

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.06.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.12.03 Bulletin 03/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *MSSA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : *CHTCHEGLOVA LARISSA, CAR-
LOTTI STEPHANE, DEFFIEUX ALAIN, POIRIER
NICOLAS et BARBIER MARIANNE.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *PECHINEY.*

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION DE DIHALOGENURES DE MAGNESIUM ET DE DERIVES
DIALKYL MAGNÉSIENS.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation sé-
lective de dihalogénure de magnésium activé en milieu sol-
vant hydrocarboné anhydre par réaction de magnésium
métallique sous forme divisée avec un halogénure d'alkyle
possédant une ou des branches alkyle sur les carbones en
a ou β du carbone halogéné. Elle permet d'utiliser un milieu
solvant exempt d'additif complexant.

Elle concerne également un procédé de préparation
d'un composé dialkylmagnésien par réaction d'un composé
alkyllithien et d'un dihalogénure de magnésium préparé par
le procédé ci-dessus.

FR 2 840 901 - A1



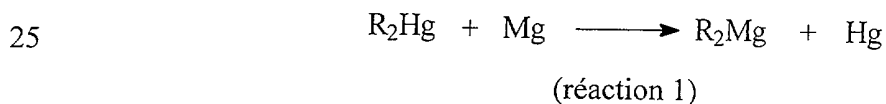
**Procédé de préparation de dihalogénures de magnésium
et de dérivés dialkylmagnésiens**

5 Domaine de l'invention

La présente invention concerne, d'une part, un procédé pour la préparation en milieu hydrocarboné de dihalogénures de magnésium activés et, à partir de ces composés, de dérivés dialkylmagnésiens possédant des groupements alkyles secondaires ou tertiaires et, d'autre part, l'utilisation des dérivés correspondants ainsi que leurs solutions dans les hydrocarbures.

Etat de la technique

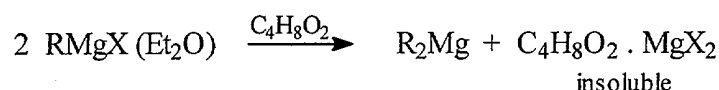
- 15 Les composés de type dialkylmagnésium sont très largement utilisés comme intermédiaires dans de nombreuses réactions chimiques. Ils sont utilisés, par exemple, en synthèse organique, en tant que catalyseurs de polymérisation des oléfines (voir brevet US 6,187,883). Ils peuvent être également utilisés comme produits de départ pour la synthèse d'autres dérivés organométalliques.
- 20 Une méthode de synthèse des dialkylmagnésiens, très connue et publiée au début des années soixante par Cowan et Mosher dans Journal of Organic Chemistry, 27, 1 (1962), consiste à faire une réduction des alkylmercuriques par du magnésium métal selon la réaction 1 :



Mais, l'utilisation de cette méthode est très limitée en raison du coût élevé des alkylmercuriques et des problèmes de toxicité liés à leur manipulation.

- 30 Une autre méthode est basée sur l'élimination, en présence de dioxane, d'halogénure de magnésium à partir d'une solution étherée de réactifs de Grignard. L'addition de dioxane au milieu conduit à la formation d'un complexe insoluble entre MgX_2 et le dioxane qui précipite selon la réaction 2 (cf. Schlenk, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 64, 734, 1931).

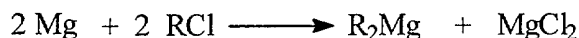
dioxane qui précipite selon la réaction 2 (cf. Schlenk, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 64, 734, 1931).



(réaction 2)

Un inconvénient majeur de cette méthode est la présence d'éther (dioxane) dont une partie est complexée au dérivé magnésien. Ces dérivés organiques oxygénés, même en très faible quantité, sont souvent indésirables pour de nombreuses applications comme, par exemple, en catalyse de polymérisation, où ils peuvent intervenir comme poison des espèces actives (Ziegler-Natta) ou modifier la stéréochimie des réactions (diènes).

