

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 201 365
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86400596.2

(51) Int. Cl. 4: **C25B 3/04**

(22) Date de dépôt: 21.03.86

(30) Priorité: 29.03.85 FR 8504743

(43) Date de publication de la demande:
17.12.86 Bulletin 86/46(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES
POUDRES ET EXPLOSIFS**
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cedex 04(FR)

(72) Inventeur: **Perichon, Jacques**
9 Avenue Saint-Jacques
F-91600 Savigny sur Orge(FR)
Inventeur: **Rabemanantsoa, Amélie**
3 rue Paul-Valéry
F-92240 Malakoff(FR)
Inventeur: **Sibille, Soline**
1 bis rue de Brazza
F-94210 La Varenne Saint-Hilaire(FR)
Inventeur: **d'Incan, Esther**
10 rue de Verdun
F-92290 Chatenay Malabry(FR)

(54) **Procédé d'électrosynthèse d'alcools et de composés époxydes.**

(57) L'invention concerne un procédé d'électrosynthèse d'alcools et composés époxydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés en milieu solvant organique contenant un électrolyte indifférent. Les halogénures organiques présentent un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions, de préférence fixé au carbone porteur de l'halogène. L'anode est en un métal réducteur de préférence choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer et leurs alliages. Ce procédé a l'avantage d'être simple, facilement transposable à l'échelle industrielle, notamment du fait de l'utilisation possible d'une cellule à un seul compartiment et de solvants peu toxiques. Il est applicable à l'électrosynthèse de nombreux alcools.

EP 0 201 365 A1

Procédé d'électrosynthèse d'alcools et de composés époxydes

L'invention concerne un procédé d'électrosynthèse d'alcools et de composés époxydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés, procédé mis en oeuvre dans une cellule d'électrolyse en milieu solvant organique contenant un électrolyte indifférent.

Les alcools sont des composés couramment utilisés dans l'industrie chimique, notamment comme intermédiaires de synthèse ; ils sont également utilisés en pharmacie, parfumerie, etc.

Plusieurs procédés d'électrosynthèse d'alcools par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés sont connus:

-SHONO et collaborateurs, d'une part dans Tetrahedron Letters, Vol 22, pages 871-874 (1981) et d'autre part dans J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 259-260 décrivent un tel procédé dans le cas d'aldéhydes comme dérivés carbonylés. La cellule d'électrolyse comporte deux compartiments séparés par un diaphragme en céramique et les électrodes sont en carbone. L'aldéhyde et l'halogénure organique sont introduits dans le compartiment cathodique, en milieu solvant (chloroforme ou N,N-diméthylformamide).

La réaction n'est décrite que pour deux polyhalogénures particulièrement faciles à réduire (CCl_4 et $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$).

Les rendements varient entre 20 et 89 % selon les produits et les conditions opératoires.

-KARRENBROCK et SCHAFER dans Tetrahedron Letters, N° 17, pages 1521-1522 (1978) décrivent également un tel procédé dans lequel la cellule d'électrolyse comporte deux compartiments séparés. Le dérivé carbonylé et l'halogénure organique sont introduits dans le compartiment cathodique, en milieu N,N-diméthylformamide (DMF) comme solvant. La réaction n'est décrite que pour CCl_4 , polyhalogénure particulièrement facile à réduire.

Dans le cas d'aldéhydes, les rendements varient entre 30 et 70 %. Dans le cas des cétones, les rendements sont nettement plus faibles (10 et 25 %).

SATOH, SUGINOME, TOKUDA dans Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1791-1794 (1983) décrivent l'électrosynthèse d'alcools tertiaires par réduction électrochimique d'halogénures allyliques ou benzyliques en présence d'acétone dans une cellule d'électrolyse non compartimentée ; les électrodes sont en platine, la cathode pouvant également être

en mercure ou en carbone.

Seule l'utilisation d'hexaméthylphosphorotriamide - (HMPT) comme solvant permet d'obtenir des rendements acceptables (13 à 53 % selon les conditions opératoires). L'utilisation de DMF et THF comme solvant au lieu d' HMPT est particulièrement inopportune, puisque, toutes conditions identiques par ailleurs, le rendement chute alors de 53 % à moins de 10 %.

Or, l' HMPT est un solvant particulièrement toxique et notamment cancérigène, ce qui exclut son utilisation dans un procédé industriel.

Il n'existe donc pas, à la connaissance de la Demanderesse, de procédé simple, transposable à l'échelle industrielle, d'électrosynthèse d'alcools ou de composés époxydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés dans une cellule d'électrolyse en milieu solvant organique contenant un électrolyte indifférent, ayant un rendement élevé et de portée suffisamment générale, c'est-à-dire applicable, en ce qui concerne les dérivés carbonylés, aussi bien aux aldéhydes qu'aux cétones dont il est connu que la réactivité est inférieure à celle des aldéhydes, et applicable à d'autres dérivés halogénés plus difficilement réductibles que les quelques polyhalogénures particulièrement faciles à réduire précités dans l'état de la technique.

