

Journal of Organometallic Chemistry, 264 (1984) 273–281
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ELECTROSYNTHÈSE CATALYTIQUE D'ACIDES BENZOÏQUES *para*-SUBSTITUÉS A PARTIR DU DÉRIVÉ HALOGENÉ CORRESPONDANT ET DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE *

J.F. FAUVARQUE, C. CHEVROT, A. JUTAND, M. FRANÇOIS,

*Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, E.R.A. No. 607, Université Paris-Nord, C.S.P., Avenue
J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)*

et J. PERICHON

*Laboratoire d'Electrochimie Organique, L.A. No. 329, Université Paris Val de Marne, Avenue du Général de
Gaulle, 94000 Creteil (France)*

(Reçu le 29 septembre 1983)

Summary

Electrochemical reduction of the complex formed by insertion of an electrogenerated nickel(0) atom into the carbon-halogen bond of a *p*-halogeno-substituted aromatic compound in the presence of CO₂ leads to formation of the corresponding aromatic carboxylate. At room temperature the electrochemical synthesis needs catalytic quantities of nickel chloride coordinated to triphenylphosphine or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane.

Résumé

La réduction électrochimique du complexe résultant de l'insertion du nickel zérovalent électrogénéré dans la liaison carbone halogène d'un composé aromatique halogéné *para*-substitué en présence de CO₂ conduit à la formation du carboxylate aromatique correspondant. L'électrosynthèse, menée à température ordinaire, nécessite des quantités catalytiques de chlorure de nickel ligandé soit par la triphénylphosphine en excès, soit par le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

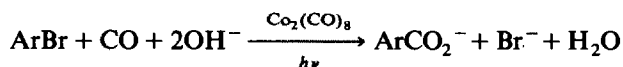
I. Introduction

Certains acides benzoïques substitués constituent des intermédiaires pour la synthèse de composés utilisés en thérapeutique. Par exemple, l'acide *para*-fluorobenzoïque sert à la synthèse d'agents antiinflammatoires [1] ou de tranquillisants [2].

* Cet article est dédié au doyen Raymond CALAS à l'occasion de son soixante dixième anniversaire.

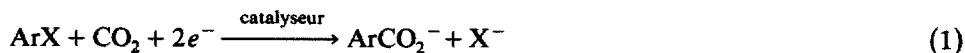
La présence d'un atome de fluor en *para* empêche le métabolisme du médicament par hydroxylation sur ce site et augmente donc la durée de son activité.

Nous nous sommes intéressés à la transformation des halogénures aromatiques en acides correspondants. Les halogénures sont en effet souvent plus accessibles que d'autres dérivés pouvant conduire aux acides recherchés (nitriles par exemple) et la substitution de l'halogène par le groupe CO₂H peut se faire sans migration autour du noyau aromatique à condition d'éviter un mécanisme arylique pour la substitution. Une méthode classique consiste à traiter le dérivé magnésien correspondant par CO₂ [3-5]. Les rendements sont moyens. Ainsi l'acide parafluorobenzoïque est isolé avec un rendement de 41% lorsqu'on ajoute une solution dans l'éther du bromure de (*para*-fluorophényle) magnésium à de la neige carbonique [3]. Plus récemment décrite [6] la carbonylation des dérivés aromatiques halogénés conduit aux carboxylates avec de bons rendements quand elle est réalisée sous irradiation UV en milieu très basique en présence d'une quantité catalytique de Co₂(CO)₈.



Nous souhaitons utiliser plutôt le gaz carbonique CO₂, commode à utiliser, mais qui nécessite une réduction que nous avons envisagée électrochimique.

