

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 100 877
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83106657.6

(51) Int. Cl.³: C 25 B 3/04

(22) Date de dépôt: 07.07.83

(30) Priorité: 13.07.82 FR 8212275

(43) Date de publication de la demande:
22.02.84 Bulletin 84/8(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE
Société anonyme dite:
54, rue La Boétie
F-75382 Paris Cedex 08(FR)(71) Demandeur: CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)
15, Quai Anatole France
F-75700 Paris(FR)(72) Inventeur: Fauvarque, Jean-François
6, rue Joseph Barra
F-75006 Paris(FR)(72) Inventeur: Jutand, Anny
25, rue Mouton Duvernet
F-75014 Paris(FR)(72) Inventeur: Chevrot, Claude
43, rue Schnapper
F-78100 Saint-Germain en Laye(FR)(72) Inventeur: Pfluger, Fernando
59, Bld Marcel Sembat
D-93200 Saint-Denis(FR)(72) Inventeur: Troupel, Michel
9, Impasse de la Gobelette
F-77950 Maincy(FR)(74) Mandataire: Weinmiller, Jürgen et al,
Zeppelinstrasse 63
D-8000 München 80(DE)

(54) Procédé de préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques.

(57) Procédé de préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques.

Le procédé comprend une réduction électrochimique, sous atmosphère de dioxyde de carbone, d'halogénures de type benzylique $\text{Ar CH}_2\text{X}$ ou $\text{Ar CH}(\text{CH}_3)\text{X}$.

Selon l'invention, on opère en présence d'un catalyseur comprenant au moins un complexe organométallique dérivé d'un métal de transition et associé à un coordinat bidenté ou tétradenté.

EP 0 100 877 A1

Procédé de préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques

L'invention concerne la préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques à partir des halogénures de type benzylique, de formule $\text{Ar CH}_2\text{X}$ et $\text{Ar CH}(\text{CH}_3)\text{X}$ ou Ar désigne un groupe aromatique substitué ou non et X un halogène.

La fabrication des acides arylacétiques et arylpropioniques revêt une grande importance, car ils constituent une classe essentielle d'anti-inflammatoires, d'anesthésiques et sont également des précurseurs dans la préparation de pénicillines.

Il est connu de les fabriquer à partir des halogénures de type benzylique par cyanuration, carbonatation ou carbonylation. Toutefois ces réactions sont le plus souvent délicates, de faible sélectivité et de mauvais rendement.

On sait par ailleurs qu'il est possible de procéder à l'électro-synthèse des acides carboxyliques aromatiques $\text{Ar CO}_2\text{H}$ à partir d'halogénures aromatiques et de CO_2 sous pression atmosphérique en utilisant des catalyseurs formés par des complexes organiques de nickel.

Un tel procédé a été par exemple décrit dans l'article paru dans le Nouveau Journal de Chimie, vol. 5, n° 12 - 1981 pages 621 et suivantes, relatif aux travaux menés par Messieurs TROUPEL, PERICHON et FAUVARQUE et Madame ROLLIN.

Plus précisément, on a utilisé dans ce procédé, pour former les complexes organiques de nickel, la triphényle phosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Toutefois, on s'est aperçu que le procédé décrit ci-dessus n'était pas directement applicable au cas des halogénures benzyliques car dans ce cas n'était observé que la formation d'un composé bibenzylique. Ainsi dans le cas où le procédé est appliqué au chlorure de benzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, on obtient seulement du dibenzyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.

La présente invention permet de remédier à cet inconvénient et d'obtenir facilement par électrosynthèse des acides arylacétiques et arylpropioniques.

Elle a pour objet un procédé de préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques, comportant une réduction électrochimique, sous atmosphère de dioxyde de carbone, d'halogénures de type benzylique de formule $\text{Ar CH}_2\text{X}$ ou $\text{Ar CH}(\text{CH}_3)\text{X}$, caractérisé par le fait que ladite

réduction est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un complexe organo métallique dérivé d'un métal de transition associé à un coordinat bidenté ou tétradenté.