La présente invention a pour objet un tel procédé.

Le procédé selon l'invention d' électrosynthèse d'alcools et de composés époxydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés dans une cellule d'électrolyse munie d'électrodes, en milieu solvant organique contenant un électrolyte indifférent est caractérisé en ce qu'on utilise une anode consommable en un métal choisi dans le groupe des métaux réducteurs et en ce que les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions.

On a constaté, comme le montre la description qui va suivre, que de façon totalement inattendue, on obtient ainsi des rendements élevés alors que :

1) Ce procédé est très simple de mise en oeuvre puisqu'il peut être mis en oeuvre dans une cellule d'électrolyse à un seul compartiment, sans diaphragme ni fritté, ce qui est très important, notamment au stade

industriel.

2) Ce procédé peut être mis en oeuvre avec des solvants relativement peu toxiques, utilisables et utilisés de façon courante dans l'industrie (DMF par exemple).

3) Ce procédé a une portée relativement large et est applicable à l'électrosynthèse de nombreux alcools et composés époxydes.

Il est également à noter que, contrairement aux procédés décrits dans l'état de la technique pour lesquels on utilise une anode inerte, il n'y a pas, dans le procédé selon l'invention, dégradation du solvant à l'anode. Cette particularité est particulièrement intéressante et avantageuse.

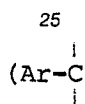
La cellule d'électrolyse est une cellule classique, bien connue de l'homme de métier, ne comportant qu'un seul compartiment. Cette possibilité d'utiliser une cellule à un seul compartiment est un avantage majeur comme cela a déjà été mentionné.

Selon l'invention, les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions. De manière préférée, cet atome ou groupement est fixé au carbone porteur de l'halogène c'est-à-dire situé en position α par rapport à l'halogène.

Les atomes et groupements fonctionnels qui stabilisent les carbanions sont bien connus de l'homme de métier. On peut citer par exemple les halogènes, les groupements esters, cétoniques, allyliques, benzyliques, alcoxy, nitrile

De façon préférée, les halogénures organiques utilisables dans le cadre de la présente invention répondent à la formule générale RX dans laquelle X représente un atome d'halogène et R représente

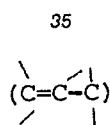
-un groupement benzylique, substitué ou non substitué



30

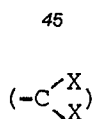
, Ar représentant un groupement aromatique)

-un groupement allylique, substitué ou non substitué



40

-un groupement α monohalogéné (- C -X), gem. dihalogéné

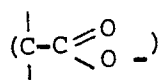


50

ou α trihalogéné (CX_3)

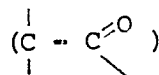
-un groupement α ester

55



-un groupement α cétonique

5



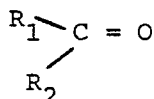
-un groupement aryle substitué par des groupes stabilisateurs de carbanions.

A titre illustratif et non limitatif, on peut citer par exemple le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le chlorure d'allyle, le 3-chloro 2 méthyl propène, le 3-chloro 1 butène, le 1 chloro 1 méthyl acétate d'éthyle, le tétrachlorure de carbone, le dichlorophényl-méthane, le 1-phényl 3-chloro propène et le 1-méthyl 3 chloropropène.

15

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les dérivés carbonylés répondent à la formule générale

20



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent :

30

-un atome d'hydrogène,

-une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,

35

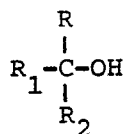
-un groupement aryle, substitué ou non substitué,

ou bien encore, R_1 et R_2 , conjointement avec l'ato-

40

me de carbone auquel ils sont attachés, forment un cycle, saturé ou non saturé, substitué ou non substitué, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. A titre illustratif et non limitatif, on peut citer par exemple l'acétone, la cyclohexanone, la méthyléthylcétone, l'acétaldehyde, la benzophénone et la dichlorobenzophénone.

Selon une variante préférée, les alcools obtenus selon le procédé objet de la présente invention répondent à la formule générale



dans laquelle R , R_1 et R_2 ont la signification précitée.

50

De façon particulièrement préférée, lorsque les dérivés carbonylés sont des cétones, c'est-à-dire lorsque R_1 et R_2 sont différents de l'hydrogène, on obtient des alcools tertiaires.

On obtient des composés époxydes quand on utilise comme halogénures organiques un composé gem.dihalogéné. Il se produit alors une élimination d'une molécule d'acide halogéné.

55

En règle générale, pour réaliser la présente invention, il est bien évident pour l'homme du métier que le dérivé carbonylé doit être plus difficilement réductible que l'halogénure organique et aucun des substituants portés par R₁ et R₂ ne doit être plus électrophile que le groupement carbonylé lui-même.

Le procédé objet de la présente invention est caractérisé en ce qu'on utilise une anode consommable en un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs.

