

## Les composés d'insertion du graphite comme précurseurs de métaux finement divisés

### I. Couplage d'halogénures benzyliques

**P. Marceau, F. Beguin**

*C.R.S.O.C.I., C.N.R.S., 1B, rue de la Férollerie, 45071 Orleans Cédex 02 (France)*

**et G. Guillaumet**

*Université d'Orléans, Laboratoire de Chimie Organique, B.P. 6759, 45067 Orleans Cédex 2 (France)*

(Reçu le 27 juillet 1987)

#### Abstract

The reduction of a nickel salt by the intercalation compound  $KC_8$ , results in highly dispersed nickel on graphite, which has been used as a coupling reagent for benzyl chloride. The yield and the selectivity of the reaction were slightly improved when nickel-copper bimetallic clusters were used. The properties of these mixtures are illustrated by the coupling of various substituted benzyl halides. Functional groups such as methoxy-, chloro-, bromo-, nitro-, cyano-, trifluoromethyl- and alkoxy-carbonyl groups, on the aromatic ring, were not affected by the conditions employed.

#### Résumé

Le nickel finement dispersé sur graphite, préparé en réduisant un sel de nickel par le composé d'insertion  $KC_8$ , a été utilisé comme réactif de couplage du chlorure de benzyle. Une amélioration sensible du rendement et de la sélectivité a été obtenue par l'emploi d'agrégats bimétalliques nickel-cuivre. Les propriétés de ces combinaisons sont illustrées dans le couplage de divers halogénures de benzyle substitués. Les groupements fonctionnels présents sur le noyau aromatique (méthoxy, chloro, bromo, nitro, cyano, trifluorométhyle et alkoxy-carbonyl) ne sont pas attaqués dans les conditions utilisées.

## Introduction

Les méthodes de couplage de molécules organiques halogénées utilisant les métaux alcalins ou les complexes de métaux de transition donnent de bons résultats avec les halogénures de benzyle; par exemple, le titane [1] le vanadium [2], le chrome [3] et le tungstène [4] obtenus par réduction d'un sel métallique par l'hydrure mixte d'aluminium et de lithium, ont été utilisés comme réactifs de couplage. Les complexes du nickel(I) [5], du cobalt(I) [6], du vanadium(II) [7] et les métaux carbonyles (nickel [8,9], cobalt [10], fer [11,12,13], molybdène [14], tungstène [4]) ainsi que le fer métallique [15,16] se sont également avérés performants. L'inconvénient de ces réactifs est qu'ils sont incompatibles avec des fonctions fragiles présentes sur la molécule.

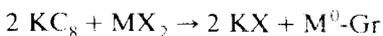
Le nickel métallique préparé par réduction d'un halogénure de nickel au moyen de naphthalène-lithium [17], par réduction de  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  par du zinc en présence de iodure de tétraéthylammonium [18] présente l'avantage de préserver les groupements fonctionnels des halogénures de benzyle substitués: l'inconvénient de ces méthodes tient à la présence de ligands et de molécules adjuvantes qui ne facilitent pas la séparation des produits finis.

L'objet de ce travail est la mise au point d'une méthode simple et sélective de couplage d'halogénures de benzyle utilisant du nickel hautement dispersé préparé par réduction d'un sel de nickel par le composé d'insertion du graphite  $\text{KC}_8$  [19].

Dans les procédés utilisés habituellement, le dérivé provenant de la réduction est également formé en quantité non négligeable à côté du produit de couplage normalement attendu. En s'inspirant des travaux sur les catalyseurs bimétalliques utilisés en pétrochimie [20], nous avons eu l'idée d'associer une faible quantité de cuivre au nickel afin de limiter la réduction et les réactions secondaires de polycondensation.

## Résultats et discussion

Le métal finement dispersé sur le graphite  $\text{M}^0\text{-Gr}$  est préparé en faisant réagir du  $\text{KC}_8$  (5 mmol) sur un sel du métal (2,5 mmol) en suspension dans le tétrahydrofurane (THF) ou le diméthoxy-1,2 éthane (DME) anhydres:

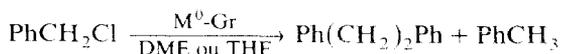


(X = Br, OAc, I; M = Ni, Cu, Co)

L'existence du métal à l'état  $\text{M}^0$  a été mise en évidence par spectroscopie d'électrons XPS [21].

### *Mise au point des conditions expérimentales*

Les essais préliminaires afin d'optimiser les conditions expérimentales ont été effectués sur le chlorure de benzyle:



Parmi les différents métaux utilisés (Ni, Co, Cu), seul le nickel permet d'obtenir des résultats réellement satisfaisants. Au niveau des solvants, le DME donne de meilleurs rendements que le THF car permettant de travailler à température plus élevée.

L'efficacité optimale du Ni<sup>0</sup> a été observée pour des temps de préparation de l'ordre de 3 h. Le temps de la réaction de couplage a été fixé à 20 h de façon à consommer un maximum d'halogénure de benzyle.