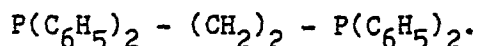
Par coordinat bidenté on désigne un ligand qui a deux sites de coordination sur le métal utilisé. Par coordinat tétradenté, on désigne un ligand qui a quatre sites de coordination sur le métal utilisé.

Le métal de transition est choisi de telle sorte qu'il forme avec les coordinats précédents un complexe organométallique électroréductible capable sous sa forme réduite de réagir avec l'halogénure de type benzylique. Le métal est avantageusement choisi dans le groupe comprenant le nickel et le cobalt.

Selon l'invention, le complexe organométallique est choisi dans le groupe formé d'une part par le nickel bis cyclooctadiène et d'autre part par les halogénures ligandés métalliques, de formule $Ni Y_2 L$, Y étant un halogène, L le bipyridyle ou un coordinat de type diphosphine de formule $PR_2 - (CH_2)_n - PR_2$, dans laquelle P désigne le phosphore qui est un site de coordination, R étant un radical choisi dans le groupe formé par le radical phényle et les radicaux aliphatiques, n étant un nombre entier inférieur ou égal à 4.

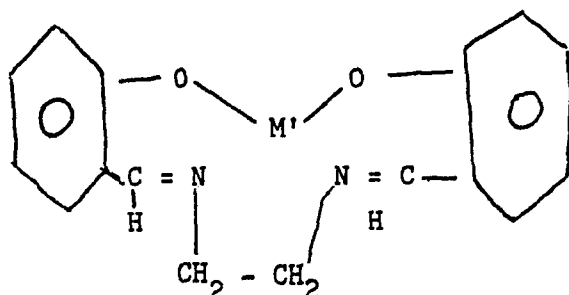
Lorsque R est le radical phényle, n peut être égal à 2, 3 ou 4. Lorsque R désigne le radical méthyle, avantageusement $n = 2$.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on utilise comme coordinat L le diphényle phosphino éthane (DPPE) de formule :



On peut également utiliser le diphényle phosphino propane (DPPP) de formule $P(C_6H_5)_2 - (CH_2)_3 - P(C_6H_5)_2$ ou le diméthyle phosphino éthane (DMPE) de formule $P(CH_3)_2 - (CH_2)_2 - P(CH_3)_2$.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention le catalyseur est constitué par un complexe M' salen où M' représente le nickel ou le cobalt et "salen" représente le coordinat tétradenté bis salicylidène éthylène diamine, le catalyseur ayant la formule.



5

Avantageusement, on utilisera le cobalt qui forme avec le coordi-
nat "salen" un complexe plus facilement électroréductible que le
complexe correspondant du nickel.

10 Les catalyseurs organométalliques conformes à l'invention peuvent
être utilisés seuls ou en mélange.

On peut également leur ajouter un cocatalyseur constitué par un
halogénure ligandé métallique de formule $M_1 Y_2 L'_2$, L' étant un coordi-
nat de formule PR'_3 , R' étant choisi dans le groupe formé par les radicaux
15 alkyle et aryle, M_1 étant un métal de transition, avantageusement le
nickel.

Ainsi, on peut utiliser comme second coordi-
nat L' la triphényl-
phosphine (TPP) de formule $P(C_6H_5)_3$, la tributyle phosphine $P(C_4H_9)_3$, la
tricyclohexyle phosphine $P(C_6H_{11})_3$.

20 Avantageusement, le catalyseur utilisé comporte environ quatre
équivalents molaires correspondant au premier complexe $M Y_2 L$ pour un
équivalent molaire correspondant au second complexe $M_1 Y_2 L'_2$.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le catalyseur
comprend au moins un complexe organométallique du type précité auquel on
25 ajoute un coordi-
nat monodenté ou bidenté du type précité, par exemple le
cyclooctadiène (COD) ou le bipyridyle.

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la des-
cription qui va suivre relative à différents exemples de mise en oeuvre
de l'invention.

30 La figure unique représente très schématiquement une cellule
d'électrolyse utilisable pour la mise en oeuvre de l'invention.