De manière préférée, le métal est choisi dans le groupe comprenant le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer et leurs alliages. On entend par "leurs alliages" tout alliage contenant au moins un des métaux précités à savoir le magnésium, l'aluminium, le zinc et le fer. Cette anode peut avoir une forme quelconque et notamment toutes les formes classiques d'électrodes métalliques bien connues de l'homme de métier (fil tortillé, barreau plat, barreau cylindrique, lit renouvelable, billes, toile, grille, etc.).

De façon préférée, on utilise un barreau cylindrique de diamètre adapté aux dimensions de la cellule. Par exemple, pour une cellule dont le volume total est de 45 cm³, le diamètre du barreau est de l'ordre de 1 cm.

Avant utilisation, il est préférable de nettoyer la surface de l'anode, chimiquement (par HCl dilué par exemple) ou mécaniquement (lime, toile Eméri par exemple) de façon à notamment retirer l'oxyde métallique souvent présent en surface du métal.

La cathode est un métal quelconque tel que l'acier inoxydable, le nickel, le platine, l'or, l'argent, ou du carbone. Elle est constituée, de façon préférée, par une grille ou une plaque cylindrique disposée concentriquement autour de l'anode.

Les électrodes sont alimentées en courant continu par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée.

Les solvants organiques utilisés dans le cadre de la présente invention sont tous les solvants peu protiques usuellement utilisés en électrochimie organique. On peut citer par exemple le DMF, l'acétonitrile, la tétraméthylurée (TMU), le tétrahydrofurane (THF) et les mélanges THF-HMPT. De façon préférée, on utilise le DMF.

L'acétone peut également être utilisée. Dans ce cas il joue à la fois le rôle de solvant et de dérivé carbonylé.

Les électrolytes indifférents utilisés peuvent être ceux habituellement utilisés en électrochimie organique. On peut citer par exemple les sels dont l'anion est un halogénure, un carboxylate, un alcoolate, un perchlorate ou un fluoroborate et le cation un ammonium quaternaire, le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le zinc ou l'aluminium.

Parmi ces sels, on peut notamment citer les tétrafluoroborates de tétraalkyl ammonium - (tétrafluoroborate de tétrabutylammonium par exemple), le perchlorate de tétrabutylammonium, les halogénures de tétraalkyl ammonium (le chlorure de tétrabutylammonium ou l'iodure de tétrabutylammonium par exemple), et le perchlorate de lithium.

De façon préférée, la concentration en électrolyte indifférent dans le solvant organique est comprise entre 0,01 M et 0,5 M.

De façon également préférée, la concentration en halogénures organiques dans le solvant organique est comprise entre 0,2 M et 2 M.

Le rapport des concentrations dans le solvant organique entre le dérivé carbonylé et l'halogénure organique peut être quelconque. On utilisera de préférence un excès de dérivé carbonylé et notamment un rapport de concentrations compris entre 0,5 et 10.

La réaction d'électrosynthèse de l'invention peut être catalysée par un complexe organométallique des métaux de transition tel que par exemple les complexes bipyridyles d'halogénures métalliques et plus particulièrement le complexe bromure de nickel 2,2'bipyridine.

L'usage d'un tel catalyseur s'avère très avantageux quand l'halogénure d'alkyle est difficilement réductible ou l'anhydride est facilement réductible.

Le mode opératoire suivant est donné à titre d'exemple :

L'électrolyse est conduite

1) à une température généralement comprise entre -20°C et + 30°C,

2) sous une densité de courant sur la cathode variant de préférence entre 0,1 et 10 A/dm². On opère en général à intensité constante, mais on peut également opérer à tension constante, à potentiel contrôlé ou avec intensité et potentiel variables,

3) sous agitation de la solution, par exemple par l'intermédiaire d'un barreau aimanté, après avoir désoxygéné la solution par barbotage d'un gaz inerte, azote ou argon par exemple.

Après passage d'une quantité de courant correspondant à 2 Faraday (2 X 96500C) par mole de dérivés halogénés (ou éventuellement jusqu'à transformation totale de ceux-ci) ; on arrête l'électrolyse.

Pour vérifier la transformation totale des dérivés halogénés on prélève une partie aliquote de la solution. Après hydrolyse puis extraction à l'éther, on vérifie, par chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'absence des dérivés halogénés de départ et la formation des alcools correspondants. A ce stade, le dosage des dérivés halogénés encore présents permet de connaître le taux de transformation de ces dérivés halogénés et le dosage des alcools de connaître le rendement en alcools formés.

Le reste de la solution est alors hydrolysé (par exemple par l'eau, le chlorure d'ammonium ou l'acide chlorhydrique). L'alcoolate formé est alors transformé en alcool que l'on extrait ensuite selon les méthodes classiques, par l'éther par exemple.