Des préparations d'acides benzoïques par réduction électrochimique d'halogénures aromatiques en présence de CO₂ ont déjà été décrites [7,8]. Mais sans catalyseur CO₂ et les halogénures aromatiques ne sont réduits qu'à des potentiels très réducteurs: -1.8 volt/ECS (électrode au calomel saturé) pour l'iodobenzène, -2.3 volt/ECS pour le bromobenzène, au-delà encore pour CO₂ et le chlorobenzène n'est pas réduit. Dans ces conditions la transformation de l'iodobenzène ou du bromobenzène en acide benzoïque ne dépasse pas 40% (rendement chimique) à cause de réactions secondaires diverses, et le rendement faradique n'atteint un niveau acceptable que dans le cas de la conversion de l'iodobenzène en acide benzoïque [7]. Cependant, comme nous l'avons décrit dans un précédent article, la synthèse électrochimique d'arylcarboxylates à partir de CO₂ et d'halogénures aromatiques peut être catalysée par des complexes de métaux de transition [9] selon la réaction 1.



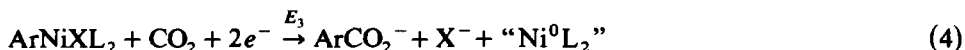
Le catalyseur était le bromure de nickel complexé par de la triphénylphosphine (L) en excès.

La réaction se poursuit selon le mécanisme suivant: NiBr₂L₂ est réduit électrochimiquement en nickel monovalent au potentiel E₁ (-1.45 V par rapport à Ag/AgClO₄) puis au potentiel E₂ (-1.9 V) en nickel zérovalent (globalement réaction 2) qui s'insère dans l'halogénure aromatique (y compris les chlorures) pour former un arnylnickel intermédiaire (réaction 3).



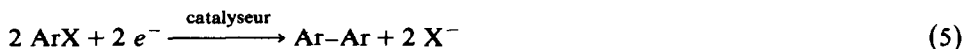
Ce composé intermédiaire est réductible électrochimiquement à un potentiel E₃ (-2.4 V par rapport à Ag/AgClO₄ quel que soit X, soit environ -1.8 V par rapport à ECS) beaucoup moins réducteur que celui nécessaire à la réduction directe des halogénobenzènes ou de CO₂.

La réduction électrochimique de ce composé en présence de CO_2 fournit le carboxylate cherché et régénère l'espèce catalytique " Ni^0L_2 " (réaction 4).

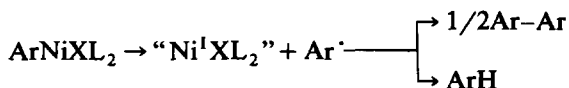


" Ni^0L_2 " réagit à nouveau avec ArX selon 3 et le processus catalytique continue.

Les réactions concurrentes possibles sont la formation de biaryle (réaction 5), et la réduction en hydrocarbure (réaction 6).



La formation de biaryle est favorisée par une élévation de température [10], la formation de l'hydrocarbure ArH est favorisée par la présence de donneur de protons (eau résiduelle). Ces sous produits peuvent également provenir d'une décomposition radicalaire thermique du composé ArNiXL_2 intermédiaire.



L'objet de notre travail a été de préparer par cette méthode, sous forme isolée pure, des acides benzoïques *para* substitués particuliers, avec de bons rendements chimiques et faradiques, dans des conditions aussi commodes et économiques que possible.

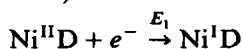
Dans un premier temps, nous nous sommes limités à des halogénures aromatiques portant des groupes modérément accepteurs ou donneurs d'électrons. Les acides ont été choisis en fonction de leur intérêt dans l'industrie pharmaceutique ou phyto-sanitaire.

II. Choix des conditions expérimentales

(a) Système catalytique.

La triphénylphosphine (L), utilisée comme coordinat du nickel dans notre précédent article [9], a pour rôle principal de stabiliser le nickel zérovalent formé lors des étapes 2 et 4, mais elle n'est efficace qu'à la condition d'être assez concentrée dans la solution ($> 0.1 M$). En outre les rendements, excellents à faible taux de conversion, chutent considérablement à taux de conversion élevé. Nous avons examiné la possibilité d'utiliser d'autres coordinats présents en quantité stœchiométrique par rapport au nickel et nous avons retenu un coordinat bidentate le 1,2-bis(diphénylphosphino) éthane ou "diphos" (noté D dans les formules), plus solidement lié au nickel que la triphényl phosphine. Ce choix nous a conduit à effectuer une étude préliminaire du comportement électrochimique du complexe NiCl_2D , étude publiée par ailleurs [11] et résumée ci-dessous.