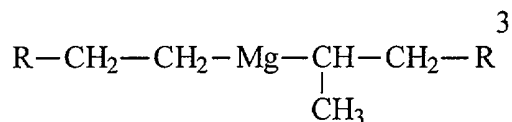
Une méthode de synthèse de di-*n*-alkymagnésiens, portant des chaînes alkyle linéaires de cinq atomes de carbone ou plus, solubles dans les solvants hydrocarbonés et exempts de toutes traces d'éther, a été mise au point par Glaze et Selman, J. Organometal. Chem., 5, 477, (1966), par réaction directe du magnésium métal avec un halogénure d'alkyle selon la réaction 3 :



(réaction 3)

Cependant, les solutions hydrocarbonées de ces dérivés magnésiens avec des groupes alkyle linéaires ont une viscosité très élevée, ce qui rend très difficile leur manipulation, ainsi que l'obtention de produits exempts d'impuretés solides. La présence de groupes alkyle linéaires favorise des états d'association très élevés, ce qui réduit la réactivité de ces dérivés.

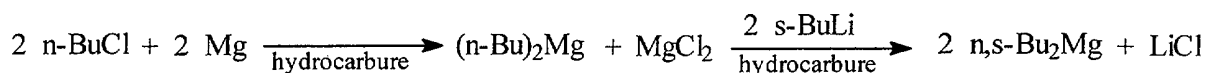
Les solutions de dérivés magnésiens porteurs d'un groupement alkyle secondaire selon la formule 4, comme le *n*,*s*-dibutylmagnésium, sont au contraire limpides et très fluides.



(formule 4)

La synthèse du n,s-dibutylmagnésium dans les hydrocarbures peut se faire en deux
 5 étapes en l'absence de tout additif complexant, comme décrit dans le brevet US
 3,755,478. La première consiste à faire réagir le magnésium métal avec du chlorure
 de n-butyle. Un mélange de di-n-butylmagnésium et de chlorure de magnésium
 activé est alors formé. L'étape suivante consiste en l'addition de sec-butyl-lithium à
 ce mélange pour former le dérivé mixte n-butyl,s-butylmagnésium selon la réaction

10 5 :



(réaction 5)

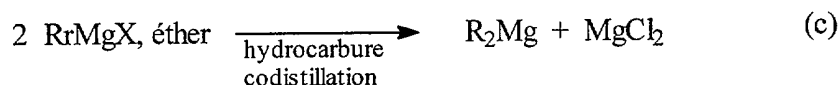
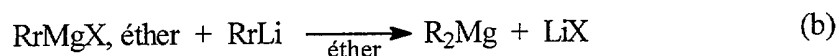
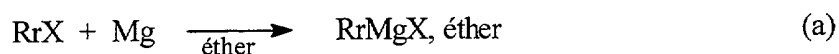
15

Les dialkylmagnésiens possédant deux groupements alkyle secondaires ou tertiaires
 présentent certains avantages de solubilité et réactivité vis-à-vis des dérivés ayant des
 groupes alkyles primaires ou primaire et secondaire. C'est le cas, par exemple,
 lorsque ceux-ci sont utilisés en tant que co-amorceurs avec un alkylolithium en
 20 polymérisation anionique du styrène. En effet, la formation de deux chaînes
 polystyrène par atome de magnésium est observée, alors qu'une seule croît lorsque le
 n,s-dibutylmagnésium est utilisé, et aucune dans le cas du n,n-dibutylmagnésium
 (voir A. Deffieux et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 3219, 2001). Cependant,
 Kamienski et Eastham (voir *J. Organic Chem.*, 34, 1116, 1968) ont montré que les
 25 dérivés di-sec-alkylmagnésiens ne pouvaient pas être directement synthétisés par
 réaction du magnésium métal avec des halogénures d'alkyle secondaires dans les
 solvants hydrocarbonés. Il en est de même avec les dialkylmagnésiens tertiaires. Les
 réactions entre le magnésium métal et les halogénures d'alkyle secondaires ou
 tertiaires ne peuvent avoir lieu qu'en présence de bases organiques comme les éthers.
 30 Des quantités limitées d'éthers suffisent (10% par rapport au réactant) lorsque de la
 poudre de magnésium activé est utilisée. Par contre, des rapports stœchiométriques

entre l'éther et l'halogénure d'alkyle sont nécessaires lorsque des copeaux de magnésium sont utilisés. Ces réactions nécessitent quoiqu'il en soit une opération fastidieuse d'élimination de l'éther présent, en particulier celui complexé au dérivé magnésien. Cette étape est délicate et ne garantit pas un bon résultat quant à l'absence totale d'éther.

Plusieurs de ces approches concernant la préparation en présence d'éther de dérivés magnésiens porteurs de groupements alkyle ramifiés (Rr ; groupes alkyles primaires avec ramification, secondaires ou tertiaires) sont décrites dans la littérature, par exemple dans le brevet US 3,766,280.