Après évaporation du solvant d'extraction et des produits légers, on isole l'alcool brut que l'on identifie par ses spectres RMN et IR, et dont la pureté est déterminée par CPG. On en déduit ensuite le rendement de la réaction en alcool pur isolé par rapport à l'halogénure organique de départ.

L'alcool brut isolé est ensuite purifié soit par distillation, soit par séparation sur colonne de silice. L'alcool pur ainsi isolé (pureté vérifiée par CPG) est identifié, par ses spectres IR et RMN.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui vont suivre. Pour réaliser ces exemples, on utilise une cellule d'électrolyse classique, constituée de deux parties.

La partie supérieure en verre est équipée de 5 tubulures permettant l'arrivée et la sortie du gaz inerte, les prélèvements éventuels de solution en cours d'électrolyse, les passages électriques. La partie inférieure est constituée par un bouchon muni d'un joint, vissé sur la partie supérieure en verre.

Le volume total de la cellule est de 45 cm³.

L'anode est formée par un barreau cylindrique de 1

cm de diamètre. Elle est introduite dans la cellule par la tubulure centrale et se trouve ainsi située approximativement en position axiale par rapport à la cellule. Elle plonge dans la solution sur une longueur d'environ 2,5 cm.

La cathode est constituée par une toile cylindrique disposée concentriquement autour de l'anode. La surface "de travail" de la cathode est de l'ordre de 20 cm².

La cellule est plongée dans un bain thermostatique réglé à la température choisie.

Les conditions opératoires particulières (nature des électrodes, de l'électrolyte indifférent, du solvant utilisé, la température du bain etc...) sont précisées par ailleurs pour chaque exemple.

Exemple 1 -Synthèse de diméthylbenzylcarbinol.

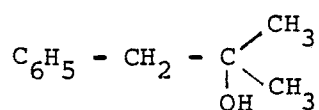
L'anode est un barreau cylindrique de magnésium, de diamètre 1 cm. La cathode est une toile cylindrique en mousse de nickel, disposée concentriquement autour de l'anode. Sa surface apparente est de 20 cm².

On introduit dans la cellule 20 cm³ de DMF anhydre, 10 cm³ (soit 136 mmol) d'acétone, 3,29 g (26 mmol) de chlorure de benzyle et 0,78 g (2 mmol) de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium.

On fait barboter de l'azote dans la solution pendant 15 min environ puis on maintient l'azote à la pression atmosphérique au-dessus de la solution.

On agite la solution à l'aide d'un barreau aimanté puis on plonge la cellule dans un bain thermostatique maintenu à -20°C. Les électrodes sont alimentées en courant continu par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée et on impose une densité de courant constant, égale à 2 A/dm² sur la cathode.

Après passage de 2 Faraday par mole de chlorure de benzyle, on prélève une partie aliquote de la solution. Après hydrolyse puis extraction à l'éther, l'analyse par CPG montre que tout le chlorure de benzyle a été transformé et que l'on a formé du diméthylbenzylcarbinol de formule



Pour isoler l'alcool formé de l'ensemble de la solution, on évapore d'abord l'acétone en excès puis on hydrolyse par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium, puis on extrait 3 fois par l'éther.

Après évaporation de l'éther et des produits légers, on isole le diméthylbenzylcarbinol que l'on identifie par ses spectres RMN et IR. Ce diméthylbenzylcarbinol brut a une pureté de 70 %, déterminée par CPG. Parmi les impuretés on peut citer le bibenzyle, le toluène et le DMF et le diacétone alcool.

Le diméthylbenzylcarbinol brut isolé est ensuite purifié par distillation. On obtient du diméthylbenzylcarbinol pur (pureté supérieure à 95 % d'après analyse par CPG), identifié par ses spectres IR et RMN. Le rendement en diméthylbenzylcarbinol pur ainsi obtenu est de 56 %.

Exemples 2 à 32 -Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On a réalisé les mêmes essais que celui décrit à l'exemple 1 mais en modifiant certaines conditions opératoires, notamment la nature de l'anode. Les conditions opératoires, comparativement à celles de l'exemple 1, ainsi que les résultats obtenus sont précisés dans le tableau 1.

On constate que les rendements obtenus sont relativement élevés, compris entre 50 et 70 % dans la majorité des cas. Ces rendements sont exprimés en alcool pur présent dans l'alcool brut isolé, par rapport au chlorure de benzyle de départ.

Exemples 33 à 57 -Synthèse de divers alcools

Les mêmes conditions générales opératoires de préparation, d'isolement, de dosages et de purification que celles suivies pour les exemples précédents ont été appliquées. Les indications relatives aux produits de départ et aux conditions particulières à chaque essai ainsi que les résultats obtenus sont précisées dans le tableau 2.

Dans les exemples 41 et 42, les alcools formés ont été isolés du produit brut obtenu par séparation chromatographique sur gel de silice et identifiés par leurs spectres IR et RMN.