Trois sels de nickel ont été expérimentés: le bromure, l'iodure et l'acétate de nickel; des résultats à peu près semblables ont été obtenus avec NiBr<sub>2</sub> et Ni(OAc)<sub>2</sub>; par contre l'utilisation de NiI<sub>2</sub> s'avère assez décevante.

Pour les essais comparatifs, nous avons porté notre choix sur NiBr<sub>2</sub>. Différentes proportions PhCH<sub>2</sub>Cl/Ni ont été essayées; les meilleurs rendements globaux (bibenzyle 76%, toluène 9%) ont été obtenus pour un rapport de 1. Toutefois des quantités notables de sous produits sont décelables au sein du milieu réactionnel. En vue de limiter la formation de ces dérivés secondaires, nous avons utilisé des agrégats bimétalliques préparés par réduction d'un mélange de NiBr<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub> au moyen de KC<sub>8</sub>. L'emploi de 10% de cuivre permet d'augmenter le rendement en bibenzyle par rapport à celui enregistré avec le nickel seul (87 et 76%, respectivement) et à diminuer le rendement en toluène de 9 à 4%; d'autre part la présence de cuivre inhibe la formation de produits secondaires de polycondensation. L'utilisation de quantités supérieures de cuivre donne des résultats comparables à ceux obtenus avec le nickel seul.

Avec le chlorure de benzyle, l'agrégat nickel-cuivre permet donc une sélectivité couplage/réduction nettement supérieure à celle obtenue par Rieke et coll. [17]. Les conditions opératoires optimales mises au point avec ce réactif seront utilisées pour la suite de ce travail concernant le couplage des halogénures benzyliques substitués.

#### Application aux halogénures de benzyle substitués (Tableau 1)

Dans les conditions opératoires fixées précédemment, le bromure de benzyle (essai no. 1) donne un meilleur rendement en produit de couplage que le dérivé chloré correspondant (essai no. 2).

Tableau 1

Couplage d'halogénures de benzyle par le réactif Ni-Cu-Gr <sup>a</sup>

No.	Y C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> X	Produits formés (%) <sup>b</sup>	
		Couplage	Réduction
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	87	4
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	99	1
3	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	85	ε
4	3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	89	ε
5	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	54	<sup>c</sup>
6	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	62	1
7	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	51	1
8	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	90	0
9	4-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	85	0
10	4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	0	65
11	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	90	10

<sup>a</sup> Temps de préparation du réactif: 3 h; temps de réaction: 20 h; solvant: DME à 85 °C; Y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>X/Ni = 1; Ni/Cu = 9. <sup>b</sup> Les rendements en produit de couplage sont déterminés par isolement des composés à l'état pur, sauf pour les essais no. 1 et 2 avec le chlorure et le bromure de benzyle où ils sont obtenus par CPG; les rendements en produit de réduction sont déterminés par CPG, exception faite de l'essai no. 10 où l'acide *para* toluïque a été isolé. <sup>c</sup> Non déterminé.

Les diverses molécules étudiées conduisent au produit dupliqué, excepté l'acide *para* bromométhyl benzoïque (essai no. 10) qui est uniquement converti en produit de réduction (acide *para* toluïque), confirmant ainsi les résultats obtenus par Rieke et coll. [17].

Les fonctions présentes sur le cycle aromatique ne sont pas modifiées au cours de la réaction: en particulier dans le cas du *para* chloro chlorure de benzyle (essai no. 3) et du *para* bromo bromure de benzyle (essai no. 8) la liaison carbone aromatique-halogène reste insensible aux réactifs métalliques utilisés.

Les réactions effectuées ont montré une bonne sélectivité en dérivé de couplage puisque la proportion de produit de réduction obtenu est faible (exception faite pour l'acide *para* bromométhyl benzoïque). Le *para* bromo bromure de benzyle (essai no. 8) et le carbométhoxy bromure de benzyle (essai no. 9) donnent des rendements excellents en produits de couplage sans formation de produits de réduction. Seules les réactions effectuées avec le *para* nitro chlorure de benzyle (essai no. 5), le *para* cyano chlorure de benzyle (essai no. 6) et le *mé*ta trifluorométhyl chlorure de benzyle (essai no. 7) n'ont donné que des résultats moyens: à signaler toutefois qu'avec le *para* nitro chlorure de benzyle, 36% du produit de départ ont été récupérés.

## Conclusion

De notre travail, il ressort que le nickel finement divisé, préparé à partir d'un composé d'insertion du graphite s'avère un réactif sélectif et doux dans la réaction de couplage du chlorure de benzyle. Toutefois, l'utilisation d'agrégats bimétalliques nickel-cuivre permet d'améliorer sensiblement la sélectivité et d'atteindre des rendements satisfaisants en produits de duplication.

## Partie expérimentale

Les rendements obtenus avec le chlorure de benzyle ont été déterminés par CPG par la méthode de l'étalon interne (biphényle) avec un chromatographe Girdel série 300 équipé d'une colonne de 1.5 m à 10% de SE30 sur Chromosorb.