NiCl_2D est réduit en 2 étapes successives; d'abord en nickel monovalent au potentiel $E_1 = -1.74 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgClO_4 (environ -1.2 V par rapport à ECS).



Ce complexe du nickel monovalent $\text{Ni}^{\text{I}}\text{D}$ est instable et se dismute lentement.



Le complexe du nickel zérovalent peut aussi être obtenu au potentiel $E_2 = -2.25$ V par rapport à Ag/AgClO_4 (-1.7 V/ECS) selon: $\text{Ni}^{\text{I}}\text{D} + e^- \xrightarrow{E_2} \text{Ni}^{\text{0}}\text{D}$

Il est lui même instable et se transforme lentement selon:



Cette transformation n'est pas souhaitable car ni le nickel métallique précipité, ni $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}_2$ (très stable) ne réagissent avec les halogénures aromatiques ArX [12].

Cependant si la réduction du nickel est conduite à -2.25 volt en présence d'un halogénure aromatique ArX , l'espèce $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}$ forme rapidement un complexe ArNiXD par addition oxydante, plus rapidement qu'elle ne se transforme en $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}_2$ et Ni métal sous réserve que la concentration en ArX reste suffisante en solution. La formation du complexe ArNiXD se traduit par la présence de sa vague de réduction au potentiel E_3 compris entre -2.5 et -2.65 V par rapport à Ag/AgClO_4 . Le comportement électrochimique de NiCl_2D n'est pas modifié en présence de CO_2 qui n'est pas réductible avant la réduction du solvant ou du sel de fond.

La formation des arylcarboxylates intervient en général au potentiel E_3 par interaction entre CO_2 et les produits de réduction de ArNiXD selon $\text{ArNiXD} + \text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{ArCO}_2^- + \text{X}^- + \text{Ni}^{\text{0}}\text{D}$, le cycle catalytique suppose la stabilité de l'espèce $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}$ ou tout au moins sa réaction avec ArX avant sa transformation en $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}_2$.

L'accumulation de $\text{Ni}^{\text{0}}\text{D}_2$ qui se traduit par la présence d'une vague d'oxydation à -1.2 V doit être évitée car elle correspond à une désactivation du catalyseur. Dans ce cas le courant d'électrolyse décroît progressivement et s'annule quand il n'existe plus d'espèce catalytique c'est-à-dire possédant un et un seul diphos par atome de nickel.

(b) Conditions d'électrolyse.

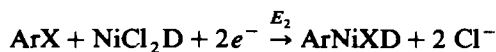
Toutes les électrolyses décrites dans cet article sont effectuées dans le milieu THF/HMPT. L'HMPT peut vraisemblablement être remplacé par d'autres solvants polaires aprotiques, mais cette possibilité n'a pas fait l'objet d'études systématiques.

Le perchlorate de lithium, utilisé comme électrolyte au début de notre étude, a été remplacé ensuite par le tétrafluoborate de tétrabutylammonium beaucoup moins hygroscopique. L'addition d'organomagnésien en quantité adaptée permet d'éliminer l'eau résiduelle avant le début de l'électrolyse [13].

Deux modes d'électrolyse ont été utilisés:

Mode A. L'électrolyse est conduite en deux étapes.

La première étape sert à préparer le composé d'insertion ArNiXD selon:



Cette première étape est effectuée sous atmosphère d'argon par électrolyse à un potentiel légèrement inférieur au potentiel E_2 de réduction du nickel(II) en nickel zérovalent. ArX est en excès et l'électrolyse est arrêtée quand plus de 90% du nickel(II) est réduit.