Sauf indication contraire, les rendements indiqués sont ceux en alcools formés, par rapport à l'halogénure organique de départ.

5 Exemples 58 à 65 -Préparation de composés époxydes

En conduisant l'électrosynthèse dans les mêmes conditions générales de préparation, d'isolation, de dosage et de purification que celles suivies pour les exemples précédents, mais en prenant comme halogénure organique, un composé gem.dihalogéné, par exemple le chlorure de benzylidène, on obtient d'une part l'alcool attendu mais aussi d'autre part et en majorité le composé époxyde par élimination d'une molécule d'acide HX de l'alcool formé.

Le tableau 3 énumère les indications relatives aux produits de départ et aux conditions particulières à chaque essai ainsi que les résultats obtenus.

Exemples 66 à 71

25 Ces électrosynthèses sont réalisées dans les mêmes conditions que celles des exemples précédents. Toutefois, un catalyseur a été ajouté à la solution dans des proportions de 1,5 mmol.

Ce catalyseur est un complexe de bromure de nickel-2,2' bipyridyle (NiBr₂Bipy).

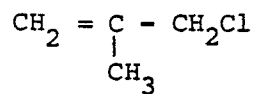
30 Ce complexe est préparé en ajoutant 2×10^{-2} mole de NiBr₂·2H₂O et 2×10^{-2} mole de 2-2'bipyridine (Bipy), dans 120 ml d'éthanol absolu.

35 Ce mélange est agité pendant 24 heures à une température de 20°C. On filtre le mélange pour récupérer le complexe de NiBr₂·2-2'Bipy qui a précipité.

40 On lave ce précipité avec de l'acétone et après séchage sous vide à 20°C on récupère $1,8 \times 10^{-2}$ mole de NiBr₂Bipy, soit un rendement pondéral de 90 %.

45 Le tableau 4 rassemble les conditions opératoires et la nature des produits de départ et des produits obtenus dans les exemples 66 à 71. Les rendements en alcool produit et isolé sont exprimés par rapport au produit carbonyle de départ.

50 Ces essais ont été réalisés à partir d'un halogénure organique de formule



présent à une concentration de 35 mmol, dans 30 ml de DMF et en utilisant comme électrolyte inerte une solution de $\text{N}(\text{Bu})_4\text{I}$ à une concentration de 10^{-2} mole/litre pour les essais 66, 67 et 69, ou une solution à 10^{-1} mole/litre de $\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br}$ pour les essais 70,71. Pour l'essai 68, l'électrolyte inerte est le $\text{N}(\text{Et})_4\text{Br}$ à une concentration de 10^{-2} mole/litre.

L'électrolyse est conduite avec une cathode en carbone et une densité de courant de 1 A/dm².

Le procédé d'électrosynthèse de l'invention permet de synthétiser des composés particulièrement utiles dans le domaine de la parfumerie comme le diméthylbenzylcarbinol, le méthyléthylbenzylcarbinol, par exemple, ou celui de la pharmacie comme le parachlorobenzyl-diméthylcarbinol qui est utilisé pour fabriquer la chlortermine.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
1	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Mg	Ni	- 20	2	2	56
2	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin (alliage Al-Mg)	Ni	- 20	2	2,4	75
3	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 20	2	4	13
4	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Mg	Acier inoxydable	- 10	1,5	2	56
5	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Fibres de carbone	- 10	2,5	2,2	70
6	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Ag	- 10	2,5	2,15	48
7	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 10	5	2,4	52

5

10

15

20

25

30

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
8	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Fibres de carbone	- 10	2,5	3	58
9	CH ₃ CN (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Mg	Ni	- 10	1,5	2	41
10	CH ₃ CN (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 10	2,5	3	40
11	TMU (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 10	1,25	2,8	73
12	TMU (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	1	2,7	38
13	^(a) Acétone (30)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 10	1,5	2,3	37
14 ^b	THF (5) HMPT (15)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Mg	Pt	- 10	0,15	2,2	46 ^c

5

10

15

20

25

30

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
15 ^b	THF (5) HMPT (15)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Mg	Ag	- 10	0,15	2,2	30
16 ^b	THF (5) HMPT (15)	N(Bu) ₄ BF ₄ (2)	Zn	Acier inoxydable	- 10	0,75	2,2	20
17	CH ₃ CN (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	+ 20	0,5	2	45
18 ^d	THF (18,8) HMPT (6,2)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	+ 20	0,5	2	50
19	THF (18,8) HMPT (6,2)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Pt	+ 20	0,5	2	50
20	THF (18,8) HMPT (6,2)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Ni	+ 20	1	2	50

5

10

15

20

25

30

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
21	THF (18,8) HMPT (6,2)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	20	1	2	50
22	THF (18,8) HMPT (6,2)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Ag	20	1	2	30
23	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	20	0,5	2	60
24	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Zn	Acier inoxydable	- 5	0,5	3	27
25	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	- 5	0,5	2	70
26	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Al	Acier inoxydable	- 5	0,5	2	70