Les solvants utilisés ont été distillés une fois en présence de phénanthrène potassium et une deuxième fois *in situ* dans le réacteur sous atmosphère d'argon.

Le mélange réactionnel, une fois extrait, est analysé par CPG dans la mesure où les produits sont vaporisables, et (ou) séparé par chromatographie sur silice Merck de granulométrie 0.063–0.200 mm avec comme éluant un mélange éther/éther de pétrole (10/90); les fractions isolées sont ensuite pesées.

Les points de fusion des produits obtenus sont comparés avec ceux mentionnés dans la littérature.

### Préparation de $KC_8$

Le graphiture  $KC_8$  est préparé sous  $10^{-6}$  torr par la méthode isobare du tube à deux boules à partir de 5 g de graphite de Ceylan (granulométrie 40–60  $\mu$ m) avec des températures  $T_G$  210°C pour la phase graphitique et  $T_M$  165°C pour le potassium [22]. Le produit obtenu est réparti dans dix ampoules équipées chacune d'un joint fragile à raison d'environ exactement 700 mg de  $KC_8$  par ampoule.

### Mode opératoire

*Cas des essais avec le nickel seul.* 2.5 mmol de NiBr<sub>2</sub> préalablement séchées à 150 °C sont introduites dans un ballon à trois cols; l'ensemble est chauffé à 150 °C sous courant d'argon durant 18 h pour éliminer les traces d'eau résiduelles. Environ 10 ml de DME sont distillés in situ dans le réacteur, la suspension est agitée quelques minutes à température ambiante. 5 mmol de KC<sub>8</sub> sont introduites en cassant avec une masselotte aimantée le joint fragile de l'ampoule connectée sur un rodage du réacteur, la couleur de la phase graphitique passe spontanément du jaune doré au noir. Une fois la suspension agitée à 85 °C sous argon durant 3 h, 2.5 mmol de chlorure de benzyle en solution dans le DME sont ajoutées au milieu réactionnel, en maintenant l'agitation 20 h à 85 °C toujours sous argon. Après hydrolyse du mélange par 25 ml d'HCl 1 N puis addition de 25 ml d'éther éthylique la suspension est vigoureusement agitée quelques minutes puis filtrée. Le solide ainsi obtenu est rincé à l'éther éthylique et au chlorure de méthylène. La phase aqueuse est extraite deux fois à l'éther éthylique, les phases organiques sont réunies et, après évaporation du solvant, le mélange réactionnel est analysé par CPG en utilisant comme étalon interne: le biphényle.

*Cas des essais avec l'agrégat bimétallique nickel-cuivre.* 2.25 mmol de NiBr<sub>2</sub> et 0.25 mmol de CuCl<sub>2</sub> préalablement séchées à 150 °C sont introduites dans un ballon à trois cols. La suite du mode opératoire est identique à celui décrit précédemment (2.3 mmol d'halogénure de benzyle sont utilisées). Le mélange réactionnel est analysé par CPG et (ou) chromatographie sur silice.

Les produits isolés présentent des caractéristiques spectrales et analytiques comparables à celles décrites dans la littérature.

### Bibliographie

- 1 G.A. Olah, G.K.S. Prakash, *Synthesis*, (1976) 607.
- 2 T.L. Ho, G.A. Olah, *Synthesis*, (1977) 170.
- 3 Y. Okude, T. Hiyonna, H. Nazaki, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 3829.
- 4 Y. Fujiwara, R. Ishikawa, S. Terarishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 589.
- 5 I. Hashimoto, N. Tsuruta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3748.
- 6 Y. Yamada, D. Momose, *Chem. Lett.*, (1981) 1277.
- 7 T.A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4158.
- 8 E. Yashirato, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 869.
- 9 T. Kuniada, T. Tamura, J. Takizawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 885.
- 10 D. Seyferth, M.D. Millar, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 373.
- 11 C.E. Coffey, *J. Org. Chem.*, 83 (1961) 1623.
- 12 S. Nakanishi, T. Oda, T. Ueda, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, (1978) 1309.
- 13 I. Rhee, N. Mizuta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41 (1968) 1417.
- 14 H. Alper, D.D. Roches, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 806.
- 15 Y. Ogata, R. Oda, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 21 (1942) 616.
- 16 H. Nozaki, R. Noyori, *Tetrahedron*, 22 (1966) 2163.
- 17 S.C. Inaba, H. Matsumoto, R.D. Rieke, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 2093.
- 18 M. Iyoda, M. Sakaitani, H. Otsuka, M. Oda, *Chem. Lett.*, (1985) 127.
- 19 D. Savoia, E. Tagliavani, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.*, (1981) 5340.
- 20 J.H. Sinfelt, *J. Catalysis*, 29 (1973) 308.
- 21 R. Erre, A. Messaoudi, F. Beguin, *Synthetic Metals*, 23 (1988) 493.
- 22 A. Herold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1955) 999.