La cellule est désignée par la référence 1. Elle comprend deux
compartiments séparés, un compartiment cathodique 2 et un compartiment
anodique 3. La cathode 4 peut être constituée par un feutre, un tissu ou
35 une tresse de fibres de carbone ou par une nappe de mercure, de surface

environ 20 cm². Le conducteur cathodique constitué par un fil de cuivre, est désigné par la référence 5.

L'anode 6 peut être du type métal altérable, lithium, cuivre, etc... ou du type inaltérable, carbone ou métal, associé à un électro-
5 lyte oxydable (oxalate par exemple). Le conducteur anodique, constitué par un fil de cuivre, est désigné par la référence 7.

En vue de la réduction électrochimique les conducteurs 5 et 7 sont reliés à un générateur approprié.

La référence 8 désigne un verre fritté séparant les 2 comparti-
10 ments.

La référence 9 désigne une barre aimantée servant à l'agitation du milieu.

Le solvant de l'électrolyte est formé par un mélange comprenant en volume 2/3 d'un solvant aprotique, tel que le tétrahydrofuranne (THF),
15 1/3 de solvant aprotique dipolaire tel que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) ou la N-méthyl pyrrolidone, ou la tétraméthylurée.

L'électrolyte peut être choisi identique ou différent dans les compartiments anodique 3 et cathodique 2 ; il est utilisé à la concentration d'environ 0,1 à 0,3 mole par litre. Ainsi dans le compartiment
20 anodique 3 l'électrolyte 10 peut être du type oxydable, avantageusement un oxalate de sodium ou de lithium, ou non oxydable, associé à une anode soluble, par exemple du perchlorate de lithium (Li Cl O₄), du tétrafluoborate de tétrabutyle ammonium ((C₄ H₉)₄ N B F₄).

Dans le compartiment cathodique 2, on utilise un électrolyte 11
25 non réductible (Li ClO₄, tétrabutylammonium tétrafluoborate) dans lequel on introduit l'halogénure de type benzylique et le catalyseur conforme à l'invention.

Une électrode de référence 15, constituée d'un fil d'argent immergé dans une solution de solvant aprotique contenant du perchlorate
30 d'argent à la concentration 0,1 mole/litre, permet de repérer le potentiel de la cathode.

Les flèches 12 et 13 symbolisent l'introduction, si nécessaire, d'un gaz inerte dans les compartiments anodique 3 et cathodique 2. Par ailleurs, on peut introduire, dans la solution électrolytique catho-
35 dique, du gaz carbonique, par le tube 14 à la pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

De manière à éviter des réactions secondaires, on élimine soigneusement l'eau résiduelle contenue dans le milieu électrolytique.

Cette élimination peut se faire par exemple par addition d'un magnésien, tel que C_2H_5MgX' , X' étant un halogène, par exemple Br, en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne.

Pour la préparation de l'acide phénylacétique $C_6H_5CH_2CO_2H$, on introduit 5 milli-moles de chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$ dans le compartiment cathodique 2. On ajoute également le catalyseur conforme à l'invention en quantité telle qu'à une mole de chlorure de benzyle correspond 0,1 atome-gramme de métal de transition.

On fait ensuite barboter du dioxyde de carbone dans le compartiment cathodique de la cellule, à la pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante ou refroidi par une circulation extérieure d'eau froide.

La réduction électrochimique est ensuite effectuée à potentiel contrôlé.

Ainsi, le potentiel de la nappe de mercure agitée, par rapport au système $Ag/AgClO_4$, est maintenue à environ - 2,6 V.

La réduction électrochimique est effectuée jusqu'à ce que la quantité de courant passée corresponde à une valeur déterminée préalablement, ou jusqu'à ce que le courant soit nul.

La densité de courant au début de la réduction est d'environ 35 mA/cm^2 .

La solution est ensuite hydrolysée en milieu acide et extraite à l'éther.

La phase étherée est agitée avec de la soude aqueuse puis séparée.

