(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/004729 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] : C25B 3/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02322

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2002 (03.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/08807 3 juillet 2001 (03.07.2001) FR
01/08808 3 juillet 2001 (03.07.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PERICHON, Jacques** [FR/FR]; 20, avenue Saint-Saëns, F-91600 Savigny-sur-Orge (FR). **GOSMINI, Corinne** [FR/FR]; 21bis, rue Chamberlain, F-91600 Savigny-sur-Orge (FR). **GOMES, Paulo** [FR/FR]; 110, boulevard Alsace-Lorraine, F-94170 Le Perreux (FR).

(74) Mandataire : **RICALENS, François**; Rhodia Services, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** METHOD FOR ELECTROLYTIC HETEROCOUPLING BETWEEN AN ARYL(PSEUDO) HALIDE AND AN ESTER CONTAINING AN ETHYLENIC UNSATURATION, USE OF COBALT IN ORDER TO CARRY OUT SAID COUPLING AND COMPOSITION THEREFOR

(54) **Titre :** PROCEDE D'HETEROCOUPLAGE ELECTROLYTIQUE ENTRE UN (PSEUDO)HALOGENURE D'ARYLE ET UN ESTER PORTEUR D'UNE INSATURATION ETHYLENIQUE, UTILISATION DU COBALT POUR REALISER LEDIT COUPLAGE ET COMPOSITION POUR CE FAIRE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the electrochemical production of vinyl aryl derivatives. Said method is defined by the fact that it consists in subjecting a composition comprising cobalt salt, aromatic halide and vinyl ester to electrolysis on an inert cathode. The invention can be used for organic synthesis.

(57) **Abrégé :** La présente invention a pour objet un procédé de préparation de dérivés aryle vinylique par voie électrochimique. Ce procédé se définit en ce qu'il consiste à soumettre une composition comportant un sel de cobalt, un halogénure aromatique et un ester vinylique à une électrolyse sur une cathode inerte. Application à la synthèse organique.

WO 03/004729 A2

PROCEDE D'HETEROCOUPLAGE ELECTROLYTIQUE ENTRE UN (PSEUDO)HALOGENURE D'ARYLE ET UN ESTER PORTEUR D'UNE INSATURATION ETHYLENIQUE, UTILISATION DU COBALT POUR REALISER LEDIT COUPLAGE ET COMPOSITION POUR CE FAIRE

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de composé aryle vinylique ou allylique à partir d'une réaction de couplage hétérogène par voie électrolytique entre des composés aryliques et des composés vinyliques ou des composés allyliques.

Elle vise plus particulièrement l'utilisation des sels de cobalt, notamment cobalteux, comme catalyseurs du couplage électrochimique entre un dérivé arylique et un dérivé vinylique.

Le couplage entre dérivés vinyliques et les dérivés aryliques pour donner des dérivés aryles vinyliques n'est quasiment pas décrit. Le seul document qui en fasse état est la communication publiée dans le *Tetrahedron*, volume 48, n° 4, pages 719 à 726, où une réaction de ce type est décrite en présence de sels de palladium II supportés sur une montmorillonite silylée. Aucun mécanisme n'est proposé, et l'absence d'éléments décrits ci-dessus ne permet pas de proposer même une équation réactionnelle équilibrée car toutes les équations réactionnelles proposées, dès lors qu'on les complète, conduisent à des apories.

Ces réactions permettraient toutefois des accès faciles et particulièrement intéressants à des dérivés complexes utiles, notamment dans les activités de pharmacie et d'agrochimie.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé de couplage entre dérivés vinyliques et dérivés aryliques qui ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs coûteux. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui donne de bons rendements.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui soit doublement ipso, la liaison entre la molécule vinylique et la molécule arylique étant réalisée à l'endroit où se trouvaient les deux groupes partants.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui donne peu de réactions parasites ; notamment une réaction qui donne peu de couplage symétrique et qui donne peu de réductions pour conduire à des composés hydrogénés en lieu et place des groupes partants.

Le couplage entre dérivés allyliques et les dérivés aryliques pour donner des dérivés aryles allyliques, quant à lui, n'est quasiment pas décrit.

Ces réactions permettraient toutefois des accès faciles et particulièrement intéressants à des dérivés complexes utiles, notamment dans les activités de pharmacie et d'agrochimie.

C'est pourquoi un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de couplage entre dérivés allyliques et dérivés aryliques qui ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs coûteux. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui donne de bons rendements.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui soit doublement ipso (ici, l'ablatif du latin "ipse" est utilisé pour indiquer que la fonctionnalisation se fait sur le même carbone que celui qui portait le groupe partant), la liaison entre la molécule porteuse de l'insaturation, notamment allylique, voire homoallylique, et la molécule arylique étant réalisée à l'endroit où se trouvaient les deux groupes partants.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui donne peu de réactions parasites ; notamment une réaction qui donne peu de couplage symétrique et qui donne peu de réduction pour conduire à des composés hydrogénés en lieu et place des groupes partants.

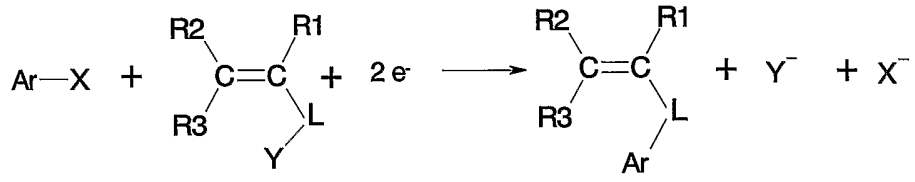
Ces buts, et d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen d'un procédé d'hétérocouplage électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un porteur d'une insaturation éthylénique et d'un groupe partant, avantageusement un ester, voire un éther, notamment d'allyle et de vinyle, qui consiste à soumettre les deux substrats à une réduction cathodique en présence de cobalt cobalteux.

Bien que la forme du cobalt au voisinage de la cathode n'ait pas été complètement clarifiée, on a pu montrer que la présence d'agents coordinants du cobalt se révélait importante et permettait de modifier très significativement

les rendements. Il se pourrait que cette présence puisse avoir un rôle sur l'éventuelle coordination entre l'insaturation éthyléniques et le cobalt.

En rappelant qu'un ester est défini comme le produit de condensation entre un porteur d'une fonction hydroxyle et un acide de Bronstedt c'est à dire un porteur d 'un hydrogène acide, L'insaturation est avantageusement proche de l 'atome qui fut porteur de l'hydrogène acide, c'est-à-dire que ledit atome porteur est avantageusement en position vinylique, allylique, ou même homoallylique ; de préférence en position vinylique ou allylique.