Au cours de la deuxième étape, l'électrolyse est conduite sous atmosphère de CO_2 à un potentiel légèrement inférieur au potentiel E_3 de réduction du complexe

ArNiXD soit entre -2.6 et -2.7 volt par rapport à Ag/AgClO_4 , jusqu'à ce que la densité de courant tombe en dessous de $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Cette étape dure entre 4 et 15 h à température ordinaire.

Mode B. L'électrolyse est conduite à température ordinaire directement à -2.6 V par rapport à Ag/AgClO_4 sous atmosphère de CO_2 , sans chercher à former au préalable le composé d'insertion intermédiaire. Elle dure généralement une dizaine d'heures.

III. Résultats et discussion

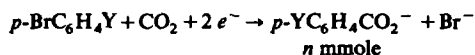
Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 (mode A) et 2 (mode B).

Généralement, l'électrolyse est conduite sur 10 mmole d'halogénure aromatique $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Y}$ en présence d'1 mmole de catalyseur, sauf pour les essais 13 et 14 réalisés à partir de 20 mmole de dérivé halogéné.

Après traitement on isole n mmole d'acide benzoïque *para* substitué. La quantité d'halogénure aromatique restante est déterminée par CPV. On en déduit le taux de

TABLEAU 1

ELECTROLYSE EN DEUX ÉTAPES (mode A.) ELECTROLYTE INDIFFÉRENT: LiClO_4 0.3 M



Essais	Catalyseur	Y-	n (mmole)	τ (%)	R_C (%)	R_F (%)	YC_6H_5 n (mmole)
1	$\text{NiCl}_2\text{L}_2 + 2\text{L}$	F	2.4	78	31	28	^e
2	$\text{NiCl}_2\text{L}_2 + 2\text{L}$	F ^a	3	80	38	34	2.6
3	NiCl_2D	F	3	67	45	45	^e
4	NiCl_2D	F ^a	5	86	58	40	^c
5	NiCl_2D	F ^b	6	64	94	72	^d
6	NiCl_2D	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	2.5	50	52	45	^e

^a En présence de 5 mmole de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (BuBr). ^b En présence de 10 mmole de $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{O}$. ^c 1.8 mmole de $p\text{-(FC}_6\text{H}_5)_2$ (principal sous produit) formé. ^d 1 mmole de $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ également formé. ^e Non déterminée.

TABLEAU 2

ELECTROLYSE EN UNE ÉTAPE (mode B) (Catalyseur: NiCl_2D , (sauf essai 14))

Essais	Electrolyte	Y	n (millimole)	τ (%)	R_C (%)	R_F (%)	YC_6H_5 n (mmole)
7	LiClO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	3	53	56	53	^c
8	LiClO_4	F	3.2	56	57	56	^c
9	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.1 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	1.9	25	70	42	0.6
10	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.2 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	4.2	62	68	54	1.6
11	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.3 M	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	4.9	57	86	74	1
12	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.2 M	CF_3	5	78	64	50	1.8
13	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.2 M	CF_3 ^a	10.4	62	84	76	2.4
14	$n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ 0.2 M	CF_3 ^b	4.8	68	36	39	5.3

^a A partir de 20 mmole de $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$. ^b A partir de 20 millimole de $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ + 1 mmole de NiCl_2L_2 + 5 millimole de L. ^c Non déterminée.

conversion de l'halogénure τ (en %) ainsi que le rendement chimique R_C (en %): rapport du nombre de mole d'acide isolé au nombre de mole d'halogénure transformé. Le rendement faradique R_F (en %) est déterminé selon $R_F = \frac{100 \times n \times 2F}{Q}$

où Q représente la quantité d'électricité consommée au cours de l'électrolyse et F 96500 C mole⁻¹.

Nous avons également indiqué la quantité d'hydrocarbure C_6H_5Y formée lorsqu'elle a été déterminée.