L'analyse par chromatographie en phase vapeur de la phase étherée permet de calculer la quantité de $C_6H_5CH_2Cl$ restante, ainsi que la quantité de $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ formée.

La phase aqueuse basique est acidifiée, saturée en NaCl, puis extraite à l'éther. La phase étherée est séchée sur $MgSO_4$, puis évaporée.

On récupère ainsi l'acide phénylacétique formé, qui est caractérisé par ses spectres I.R. et R.M.N. ^1H et son point de fusion.

Le principe de la méthode, exposé pour la fabrication de l'acide phénylacétique à partir de chlorure de benzyle, en présence d'un

halogénure ligandé de nickel NiY_2L est le suivant :

Dans un premier temps, on forme électrochimiquement un complexe intermédiaire par insertion du métal de transition, par exemple le nickel, au sein de la liaison C-Cl du chlorure de benzyle.

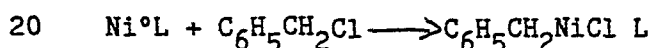
5 On a dans un premier temps la réaction :



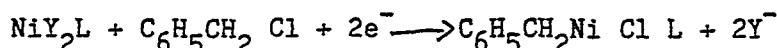
10 Cette étape n'est pas nécessaire si l'on utilise un complexe de nickel zérovalent tel que $Ni(COD)_2$, mais de tels complexes, très oxydables à l'air, sont de manipulation moins commode.

Le complexe Ni^0L est en général très réactif et peu stable. Sa stabilité est augmentée par la présence d'un autre coordinat bidenté dans le milieu choisi de façon à complexer faiblement Ni^0L , par exemple
15 COD ou bipyridyle, qui sont des coordinats relativement faibles du nickel zérovalent et gênent peu sa réaction ultérieure avec le chlorure de benzyle.

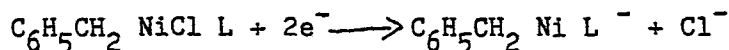
Dans un deuxième temps on a :



Le bilan global étant

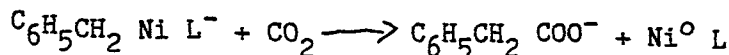


25 Ce complexe peut être réduit électrochimiquement selon :

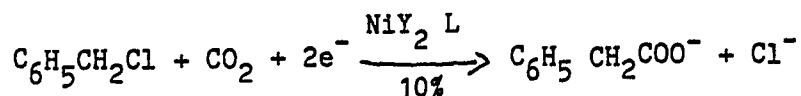


Cet intermédiaire peut évoluer en donnant du dibenzyle

30 $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$, mais en présence de CO_2 on obtient l'acide phénylacétique avec régénération du complexe de nickel zéro valent :



35 Le cycle catalytique peut alors se poursuivre. Globalement on a la réaction :



Les réactions sont analogues à partir d'autres complexes organométalliques conformes à l'invention.

5 Plusieurs exemples de préparation ont été effectués à partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ en modifiant la nature de l'espèce catalytique, ainsi que la température du milieu.

10 Pour ces exemples, on a mesuré le pourcentage T1 de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ consommé par rapport à la quantité initiale, le pourcentage RC (rendement chimique) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ formé par rapport à la quantité de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ consommé, le pourcentage T3 de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ formé par rapport à la quantité de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ initiale, le rendement faradique RF, représentant la quantité d'acide formée rapportée à la quantité d'électricité consommée en supposant l'équation stœchiométrique.

15 Pour tous ces exemples, le milieu réactionnel comportait 0,1 atome-gramme de nickel pour 1 mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, la pression de CO_2 était de 1 atmosphère, le potentiel était maintenu à - 2,6 V, sauf mention contraire ; le solvant de l'électrolyte était constitué par THF/HMPT (rapport 2/3, 1/3) pour les exemples 1 à 12, (rapport 1/2, 1/2) pour les
20 exemples 13 et 14 ; pour les exemple 1 à 9 l'électrolyte était Li ClO_4 0,1 M ; pour les exemples 10 à 12, l'électrolyte cathodique était le tétrabutylamonium tétrafluoborate 0,3 M, l'électrolyte anodique étant l'oxalate de lithium 0,1 M, avec une anode en carbone ; pour les exemples
25 13 et 14 l'électrolyte était Li ClO_4 0,2 M.