La réaction peut être écrite grossièrement de la manière ci-après :



Formules dans laquelle L représentent un bras divalent assurant le lien entre l'insaturation vinylique et le reste de l'acide (noté ici Y) après avoir ignoré l'hydrogène. Ainsi lorsque l'ester est vinylique, L est un néant, -L- symbolisant alors la liaison simple liant Y et l'insaturation vinylique. Lorsque -L- représente autre chose q'une liaison simple, avantageusement L est un groupe alcoylène ; de préférence éthylène ou méthylène, plus préférentiellement méthylène. Dans ce dernier cas l'ester est allylique.

Formules dans laquelle Y correspond à un groupe partant, susceptible d'exister sous la forme Y^-, tel que phénate, voire alcoolate mais avantageusement choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les pseudohalogènes. Il est souhaitable qu'il soit tel que l'acide YH présente un pKa (mesuré dans l'eau) au plus égal à 9, avantageusement à 7, de préférence à 5. Il est avantageusement choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les (pseudo)halogènes.

Le cas où Y est tel qu'il forme un éther avec les composés porteurs d'une double liaison éthylénique n'est guère à considérer que lorsque l'on vise le couplage aryle-allyle.

On entend désigner par pseudohalogène, un groupement dont le départ conduit à un anion oxygéné, la charge anionique étant portée par l'atome de chalcogène et dont l'acidité est au moins égale à celle de l'acide acétique,

avantageusement à la seconde acidité de l'acide sulfurique, et de préférence à celle de l'acide trifluoroacétique. Pour se placer sur l'échelle des acidités, il convient de faire référence aux pKa pour les acidités moyennes à fortes depuis les acides carboxyliques jusqu'à l'acide acétique et de se placer sur l'échelle des constantes de Hammett à partir de l'acide trifluoroacétique.

Par carboxylate lato sensu il faut entendre tout radical tel que sa forme anionique comporte la séquence atomique $-CO-O^-$; ainsi sont visées non seulement les fonctions carboxylates liées à un atome de carbone, mais aussi les acides carbamiques et les alcoylcarbonates.

Si l'on veut éviter toute réaction parasite, il est préférable d'éviter que les substituants comportent des hydrogènes réactifs tels que les hydrogènes sur les amides (qui sont donc avantageusement protégés ou peralcoylés) ou sur un oxygène.

Formules dans lesquelles R_1, R_2 et R_3, différents ou non, sont choisis parmi l'hydrogène, les fonctions plus difficilement réductibles que la fonction Y et parmi les radicaux hydrocarbonés, en particulier alcoyles et aryles.

Ainsi, parmi les fonctions plus difficilement réductibles que Y, l'on peut citer, lorsque y forme un ester, les fonctions éther, les fonctions carboxyliques (reliées ou non au reste de la molécule par le carbone), les fonctions parmi lesquelles Y est choisi à la condition que ces fonctions soient moins réductibles que Y. L'ordre de réductibilité peut être aisément déterminé dans les conditions opératoires par des expériences de routine. A titre purement indicatif, l'on peut relever que pour ce qui concerne les halogénures, plus le nombre atomique est élevé, plus l'halogénure est réductible et, d'une manière plus générale (et plus grossière), plus l'acide correspondant au groupe partant est fort, plus l'ester de vinyle correspondant est réductible (il faut toutefois faire attention au fait que les anions peuvent être eux-mêmes réduits et occasionner des réactions parasites).

Parmi les groupes relativement réductibles pour lesquels il convient de faire attention, on peut citer les groupes perfluorés ; une des solutions est de jouer sur la densité de courant.

Les radicaux hydrocarbonés sont de préférence, soit de nature aromatique, soit de nature aliphatique, c'est-à-dire que le carbone assurant le lien avec le reste de la molécule est d'hybridation sp^3 ; ces radicaux aliphatiques sont en

général des alcoyles (alcoyle est pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH), y compris aralcoyles. Il convient de signaler que les radicaux hydrocarbonés présentant une double liaison conjuguée avec la double liaison ne donnent que des résultats fort médiocres.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins 10^{-3} M.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

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'aryle vinylique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides, pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

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 (tels 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-(dioxa-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.

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.

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.

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

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.

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. Cette dernière est avantageusement inerte.

Selon l'une des mises en œuvre les plus économiques de la présente invention, on peut utiliser comme sel de fond, dans le cas où l'on utilise une anode soluble, un sel dont les cations correspondent aux métaux de l'anode. Parmi les anodes solubles, on peut citer les anodes contenant du fer et/ou du cobalt, et notamment les anodes en alliage de cobalt, en cobalt lui-même, ou en ferro-cobalt.

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.

Parmi les 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.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, notamment 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.

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.

Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-. Parmi les anions préférés, on peut citer ceux qui sont issus des acides fluorés ou leurs imides (TFSI, triflate, etc.). 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.

Ladite électrolyse peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette électrolyse à une température au plus égale à 100° et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et 50°C ; il s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur l'électrolyse, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas.

Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression ; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction dans une enceinte fermée.

Les substrats aryliques (Ar-X) susceptibles d'être couplés avec les composés porteurs d'une insaturation éthylénique selon 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.

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. La condition est quasiment toujours remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques 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.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple se référer à la troisième édition du manuel écrit par monsieur le professeur Jerry March "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats acceptables.

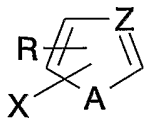
Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri 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.

Parmi les groupes électroattracteurs 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 remplacé par le radical allylique.

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.

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

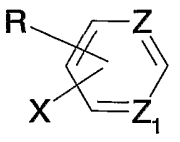
où :

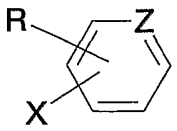


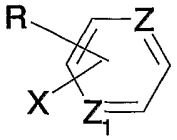
- Z représente un chaînon trivalent $-C(R_1)=$, un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les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

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.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :







où :

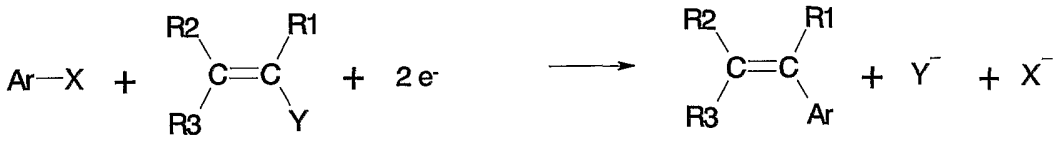
- Z_1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z ;
- Les radicaux R_1, R_2, R_3 sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :
  - les groupes électroattracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, 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 produit de couplage ;
  - les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxyles, alcoyloxyles, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

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.

