifisches Koordinierungsmittel realisiert wird.

7. Verwendung nach Anspruch 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das genannte Koordinierungsmittel Funktionen aufweist, die unter den Funktionen Pyridin, Nitril, Phosphin, Stibin und Imin ausgewählt werden.

8. Zusammensetzung für die elektrolytische Synthese von Organozink-Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet,**

daß sie mindestens umfaßt:

- ein Cobaltsalz,
- ein Zinksalz,
- ein leitendes oder leitend gemachtes Lösungsmittel,
- ein Arylhalogenid und
- einen Koordinanten des Cobalts.

9. Verfahren zur Synthese auf elektrolytischem Wege von vorteilhafterweise aromatischen oder vinylischen Organozink-Verbindungen, umfassend die Verwendung von Cobalt für die Katalyse nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es darin besteht, Eine Zusammensetzung nach Anspruch 8, die außerdem ein organisches Halogenid umfaßt, einer Elektrolyse an einer inerten Kathode zu unterziehen.

10. Aromatische Organozink-Verbindungen, umfassend direkt gebunden an ein Kohlenstoffatom sp^2 , vorteilhafterweise aromatisches, mindestens eine Funktion oder Gruppe, ausgewählt unter den Funktionen Anilin, höchstens monosubstituiert, einer Gruppe SO_2 und einer anderen Zinkfunktion.

Claims

1. Use of cobalt as a catalyst in the electrolytic synthesis of organozinc compounds, advantageously aryl or vinyl organozinc compounds.

2. Use according to claim 1, **characterized in that** the cobalt is present in the electrolyte in oxidation state II.

3. Use according to claims 1 and 2, **characterized in that** the cobalt is present in a coordinated form.

4. Use according to claim 3, **characterized in that** the coordination of the cobalt is performed with a solvent or solutant compound that has a high donor number.

5. Use according to claim 4, **characterized in that** the atom responsible for the good donor number is chosen from atoms of the nitrogen column.

6. Use according to claims 3 to 5, **characterized in that** the coordination of the cobalt is performed with a specific ligand.

7. Use according to claims 3 to 6, **characterized in that** said ligand contains functions chosen from pyridine, nitrile, phosphine, stibine and imine functions.

8. Composition for the electrolytic synthesis of organozinc compounds, **characterized in that** it comprises at least:

- one cobalt salt,
- one zinc salt,
- one solvent which is conducting, or has been made to be conducting,
- one aryl halide, and
- one cobalt ligand.

9. Process for the electrolytic synthesis of organozinc compounds, advantageously aromatic or vinyl organozinc compounds, said process comprising the use of cobalt as a catalyst according to claims 1 to 7, **characterized in that** it consists in subjecting a composition according to claim 8, also comprising an organic halide, to an electrolysis on an inert cathode.

10. Aromatic organozinc compounds comprising directly linked to an sp^2 carbon atom, that is advantageously aromatic, at least one function or group chosen from not more than monosubstituted aniline functions, an SO_2 group and another zinc-bearing function.