Dans une première voie, la première étape consiste à synthétiser le réactif de Grignard par réaction du magnésium métallique avec un halogénure d'alkyle dans l'éther selon la réaction 6 (a). Un alkyllithium est ensuite ajouté au réactif de Grignard dans l'éther, ce qui conduit à un dialkylmagnésium en solution et à la précipitation plus ou moins complète, selon la nature de l'halogène, de l'halogénure de lithium selon la réaction 6 (b). Il est également envisageable de préparer les dialkylmagnésiens ayant des groupes alkyle ramifiés à partir des réactifs de Grignard dans l'éther sans utiliser d'alkyllithium selon la réaction 6 (a + c).



où Rr représente un groupe alkyle ramifié (primaire avec une ramification, secondaire, ou tertiaire).

(réaction 6)

L'éther, dont une partie est complexée au dialkylmagnésium, doit être ensuite enlevé pour être remplacé par un solvant hydrocarboné. Ceci peut être réalisé selon deux approches différentes :

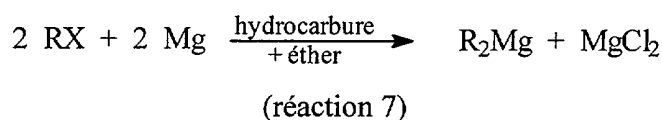
- élimination par évaporation sous vide à 80°C, conduisant à la mise à sec du dialkyl magnésium avec le risque de sa dégradation, ou

- co-distillation de l'éther en présence de solvants hydrocarbonés introduits en plusieurs fois.

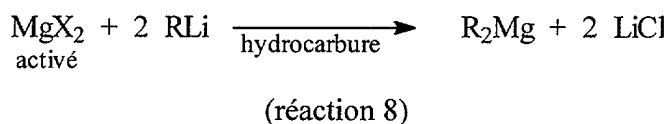
Ces opérations sont longues et fastidieuses et ne garantissent pas l'absence totale d'éther dans les dérivés organométalliques.

- 5 Dans une variante de cette approche, lorsque la réaction entre un halogénure d'alkyle ramifié (Rr) et le magnésium métal est effectuée en milieu hydrocarboné en présence seulement de faibles quantités d'éther, le dialkylmagnésium et le chlorure de magnésium se forment au détriment du réactif de Grignard selon la réaction 7 Le problème d'élimination de l'éther subsiste tout de même.

10



- 15 Kamienski et al., dans le brevet US 3,766,280, ont proposé une autre voie de synthèse de dérivés magnésiens porteurs de groupements alkyle ramifiés en milieu hydrocarboné. La synthèse est réalisée par réaction d'un halogénure de magnésium activé avec des alkyllithiums ramifiés selon la réaction 8.



20

- 25 Le chlorure de magnésium anhydre commercial ne permet d'aboutir qu'à des rendements très faibles en dialkylmagnésium (<20%) et requiert des temps de réaction très longs. Une forme activée de l'halogénure de magnésium est nécessaire afin d'améliorer le rendement de la réaction. Plusieurs possibilités d'activation du chlorure de magnésium sont décrites :

- agitation d'une suspension de MgCl_2 dans l'isopropanol pendant plusieurs heures et élimination de l'alcool par co-distillation avec le toluène.
- agitation d'une suspension de MgCl_2 dans l'éther pendant plusieurs heures et élimination de l'éther par co-distillation avec le benzène.

30

Dans les deux cas, des bases oxygénées sont présentes et doivent être éliminées minutieusement pour ne pas risquer de souiller les produits de synthèse.

- utilisation de MgCl_2 formé par réaction entre de la poudre de magnésium et du chlorure de n-amyle dans le benzène selon la procédure décrite par Glaze et Selman (voir J. Organometal. Chem., 5, 477, 1966). Le MgCl_2 doit être séparé du di-n-amyilmagnésium soluble formé, puis lavé quatre fois avec du benzène pur, avant d'être mis en réaction avec notamment du *sec*-butyllithium ou du *ter*-butyllithium. Cette méthode se révèle longue et coûteuse et limite la possibilité de développer industriellement la synthèse de dialkylmagnésium secondaires et tertiaires sans utilisation d'éther.