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.

Il est préférable que le cobalt soit coordiné, toutefois les conditions optimales de coordination sont un peu différentes pour les esters de vinyle d'une part et pour les autres esters, notamment d'allyle, d'autre part.

La présente description s'intéresse maintenant plus spécifiquement à la mise en œuvre dans laquelle l'ester est vinylique ; dans ce cas, L est un néant et donc -L- est une liaison simple : l'équation ci-dessus devient alors :



Le vinyle, siège de la réaction, ne donne que des résultats fort médiocres lorsqu'il est conjugué avec une double liaison éthylénique pour donner un squelette butadiène.

En général, le nombre de carbones du dérivé vinylique est inférieur à cinquante, avantageusement à trente.

En effet, au cours d'études qui ont mené à la présente invention, il a été montré qu'en présence de cobalt, le couplage ci-dessus avait lieu avec de bons rendements.

Bien que la forme du cobalt au voisinage de la cathode n'ait pas été complètement clarifiée, on a pu montrer que la présence d'agents coordinants du cobalt se révélait importante et permettait d'augmenter très significativement les rendements. Il se pourrait que cette présence puisse avoir un rôle sur l'éventuelle coordination entre l'insaturation éthyléniques et le cobalt.

Quoiqu'un effet puisse être mis en évidence lorsqu'on utilise des solvants ayant la propriété de coordonner le cobalt, il est préférable d'utiliser des agents de coordination spécifiques.

Si l'on revient sur les agents ou agents de solvatation qui permettent d'améliorer significativement le rendement, on peut indiquer que l'on peut utiliser des composés présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants, ou de ces agents de solvatation, 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 kilocalories 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 Reichardt: «Solvents 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».

Les résultats sont meilleurs si l'atome coordinant le cobalt dans ledit solvant ou agent de solvatation est un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote lui-même.

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

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins 10^{-3} M.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

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'aryle vinylique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides, pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

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 (tels 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-(dioxa-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.

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.

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.

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

Lorsque le solvant n'est pas en lui-même un complexant du cobalt suffisamment fort pour obtenir des résultats optimaux, il est alors souhaitable d'utiliser un des complexants spécifiques du cobalt, avantageusement polydentés, le plus souvent bidentés. Comme fonctions jouant le rôle de dents, il convient de citer les nitriles (de préférence aromatiques et/ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine.

Ainsi les bipyridyles étant bidentés, donnent également de très bons résultats comme coordinants distincts du solvant. Les complexants préférés sont ceux qui ne portent pas de charge, surtout négative, sur l'atome, ou les atomes porteurs de la liaison, coordinant le cobalt; il est également préférable que lorsque ledit complexant porte une charge, celle-ci soit située par la voie la plus courte à au moins 4, et même avantageusement à au moins 5 atomes, de préférence 6, surtout lorsque ladite charge est négative. Ainsi les cyanures ne sont pas souhaitables comme complexant du cobalt.

Pour obtenir des résultats et des rendements améliorés, il est préférable que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles), soit au moins égal à 0,5, avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.

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.

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. Cette dernière est avantageusement inerte.

Selon l'une des mises en œuvre les plus économiques de la présente invention, on peut utiliser comme sel de fond, dans le cas où l'on utilise une anode soluble, un sel dont les cations correspondent aux métaux de l'anode. Parmi les anodes solubles, on peut citer les anodes contenant du fer et/ou du cobalt, et notamment les anodes en alliage de cobalt, en cobalt lui-même, ou en ferro-cobalt.

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.

Parmi les 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.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, notamment 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.

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.

Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-. Parmi les anions préférés, on peut citer ceux qui sont issus des acides fluorés ou leurs imides (TFSI, triflate, etc.). 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.

Ladite électrolyse peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette électrolyse à une température au plus égale à 100° et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

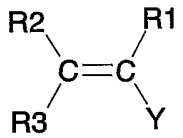
Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et 50°C ; il s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur l'électrolyse, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas.

Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression ; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction dans une enceinte fermée.

Avantageusement l'ester de vinyle est de formule (II) suivante :



(Formule II)

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

- un sel de cobalt,
- un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
- un coordinant du cobalt,
- un ester de vinyle

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.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre et 2.10^{-3} et 10^{-1} M, de préférence entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} M (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Lorsque l'on utilise des anodes solubles en cobalt, les valeurs supérieures limites peuvent être dépassées.

Ladite composition 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.

Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes) cobalt sur ester vinylique aille de 10^{-2} à 1/2, de préférence de 0,05 à 0,2 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs limites importantes sont les valeurs minimales. En cas d'utilisation d'anode soluble en cobalt, ces valeurs peuvent être dépassées.

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces) ester de vinyle sur halogénure arylique soit au moins égal à 1, et avantageusement à 1,5, de préférence à 2, et soit au plus égal à 5, avantageusement à 4, de préférence à 3. Ainsi, il convient usuellement, de manière que ce rapport aille de 1 à 5 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). L'homme du métier optimisera ce paramètre, notamment en fonction de la nature de Y et de l'aromatique avec lequel on veut condenser le vinylique.

Selon une mise en œuvre 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 $5,10^2$ A/m^2, de préférence entre 20 et 200 A/m^2 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes).

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.

Les substrats aryliques susceptibles d'être couplés avec les vinyles selon 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; ces substrats sont notés par la formule (I) :

Ar—X (Formule I)

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. La condition est quasiment toujours remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques 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.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple se référer à la 3ème édition du manuel écrit par le Professeur Jerry March "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley & sons.

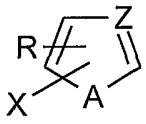
Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats acceptables.

Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs 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.

Parmi les groupes électroattracteurs 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 remplacé par le radical vinylique.

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.

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



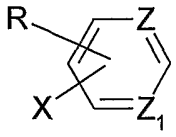
formule I'

où :

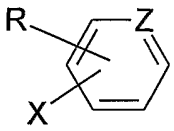
- Z représente un chaînon trivalent $-C(R_1)=$, un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les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

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.

