

ELECTROCATALYSE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL DE LA SYNTHÈSE D'IODURES  
 AROMATIQUES OU VINyliQUES A PARTIR DE DERIVES BROMES CORRESPONDANTS

Gilbert MEYER, Yolande ROLLIN et Jacques PERICHON

Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique

2, rue Henri-Dunant 94320 THIAIS (France)

ABSTRACT

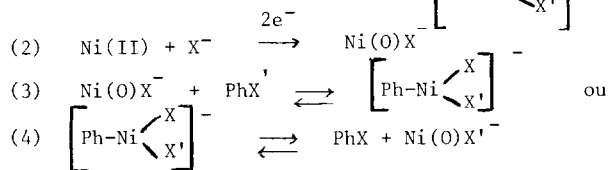
In the solvent N-methyl-2-pyrrolidone the electrochemical reduction of nickel bromide in the presence of potassium iodide, leads to Ni(O) species which are very efficient in the catalytic halogen exchange. Conversion of non-activated aromatic bromides into the corresponding iodides is achieved in good yields, specially when anisole is added to the medium.

La synthèse d'iodures aromatiques ou vinyliques par échange d'halogène selon :



est assez difficile, puisque par exemple de telles réactions doivent être conduites en milieu solvant HMPT à 160° C en présence d'un grand excès de CuI et KI<sup>1</sup>. Un effet catalytique est obtenu à partir de complexes du nickel, l'équilibre d'échange I<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup> pouvant ainsi être atteint par utilisation d'un complexe Ni(O) associé à PET<sub>3</sub><sup>2</sup>. De leur côté OKAMOTO et coll.<sup>3</sup>, ont employé, en milieu HMPT, le sel NiBr<sub>2</sub>, en présence de poudre de zinc, agissant vraisemblablement en tant que réducteur du Ni(II) en Ni(O).

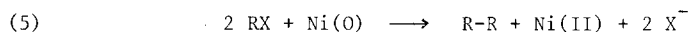
Pour notre part, nous avons déjà mis en évidence, que l'électroréduction d'un sel de Ni(II) en présence d'ions halogénures (X = Br ou Cl) en excès permet d'aboutir à une espèce Ni(O)X<sup>-</sup> qui réagit rapidement avec PhX' (X' = I ou Br) pour conduire transitoirement à un complexe aryl nickel dihalogéné  $\left[ \text{Ph-Ni} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{X}' \end{matrix} \right]^-$  en équilibre avec PhX et PhX'<sup>4</sup> :



Ainsi, si l'électroréduction de PhI est menée en présence de Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> et de quantités catalytiques de Ni(II), il y a transformation quantitative de PhI en PhBr ou PhCl.

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus concernant la réaction (1) lorsque l'électroréduction de quantités catalytiques de Ni(II) est effectuée en présence de divers bromures aromatiques ou vinyliques et d'ions I<sup>-</sup> en excès, en milieu solvant N-méthylpyrrolidone (NMP) contenant ou non différents ligandes du Ni(O). Sur le plan expérimental les réactions ont lieu dans une cellule d'électrolyse sans séparateur. L'anode est un barreau de magnésium entouré par une grille d'acier inoxydable jouant le rôle de

cathode (surface 20 cm<sup>2</sup>). La densité de courant constante imposée entre les deux électrodes est de 0,75 mA/cm<sup>2</sup>. Dans ces conditions, le potentiel de la cathode est voisin de celui du système Ni(II)/Ni(0) et l'électrolyse est arrêtée après passage de 2 à 2,5 moles d'électrons par mole de Ni(II), ce qui correspond à une durée de réaction de l'ordre de 1 heure. Cette durée est relative dans la majorité des cas à une situation optimale. Selon nos observations en effet, un taux d'électrolyse plus faible correspond à un taux modéré de transformation de RBr, ce qui s'explique facilement par une moindre quantité de catalyseur formé et un temps de réaction plus court. Par contre, si on prolonge l'électrolyse afin de poursuivre la conversion de RBr, le rendement chimique en RI diminue, le Ni(0) agissant aussi comme catalyseur de la réduction du dérivé halogéné. L'électricité sert alors par régénération du système catalytique à entretenir l'électroréduction dimérisante :



Dans les conditions générales, la solution initiale de NMP (30 ml) est 10<sup>-2</sup> M en Ni(II), 0,1 à 0,2 M (3 à 6 millimoles) en bromure d'aryle ou de vinyle, 1 M (30 millimoles) en KI. Elle est portée à 90° C sous argon et agitée par l'intermédiaire d'un barreau aimanté. Après électrolyse, les produits présents dans la solution sont extraits à l'éther, après hydrolyse acide, et analysés par chromatographie gazeuse.

Le tableau I donne les résultats obtenus à partir de PhBr.