Contrairement à l'enseignement de cet état de la technique, le but de l'invention est de fournir un procédé simple et efficace de préparation, en milieu purement hydrocarboné et en l'absence de tout additif ou solvant complexant, de dihalogénures de magnésium et, directement à partir de ceux-ci, de dérivés dialkylmagnésiens possédant des groupes alkyles ramifiés, notamment secondaires ou tertiaires, c'est à dire dont le carbone lié au magnésium est substitué respectivement par deux ou trois groupes alkyle.

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de préparation sélective de dihalogénure de magnésium activé en milieu solvant hydrocarboné anhydre par réaction de magnésium métallique sous forme divisée avec un halogénure d'alkyle possédant une ou des branches alkyle sur les carbones en α ou β du carbone halogéné.

Le dihalogénure est, de préférence, un dichlorure ou un dibromure. De préférence, l'halogénure d'alkyle est primaire et possède au moins une branche alkyle sur le carbone en α de celui portant l'halogène. La réaction peut se faire en discontinu dans un réacteur, ou en continu dans un réacteur tubulaire.

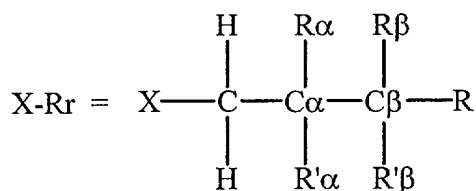
Les solvants utilisés sont préférentiellement des solvants hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou cycliques et les solvants hydrocarbonés aromatiques, éventuellement en mélange.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un composé dialkylmagnésien par réaction d'un composé alkyllithien et d'un dihalogénure de magnésium préparé par le procédé ci-dessus. De préférence, le composé dialkylmagnésien possède deux groupes alkyle secondaires ou tertiaires. Il peut être
 5 préparé directement in situ par ajout du composé alkyllithien dans la solution de dihalogénure de magnésium. Il peut être préparé également, soit en semi-continu en utilisant deux réacteurs en cascade, l'un servant à préparer le dihalogénure de magnésium et l'autre le composé dialkylmagnésien, soit en continu dans un réacteur tubulaire.

10

Description de l'invention

Le procédé consiste pour l'essentiel à préparer, en solvant hydrocarboné anhydre, un halogénure, notamment du chlorure ou du bromure de magnésium anhydre, par
 15 action sur le magnésium en poudre, en tournure ou sous toute autre forme, d'un chlorure ou d'un bromure d'alkyle ramifié X-Rr, dont la formule générale est donnée à la formule 9. Le procédé peut être arrêté à ce stade ou poursuivi de façon à faire réagir directement sur cette solution hydrocarbonée de l'halogénure de magnésium in situ ou dans une étape séparée un dérivé alkyllithié secondaire ou tertiaire, de
 20 formule générale 10.

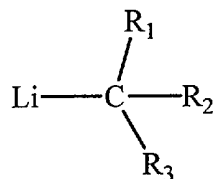


X = halogène (Cl, Br,...)

Rr = alkyle ramifié

R α , R' α , R β , R' β , R = hydrogène ou groupe alkyle linéaire ou ramifié

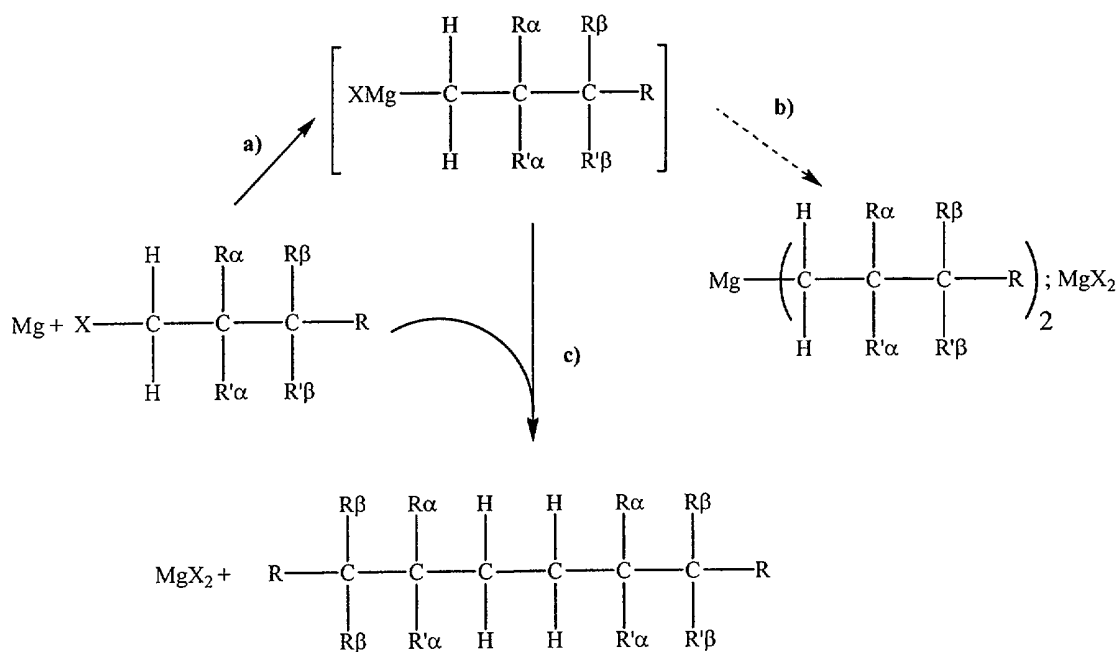
(formule 9)