Dans certaines conditions les acides désirés: *p*-FC₆H₄CO₂H, *p*-C₆H₅OC₆H₄-CO₂H et *p*-CF₃C₆H₄CO₂H ont pu être obtenus avec des rendements chimiques et faradiques acceptables (essais 4, 5, 10, 11, 12 et 13).

Les essais 1 et 3 d'une part, 13 et 14 d'autre part, permettent de comparer l'efficacité de NiCl₂D et de NiCl₂L₂ avec un excès de L comme catalyseurs. L'utilisation de la triphénylphosphine (L) en excès conduit à des taux de conversion, généralement, plus élevés, il n'y a donc pas de désactivation complète du catalyseur; toutefois, les rendements restent faibles même si L est en net excès [9] lorsque l'électrolyse est menée jusqu'à son terme (essai 14). Dans les deux cas l'électrolyse est lente (10 à 15 h) par suite d'une désactivation progressive des espèces catalytiques.

Nous avons cherché à éviter les désactivations en ajoutant d'autres halogénures organiques au milieu [9]. Le bromobutane réagit très rapidement avec le nickel zérovalent et fournit une espèce très facilement réductible [10]. La comparaison des essais 3 et 4 montre l'intérêt de sa présence sur le rendement en acide *para*-fluorobenzoïque formé lorsque le catalyseur est NiCl₂D. Nous n'avons observé ni la formation d'acide pentanoïque C₄H₉CO₂H ni celle de *p*-FC₆H₄C₄H₉. L'addition de BuBr diminue la durée de l'électrolyse: en effet, au début de la seconde étape de l'électrolyse la densité de courant peut dépasser 20 mA/cm² puis se stabilise très vite vers 10 mA/cm² pendant environ 3 h; ce qui limite la durée de l'électrolyse à environ 4 h. En général, en absence de BuBr, la densité de courant d'électrolyse ne dépasse pas 5 mA/cm².

Nous pensons que le bromobutane capte rapidement Ni⁰D et diminue sa concentration instantanée au voisinage de l'électrode. La réduction électrochimique du complexe obtenu régénère Ni⁰D qui peut ainsi réagir soit avec BuBr, soit avec *p*-FC₆H₄Br plutôt que de se transformer en Ni⁰D₂ inactif par un mécanisme bimoléculaire. Les produits de transformation de BuBr, volatils, ne gênent pas l'isolement de l'acide cherché; par contre, le rendement faradique est automatiquement moins élevé.

La désactivation du catalyseur devient plus probable quand la concentration en *p*-BrC₆H₄Y diminue. Nous avons examiné le comportement du système en utilisant un mélange équimoléculaire de *para*-bromofluorobenzène et de *para*-bromoanisole qui réagit beaucoup moins vite avec le nickel zérovalent. Comme prévu le *para*-fluorobenzène est consommé le premier et le courant d'électrolyse diminue beaucoup moins vite au cours de l'électrolyse (la densité de courant se stabilise autour de 10 mA/cm² pendant environ 4 h). Par contre, il diminue rapidement ensuite c'est-à-dire quand les 2/3 du *para*-fluorobenzène ont été consommés. Le rendement chimique est excellent (essai 5), mais le produit cherché est alors mélangé à une faible proportion d'acide anisique qu'il faut éliminer.

La comparaison entre les essais 3 et 8 ou entre 6 et 7 indique un léger avantage à utiliser le mode B plutôt que le mode A. Le mode A permet, en principe, d'éviter la

présence simultanée de nickel bivalent NiCl_2D et d'anion benzoate pouvant conduire à la formation de benzoate de nickel électrochimiquement inactif. Mais il semble qu'au cours de la première étape, une partie du composé $p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NiBrD}$ se décompose dès la température ordinaire en libérant Ni^0D_2 inactif vis à vis de $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Y}$. Il devient finalement plus avantageux d'éviter l'accumulation du composé $p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{NiBrD}$ en réalisant la carbonatation de son produit de réduction électrochimique au fur et à mesure de sa formation (mode B).