1er EXEMPLE :

Espèce catalytique

NiCl_2 , DPPE et NiCl_2 , (TPP) $_2$ dans un rapport molaire de 4/1

30 Température 20°C

Arrêt de l'électrolyse à courant nul.

2ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

 NiCl_2 DPPE et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 4/1

5 Température 0°C

Arrêt de l'électrolyse après 8 heures.

On constate qu'à 0° l'électrolyse est beaucoup plus lente qu'à 20°C.

3ème EXEMPLE :

10 Espèce catalytique

 NiCl_2 DPPE et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 19/1

Température 20°C

Arrêt de l'électrolyse après 8 heures.

15

4ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

 NiCl_2 DPPE et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 19/1

20 Température 0°C

Arrêt de l'électrolyse après 15 heures.

5ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

25 NiCl_2 , DMPE et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 4/1

Température 20°C

Arrêt de l'électrolyse lorsque le courant devient trop faible.

30 6ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

 NiCl_2 , DMPE et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 19/1

Mêmes conditions que l'exemple 5

35

7ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

 NiCl_2 , DPPP et NiCl_2 (TPP)₂ dans un rapport molaire de 4/1

5 Mêmes conditions que l'exemple 5.

8ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

10 NiCl_2 , DPPE et NiCl_2 , $\left[\text{P} (\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \right]_2$ dans un rapport molaire de 4/1

Mêmes conditions que l'exemple 5.

9ème EXEMPLE :

Espèce catalytique

15 NiCl_2 , DPPE

Mêmes conditions que l'exemple 5.

10ème EXEMPLE

20 Espèce catalytique

 NiCl_2 , DPPP + COD en proportion molaire 1/1

Température 20°C

Electrolyse terminée en 5 heures.

25

11ème EXEMPLE

Espèce catalytique

Nickel bis cyclooctadiène

30 Température 20°C

Electrolyse arrêtée au bout de 20 heures.

35

12ème EXEMPLE

Espèce catalytique

NiCl₂, bipyridyle

- 5 Température 20°C
 Electrolyse pendant 25 heures

13ème EXEMPLE

Espèce catalytique

- 10 Cobalt salen

CO₂ sous pression atmosphérique

Electrolyse à - 2,3 V sur cathode de mercure au potentiel de réduction de
 Co salen ; conversion totale en 20 heures.

- 15 14ème exemple

Mêmes conditions que pour l'exemple 13 mais sous deux atmosphères de CO₂.
 Les résultats des mesures sont explicités sur le tableau suivant :

	Exemples	Température	T1	R	RC	RF	T3
20	1	20	87	51	59	-	18
	2	0	25	23	92	92	traces
	3	20	50	42	84	84	8
	4	0	55	42	76	-	3
25	5	20	60	37	60	-	8
	6	20	49	29	59	-	7
	7	20	55	42	76	-	13
	8	20	40	19	47	-	21
	9	20	60	26	43	-	34
30	10	20	97	50	-	-	-
	11	20	65	40	60	-	-
	12	20	90	30	-	-	-
	13	20	100	63	-	-	-
	14	20	100	80	-	-	-
35							

On a pu constater qu'il était souhaitable de réaliser la réduction électrochimique en une seule étape.

En effet, si l'on procède en deux temps, le premier temps correspondant à la formation du complexe intermédiaire $C_6H_5CH_2NiClL$, opération réalisée sous gaz neutre, le deuxième à la réduction de ce complexe en présence de CO_2 , il se forme préférentiellement le dérivé biarylique.

Ainsi si l'on reprend les conditions du 1er exemple en effectuant une première réduction électrochimique sous argon à un potentiel de -2,1 V, suivie d'une seconde réduction en présence de CO_2 à un potentiel de -2,6 V, la valeur obtenue pour T3 passe de 18 à 48.

On a également réalisé des exemples correspondant à la préparation d'acides arylpropioniques.