R_1, R_2 = groupe alkyle linéaire ou ramifié

R_3 = hydrogène ou groupe alkyle linéaire ou ramifié

(formule 10)



5

(réaction 11)

Dans le procédé selon l'invention, contrairement aux procédés antérieurs, notamment le procédé décrit dans le brevet US 3,766,280 de Kamienski et al., la synthèse des dérivés *disec*-alkylmagnésium et *diter*-alkylmagnésium peut être réalisée, si cela est souhaité, en une seule opération dans un même réacteur à partir de magnésium

métallique et d'un halogénure d'alkyle ramifié X-Rr selon la réaction 11 (a + c), puis de l'addition d'un alkylolithien selon la réaction 12.

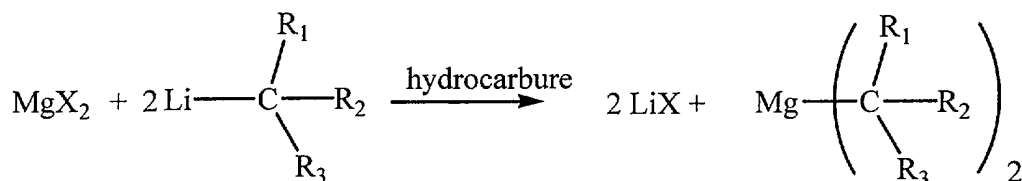
Avec le procédé selon l'invention, il est possible de former dans un hydrocarbure un dihalogénure de magnésium selon la route a + c de la réaction 11, sous une forme
5 hautement active, à partir de magnésium métallique et d'un halogénure d'alkyle ramifié X-Rr. Cela est rendu possible grâce à un choix approprié de la structure de l'halogénure d'alkyle, et notamment par la présence d'une branche sur le groupe alkyle à proximité du carbone halogéné, à savoir les carbone en α et/ou β . Grâce à ce branchement, il est possible d'orienter la réaction, après passage transitoire par un
10 organomagnésien (équation a, réaction 11), vers la formation préférentielle, voire totale, de dihalogénure de magnésium, et d'un hydrocarbure inerte résultant du couplage de deux groupes alkyles (équation c, réaction 11). Par un choix judicieux de la structure de l'halogénure d'alkyle et des conditions réactionnelles, on obtient après réaction un système contenant presque exclusivement le dihalogénure de magnésium
15 dans des hydrocarbures (solvant et produit de couplage). Seuls quelques % de dérivés dialkylmagnésium, ainsi qu'éventuellement du magnésium métallique non réagi, peuvent être présents.

Ce processus de formation sélective de dihalogénure de magnésium résulte d'un ralentissement important de la réaction 11 (b). Ceci peut être attribué à
20 l'encombrement stérique apporté par l'halogénure d'alkyle utilisé. Ceci a pour effet de favoriser la réaction 11 (c). Ainsi lorsque les groupes alkyle portant l'atome d'halogène sont secondaires, la réactivité de l'halogénure correspondant vis-à-vis du magnésium métallique est pratiquement supprimée. A l'inverse, lorsque seul un groupe alkyle est sur le carbone en β , il y a compétition entre les routes (b) et (c) de
25 la réaction 11. Il est donc préférable d'utiliser des halogénures d'alkyle, bromure ou chlorure, dont l'halogène est rattaché à un carbone méthylénique $-\text{CH}_2-$, et ayant au moins une branche alkyle sur le carbone en α de l'halogène (groupes R_α et/ou R'_α) et/ou deux branches sur le carbone β (groupes R_β et/ou R'_β).

Le procédé est particulièrement intéressant en raison de la pureté et de la très grande
30 réactivité des dihalogénures de magnésium ainsi formés en milieu purement hydrocarboné. Par ailleurs, les dihalogénures de magnésium préparés selon l'invention peuvent être directement mis à profit pour réaliser la synthèse de dérivés

organomagnésiens, notamment les dérivés di-alkyle secondaires et/ou tertiaires de magnésium. Pour cela, il suffit d'effectuer un simple ajout à ce milieu réactionnel d'alkyl lithium secondaire ou tertiaire ou leur mélange en quantité stœchiométrique selon la réaction 12.

5



X = Cl, Br

R₁, R₂, = groupe alkyle linéaire ou ramifié

R₃ = alkyle ou hydrogène

(réaction 12)

Un des avantages du procédé selon l'invention est de pouvoir opérer dans un même réacteur en réalisant successivement la préparation *in situ* du dihalogénure de magnésium, puis celle du dialkylmagnésium. Ce procédé de synthèse peut être également adapté à la synthèse en continu de dialkylmagnésiens en utilisant un réacteur de type tubulaire.

On peut toutefois volontairement différencier les deux phases de l'opération ou s'arrêter à la préparation du dihalogénure de magnésium activé, qui peut être conservé en solution et sous atmosphère inerte, voire éventuellement stocké et transporté, en vue de diverses utilisations ultérieures. Un autre avantage lié à la réalisation séparée des deux phases de la synthèse des dialkylmagnésiens est la possibilité d'utiliser un procédé en semi-continu, un premier réacteur servant spécifiquement à la préparation du dihalogénure de magnésium, et un second connecté au premier à la phase de dialkylation par les alkylolithiens.

Exemples

Dans les exemples ci-dessous, le rendement en dihalogénure de magnésium est calculé à partir du taux d'halogène total dans la fraction solide, isolée par filtration,

lavée par du solvant anhydre et séchée sous vide dynamique pendant plusieurs heures. Le pourcentage en masse d'halogène est déterminé par dosage turbidimétrique après réaction de l'échantillon avec AgNO_3 . Les taux respectifs de dihalogénure formé et magnésium résiduel non réagi sont ensuite calculés en utilisant

5 les équations suivantes :

$\% \text{MgX}_2 = (\% \text{massique X} / \text{masse molaire X}) \times (\text{masse molaire MgX}_2)$ où $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br

$\% \text{Mg} = 100 - \% \text{MgX}_2$.

10 L'absence ou la concentration de composés du type Grignard ($\text{R}_2\text{Mg}/\text{MgX}_2$ ou RMgX) éventuellement formé est contrôlée par analyse et dosage par absorption atomique de la teneur en magnésium de la phase liquide hydrocarbonée.

Le rendement en dialkylmagnésium est déterminé par dosage par absorption atomique de la teneur en magnésium de la solution d'hydrocarbure après filtration et élimination de la phase solide. La quantité de chlorure de lithium formé au cours de
15 la réaction d'alkylation et présent dans la fraction solide est déterminée par adsorption atomique. La présence éventuelle d'alkyllithium non réagi est contrôlée par dosage par absorption atomique de la teneur en lithium de la solution d'hydrocarbure.

Exemple 1 (Synthèse du dichlorure de magnésium)

20

Une masse de 19,4 g (0,8 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 1000 ml à fond arrondi, muni de 3 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis refroidi. Le magnésium est mis en suspension dans 20 ml d'hexane. Une solution de
25 74 g (0,8 mol) de chlorure d'iso-butyle dans 350 ml d'hexane est ajoutée lentement pendant une heure dans le ballon. Le mélange est chauffé à reflux et agité pendant 24 heures.

Après filtration et élimination de la phase liquide et des composés volatils, le rendement de chlorure de magnésium activé est d'environ 50% par rapport au
30 rendement théorique et 0,2 mol de chlorure de magnésium est obtenu.

Exemple 2 (Synthèse du dibromure de magnésium)

Une masse de 0,243 g (0,01 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 100 ml à fond arrondi, muni de 2 cols et
5 équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis refroidi. Une solution de 2,74 g (0,02 mol) de bromure d'isobutyle dans 18 ml de cyclohexane est ajoutée dans le ballon en 10 mn. Le mélange est agité avec reflux pendant 8 h. Le rendement de bromure de magnésium est déterminé par dosage du brome dans la phase solide. Il est proche de 100% par rapport au rendement
10 théorique et tout le bromure d'iso-butyle est consommé. Seules quelques traces de magnésium métal subsistent. Après extraction à l'éther d'un échantillon de la suspension de bromure de magnésium l'analyse par ^1H RMN et par absorption atomique n'indique aucune trace de formation de di-iso-butylmagnésium.