L'utilisation de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium plutôt que de perchlorate de lithium comme électrolyte indifférent présente un avantage certain (essais 7 et 11) tout au moins à concentration 0.3 M. La comparaison des essais 9, 10 et 11 montre l'intérêt d'utiliser un électrolyte suffisamment concentré.

On peut également noter que la présence d'un substituant modérément donneur d'électron ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\sigma = -0.32$) conduit à un taux de conversion généralement plus faible que dans le cas de substituants attracteurs (F, $\sigma = 0.062$; CF_3 , $\sigma = 0.54$) (comparaison des essais 3 et 6, 7 et 8, 10 et 12). En effet, l'insertion de Ni^0D devient plus lente dans la liaison C-Br soumise à un effet modérément donneur et la désactivation de Ni^0D est plus probable. Néanmoins, les résultats restent satisfaisants notamment en ce qui concerne le rendement chimique.

Enfin, la comparaison entre les essais 10 et 13 montre l'intérêt d'utiliser une solution aussi concentrée que possible en halogénure aromatique; cependant, lorsque la proportion de catalyseur est trop faible, la durée d'électrolyse et le pourcentage de catalyseur qui se désactive tendent à augmenter. D'un autre côté, quand la concentration en catalyseur est trop forte l'échauffement du milieu par effet Joule favorise la formation de biaryle. 10^{-3} mole de catalyseur pour 100 ml de solution nous ont paru constituer un bon compromis.

IV. Conclusion

En présence de catalyseurs contenant de la triphénylphosphine en excès, la carboxylation électrochimique des halogénures aromatiques donne de bons résultats à faible taux de conversion [10].

L'utilisation de NiCl_2 diphos permet d'obtenir de bons résultats même à fort taux de conversion (électrolyse exhaustive). Il en résulte que la méthode peut être utilisée à des fins préparatives dans des conditions douces de température, de pression et de potentiel imposé. La méthode est applicable avec des halogénures *para*-substitués par des groupements accepteurs (F et CF_3) ou modérément donneurs.

La transformation des espèces catalytiques en espèces inactives constitue le principal facteur limitant les taux de conversion et les rendements. Cette désactivation peut être évitée dans une large mesure en ajoutant d'autres halogénures organiques au milieu réactionnel ou en augmentant la concentration du dérivé halogéné à carboxyler.

Partie expérimentale

(1) Produits utilisés

Le THF a été distillé sur naphthalène sodium et HMPT sur LiAlH_4 immédiatement avant usage.

NBu_4BF_4 est préparé comme Et_4NBF_4 [14] par double échange entre NBu_4Br et NaBF_4 ; insoluble dans l'eau froide, il est purifié par recristallisation dans l'eau

chaude. Les électrolytes indifférents NBu_4BF_4 et LiClO_4 ont été séchés sous vide pendant plusieurs jours.

NiCl_2 -diphos a été synthétisé selon la méthode de Booth et Chatt [15].

Les halogénures aromatiques ont été utilisés sous leur forme commerciale (Fluka, Janssen).

(2) Appareillage électrochimique

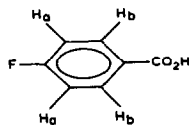
Les relevés électrochimiques et les électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectués à l'aide d'appareillage Solea-Tacussel (potentiostat PRT 40-1X, intégrateur coulométrique IG5LN, millivoltmètre minisis 6000, pilote type TPPRT).

(3) Isolement et caractérisation des acides formés

Après électrolyse, la solution est d'abord traitée par HCl à 10% jusqu'à pH 1 stable; après extraction à l'éther, on extrait la phase étherée par de la soude concentrée. L'acide aromatique est alors précipité dans la phase aqueuse par ajout d' HCl concentré. Après redissolution de l'acide organique dans l'éther, séchage sur Na_2SO_4 , on évapore l'éther; l'acide est alors isolé, séché et caractérisé.

