

Synthèse électrochimique d'esters arylacétique et arylpropionique via des complexes du nickel

J.C. Folest, J. Périchon, J.F. Fauvarque, A. Jutand

Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (L.E.C.S.O.) C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant 94320 THIAIS (France)

(Reçu le 20 juillet 1987; modifié le 5 septembre 1987)

Abstract

Aryl acetic and aryl propionic esters are obtained by an electrochemical process. The σ -arylnickel complex ArNiXL_2 ($L = \text{PPh}_3$) obtained in the presence of an aromatic halide with THF/HMPT or THF/NMP as solvent reacts with α halide aliphatic esters to give the corresponding aryl-substituted esters.

Résumé

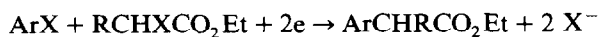
La synthèse d'esters arylacétique ou arylpropionique est réalisée par voie électrochimique. On réduit électrochimiquement un sel de nickel(II) associé à la triphénylphosphine, en présence d'un halogénure aromatique en milieu solvant mixte THF/HMPT ou THF/NMP. Le complexe σ arylnickel ArNiXL_2 obtenu réagit avec les esters α -halogénés aliphatiques pour former l'ester aromatique substitué correspondant.

Introduction

Le couplage entre des halogénures aromatiques ArX et des halogénoesters RCHXCO_2Et pour former des esters arylacétiques ou arylpropioniques peut se faire soit par réaction entre l'organozincique [1] ou l'organomagnésien [2] dérivé de ArX , et l'halogénoester, soit encore par réaction entre ArX et le zincique issu de RCHXCO_2Et [3,4]. Les deux types de réactions sont catalysés par des complexes zérovalents du nickel, en particulier le nickel zérovalent tétrakis(triphénylphosphine).

Résultats et discussions

Nous avons tenté de réaliser ces réactions de couplage par voie électrochimique directement à partir de ArX et de l' α -halogénoester selon:



en présence d'un précurseur catalytique constitué par un halogénure de nickel(II) associé à divers ligandes mono ou bidentés. La réduction électrochimique de NiX_2L_2 dans différents milieux solvants permet en effet d'aboutir aisément au nickel zérovalent Ni^0L_4 qui réagit rapidement avec ArX pour donner le complexe σ arylnickel ArNiXL_2 lui-même électroréductible en donnant les produits de réduction de ArX , ArH ou Ar-Ar selon les conditions expérimentales [5,6].

Lorsque l'on effectue la réduction électrochimique en milieu THF/HMPT (50% de chaque en volume) d'un mélange 0.3 M en $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{Cl})$ et 0.6 M en $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ en présence de NiBr_2 Diphos (Diphos = 1,2 bis diphénylphosphinoéthane), on forme le produit de couplage $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$ avec des rendements de 50 à 70% par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ initiale [7].

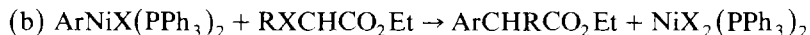
Par contre lorsque on effectue l'électrolyse d'un mélange de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ et de $\text{XCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) que ce soit au potentiel de réduction de Ni^{II} en Ni^0 ou à celui de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NiX}$, on ne forme que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$, $\text{EtCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ et, après épuisement du chloroester, du biphenyl. Des résultats identiques sont obtenus en remplaçant le diphos par la triphénylphosphine PPh_3 .

Des études électroanalytiques ont montré que ces différences de comportement étaient dues à des réactivités différentes des Ni^0 vis-à-vis des divers halogénures [6,8]. Dans le premier cas, les réactivités de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{Cl})$ et $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ sont voisines. On peut alors former $\text{C}_6\text{H}_5\text{NiXL}_2$ et le réduire en présence de $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Dans le second cas, $\text{XCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ réagit beaucoup plus rapidement avec Ni^0L_4 que $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ et on ne peut donc former $\text{C}_6\text{H}_5\text{NiXL}_2$ qu'après avoir épuisé la majeure partie de $\text{XCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$.

Ces résultats négatifs nous ont conduit à envisager une procédure en deux étapes: -Préparation de ArNiXL_2 par électroréduction de $\text{NiX}_2\text{-nPPH}_3$ en présence de ArX :



-réaction chimique de $\text{ArNiX}(\text{PPh}_3)_2$ avec RCHXCO_2Et :



En milieu solvant THF/HMPT ou THF/*N*-méthylpyrrolidone (NMP), la réaction (a) est quasi quantitative à condition d'une part d'être en excès de PPh_3 par rapport au nickel (au moins 5 par équivalent de Ni^{II}) et d'autre part de fixer exactement le potentiel de la cathode au niveau de la transition $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$, soit -1,2 V/ECS. Si il n'en est pas ainsi, on forme outre ArNiX , caractérisé par son comportement électrochimique [6], du biaryl Ar-Ar .