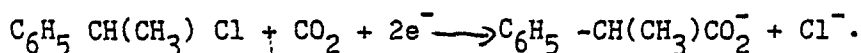
On a ainsi procédé à la synthèse de l'acide phényle propionique $C_6H_5CH(CH_3)COOH$ à partir de $C_6H_5CH(CH_3)Cl$.

En raison de la structure de ce composé, il existe une réaction parasite supplémentaire, conduisant par élimination de HCl à la formation de styrène. Pour éviter cette réaction il est avantageux d'une part de conduire l'opération à une température inférieure à la température ambiante, par exemple à $0^\circ C$, d'autre part d'ajouter lorsque le catalyseur est NiY_2L un bidenté supplémentaire, COD ou bipyridyle par exemple, qui se coordonne faiblement au nickel zérovalent.

L'utilisation de Co salen comme catalyseur ne nécessite pas de coordinat supplémentaire.

Plusieurs exemples de préparation ont été effectués à partir de $C_6H_5CH(CH_3)Cl$.

Pour tous ces exemples, on a mesuré le pourcentage T'1 de $C_6H_5CH(CH_3)Cl$ consommé par rapport à la quantité initiale, le rendement chimique RC' et le rendement faradique RF'. Le produit secondaire est le styrène. On a la réaction globale :



Pour les exemples 15 à 20, le milieu réactionnel comportait 0,1 atome-gramme de nickel pour 1 mole de $C_6H_5CH(CH_3)Cl$, la pression de CO_2 était de 1 atmosphère, la température de 0° , le potentiel était maintenu

à environ -2,4, -2,6 V par rapport à l'électrode de référence Ag^+/Ag .
Pour l'exemple 21, l'espèce catalytique était constitué par Co salen.

Pour les exemples 15 à 20 et l'électrolyte cathodique est le tétra-
butylammonium tétrafluoborate 0,3 M, pour l'exemple 21, Li ClO_4 0,2 M.
5 Le solvant de l'électrolyte était THF - HMPT (rapport 2/3, 1/3).

15ème EXEMPLE

Espèce catalytique

Ni Cl_2 , DPPP

10 anode en cuivre

electrolyse jusqu'à courant nul

T1' : 40, RC' : 57, RF' : 73.

16ème EXEMPLE

Espèce catalytique

15 Ni Cl_2 , DPPE + COD DPPE et COD dans un rapport molaire de 1/1,
anode en cuivre

electrolyse en 20 heures

T1' : 72, RC' : 82, RF' : 74.

20 17ème EXEMPLE

Espèce catalytique

Ni Cl_2 , DPPP + COD DPPP et COD dans un rapport molaire de
1/1,

anode en cuivre,

25 arrêt de l'électrolyse à 55% de la quantité d'électricité théorique

RC' : 71 RF' : 94

18ème EXEMPLE

Espèce catalytique

30 Ni Cl_2 , DPPP + bipyridyle, DPPP et bipyridyle dans un rapport
molaire de 1/1,

anode de cuivre

T1' : 82, RC' : 51, RF' : 44

19ème EXEMPLE

Espèce catalytique

Ni Cl₂, DPPP + COD , DPPP et COD dans un rapport molaire de 1/1,

5 anode de platine,
électrolyte anodique oxalate de sodium 0,1 M
T1' : 100 RC' : 75 RF' : 75

20ème exemple

10 Espèce catalytique

Ni Cl₂, DPPP + COD DPPP et COD dans un rapport molaire de 1/1.
cathode fibres de carbone tressées et non plus mercure
anode en platine, électrolyte anodique : oxalate de lithium
électrolyse complète en 12 heures