Les acides isolés ont été identifiés par leur spectre infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 580) et leur spectre de RMN ^1H (spectromètre JEOL 60 MHz). Leur point de fusion a été déterminé à l'aide d'un appareil BUCHI 510. Les produits de la réaction autres que l'acide formé ont été analysés par chromatographie en phase vapeur (chromatographe GIRDEL série 30 muni d'une colonne SE30 de 2.50 mètres de longueur). Les rendements obtenus ont été déterminés à partir d'étalons internes (biphényle, bibenzyle, éthylbenzène).

(a) Synthèse, de $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. P_F 182°C, Litt. [3]: P_F 182°C; IR (KBr): $\nu(\text{O-H})$ 3500–2500 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1685 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$ 1610, 1510, 1465 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H para-disubstitués})$ 850 cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3 + TMS): t(dd), 2H, 7.05 ppm (H_a) dans



$J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 8 Hz, $J(\text{H}_a\text{F})$ 8 Hz; dd, 2H, 8 ppm (H_b), $J(\text{H}_b\text{F})$ 4 Hz; s, 1H, \approx 9 ppm, (O-H); masse: $m/e = 140, 123$ (100%), 95, 75.

(b) Synthèse de $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. P_F 159°C, litt. [16]: P_F 159–161°C; IR (KBr): $\nu(\text{O-H})$ 3300–2500 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1685 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$ 1607, 1510, 1457 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1245 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H monosubstitué})$ 750, 690 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H para-disubstitués})$ 850 cm^{-1} ; RMN ^1H (CD_3COCD_3 + TMS): m, 7H, 6.9–7.6 ppm (H_a); d, 2H, 8 ppm (H_b), m, 1H, 8.8 ppm (O-H).

(c) Synthèse de $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. P_F 219°C, litt. [17]: P_F 219–220°C; IR (KBr), $\nu(\text{O-H})$ 3500–2500 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1700 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$ 1590, 1520, 1430 cm^{-1} , $\nu(\text{CF}_3 \text{ aryl})$ 1320, 1175 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H para-disubstitué})$ 860 cm^{-1} ; RMN ^1H (CD_3COCD_3 + TMS): d, 2H, 7.9 ppm (H_a $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 10 Hz; d, 2H, 8.25 ppm (H_b) $J(\text{H}_b\text{H}_a)$ 10 Hz; m, 1H, 9.5 ppm (O-H).

Remerciements

Les auteurs remercient la SNPE et le CNRS pour leur soutien financier dans le cadre du "groupement scientifique CO₂".

Bibliographie

- 1 (a) Britain Patent No. 1169138, 1968; (b) N. Yasutata, U. Hitoshi, U. Susumu, *Chem. Pharm. Bull.*, 25 (1977) 1911.
- 2 U.S. Patent No. 3141823, 1964.
- 3 L.D. Fosdick et E.E. Campaigne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 974.
- 4 R.J. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2346.
- 5 S. Patai *The chemistry of carboxylic acids and esters*, Chapitre 4 p. 137, Interscience publisher, New York 1969.
- 6 J.J. Brunet, C. Sidot et P. Caubere, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1166.
- 7 T. Matsue, S. Kitahara et T. Osa, *Deuki Kagaku*, 9 (1982) 732.
- 8 F. Barba, A. Guirado et A. Zapata, *Electroch. Acta*, 27 (1982) 1335.
- 9 M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon et J.F. Fauvarque, *Nouv. J. Chimie*, 5 (1981) 621.
- 10 M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. Perichon et J.F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 435.
- 11 Une étude électroanalytique approfondie sera soumise pour publication dans *J. Electroanal. Chem.*
- 12 M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi et Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 279.
- 13 K. Kham, C. Chevrot et J. Perichon, *Bull. Soc. Chim.*, (1977) 243.
- 14 D.B. Clark, M. Fleishmann et D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 36 (1972) 137.
- 15 G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3238.
- 16 W. Langham, R.Q. Brewster et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 545.
- 17 A. Mooradian et C.M. Suter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3507.