L'ajout de RCHXCO_2Et à la solution de ArNiXL_2 permet (réaction (b)) de régénérer lentement $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$, mis en évidence par sa réduction électrochimique, ainsi que le produit de couplage. Il est alors possible de recommencer un cycle réactionnel.

La réaction (b), effectuée en présence d'une amine tertiaire (Et_3N), devient rapide. On forme bien le produit de couplage, mais le nickel(II) formé se trouve complexé par l'amine sous une forme non électroréductible, et le cycle réactionnel ne peut plus se poursuivre.

Les résultats obtenus pour un cycle réactionnel sont présentés dans le tableau. Les rendements en produit de couplage sont des rendements faradiques: ρ_F (moles de $\text{ArCHRCO}_2\text{Et}$ formées/moles d'électrons qui ont été nécessaires pour réduire (Ni^{II}).

ArX (millimoles)	XCHRCO ₂ Et (millimoles)	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ (millimoles)	Solvant	ArCHRCO ₂ Et (millimoles)	
C ₆ H ₅ Br(10)	BrCH ₂ CO ₂ Et(0.9)	(1)	THF-HMPT	0.6	73
C ₆ H ₅ Br(10)	BrCH ₂ CO ₂ Et(0.7)	(1)	THF-NMP	0.4	70
C ₆ H ₅ Cl(10)	BrCH ₂ CO ₂ Et(0.7)	(1)	THF-HMPT	0.3	30
C ₆ H ₅ Cl(10)	ClCH ₂ CO ₂ Et(2.5)	(1)	THF-NMP	0.6	55
C ₆ H ₅ Br(10)	CH ₃ CHBrCO ₂ Et(0.75)	(1.25)	THF-HMPT	0.5 ^a	35
C ₆ H ₅ Br(2.5)	CH ₃ CHBrCO ₂ Et(2.5)	(1.25)	THF-HMPT	1.1 ^b	85

^a Température de 40 ° C.

^b Réaction effectuée en présence de 10 millimoles de Et₃N.

Dans les mêmes conditions, on peut coupler en milieu THF-NMP, ClCH₂COCH₃ avec C₆H₅Br avec des rendements en produit de couplage du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec BrCH₂CO₂Et.

Partie expérimentale

La cellule d'électrolyse à compartiments séparés a déjà été décrite [7]. Les électrolyses sont menées à potentiel constant de -1.2 V/ECS sur une cathode d'or ou de mercure.

Les solvants, THF, HMPT et DMF, utilisés sous forme de mélange à volume égal, sont distillés selon des techniques déjà décrites. Ils sont rendus conducteurs par LiClO₄ 0.3 M ou NBu₄ClO₄ 0.2 M.

Les produits formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne O.V. 101 (3.5 m, 10% sur chromosorb 100-200), après hydrolyse et extraction à l'éther de prélèvements de 200 μl de solution. Ils ont été isolés selon la technique de chromatographie éclair et identifiés par spectrographie de masse et RMN.

Bibliographie

- 1 T. Klingstedt, T. Frejd, *Organometallics*, 2 (1983) 598.
- 2 T. Amavo, K. Yoshilawa, T. Sano, Y. Ohuchi, M. Shiono, M. Ishiguro, Y. Fujita, *Synthetic Comm.*, 16 (1986) 499.
- 3 a) J.F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 273.
b) J.F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) C17.
- 4 T. Sato, T. Itoh, T. Fujisawa, *Chemistry Letters*, (1982) 1559.
- 5 a) G. Schiavon, G. Bontempelli, B. Corain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1074.
b) G. Schiavon, G. Bontempelli, M. Denobili, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta*, 42 (1980) 211.
c) G. Schiavon, G. Bontempelli, F. Magno, S. Daniele, *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1982) 91.
- 6 M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. Perichon, J.F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 435.
- 7 S. Mabrouk, Thèse de 3e cycle Paris VI (1986).
- 8 J.F. Fauvarque, J.C. Folest, J. Perichon, A. Jutand, French Patent, 8417175 (1984).