5

10

15

20

25

30

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
27	TMU (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	- 5	0,5	2	70
28	TMU (20)	N(Bu) ₄ Br (5)	Mg	Carbone vitreux	- 5	1	2	65
29	TMU (20)	Li ClO ₄ (5)	Mg	Ni	- 5	1	2,5	60
30 ^e	DMF (20)	N(Bu) ₄ BF ₄ (5)	Mg	Acier inoxydable	- 5	1	2	65
31	acétone (25) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Ni	- 20	2	2,2	72

5

10

15

20

25

TABLEAU 1

Exemple N°	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole de chlorure de benzyle	Rendement (%)
32	Acétone (25) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 20	2	2,5	75

- 15 a) L'acétone joue alors à la fois le rôle de solvant et de dérivé carbonylé : le volume indiqué
représente la quantité totale d'acétone présente.
- b) 6 mmol de chlorure de benzyle et 10 mmol d'acétone.
- c) Rendement en alcool formé.
- d) 13 mmol de chlorure de benzyle et 68 mmol d'acétone.
- 20 e) 26 mmol de bromure de benzyle au lieu de 26 mmol de chlorure de benzyle.

Page 1

TABLEAU 2

Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonyle (mmol)	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de p par mole d'halo- gène organique	Alcool formé	Rende- ment (%)
33	3-chloro 2 méthyl propène CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (30)	cyclohexanone (97)	DMF (20)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{BF}_4$ (2)	Mg	Ni	- 20	1,25	2	CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{S}$ OH	20
34	3-chloro 2 méthyl propène (30)	acétone (340)	Acétone (25) DMF (5)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Dura- lumin	Ni	- 20	2	2,5	CH_3 CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$ CH_3	95
35	3-chloro 2 méthyl propène (30)	benzaldé- hyde (150)	DMF (20)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Al	C	- 10	2	3,5	CH_3 CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$ H	70
36	2-chloro propio- nate d'éthyle $\text{Cl}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ CH_3 (30)	acétone (126)	DMF (20)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Mg	C	- 20	1,75	2	CH_3 CH_3 $\text{OH}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ CH_3	35
37	2-chloro propio- nate d'éthyle (30)	acétone (270)	acétone (20) DMF (5)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Mg	C	- 20	2	2,5	CH_3 CH_3 $\text{OH}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ CH_3	42
38	C Cl_4 (30)	acétone (270)	DMF (5) acétone (20)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Mg	C	- 20	1	2	CH_3 $\text{C Cl}_3-\text{C}-\text{OH}$ CH_3	45
39	CCl_4 (30)	acétone (270)	acétone (20) DMF (5)	$\text{N}(\text{Bu})_4 \text{I}$ (2)	Dura- lumin	C	- 20	1	2	CH_3 $\text{CCl}_3-\text{C}-\text{OH}$ CH_3	40

TABLEAU 2

Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonylé (mmol)	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de l'par mole d'halo- gène organique	Alcool forme	Rende- ment (%)
40	CCl ₄ (30)	Benzaldéhyde (130)	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	C	- 10	2	2	C ₆ H ₅ - CH(OH) CCl ₃	60
41	3-chloro 1 mé- thyl propène CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Cl (26)	acétone (270)	acétone (20) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Dura- lumin	Ni	- 10	2	2,4	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -C(OH) CH ₃ CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₂ -C(OH) CH ₃ CH ₃	cis : 11 trans : 20 68
42	3-chloro 1 bu- tène (32) CH ₂ =CH-CH-CH ₃ Cl	acétone (340)	acétone (25) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Dura- lumin	Ni	- 10	2	2,2	CH ₂ =CH-CH-CH ₂ -C(OH) CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -C(OH) CH ₃ CH ₃	53 cis:12 trans : 34
43	chlorure de benzyle C ₆ H ₅ CH ₂ Cl (95)	méthyléthyl- cétone (695)	DMF (105)	N(Bu) ₄ BF ₄ (6)	Mg	acier inox	+ 6	2	2,2	C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(OH) CH ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	50 ^a
44	Cl-  -CH ₂ Cl (90)	acétone (810)	DMF (100)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Ni	+ 6	2	2,2	Cl-  -CH ₃	48 (a)

Page 3

TABLEAU 2

Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonyle (mmol)	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole d'halo- gène organique	Alcool forme	Rende- ment (%)
45	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl (30)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -C(=O)H (30)	DMF (27)	N(ET) ₄ Br (2)	Mg	Ni	- 10	1	2,2	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃ 	60(a)
46	 (25)	CH ₃ -CO-CH ₃ (28)	DMF (5)	N(ET)ClO ₄ (2)	Mg	Ni	- 10	2	2,2		50(a)
47	 (25)	CH ₃ -CO-CH ₃ (25)	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Al	Ni	- 10	2	2,5	"	60(a)
48	CCl ₄ (25)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -C(=O)H (30)	DMF (30)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	1,5	2,2	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -C(OH)(CCl ₃) 	75(a)
49	CCl ₄ (50)	 (50)	DMF (25)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	1,5	3		20(a)
50	CCl ₄ (50)	 (100)	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	2	3		45(a)
51	CCl ₄ (50)	C ₆ H ₅ -C(=O)H (50)	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	2	2,2	C ₆ H ₅ -C(OH)(CCl ₃) 	80(a)