15 Exemple 3 (Synthèse directe du di-sec-butylmagnésium)

Une masse de 38,9 g (1,6 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 1000 ml à fond arrondi, muni de 3 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis
20 refroidi. Le magnésium est mis en suspension dans 20 ml d'hexane. Une solution de 148,1 g (1,6 mol) de chlorure d'iso-butyle dans 500 ml d'hexane est ajoutée lentement pendant une heure dans le ballon. Le mélange est chauffé à reflux et agité pendant 24 heures. Le rendement de chlorure de magnésium activé est déterminé comme précédemment sur un échantillon de la phase solide. Il est de 50% par rapport
25 au rendement théorique et 0,4 mol de chlorure de magnésium est obtenu.

308 ml de solution 1.3 N de sec-butyllithium (0.7 mol) est ajoutée à la suspension de bromure de magnésium. Le mélange est agité pendant 24 heures à 40°C. Après filtration, on trouve 0,6 mol de chlorure de lithium dans la phase solide par analyse du lithium par adsorption atomique. La phase liquide contient 0,3 mol de composé
30 dialkylmagnésium mesuré par adsorption atomique du magnésium. L'analyse par ^1H NMR d'un échantillon de la phase liquide confirme que le dialkylmagnésium formé correspond très majoritairement (95%) au di-sec-butylmagnésium, et la proportion

groupes iso-butyle fixés au magnésium à la place des groupes sec-butyle est comprise entre 2 et 5%.

Exemple 4 (Synthèse en 2 étapes du di-sec butylmagnésium)

5

Une masse de 0,486 g (0,02 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 1000 ml à fond arrondi, muni de 2 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis refroidi. Une solution de 1,85 g (0,02 mol) de chlorure d'isobutyle dans 18 ml de cyclohexane est ajoutée dans le ballon en 10 mn. Le mélange est chauffé au reflux et agité pendant 9h. Le rendement de chlorure de magnésium est d'environ 40% par rapport au rendement théorique et 0.004 mol de chlorure de magnésium est obtenu. La suspension est ensuite transférée et stockée sous atmosphère inerte dans un ballon de 1000 ml à fond arrondi servant de deuxième réacteur.

10

15

Dans un deuxième temps, 6,3 ml de solution 1.27 N de sec-butyllithium (0.008 mol) dans l'heptane est ajoutée en 10 mn à la suspension de chlorure de magnésium (0,004 mole dans 18 ml). Le mélange est agité pendant 1 heure à la température ambiante. Après filtration pour éliminer la phase solide, on obtient 22 ml de solution 0,18 N de di-sec-butylmagnésium. L'analyse par ^1H NMR d'un échantillon de la solution confirme la formation sélective de di-sec-butylmagnésium sans trace de groupes isobutylmagnésium.

20

Exemple 5 (Synthèse directe de di-sec-butylmagnésium)

25

Une masse de 0,486 g (0,02 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 100 ml à fond arrondi, muni de 2 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis refroidi. Une solution de 2,74 g (0,02 mol) de bromure d'isobutyle dans 18 ml de cyclohexane est ajoutée dans le ballon pendant 10 mn. Le mélange est agité avec reflux pendant 7 h. Le rendement de bromure de magnésium, déterminé par dosage du brome dans la phase solide, est d'environ 80% par rapport au rendement théorique et 0.008 mol de bromure de magnésium est obtenu.

30

12,6 ml de solution 1.27 N de sec- butyllithium (0.016 mol) est ajoutée à la suspension de bromure de magnésium. Le mélange est agité pendant 1,5 heure à la température ambiante. Après filtration, on obtient 28 ml de solution 0,3 N de di-sec-butylmagnésium. Le spectre ^1H NMR d'un échantillon de la solution montre la présence d'environ 95% de groupes sec-butyle associés au magnésium pour 2 à 5% de groupes isobutylmagnésium.