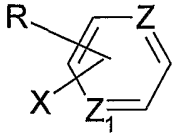
Ainsi les composés aryliques peuvent être notamment choisis parmi ceux de formules suivantes :



(formule I'A)



(formule I'B)



(formule I'C)

où :

- Z_1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z ;
- les radicaux R_1, R_2, R_3 sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :

- les groupes électroattracteurs, 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 produit de couplage ;
- les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxyles, alcoyloxyles, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

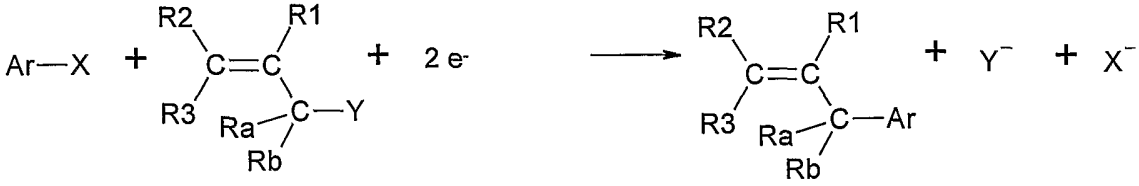
Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

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.

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 coordinant distinct du solvant.

La présente description traite maintenant de la mise en œuvre de l'hétérocouplage électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un ester, voire un éther, d'allyle qui consiste à soumettre les deux substrats à une réduction cathodique en présence de cobalt cobalteux.

La réaction peut être écrite grossièrement de la manière ci-après :



Formules dans lesquelles :

- Y correspond à un groupe partant susceptible d'exister sous la forme Y^-, tel que phénate, voire alcoolate, mais avantageusement choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les pseudohalogènes.
- Ra et Rb, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les hydrocarbyles (c'est-à-dire les groupes dont la liaison ouverte est portée par un carbone et qui comporte à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène) et les hydrogènes. Il est souhaitable pour éviter des problèmes d'encombrement stérique qu'au moins un, de préférence deux, des Ra et Rb soit l'hydrogène.

  On entend désigner par pseudohalogène, un groupement dont le départ conduit à un anion oxygéné, la charge anionique étant portée par l'atome de chalcogène et dont l'acidité est le plus souvent au moins égale à celle de l'acide acétique, avantageusement à la seconde acidité de l'acide sulfurique et de préférence à celle de l'acide trifluoroacétique. Pour se placer sur l'échelle des acidités, il convient de faire référence aux pKa pour les acidités moyennes à fortes depuis les acides carboxyliques jusqu'à l'acide trifluoroacétique et de se placer sur l'échelle des constantes de Hammett à partir de l'acide trifluoroacétique.

  Par carboxylate lato sensu il faut entendre tout radical tel que sa forme anionique comporte la séquence atomique $-CO-O^-$; ainsi sont visés, non seulement les fonctions carboxylates liées à un atome de carbone, mais aussi les acides carbamiques et les alcoylcarbonates.

  Si l'on veut éviter toute réaction parasite, il est préférable d'éviter que les substituants comportent des hydrogènes réactifs tels que les hydrogènes sur les amides (qui sont donc avantageusement protégés ou peralcoylés) ou sur un oxygène.
- R_1, R_2 et R_3, différents ou non, sont choisis parmi l'hydrogène, les fonctions plus difficilement réductibles que la fonction Y et parmi les radicaux hydrocarbonés, parfois désignés dans la présente demande par le terme «hydrocarbyles» en particulier alcoyles et aryles ; alcoyles étant pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH, et comporte bien entendu les aralcoyles

Ainsi, parmi les fonctions plus difficilement réductibles que Y, l'on peut citer les fonctions éther, carboxylique, les fonctions parmi lesquelles Y est choisi à la condition que ces fonctions soient moins réductibles que Y. L'ordre de réductibilité peut être aisément déterminé dans les conditions opératoires par des expériences de routine. A titre indicatif, l'on peut indiquer que pour ce qui concerne les halogénures, plus le nombre atomique est élevé, plus l'halogénure est réductible et d'une manière plus générale (et plus grossière), plus l'acide correspondant au groupe partant est fort, plus l'ester d'allyle correspondant est réductible, (il faut toutefois faire attention au fait que les anions peuvent être eux-mêmes réduits et occasionner des réactions parasites).

Parmi les groupes relativement réductibles pour lesquels il convient de faire attention, on peut citer les groupes perfluorés ; une des solutions est de jouer sur la densité de courant.

Les radicaux hydrocarbonés sont de préférence, soit de nature aromatique, soit de nature aliphatique, c'est-à-dire que le carbone assurant le lien avec le reste de la molécule est d'hybridation sp^3 ; ces radicaux aliphatiques sont en général des alcoyles (alcoyle est pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH), y compris aralcoyles. Il convient de signaler que les radicaux hydrocarbonés présentant une double liaison conjuguée avec l'allyle siège de la réaction ne donnent que des résultats fort médiocres.

En général, le nombre de carbones du dérivé allylique est inférieur à cinquante, avantageusement à trente.

En effet, au cours d'études qui ont mené à la présente invention, il a été montré qu'en présence de cobalt, le couplage ci-dessus avait lieu avec de bons rendements.

La réaction est bien une réaction ipso (ici, l'ablatif du latin "ipse" est utilisé pour indiquer que la fonctionnalisation se fait sur le même carbone que celui qui portait l'halogénure ou pseudohalogénure partant), mais dans certains cas, bien entendu quand le groupe allyle n'est pas palindrome, on a pu observer des petites quantités de produit correspondant à une SN'2.

Bien que la forme du cobalt au voisinage de la cathode n'ait pas été complètement élucidée, on a pu montrer que la présence d'agents coordinants

du cobalt se révélait importante et permettait lorsqu'ils étaient peu complexants d'augmenter très significativement les rendements. En revanche les coordinants forts et surtout les bidentés forts sont susceptibles d'amoindrir le rendement. Par bidenté fort il convient d'entendre les bidentés dont une des dents est au moins aussi complexant vis-à-vis du cobalt que la pyridine. La pyridine elle-même lorsqu'elle n'est pas engagée dans un bidenté donne d'excellents résultats. Lorsque l'on se réfère à la notion de bidenté, bien entendu, l'on entend que la géométrie de la molécule permette aux deux dents de coopérer et donc de former un cycle à au plus de, avantageusement à moins de 7 centres avec le cobalt.