TABLEAU I

Catalyseur	PhBr transformé %	PhI formé par rapport à PhBr transformé (%)
Sans catalyseur	5	0
NiBr <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	80	60
NiBr <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	20 <sup>(a)</sup>	70
NiBr <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	55 <sup>(b)</sup>	85
NiBr <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O + COD <sup>(c)</sup>	70	75
NiBr <sub>2</sub> Bipy <sup>(d)</sup>	80	80
NiBr <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O-anisole <sup>(e)</sup>	85	95

(a) température 50° C, (b) KI 0,5 M ; (c) COD = cyclooctadiène (1 COD par Ni(II)) ;

(d) Bipy = 2-2'bipyridine ; (e) l'anisole est introduit dans le NMP à raison de 3 % en volume.

La présence d'un ligande potentiel du Ni(0) en particulier celle de l'anisole augmente de manière significative le rendement de la réaction d'échange et évite la présence des produits résultants de la réduction de PhX (PhH et Ph-Ph).

Si on remplace KI par NBu<sub>4</sub>I le taux de transformation de PhBr en PhI diminue considérablement. Alors que NBu<sub>4</sub>Br est soluble dans la NMP, la précipitation de KBr formé

lors de la réaction d'échange déplace vraisemblablement celle-ci vers la formation de PhI.

Le tableau II exprime les résultats avec différents ArBr, d'une part en présence de  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{(a)}$ , d'autre part en présence de ce même catalyseur et de 3 % en volume d'anisole dans la NMP<sup>(b)</sup>. Dans tous les cas la température est fixée à 90° C.

TABLEAU II

ArBr	ArBr transformé %	ArI formé par rapport à ArBr transformé (%)
bromo-4 anisole <sup>(a)</sup>	85	80
" (b)	80	90
bromo-2 anisole <sup>(a)</sup>	90	85
" (b)	80	85
bromo-3 anisole <sup>(a)</sup>	30	85
" (b)	90	80
bromo-4 toluène <sup>(a)</sup>	60	90
" (b)	80	80
bromo-4 fluorobenzène <sup>(a)</sup>	50	90
" (b)	80	90
bromo-4 phénol <sup>(a)</sup>	65	95
" (b)	75	75
bromo-2 naphtalène <sup>(a)</sup>	50	95
" (b)	90	85
bromo-2 thiophène <sup>(a)</sup>	10	100

Dans la majorité des cas, la présence d'anisole augmente le taux de transformation de ArBr. Les exceptions rencontrées avec les bromo-2 et bromo-4 anisole s'expliquent en admettant soit la formation in situ d'anisole par réduction de ces halogénures soit encore un rôle de ligande identique à celui de l'anisole pour ces composés bifonctionnels.

En ce qui concerne les halogénures vinyliques, les résultats sont donnés dans le tableau III. Les réactions ont ici été conduites en présence de  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sous pression atmosphérique d'éthylène lequel joue le rôle de ligande du Ni(0) formé lors de la réduction électrochimique de Ni(II)<sup>5</sup>. La température a été fixée à 25° C<sup>(a)</sup> ou 50° C<sup>(b)</sup>.

TABLEAU III

Bromure vinylique	Bromure vinylique transformé (%)	Iodure vinylique formé par rapport au bromure correspondant transformé (%)
$\beta$ -bromostyrène <sup>(b)</sup>	85	70
bromo-2 butène-2 <sup>(a)</sup>	60	70
bromo-1 propène-1 <sup>(a)</sup>	85	100

En conclusion, la méthode décrite constitue un moyen simple d'accès aux dérivés aromatiques et vinyliques iodés à partir des homologues bromés. Elle se fait dans des conditions douces en milieu solvant non toxique. Néanmoins, des tentatives effectuées avec les dérivés chlorés n'ont donné par contre que des résultats médiocres (10 % de taux de transformation pour PhCl).

Des travaux sont en cours pour mettre en évidence le rôle de l'anisole et pour tenter de généraliser la réaction à d'autres nucléophiles.

#### REFERENCES

1. H. SUZUKI, A. KONDO, T. OGAWA. Chem. Letters 1985, 411.
2. T.T. TSOU, J.K. KOCHI. J. Org. Chem. 1980, 45, 1930.
3. a - K. TAGAGI, N. HAYAMA, T. OKAMOTO. Chem. Letters, 1978, 191.  
b - K. TAGAGI, N. HAYAMA, S. INOKAWA. Chem. Letters, 1978, 1435.
4. a - Y. ROLLIN, M. TROUPEL, J. PERICHON, J.F. FAUVARQUE. J. Chem. Research (S), 1981, 322.  
b - M. TROUPEL, Y. ROLLIN, G. MEYER, J. PERICHON. Nouv. J. Chim., 1985, 9, 487.
5. Y. ROLLIN, M. TROUPEL, G. MEYER, J. PERICHON. J. Electroanalyt. Chem., 1985, 183, 247.

(Received in France 28 May 1986)