15 T1' : 96 RC' : 89 RF' : 93

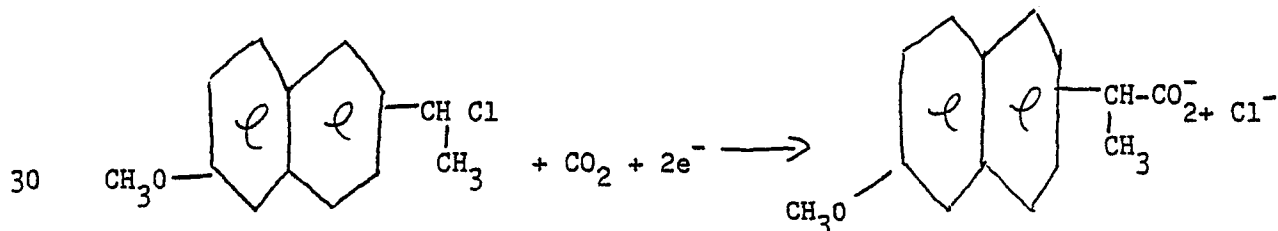
21ème EXEMPLE

Espèce catalytique

Co salen

20 CO₂ sous 1 atmosphère
électrolyse à - 2 volts à 20°C
T1' : 100 RC' : 60

25 Le procédé décrit ci-dessus peut ainsi être directement appliqué à
la synthèse d'un anti inflammatoire commercial, le naproxène, selon la
réaction



espèce catalytique : Ni Cl₂, DPPP + COD DPPP et COD dans un rapport molaire de 1/1 à 0°C

35 T1' : 100 RC' : 66 RF' : 66

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes d'exécution qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple.

REVENDICATIONS :

- 1/ Procédé de préparation des acides arylacétiques et arylpropioniques, comportant une réduction électrochimique, sous atmosphère de dioxyde de carbone, d'halogénures de type benzylique, de formule $\text{Ar CH}_2\text{X}$ ou
5 $\text{Ar CH}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, caractérisé par le fait que ladite réduction est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un complexe organométallique dérivé d'un métal de transition associé à un coordinat bidenté ou tétradenté.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le métal
10 de transition est choisi dans le groupe comprenant le nickel et le cobalt.
- 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le complexe organométallique est choisi dans le groupe formé d'une part par le nickel bis cyclooctadiène et d'autre part par les halogénures ligandés métalliques, de formule $\text{Ni Y}_2 \text{L}$, Y étant un halogène, L le bipyridyle
15 ou un coordinat de type diphosphine de formule $\text{PR}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{PR}_2$ dans laquelle P désigne le phosphore, R étant un radical choisi dans le groupe formé par le radical phényle et les radicaux aliphatiques, n étant un nombre entier inférieur ou égal à 4.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que R est le
20 radical phényle et $n = 2, 3$ ou 4.
- 5/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que R est le radical méthyle et $n = 2$.
- 6/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le
25 catalyseur est un complexe $\text{M}' \text{salen}$ ou M' représente le nickel ou le cobalt et salen le coordinat tétradenté bis salicylidène éthylène diamine.
- 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le catalyseur comprend en outre un cocatalyseur constitué par un
30 halogénure ligandé métallique de formule $\text{M}_1\text{Y}_2 \text{L}'_2$, L' étant un coordinat de formule PR'_3 , R' étant choisi dans le groupe formé par les radicaux alkyle et aryle, M_1 étant un métal de transition.
- 8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le catalyseur comprend environ quatre équivalents molaires de $\text{M Y}_2 \text{L}$ pour
35 un équivalent molaire de $\text{M}_1\text{Y}_2 \text{L}'_2$.

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le catalyseur comprend en sus du complexe organométallique un coordi-
nat monodenté ou bidenté.

5 10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ledit
coordinat est choisi dans le groupe formé par le cyclooctadiène et le
bipyridyle.

11/ Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé par le
fait que le complexe organométallique et ledit coordinat sont dans un
rapport molaire de 1/1.

10 12/ Procédé selon l'une des revendications 2 à 11, caractérisé par le
fait que le mélange réactionnel comporte pour une molécule d'halogénure
benzylique 0,1 atome-gramme de nickel ou de cobalt.

13/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le
fait que le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante ou
15 inférieure durant le processus de préparation.

14/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le
fait que les produits utilisés sont anhydres.

15/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le
fait que le dioxyde de carbone est utilisé sous pression atmosphérique ou
20 voisine.