Exemple 6 (art antérieur)

10 Une masse de 0,486 g (0,02 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 100 ml à fond arrondi, muni de 2 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis refroidi. Une solution de 3,02 g (0,02 mol) de bromure d'isoamyle dans 18 ml de cyclohexane est ajoutée dans le ballon pendant 10 mn. Le mélange est agité avec
15 reflux pendant 4 h entre 92 et 94°C. Le rendement de bromure de magnésium est d'environ 80% par rapport au rendement théorique et 0.008 mol de bromure de magnésium est obtenu.

12,6 ml de solution 1.27 N de sec-butyllithium (0.016 mol) est ajoutée à la suspension de bromure de magnésium. Le mélange est agité pendant 1,5 heure à la
20 température ambiante. Après filtration, on obtient 29 ml de solution 0,43 N de dialkylmagnésium. Le spectre ^1H NMR d'un échantillon de la solution montre la formation conjointe d'environ 60% de di-sec-butylmagnésium et de 40% de di-iso-amylmagnésium.

25 Exemple 7 (Synthèse de di-ter-butylmagnésium)

Une masse de 0,486 g (0,02 mol) de poudre de magnésium (100 mesh) et quelques cristaux d'iode sont placés dans un ballon de 100 ml à fond arrondi, muni de 2 cols et équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon est chauffé pour vaporiser l'iode, puis
30 refroidi. Une solution de 2,74 g (0,02 mol) de bromure d'isobutyle dans 18 ml de cyclohexane est ajoutée dans le ballon pendant 10 mn. Le mélange est agité avec

reflux pendant 7 h. Le rendement de bromure de magnésium est d'environ 80% par rapport au rendement théorique et 0.008 mol de bromure de magnésium est obtenu.

5 9,4 ml de solution 1.7 N de tert-butyllithium (0.016 mol) est ajoutée à la suspension de bromure de magnésium. Le mélange est agité pendant 1,5 heure à la température ambiante. Après filtration, on obtient 27 ml de solution 0,34 N de di-tert-butylmagnésium. Le spectre ^1H NMR d'un échantillon de la solution confirme la formation de dialkylmagnésium avec très majoritairement (> 95%) des groupes tert-butyle liés au magnésium et environ 2 à 5% de groupes iso-butylmagnésium.

10

Revendications

- 5 1) Procédé de préparation sélective de dihalogénure de magnésium activé en milieu solvant hydrocarboné anhydre par réaction de magnésium métallique sous forme divisée avec un halogénure d'alkyle possédant une ou des branches alkyle sur les carbones en α ou β du carbone halogéné.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel le dihalogénure de magnésium est le dichlorure de magnésium.
- 3) Procédé selon la revendication 1 et selon lequel le dihalogénure de magnésium est le dibromure de magnésium.
- 15 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le milieu solvant ne comporte aucun additif complexant
- 20 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'halogénure d'alkyle est primaire et possède au moins une branche alkyle sur le carbone en α de celui portant l'halogène.
- 25 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dihalogénure de magnésium est préparé dans un réacteur en discontinu.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et selon lequel le dihalogénure de magnésium est préparé en continu dans un réacteur tubulaire.
- 30 8) Procédé de préparation d'un composé dialkylmagnésien par réaction d'un composé alkyllithien et d'un dihalogénure de magnésium préparé par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé dialkylmagnésien possède deux groupes alkyle secondaires.

5 10) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé dialkylmagnésien possède deux groupes alkyle tertiaires.

11) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé dialkylmagnésien est préparé directement dans situ par ajout d'un composé alkylolithien dans la solution de dihalogénure de magnésium.

10

12) Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le composé dialkylmagnésien est préparé en semi continu en utilisant deux réacteurs en cascade, l'un servant à préparer le dihalogénure de magnésium et l'autre le composé dialkylmagnésien.

15

13) Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le composé dialkylmagnésien est préparé en continu en utilisant un réacteur tubulaire.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 619866
FR 0207349

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	US 3 766 280 A (KAMIENSKI, CONRAD W. ET AL) 16 octobre 1973 (1973-10-16) * le document en entier *	1-13	C07F3/02
D,X	US 3 755 478 A (KAMIENSKI, C.W. ET AL.) 28 août 1973 (1973-08-28) * le document en entier *	1-13	
A	KAMIENSKI, C.W. ET AL.: "preparation and properties of di-sec-butylmagnesium" THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 34, 1969, pages 1116-1121, XP002232810 * le document en entier *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07F C01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2003		Rinkel, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0207349 FA 619866

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-02-2003**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3766280	A	16-10-1973	AUCUN	
US 3755478	A	28-08-1973	AUCUN	