Quoiqu'un effet puisse être mis en évidence lorsqu'on utilise des solvants ayant la propriété de coordonner le cobalt, il est parfois préférable d'utiliser des agents de coordination spécifiques.

Si l'on revient sur les agents ou agents de solvatation qui permettent d'améliorer significativement le rendement, on peut indiquer que l'on peut utiliser des composés présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants, ou de ces agents de solvatation, 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 kilocalories 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 Reichardt: «Solvents 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».

Les résultats sont meilleurs si l'atome coordinant le cobalt dans ledit solvant ou agent de solvatation est un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote lui-même.

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

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins 10^{-3} M. Sauf dans le cas des bidentés forts, il est préférable que le rapport entre les coordinants et le cobalt exprimé en mole (coordinant(s)/Co) soit au mois égal à 1, avantageusement à 2, de préférence à 5.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

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'aryle allylique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides, pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

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), 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.

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.

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

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

Lorsque le solvant n'est pas en lui-même un complexant du cobalt suffisamment fort pour obtenir des résultats optimaux, il est alors souhaitable d'utiliser un des complexants spécifiques du cobalt, avantageusement non polydentés, et même non bidentés, surtout quand l'une des dents est une fonction pyridine. Comme fonctions jouant le rôle de dents, il convient de citer les nitriles (de préférence aromatiques et/ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Seuls, les dinitriles donnent de très bons résultats.

Ainsi les bipyridyles, étant bidentés, donnent des résultats médiocres comme complexants distincts du solvant. Il est préférable que les complexants du cobalt bidenté comportant au moins comme dent une pyridine soit en quantité inférieure à celle du cobalt (exprimé en mole par litre).

Plus précisément, selon la présente invention, lorsque l'on ne traite pas des composés vinyliques, il est préférable que les complexants de nature pyridinique exprimés en équivalent de fonction pyridinique ou forte soient inférieurs à deux fois la quantité exprimée en mole de sels de cobalt, de préférence inférieure à une fois.

Il est également souhaitable que les mêmes règles s'appliquent aux complexants forts du cobalt, tels que les amines et les phosphines éventuellement bidentées.

Les complexants préférés sont ceux qui ne portent pas de charge, surtout négative, sur l'atome, ou sur les atomes porteurs de la liaison coordinant le cobalt ; il est également préférable que lorsque ledit complexant porte une charge, celle-ci soit située par la voie la plus courte à au moins 4, et même avantageusement à au moins 5 atomes, de préférence 6, surtout lorsque ladite charge est négative. Ainsi les cyanures ne sont pas souhaitables comme complexants du cobalt.

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.

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. Cette dernière est avantageusement inerte.

Selon l'une des mises en œuvre les plus économiques de la présente invention, on peut utiliser comme sel de fond, dans le cas où l'on utilise une anode soluble, un sel dont les cations correspondent aux métaux de l'anode. Parmi les anodes solubles, on peut citer les anodes contenant du fer et/ou du cobalt, et notamment les anodes en alliage de cobalt, en cobalt lui-même, ou en ferro-cobalt.

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.

Parmi les 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.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, notamment 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.

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.

Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-. Parmi les anions préférés, on peut citer ceux qui sont issus des acides fluorés ou leurs imides (bis-trifluorométhylsulfonimide, triflate, etc.). 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.

Ladite électrolyse peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette électrolyse à une température au plus égale à 100 et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et 50°C ; il s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur l'électrolyse, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas. Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression ; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction dans une enceinte fermée.

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

- un sel de cobalt,
- un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
- un coordinant du cobalt,
- un ester ou un éther d'allyle, voire d'homoallyle ;

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.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre 2.10^{-3} et 10^{-1} M, de préférence entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} M (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Lorsque l'on utilise des anodes solubles en cobalt, les valeurs supérieures limites peuvent être dépassées.

Ladite composition comporte en outre un halogénure d'aryle (Ar-X) dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration d'au moins 0,01M, de préférence de 0,1 à 1 M.

Il est souhaitable que l'ester ou l'éther allylique soit au moins à une concentration (dissous) de 0,01M.

Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes) cobalt sur ester allylique aille de 10^{-2} à 1/2, de préférence de 0,05 à 0,2 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs limites importantes sont les valeurs minimales. En cas d'utilisation d'anode soluble en cobalt, ces valeurs peuvent être dépassées.

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces) ester, ou éther, d'allyle sur halogénure arylique soit au moins égal à 1 et avantageusement à 1,5, de préférence à 2 et soit au plus égal à 5, avantageusement à 4, de préférence à 3. Ainsi, il convient usuellement, de manière que ce rapport aille de 1 à 5 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). L'homme du métier optimisera ce paramètre, notamment en fonction de la nature de Y et de l'aromatique avec lequel on veut condenser l'allylique.

Selon une mise en œuvre 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 $5,10^2$ A/m^2, de préférence entre 20 et 200 A/m^2 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes).

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.

Les substrats aryliques (Ar-X) susceptibles d'être couplés avec les allyles selon 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.

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. La condition est quasiment toujours remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques 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.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple se référer à la 3ème édition du manuel écrit par le Professeur Jerry March "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley & sons.

Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats acceptables.

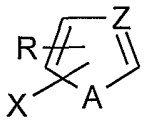
Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri 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.

Parmi les groupes électroattracteurs 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 remplacé par le radical allylique.

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.

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

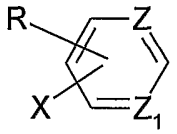


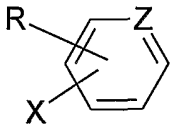
où :

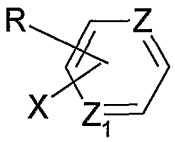
- Z représente un chaînon trivalent $-C(R_1)=$, un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les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

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.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :







où :

- Z_1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z ;

- Les radicaux R_1, R_2, R_3 sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :
  - Les groupes électroattracteurs, 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 produit de couplage.
  - Les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxyles, alcoyloxyles, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

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.

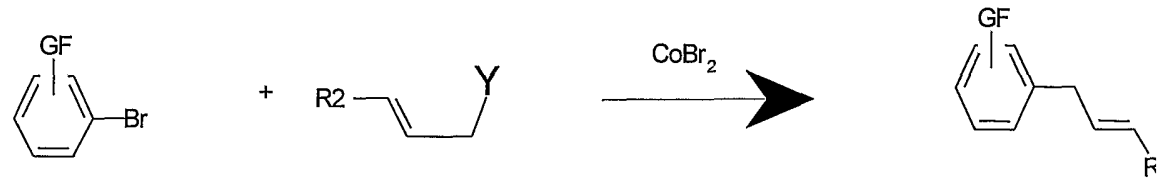
Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire sp^3) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

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 coordinant distinct du solvant.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES VISANT LE COUPLAGE ARYLE-ALLYLE

Mode opératoire général dans le cas des bromures aromatiques



GF représente un groupe fonctionnel correspondant à R dans la formule générale et Y est ici un carboxylate de formule Y'-COO-

Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

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

Température : 50°C

Bromure d'aryle : 7.5 millimoles

Bromure de cobalt : 1 millimole

Acétate allylique : 20 millimoles

Intensité constante : 0.2A

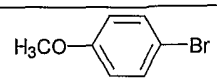
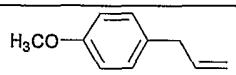
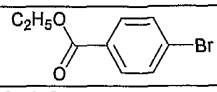
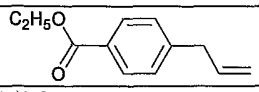
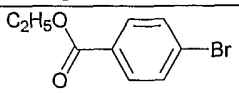
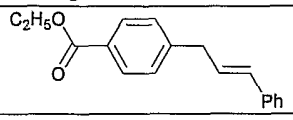
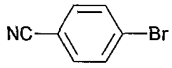
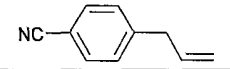
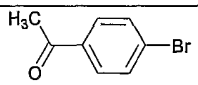
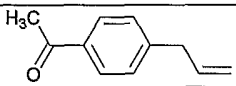
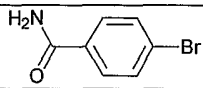
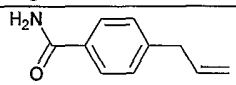
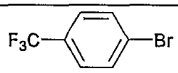
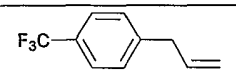
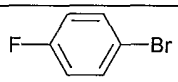
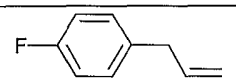
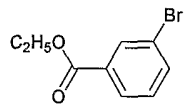
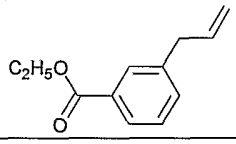
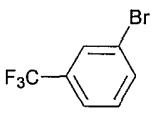
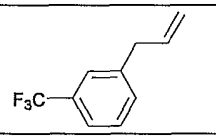
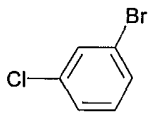
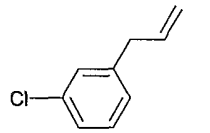
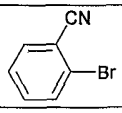
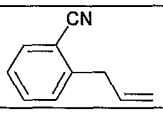
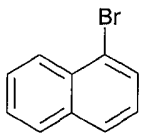
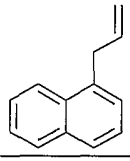
Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

Durée de l'électrolyse : 4 heures

Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 1).

Tableau 1

ArBr	R_2	Y'	Produit	Rdt % isolé
	H	CH_3		74
	H	CH_3		70
	Ph	CH_3		52
	H	CH_3		64
	H	CH_3		41
	H	CH_3		30
	H	CH_3		62
	H	CH_3		51 [a]
	H	CH_3		64
	H	CH_3		57
	H	CH_3		58
	H	CH_3		63
	$C(CH_3)=CH_2$	CH_3		86

a: le temps d'électrolyse est de 8 heures

Mode opératoire général dans le cas des chlorures aromatiques

Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

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

Température : 50°C

Bromure d'aryle : 5 millimoles

Bromure de cobalt : 2 millimoles

Acétate allylique : 10 millimoles

Intensité constante : 0.2A

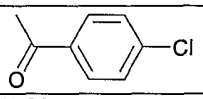
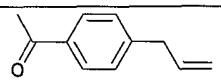
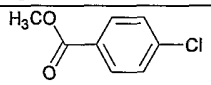
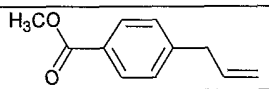
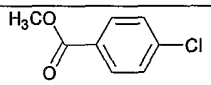
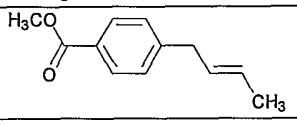
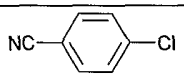
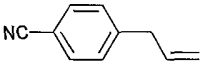
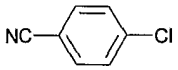
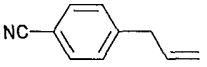
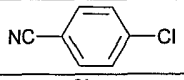
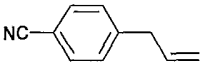
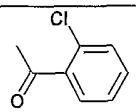
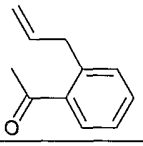
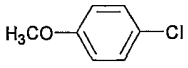
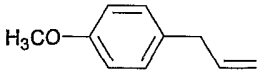
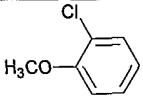
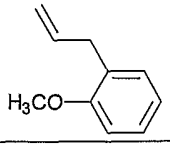
Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

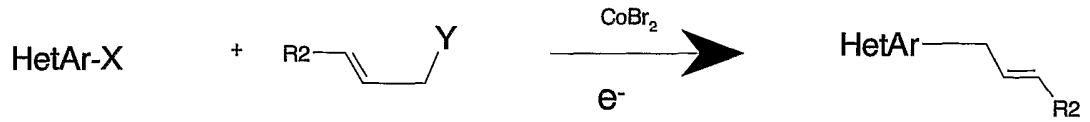
Durée de l'électrolyse : 7 heures

Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 2).

Tableau 2

ArCl	R_2	Y'	Produit	Rdt % isolé
	H	CH_3		60
	H	CH_3		81
	CH_3	CH_3		70 (dont 19 SN2')
	H	CH_3		66
	H	$C(CH_3)=CH_2$		76
	H	nC_6H_{13}		58
	H	CH_3		50
	H	CH_3		5
	H	CH_3		5

Mode opératoire général dans le cas des halogénures hétéroaromatiques



Y est ici un carboxylate de formule Y'-COO-

Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

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

Température : 50°C

Halogénure d'héréroaryle : 5 millimoles

Bromure de cobalt : 2 millimoles

Acétate allylique : 10 millimoles

Intensité constante : 0.2A

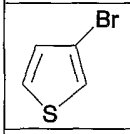
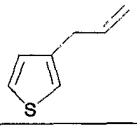
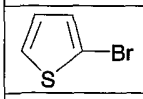
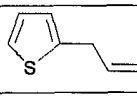
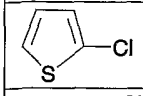
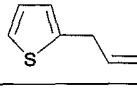
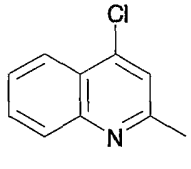
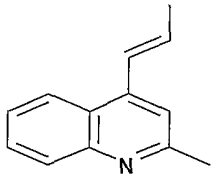
Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

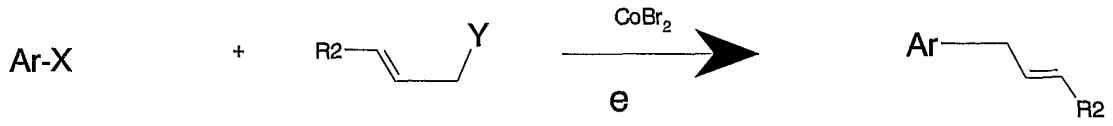
Durée de l'électrolyse : 4 heures

Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 3).

Tableau 3

HetArX	R_2	Y'	Produit	Rdt % isolé
	H	$C(CH_3)=CH_2$		70
	H	$C(CH_3)=CH_2$		20
	H	$C(CH_3)=CH_2$		63
	H	$C(CH_3)=CH_2$		69

Mode opératoire général dans le cas d'autres dérivés allyliques



Y est ici un carboxylate de formule Y'-COO-

Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

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

Température : 50°C

Bromure aromatique : 7.5 millimoles (chlorure aromatique : 5 millimoles)

Bromure de cobalt : 1 millimole (2 millimoles pour chlorure aromatique)

dérivé allylique : 20 millimoles (10 millimoles pour chlorure aromatique)

Intensité constante : 0.2A

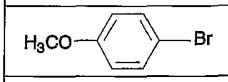
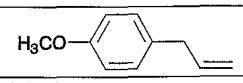
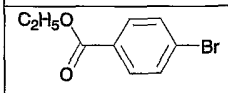
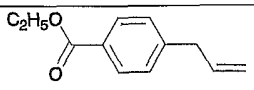
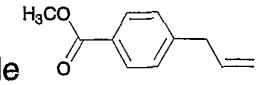
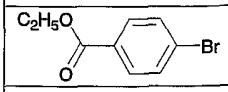
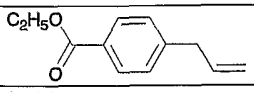
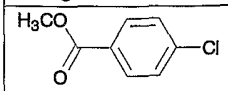
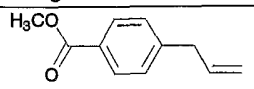
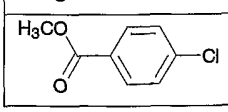
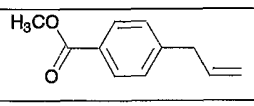
Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutyl ammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

Durée de l'électrolyse : 4 heures

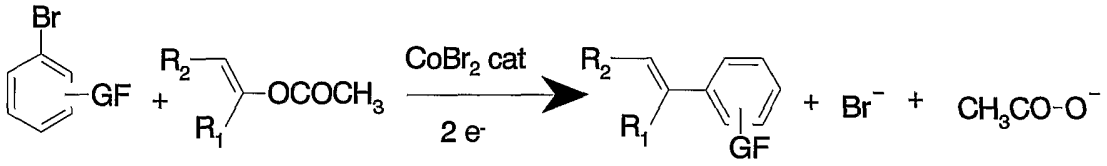
Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 4).

Tableau 4

ArX	R_2	Y'	Produit	Rdt %
	H	OCH_3		50
	H	OCH_3		79 dont 26 de 
	H	$Y = OC_2H_5$		Présence mais au plus10
	H	$O\text{-}CH_3$		26
	H	Y = Cl		Présence mais au plus 5

EXEMPLES DE VINYLATION AROMATIQUES

Mode opératoire des exemples de vinylation des bromures aromatiques



Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique munie d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

Conditions Opératoires

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

Température ambiante (20 à 25°C)

Intensité constante : 0.2A

Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

Durée de l'électrolyse : 4 heures

Réactifs

Bromure d'aryle : 10 millimoles

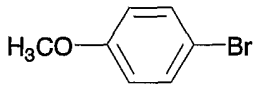
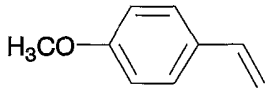
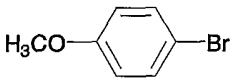
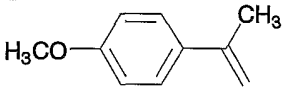
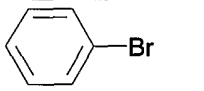
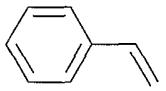
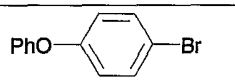
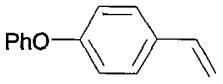
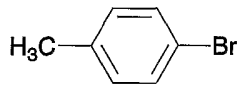
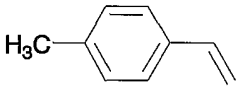
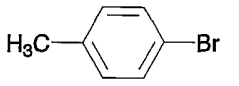
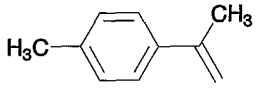
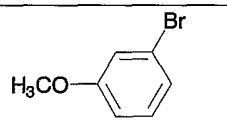
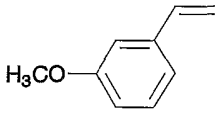
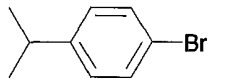
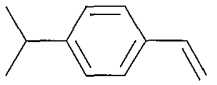
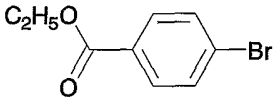
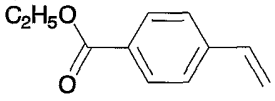
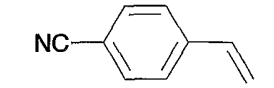
Bromure de cobalt : 1 millimole

2,2'-bipyridine : 10 millimoles

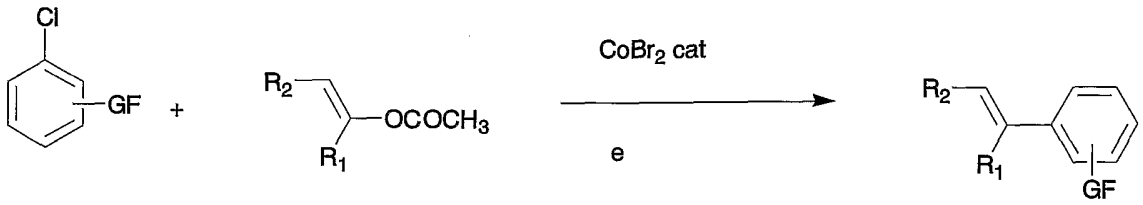
Acétate vinylique : 25 millimoles

Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 1).