16/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le
fait que la réduction électrochimique est effectuée dans une cellule
d'électrolyse comportant un compartiment cathodique et un compartiment
anodique, la cathode étant constituée par un feutre, un tissu ou une
25 tresse de carbone, ou une nappe de mercure, l'anode étant constituée par
un métal altérable, tel que le lithium ou le cuivre ou par un matériau
inaltérable, l'électrolyte comportant un solvant comprenant un mélange
d'un solvant aprotique, tel que le tétrahydrofuranne et d'un solvant
aprotique dipolaire, tel que l'hexaméthylphosphorotriamide, la N-
30 méthylpyrrolidone ou la tétraméthylurée.

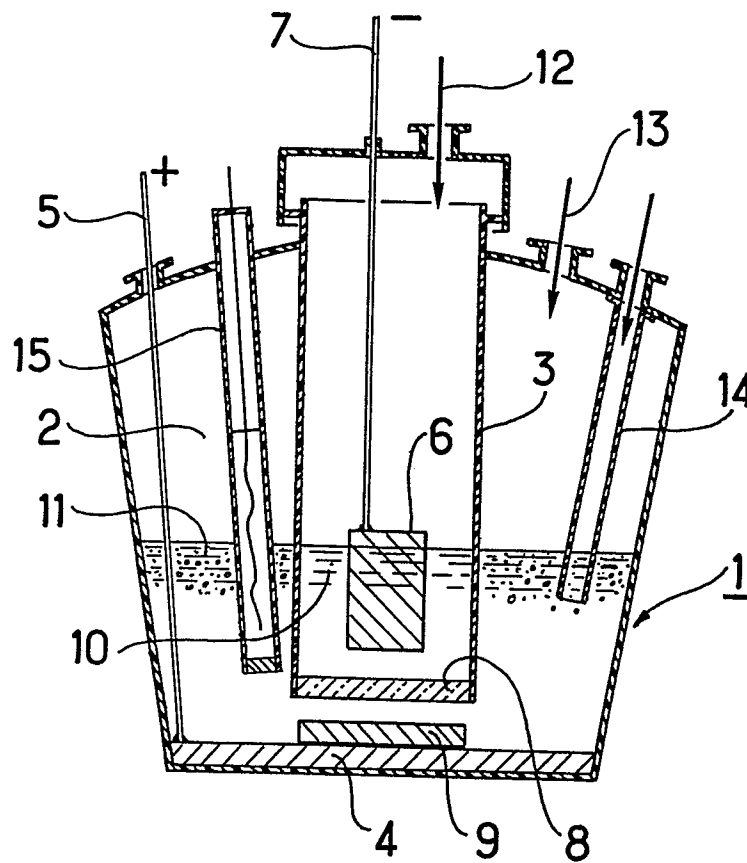
17/ Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que
l'anode étant constitué par un métal inaltérable, l'électrolyte présent
dans le compartiment anodique, est constitué par un oxalate, tel qu'un
oxalate de sodium ou de lithium.

35 18/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que
l'anode étant constitué par un métal altérable l'électrolyte présent

dans le compartiment anodique comprend du perchlorate de lithium ou du tétrabutylammonium tétrafluoborate.

- 19/ Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'électrolyte présent dans le compartiment cathodique comprend du perchlorate de lithium ou du tétrabutylammonium tétrafluoborate.
- 5

1/1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

01 00877

Numéro de la demande

EP 83 10 6657

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS							
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)				
A	US-A-3 764 492 (BAIZER)		C 25 B 3/04				
A	--- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 37, no. 12, 1972, pages 1951-1957 M.M. BAIZER et al.: "Electrolytic reductive coupling. XXI. Reduction of organic halides in the presence of electrophiles"						
A	--- JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 111, janvier 1964, pages 74-78 S. WAWZONEK et al.: "Polarographic studies in acetonitrile and dimethylformamide"						
A	--- US-A-3 344 045 (W.C. NEIKAM) -----		C 25 B 3				
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications							
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25-10-1983	Examineur GROSEILLER PH. A.				
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</td><td></td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant						
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire							