

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **88400025.8**

51 Int. Cl.4: **C 25 B 3/04**

22 Date de dépôt: **07.01.88**

30 Priorité: **09.01.87 FR 8700134**

43 Date de publication de la demande:
03.08.88 Bulletin 88/31

84 Etats contractants désignés:
CH DE FR GB IT LI SE

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

72 Inventeur: **Molingeon, Marie-Odile**
25 rue Gabriel Péri
F-91100 Villabe (FR)

Chaussard, Jacques
2 rue Boucicaut
F-75015 Paris (FR)

Troupel, Michel
9 Impasse Clos de la Gobeiette
F-77950 Malncy (FR)

Saboureau, Christophe
16 rue Saint-Lazare
F-77170 Brie Compt Robert (FR)

54 **Procédé de synthèse électrochimique d'acides carboxyliques.**

57 L'invention concerne un procédé d'électrosynthèse d'acides carboxyliques de formule générale R-COOH dans laquelle R est un radical organique par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, de composés organiques répondant à la formule générale R-Y dans laquelle R a la signification précitée et Y est un radical hétéroatomique, l'hétéroatome du radical Y, choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore, étant directement relié à un atome de carbone du radical R par une liaison covalente simple. Lorsque l'hétéroatome est l'azote ou le phosphore, le radical Y est respectivement un radical ammonium ou phosphonium.

L'anode, consommée au cours de l'électrosynthèse, est en un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs et leurs alliages, de préférence en magnésium, aluminium ou zinc.

Ce procédé sans catalyseur est très simple de mise en oeuvre et permet d'utiliser une cellule à un seul compartiment.

Les acides carboxyliques sont couramment utilisés dans l'industrie chimique, notamment comme intermédiaires de synthèse de produits pharmaceutiques ou phytosanitaires.

Description

Procédé de synthèse électrochimique d'acides carboxyliques

La présente invention concerne un procédé d'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, de composés organiques comportant au moins une liaison covalente simple carbone-hétéroatome, procédé mis en oeuvre dans une cellule d'électrolyse en milieu organique.

Les acides carboxyliques sont des produits couramment utilisés dans l'industrie chimique, notamment comme intermédiaires de synthèse de produits pharmaceutiques ou phytosanitaires. On peut en particulier citer leur usage pour la synthèse de pénicillines ainsi que pour celles d'anti-inflammatoires et d'insecticides.

FR 2 566 434 dont la Demanderesse est titulaire décrit la synthèse d'acides carboxyliques par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, d'halogénures organiques. Le procédé est mis en oeuvre dans une cellule de préférence non compartimentée, en milieu organique. L'anode, en magnésium, est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège.

En pratique, ce procédé est fortement limité par la toxicité et/ou l'instabilité des halogénures organiques de départ ainsi que par les difficultés d'accès à ces composés.

Par exemple, la plupart des halogénures benzyliques sont lacrymogènes, irritants et corrosifs. Les plus réactifs sont particulièrement instables ; le chlorure de paraméthoxybenzyle, les chlorométhyl et chloroéthyl thiphènes polymérisent spontanément à température ambiante avec un important dégagement gazeux d'acide chlorhydrique. Les alpha arylchloroéthanés subissent souvent des réactions de déhydrochloration conduisant à des dérivés styréniques indésirables. Toutes ces réactions parasites sont souvent accélérées du fait des conditions opératoires de l'électrocarboxylation (solvants polaires, présence de sels métalliques). Ainsi l'électrocarboxylation du chlorure de paraméthoxybenzyle ne donne l'acide paraméthoxyphénylacétique qu'avec un rendement de 50% alors que la matière première a totalement disparu.

L'électrocarboxylation de l'alpha chloroéthylthiophène ne donne des résultats satisfaisants qu'à des températures inférieures à - 10°C, ce qui est contraignant.

L'accès aux halogénures benzyliques est difficile. La voie de synthèse la plus directe est la chlorométhylation de composés aromatiques ou hétérocycliques aromatiques. (synthèse du chlorométhylthiophène, du chlorométhylnaphtalène).

La formation de sous-produits fortement cancérigènes en limite considérablement l'application.

De façon générale, dans presque tous les cas, l'introduction d'un halogène dans une molécule organique nécessite l'utilisation d'un réactif dangereux et corrosif comme l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, le chlorure de thionyle, les chlorures de phosphore, le chlore, le brome.

Par ailleurs, BAIZER, dans J.O.C. 37,12, 1951-60, 1972, obtient des esters de benzyle ou des esters d'allyle, par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, des halogénures de benzyle ou d'allyle correspondants, en milieu organique (diméthylformamide-DMF) en présence de chlorure de tétraéthylammonium comme électrolyte indifférent. La cathode est en mercure et l'anode en platine.

Les esters d'allyle ou de benzyle obtenus sont donc tout à fait stables vis-à-vis de l'électrocarboxylation puisqu'ils sont isolés avec d'excellents rendements.

Par ailleurs, malgré les quantités importantes de sels de tétraéthylammonium présentes pendant l'électrocarboxylation des halogénures organiques, il ne se forme pas d'acides dérivés de leur carboxylation.

Ces faits dissuadent l'homme de métier recherchant à obtenir des acides carboxyliques, d'électrocarboxyler des sels d'ammonium quaternaires ou des esters.

Le procédé selon l'invention, qui va à l'encontre de cet enseignement, permet, comparativement au procédé décrit dans FR 2 566 434 d'en conserver tous les avantages, et notamment ceux mentionnés dans la demande FR 2 566 434 elle-même, sans en avoir les inconvénients et notamment ceux précités liés à utilisation d'halogénures organiques.

Selon l'invention, le procédé d'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, de composés organiques comportant au moins une liaison covalente simple carbone-hétéroatome, procédé mis en oeuvre en milieu organique dans une cellule d'électrolyse munie d'électrodes, est caractérisé en ce que l'anode est en un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs et leurs alliages et en ce que l'hétéroatome est choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore.

On entend par "leurs alliages" tout alliage contenant au moins un métal réducteur.

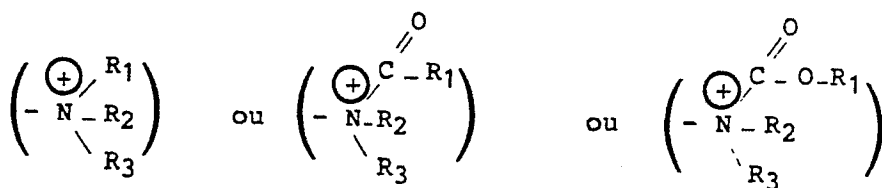
De façon préférée, le métal réducteur est choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages.

Les composés organiques comportant au moins une liaison covalente simple carbone-hétéroatome utilisable dans le cadre de la présente invention répondent à la formule générale R-Y dans laquelle R est un radical organique et Y un radical hétéroatomique, l'hétéroatome choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore étant directement relié à un atome de carbone du radical organique R par une liaison covalente simple.

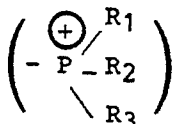
On obtient ainsi des acides carboxyliques de formule générale R-COOH par rupture dans R-Y de la liaison covalente simple reliant l'hétéroatome du radical Y à un atome de carbone du radical R et fixation du CO₂ sur cet atome de carbone.

On note parfois une isomérisation du radical R au cours de la réaction. C'est le cas notamment lorsque R est un radical allylique.

Lorsque l'hétéroatome est l'azote, Y est nécessairement un radical ammonium



Lorsque l'hétéroatome est le phosphore, Y est nécessairement un radical phosphonium



Lorsque l'hétéroatome est l'oxygène, Y est par exemple un radical

carboxylate ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}_1$), carbonate ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}_1$),

carbamate ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{---} \\ \text{R}_2 \end{array}$), alcoxy ($-\text{OR}_1$), sulfonate ($-\text{OSO}_2\text{R}_1$),

sulfinate ($-\text{OSOR}_1$), sulfate ($-\text{OSO}_3\text{R}_1$), nitrate ($-\text{ONO}_2$),

phosphate ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OR}_2)-\text{OR}_1$), phosphite ($-\text{O}-\overset{\text{OR}_1}{\underset{\text{OR}_2}{\text{P}}}$).

Lorsque l'hétéroatome est le soufre, Y est par exemple un radical

alkylthio ($-\text{SR}_1$), thiocyanate ($-\text{SCN}$), sulfinyl ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R}_1$),

sulfonyl ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R}_1$), sulfonium ($-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$)

alcoxysulfinyl ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OR}_1$), alcoxysulfonyl ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OR}_1$).

Les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, substitués ou non substitués. Ils peuvent également former des cycles, entre eux ou avec le radical R.

Selon une variante préférée de l'invention, on obtient des acides carboxyliques insaturés. Dans ce cas l'atome de carbone du radical organique R qui est directement relié à l'hétéroatome du radical Y est hybridé "sp³" (on dit parfois qu'un tel atome de carbone est un atome de carbone "saturé") et au moins un des atomes

de carbone du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome du radical Y est hybridé "sp²". (On dit parfois qu'un tel atome de carbone est un atome de carbone "insaturé éthylénique"). Classiquement et par définition, l'hybridation "sp³" est une hybridation tétraédrique et l'hybridation "sp²" une hybridation trigonale plane.

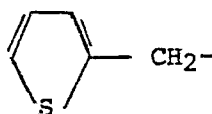
5 Cet atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome est de façon particulièrement préférée un atome de carbone éthylénique ou un atome de carbone faisant partie d'un cycle ou hétérocycle aromatique substitué ou non substitué.

Lorsque l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome est un atome de carbone éthylénique, le radical R est de préférence un radical aliphatique comportant 3 à 10 atomes
10 de carbone. C'est le cas par exemple lorsque R est un radical allylique.

Lorsque l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome fait partie d'un cycle aromatique substitué ou non substitué, l'atome de carbone hybridé "sp³" du radical R qui est directement relié à l'hétéroatome porte de préférence soit 2 atomes d'hydrogène, soit un atome d'hydrogène et un groupement méthyle ou éthyle ou isopropyle. Dans ce cas, on préfère particulièrement que le radical R
15 soit un radical benzylique. Lorsque l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome fait partie d'un hétérocycle aromatique substitué ou non substitué cet hétérocycle aromatique est de préférence le thiophène, le N-méthyl pyrrole, l'indole ou la pyridine.

C'est le cas par exemple lorsque R est le radical

20



25

Cet atome de carbone du radical R en position bêta peut également être un carbone acétylénique (hybridé "sp¹") ou celui d'un groupe carbonyle ou nitrile.

30 Le radical organique R peut comporter au moins un groupement fonctionnel non réductible dans les conditions de l'électrosynthèse. On peut citer par exemple les groupements carbonyle, nitrile, amines tertiaires, amides et le fluor.

Les composés organiques précités de formule générale R-Y sont généralement facilement accessibles par les méthodes classiques de la chimie organique. Leur synthèse ne présente pas de difficulté particulière, même à l'échelle industrielle.

35 L'anode peut avoir une forme quelconque et notamment toutes les formes classiques d'électrodes métalliques (fil torsadé, barreau plat, barreau cylindrique, barreau de section carrée, plaque, lit renouvelable, toile, grille, ruban, billes, grenaille, poudre, etc).

De façon préférée, on utilise un barreau cylindrique de diamètre adapté aux dimensions de la cellule.

Avant utilisation, il est préférable de nettoyer, chimiquement ou mécaniquement, la surface de l'anode.

40 La pureté du métal (ou de l'alliage) constituant l'anode n'est pas un paramètre important et les qualités industrielles conviennent.

La cathode est un métal quelconque tel que l'acier inoxydable, le nickel, le platine, l'or, le cuivre, ou du graphite. Elle est constituée, de façon préférée, par une grille ou une plaque cylindrique disposée concentriquement autour de l'anode. Pour des raisons économiques on utilise de préférence l'acier
45 inoxydable.

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

Les solvants organiques utilisés dans le cadre de cette invention sont tous les solvants peu protiques usuellement utilisés en électrochimie organique. On peut citer par exemple l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), le tétrahydrofurane (THF), les mélanges THF-HMPT, la N-méthylpyrrolidone (NMP), la tétraméthylurée (TMU), le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile.
50

Les électrolytes indifférents utilisés pour rendre le milieu conducteur ou plus conducteur peuvent être ceux habituellement utilisés en électrochimie organique. On peut citer par exemple le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (BF₄ NBu₄), le perchlorate de lithium (LiClO₄), le chlorure de tétrabutylammonium (ClNBu₄), le chlorure de tétraéthylammonium (ClNEt₄), le perchlorate de tétrabutylammonium (ClO₄NBu₄) et les sels de zinc, magnésium ou aluminium.
55

Lorsque l'électrolyte indifférent est un sel d'ammonium, celui-ci est au moins partiellement carboxylé selon l'invention mais d'une part la quantité d'électrolyte indifférent peut être faible comparativement au dérivé R-Y et d'autre part l'acide formé par carboxylation de l'électrolyte est facilement séparé de l'acide recherché obtenu par carboxylation du dérivé R-Y.

60 L'ajout d'un électrolyte indifférent n'est pas nécessaire lorsque le composé R-Y à réduire est lui-même ionique, comme c'est le cas par exemple pour les sels d'ammonium, de sulfonium ou de phosphonium.

Lorsque l'ajout d'un électrolyte indifférent est nécessaire, sa concentration dans le solvant organique est de préférence comprise entre 5 10⁻³ M et 5 10⁻² M.

65 De façon également préférée, la concentration du composé R-Y à réduire dans le solvant organique est comprise entre 10⁻¹ M et 1 M. Cette concentration peut donc être relativement élevée, ce qui est assez

inhabituel en électrosynthèse. Cette constatation est bien sûr très intéressante sur le plan économique.

L'électrosynthèse est conduite de préférence dans une cellule non compartimentée

1) à une température généralement comprise entre 0°C et 60°C, de préférence entre 10 et 30°C environ, pour des raisons pratiques de simplicité;

2) sous une densité de courant sur l'anode pouvant varier de 10⁻¹ à 100 mA/cm², généralement comprise entre 10 et 50 mA/cm². On opère en générale à intensité constante, mais on peut également opérer à tension constante, à potentiel contrôlé ou avec intensité et potentiel variables;

3) sous atmosphère de CO₂, la pression en gaz carbonique dans la cellule étant comprise entre 10⁻¹ et 50 bar, de préférence la pression atmosphérique, par simplicité. Dans ce cas, on réalise par exemple un barbotage grâce à une tubulure plongeant dans la solution;

4) sous agitation de la solution, par exemple l'intermédiaire d'un barreau aimanté.

Après électrolyse, on isole l'acide carboxylique formé, et éventuellement le produit de départ non transformé.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

Exemples 1 à 25

Pour réaliser ces exemples, on utilise une cellule d'électrolyse classique, non compartimentée, constituée de 2 parties.

La partie supérieure en verre est équipée de 5 tubulure permettant l'arrivée et la sortie du gaz carbonique, les passages électriques et les prélèvements éventuels de solution en cours d'électrolyse.

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 150 cm³.

L'anode est un barreau cylindrique de magnésium dont le diamètre est de 1 cm. Elle est introduite dans la cellule par la tubulure centrale et plonge dans la solution sur une longueur de 20 cm environ. La surface initiale de travail de cette électrode est de 63 cm².

La cathode est une toile cylindrique en acier inoxydable disposée concentriquement autour de l'anode.

On introduit dans la cellule 100 cm³ de diméthylformamide (DMF), 10 g du composé RY à réduire et 0,5 g d'iodure de tétrabutylammonium pour assurer la conductivité de la solution, uniquement lorsque le composé RY n'est pas ionique.

On fait barboter du CO₂ dans la solution à l'aide d'une tubulure plongeant dans cette solution. La pression en CO₂ est la pression atmosphérique.

On agite la solution par l'intermédiaire d'un barreau aimanté et on maintient la température à environ 10°C.

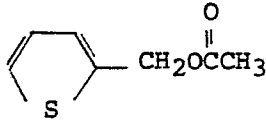
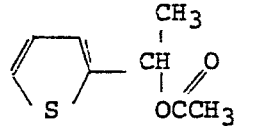
Les électrodes sont alimentées en courant continu par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée et on impose alors une intensité constante de 2 A, soit une densité de courant de 32 mA/cm² sur l'anode de magnésium.

Après électrolyse et évaporation du DMF, on hydrolyse le milieu réactionnel par de l'acide chlorhydrique aqueux.

On extrait ensuite les composés organiques avec de l'éther éthylique, puis les acides sont récupérés par extraction alcaline.

Les produits obtenus sont identifiés selon les méthodes analytiques classiques, à savoir notamment RMN, IR, CPG et spectrométrie de masse.

La quantité de courant mise en oeuvre pour chaque essai ainsi que les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant:

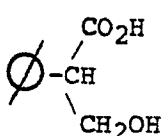
EX	COMPOSES R-Y	ACIDES OBTENUS	Q	C	R ₁	R ₂
1	Acétate de benzyle	Acide phénylacétique	386	-	-	76
2	Acétate de styrallyle	Acide hydratropique	318	80	56	45
3	Acétate de para-méthoxybenzyle	Acide anisylacétique	289	30	100	30
4	Acétate de para-acétoxybenzyle	Acide parahydroxyphénylacétique	193	-	-	76
5	Acétate de para-acétoxystyrallyle	Acide parahydroxyphénylpropionique	386	-	-	98
6		Acide thiophène acétique	395	-	-	76
7		Acide thiophène propionique	318	-	-	73
8	Acétate de cinnamyle	Acides phénylbuténoïques	226	95	80	76
9	Benzoate de benzyle	Acide phénylacétique	250	85	81	69
10	Phényl benzyl éther	Acide phénylacétique	308	80	61	49
11	Dibenzyl éther	Acide phénylacétique	289	84	69	58

Q : Quantité de courant par mole de produit de départ R-Y (en 10³C)

C : Taux de conversion (%)

R₁: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ transformé (%)

R₂: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ (%)

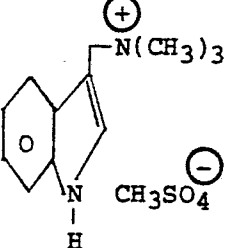
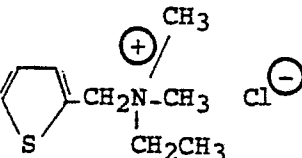
EX	COMPOSES R-Y	ACIDES OBTENUS	Q	C	R ₁	R ₂
12	Oxyde de styrène		72	-	-	15
13	Dibenzyl carbonate	Acide phénylacétique	289	65	62	41
14	Phényl benzyl sulfure	Acide phénylacétique	426	95	71	68
15	Benzyl thiocyanate	Acide phénylacétique	202	-	-	38
16	Benzyl méthyl sulfure	Acide phénylacétique	270	97	38	37
17	Dibenzyl sulfoxyde	Acide phénylacétique	426	-	-	85
18	Dibenzyl sulfone	Acide phénylacétique	386	-	-	62
19	Diphényl sulfone	Acide benzoïque	212	100	95	95
20	Chlorure de benzyl triphényl phosphonium	Acide phénylacétique	386	60	50	30
21	Chlorure de benzyl triméthylammonium	Acide phénylacétique	318	-	-	47
22	Chlorure de benzyl tributylammonium	Acide phénylacétique	299	-	-	60

Q : Quantité de courant par mole de produit de départ R-Y(en 10³C)

C : Taux de conversion (%)

R₁: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ transformé (%)

R₂: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ (%)

EX	COMPOSES R-Y	ACIDES OBTENUS	Q	C	R ₁	R ₂
23	Chlorure de para méthoxy benzyl, diméthyl, éthyl ammonium	Acide anisyl- acétique	560	-	-	79
24		Acide indolyl- acétique	289	-	-	14
25		Acide thiophène- acétique	482	-	-	65

Q : Quantité de courant par mole de produit de départ R-Y (en 10³C)

C : Taux de conversion (%)

R₁: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ transformé (%)

R₂: Rendement en produit isolé par rapport au produit de départ (%)

Exemple 26

L'électrolyse du chlorure de paraméthoxybenzyle, éthyle, diméthyle ammonium est conduite dans les mêmes conditions que pour l'exemple n° 23, mais dans une cellule en acier inoxydable sous une pression de 5 bars en CO₂ et à une température de 30°C.

Après une électrolyse correspondant au passage de 2,7 10⁵C par mole de sel d'ammonium, on isole l'acide anisylacétique avec un rendement de 73 %.

Exemple 27

L'électrolyse du chlorure de benzyl tributylammonium (2,4 10⁵C par mole du sel d'ammonium) dans les conditions de l'exemple 26, permet d'isoler l'acide phénylacétique avec un rendement de 83 %.

Exemple 28

L'électrolyse du dibenzyléther (3,4 10⁵C/mole de dibenzyléther), dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 11, mais en remplaçant le diméthylformamide par l'acétonitrile et l'anode en magnésium par une anode en aluminium de mêmes dimensions, permet d'obtenir un taux de conversion du dibenzyléther de 54 % et un rendement en acide phénylacétique isolé de 90 % par rapport au dibenzyléther transformé.

Exemple 29

On prépare une solution de chlorure de diméthylbenzylacétylammonium par addition, à 5°C, de 9 g de chlorure d'acétyle à une solution de 15 g de diméthylbenzylamine dans 110 g de DMF. L'électrolyse de cette

solution dans le dispositif décrit à l'exemple 1, à + 5°C, et sous un courant d'intensité 2 A, donne, après passage de 2,3 10⁵C par mole de chlorure de diméthylbenzylacétylammonium, l'acide phénylacétique que l'on a isolé avec un rendement de 15 %.

Revendications

1. Procédé d'électrosynthèse d'acides carboxyliques de formule générale R-COOH dans laquelle R est un radical organique par réduction électrochimique, en présence de gaz carbonique, de composés organiques répondant à la formule générale R-Y dans laquelle R a la signification précitée et Y est un radical hétéroatomique, l'hétéroatome du radical Y étant directement relié à un atome de carbone du radical R par une liaison covalente simple, procédé mis en oeuvre en milieu organique dans une cellule d'électrolyse munie d'électrodes caractérisé en ce que l'anode est en un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs et leurs alliages et en ce que l'hétéroatome du radical Y directement relié à un atome de carbone du radical R par une liaison covalente simple est choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore, le radical hétéroatomique Y étant
 - un radical ammonium lorsque l'hétéroatome est l'azote
 - un radical phosphonium lorsque l'hétéroatome est le phosphore.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anode est en un métal choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le radical hétéroatomique Y est choisi dans le groupe constitué par les radicaux carboxylate, carbonate, carbamate, alcoxy, sulfonate, sulfinat, sulfate, nitrate, phosphate, phosphite, alkylthio, thiocyanate, sulfinyl, sulfonyl, alcoxysulfinyl, alcoxysulfonyl, sulfonium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'atome de carbone du radical organique R qui est directement relié à l'hétéroatome du radical Y est hybridé "sp³" et en ce que au moins un des atomes de carbone du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome du radical Y est hybridé "sp²".
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome du radical Y est un atome de carbone éthylénique ou un atome de carbone faisant partie d'un cycle ou hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisé en ce que l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome du radical Y est un atome de carbone éthylénique et en ce que le radical R est un radical aliphatique comportant 3 à 10 atomes de carbone.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisé en ce que l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome fait partie d'un cycle aromatique substitué ou non substitué et en ce que l'atome de carbone hybridé "sp³" du radical R qui est directement relié à l'hétéroatome porte soit 2 atomes d'hydrogène soit un atome d'hydrogène et un groupement méthyle ou éthyle ou isopropyle.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le radical R est un radical benzylique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisé en ce que l'atome de carbone hybridé "sp²" du radical R en position bêta par rapport à l'hétéroatome fait partie d'un hétérocycle aromatique choisi dans le groupe constitué par le thiophène, le N-méthylpyrrole, l'indole et la pyridine.
10. Procédé d'électrosynthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise un solvant organique choisi dans le group constitué par l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), le tétrahydrofuranne (THF), le mélanges THF-HMPT, la N-méthylpyrrolidone (NMP), la tétraméthylurée (TMU), le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est également mis en oeuvre en présence d'un électrolyte indifférent pour rendre le milieu conducteur ou plus conducteur.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la concentration de l'électrolyte indifférent est comprise entre 5 10⁻³ M et 5 10⁻² M.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration dans le solvant organique des composés organiques répondant à la formule générale RY est comprise entre 10⁻¹ M et 1 M.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrosynthèse est conduite à une température comprise entre 10 et 30°C.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la pression en gaz carbonique est la pression atmosphérique.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrosynthèse est conduite à intensité constante.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la cathode est en acier inoxydable.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0025

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	EP-A-0 189 120 (CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE) * Page 11, revendications * -----	1,2,10, 11,14	C 25 B 3/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 B 3
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-04-1988	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 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	