Tableau 5

ArBr	R_1	R_2	produit	Rdt % isolé
	H	H		62
	CH_3	H		61
	H	H		52
	H	H		44
	H	H		53
	CH_3	H		47
	H	H		54
	H	H		40
	H	H		5
	H	H		5

Mode opératoire général dans le cas des chlorures aromatiques



Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique, munie d'une anode en fer et d'une cathode constituée par une grille d'acier inoxydable (des cathodes constituées par une mousse de nickel ou une grille d'or peuvent aussi être utilisées).

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

Température ambiante (20 à 25°C)

Bromure d'aryle : 10 millimoles

Bromure de cobalt : 2 millimoles

2,2'Bipyridine : 10 millimoles

Acétate vinylique : 25 millimoles

Intensité constante : 0.2A

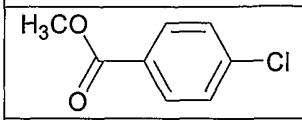
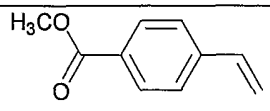
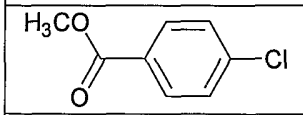
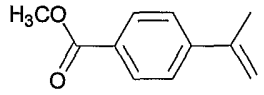
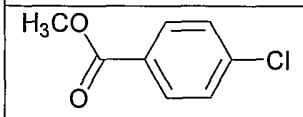
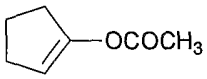
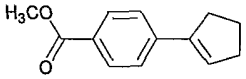
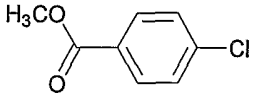
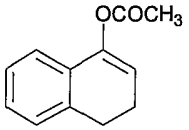
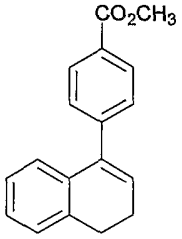
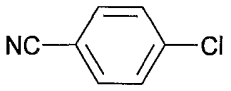
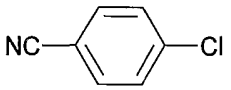
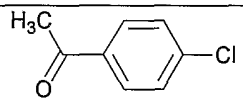
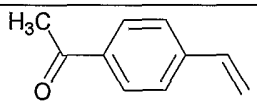
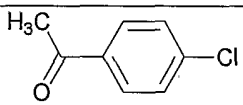
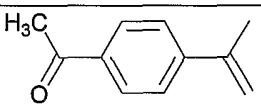
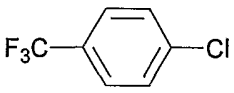
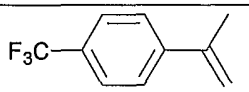
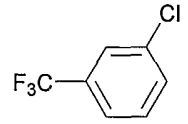
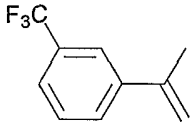
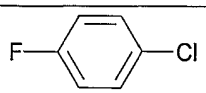
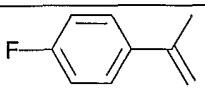
Electrolyte indifférent : tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (10^{-2}M)

Surface de l'électrode : 20 cm^2

Durée de l'électrolyse : 4 heures

Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus (tableau 2).

Tableau 6

ArCl	R_1	R_2	produit	Rdt % isolé
	H	H		57
	CH_3	H		92
				70
				57
	H	H		15
	CH_3	H		20 (58 en CPG)
	H	H		60
	CH_3	H		76
	CH_3	H		81
	CH_3	H		74
	CH_3	H		67 [a]

a: le temps d'électrolyse est de 8 heures

1) Utilisation de cobalt comme catalyseur d'hétérocouplage électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un ester de vinyle.

Procédé d'hétérocouplage électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un ester de vinyle qui consiste à soumettre les deux substrats à une réduction cathodique en présence de cobalt cobalteux.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de cobalt comme catalyseur d'hétérocouplage électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant en position vinylique, allylique, voire homoallylique de ladite double liaison.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est présent à l'état d'oxydation 2.

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

4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solvatant 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 coordinant spécifique.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit agent coordinant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.

8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'anode est une anode soluble.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ladite anode soluble contient du fer et/ou du cobalt.

10. Utilisation selon les revendications 8 et 9, caractérisée par le fait que ladite anode soluble est un alliage de cobalt ou du cobalt lui-même, avantageusement un ferro-cobalt.

11. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester vinylique.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles) soit au moins égal à 0,5 ; avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.

13. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester ou un éther allylique.

14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport [cobalt] /[coordinant au moins bidenté dont au moins une dent est pyridine, exprimé en équivalent pyridine] soit supérieur à 1, avantageusement à 2.

15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport cobalt /équivalent pyridine soit supérieur à 1, avantageusement à 2.

16. Composition comportant au moins un sel de cobalt, un solvant conducteur ou rendu conducteur, un coordinant du cobalt, et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la teneur en cobalt est comprise entre 2 x 10^{-3} et 10^{-1} M.

18. Composition selon les revendications 16 et 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte un solvant choisi parmi les composants ci-après, 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 le dioxane ;
    - des amides, y compris des urées ;
    - des sulfones ou des sulfoxydes ;
    - les dérivés azotés, en particulier hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonctions nitriles ;
    - des agents complexants.

19. Composition selon les revendications 16 à18, caractérisée par le fait que le rapport molaire en espèce dissoute entre le cobalt et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant va de 10^{-2} à 0,5.

20. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'aryle et d'un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant, caractérisé par le fait qu'il consiste à soumettre une composition selon l'une des revendications 16 à 19, comportant en outre un (pseudo)halogénure d'aryle à une électrolyse sur une cathode inerte.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la densité de courant cathodique est comprise dans l'intervalle fermé allant de 5 à 5 x 10^2 A/m².