TABLEAU 2

Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonyle (mmol)	Solvant (cm ³)	Électrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F ⁺ par mole d'halogénure organique	Alcool formé	Rendement (%)
52	CCl ₄ (50)	CH ₃ COCH ₃ (25 ml)	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	2	2,2	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CCl}_3$	80(a)
53	CF ₃ Br (p=1atm)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}$ (30)	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	3	2,3	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CF}_3$	100(a)
54	CF ₃ Br (p=1atm)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}$ (30)	DMF (30)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 10	2	3	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CF}_3$	70(a)
55	CICH ₂ COCH ₃ (25 à 50)	CH ₃ COCH ₃ 25	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni ou (inox)	- 5	1 à 2	2,5	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	30(a)
56	CCl ₄ (50)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}$ (25ml)	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Fe	Ni	- 10	2	2,5	$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CCl}_3$	40(a)
57	CCl ₄ (50)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}$ (60)	DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Fe	Ni	- 10	2	2,5	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CCl}_3$	60(a)

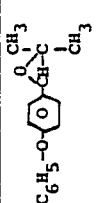
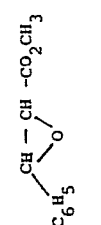
(a) rendement en alcool pur isolé par rapport à l'halogénure organique de départ

TABLEAU 3

Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonyle (mmol)	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole d'halo- gène organique	Composés formés	Rende- ment (%)
58	chlorure de benzylidène $C_6H_5CHCl_2$ (23)	acétone (126)	DMF (20)	$N(Bu)_4$ (2)	Dura- lumin	Ni	- 20	1,5	2,2	$C_6H_5-CHCl-C(OH)(CH_3)-CH_3$ $C_6H_5-CH(O-CH_3)-C(CH_3)_2$	33 ^a 50 ^a
59	chlorure de benzylidène $C_6H_5-CHCl_2$ (23)	acétone (126)	DMF (20)	$N(Bu)_4$ (2)	Dura- lumin	Ni	- 20	5	2,2	$C_6H_5-CHCl-C(OH)(CH_3)-CH_3$ $C_6H_5-CH(O-CH_3)-C(CH_3)_2$	26 ^a 40 ^a
60	chlorure de benzylidène $C_6H_5-CHCl_2$ (23)	acétone (126)	DMF (20)	$N(Bu)_4$ (2)	Mg	Ni	- 20	2	2,9	$C_6H_5-CHCl-C(OH)(CH_3)-CH_3$ $C_6H_5-CH(O-CH_3)-C(CH_3)_2$	3 ^a 50 ^a
61	chlorure de benzylidène $C_6H_5-CHCl_2$ (23)	acétone (126)	DMF (20)	$N(Bu)_4$ (2)	Mg	Ni	- 20	5	3,1	$C_6H_5-CHCl-C(OH)(CH_3)-CH_3$ $C_6H_5-CH(O-CH_3)-C(CH_3)_2$	4 ^a 52 ^a

Page 2

TABLEAU 3

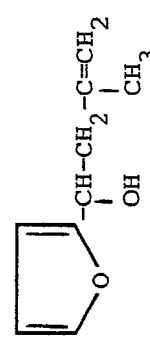
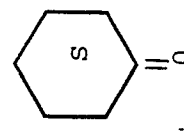
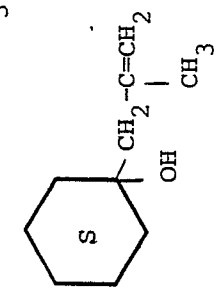
Exemple N°	Halogénure organique (mmol)	Dérivé carbonyle (mmol)	Solvant (cm ³)	Electrolyte (mmol)	Anode	Cathode	Température du bain (°C)	Densité de courant sur la cathode (A/dm ²)	Nombre de F par mole d'halogénure organique	Composés formés	Rendement (%)
62	chlorure de benzylidène (23)	acétone (270)	acétone (20) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Duralumin	Ni	- 20	5	2, 2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	37 ^a 53 (a) 53 (b)
63	chlorure de benzylidène (30)	acétone (340)	acétone (25) DMF (5)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Ni	- 20	2	2, 5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	10 ^a 50 ^a 50 ^b
64	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$	acétone	acétone (70) DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Mg	Ni	0	2	2, 3		42 (a)
65	$\text{Cl}_2\text{CH-CO}_2\text{-CH}_3$ (25)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ (60)	DMF (20)	N(Bu) ₄ I (2)	Zn	Ni	- 5	1 à 2	2, 5	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH(OH)-CO}_2\text{CH}_3$	24 (a) 26 (a)

(a) rendement en produit isolé par rapport à l'halogénure organique de départ

(b) rendement en époxy isolé

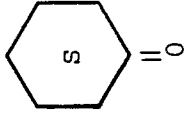
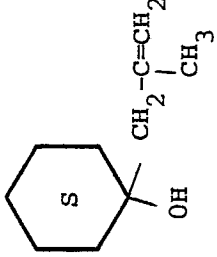
PAGE 1

TABLEAU 4

Exemple N°	Dérivé carbonyle (mmol)	Anode	Température du bain (°C)	Nombre de F par mole d'halogénure organique	Alcool formé	Rendement %
66	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (22)	Zn	20	2,1	$\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	95
67	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ (20)	Zn	20	2,1	$\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	86
68	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CHO}$ (20)	Zn	20	2,1	$\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	85
69	 (30)	Zn	20	2,2		50
70	 (30)	Mg	50	2,1		45

PAGE 2

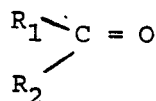
TABLEAU 4

Exemple N°	Dérivé carbonylé (mmol)	Anode	Température du bain (°C)	Nombre de F par mole d'halogénure organique	Alcool formé	Rende- ment %
71	 (30)	Zn	20	2,1		70

Revendications

1-Procédé d'électrosynthèse d'alcools par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carbonylés dans une cellule d'électrolyse munie d'électrodes, en milieu solvant organique contenant un électrolyte indifférent caractérisé en ce qu'on utilise une anode consommable en un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs et en ce que les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions.

2-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon la re-



dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent

* un atome d'hydrogène

* une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée

* un groupement aryle, substitué ou non substitué

ou bien encore, R₁ et R₂, conjointement avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, forment un cycle, saturé ou non saturé, substitué ou non substitué, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

5-Procédé d'électrosynthèse d'alcools tertiaires selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les dérivés carbonylés sont des cétones.

6-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les halogénures organiques répondent à la formule générale RX dans laquelle X représente un atome d'halogène et R représente :

-un groupement benzylique, substitué ou non substitué,

-un groupement allylique, substitué ou non substitué,

vendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise une anode consommable en un métal choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer et leurs alliages.

3-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions, fixé au carbone porteur de l'halogène.

4-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les dérivés carbonylés répondent à la formule générale

-un groupement α monohalogéné, α dihalogéné ou α trihalogéné,

-un groupement α ester,

-un groupement α cétonique,

-un groupement aryle substitué par des groupements stabilisateurs de carbanions.

7-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le solvant organique est le N,N-diméthylformamide (DMF).

8-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrolyte indifférent est choisi dans le groupe constitué par les tétrafluoroborates de tétraalkylammonium, les halogénures de tétraalkylammonium, le perchlorate de tétrabutylammonium et le perchlorate de lithium.

9-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration en électrolyte indifférent dans le solvant organique est comprise entre 0,01 M et 0,5 M.

10-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration en ha-

logénures organiques dans le solvant organique est comprise entre 0,2 M et 2 M.

11-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport des concentrations dans le solvant organique entre le dérivé carbonyle et l'halogénure organique est compris entre 0,5 et 10.

12-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température d'électrolyse est comprise entre -20°C et + 30°C.

13-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la densité de courant sur la cathode est comprise entre 0,1 A/dm² et 10 A/dm².

14-Procédé d'électrosynthèse d'alcools selon l'une

quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrolyse est conduite à intensité constante.

5 15-Procédé d'électrosynthèse de composés époxydes caractérisé en ce qu'on utilise le procédé selon l'une des revendications précédentes et en ce que les halogénures organiques précités sont choisis parmi les compo sés gem.dihalogénés.

10

16-Procédé d'électrosynthèse selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyse est conduite en présence d'un catalyseur choisi parmi les complexes organométalliques des métaux de transition, de préférence les complexes bipyridyles d'halogénures métalliques.

15

17-Procédé d'électrosynthèse selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur précité est le complexe bipyridyle du bromure de nickel.

20

25

30

35

40

45

50

55



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.4)																								
A, D	THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 56, juin 1983, pages 1791-1794, Chemical Society of Japan; S. SATOH et al.: "Electrochemical additions of the allyl and the benzyl groups of allyl and benzyl halides to acetone" -----		C 25 B 3/04																								
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)																								
			C 25 B																								
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications																											
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25-07-1986	Examineur COOK S.D.																								
<table><tr><td colspan="2">CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td colspan="2">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</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>A : arrière-plan technologique</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td></td><td colspan="2">& : membre de la même famille, document correspondant</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		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		& : membre de la même famille, document correspondant	
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																									
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		& : membre de la même famille, document correspondant																									