(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 012 942**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **27.01.82**

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 3/02**

(21) Anmeldenummer: **79105128.7**

(22) Anmeldetag: **13.12.79**

(54) **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyden.**

(30) Priorität: **22.12.78 DE 2855508**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.07.80 Patentblatt 80/14**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **27.01.82 Patentblatt 82/4**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT SE**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A-4 148 696
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 19 (1925), Seite 783,
C. A. MANN et a.: »Electrochemical oxidation of toluene to benzaldehyde«

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Degner, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., Kurpfalzstrasse 8, D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE)**
Erfinder: **Siegel, Hardo, Dr. Dipl.-Chem., Hans-Purrmann-Allee 25, D-6720 Speyer (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

BUNDESDRUCKEREI BERLIN

EP 0 012 942 B1

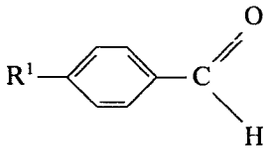
Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Benzaldehyden.

Die Elektrosynthese von in 4-Stellung substituierten Benzaldehyden durch anodische Oxidation der entsprechenden Alkylbenzole wird z. B. in Helv. Chem. Acta 9, 1097 (1926) beschrieben. Bei diesem bekannten Verfahren, bei dem man die Alkylbenzole in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert, werden die Benzaldehyde nur in geringer Ausbeute erhalten. Außerdem bereitet die Isolierung der Aldehyde aus dem bei der Elektrolyse entstehenden Vielkomponentengemisch so große Schwierigkeiten, daß sich diese Synthese in der Technik nicht realisieren ließ.

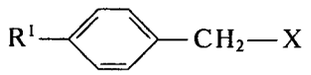
In Trans. Am. Elektrochem. Soc. 47 (1925) 101—115 wird ein Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyd durch Elektrooxidation von Toluol in einem Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten beschrieben. Hierbei wird der Benzaldehyd unter den günstigsten Verfahrensbedingungen in nur 19%iger Ausbeute erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß man Benzaldehyde der allgemeinen Formel



(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest oder ein Arylrest bedeutet, in hohen Material- und Stromausbeuten erhält, wenn man eine Verbindung der Formel



(II)

in der X für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine R^2—COO-Gruppe steht, und R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von Wasser und einer Alkansäure der Formel

$$R^3COOH \qquad \text{(III)}$$

in der R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, elektrochemisch oxidiert.

Als Alkylreste R^1, R^2 und R^3 kommen solche mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen in Betracht. Als Arylreste R^1 seien Phenylreste, die durch Alkyl-, Halogen-, Alkoxy- und/oder Acyloxygruppen substituiert sein können, genannt. Ausgangsstoffe der Formel II sind somit Methylbenzole, Benzylalkohole oder die Alkansäureester der Benzylalkohole, die in 4-Stellung nicht substituiert sind oder den genannten Rest R^1 enthalten, wie Toluol, p-Xylol, p-tert.-Butyltoluol, p-Phenyltoluol, Benzylalkohol, p-Methylbenzylalkohol, p-tert.-Butylbenzylalkohol, Benzylacetat, p-Methylbenzylacetat und p-tert.-Butylbenzylacetat. Von diesen Ausgangsstoffen sind p-Xylol, p-tert.-Butyltoluol, p-Methylbenzylalkohol, p-tert.-Butylbenzylalkohol, p-Methylbenzylacetat und p-tert.-Butylbenzylacetat von besonderem technischem Interesse.

Als Alkansäuren der Formel III sind Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure bevorzugt.

Als Elektrolyt wird ein Gemisch aus dem Benzolderivat der Formel II, Wasser und der Alkansäure der Formel III verwendet, das zur Verbesserung der Leitfähigkeit zusätzlich ein Leitsalz enthalten kann. Als Leitsalze können dabei die in der organischen Elektrochemie üblichen Salze eingesetzt werden, die in der zu elektrolysierenden Lösung löslich und unter den Versuchsbedingungen weitgehend stabil sind. Besonders vorteilhaft als Leitsalze sind Fluoride wie NaF und KF, Tetrafluoroborate wie $NaBF_4$ und Et_4NBF_4, Perchlorate wie $NaClO_4$ und Et_4ClO_4 und Sulfate wie Et_4NSO_4Et. Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann in weiten Grenzen gewählt werden. Die in die Elektrolyse eingesetzten Lösungen haben beispielsweise folgende Zusammensetzung:

5 bis 50 Gew.-%	Ausgangsverbindung II
3 bis 25 Gew.-%	H_2O
45 bis 90 Gew.-%	Alkansäure III
0,5 bis 10 Gew.-%	Leitsalz

Als Elektrodenmaterialien wird man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche wählen, die unter den Bedingungen der Elektrolyse stabil sind. Geeignete Anodenmaterialien sind z. B. Graphit, Edelmetalle wie Platin und edelmetallbeschichtete Titanelektroden. Als Kathoden werden beispielsweise Graphit-, Eisen-, Stahl-, Blei- oder Edelmetallelektroden eingesetzt. Stromdichte und Umsatz können ebenfalls in weiten Grenzen gewählt werden. Die Stromdichte beträgt beispielsweise

1 bis 10 A/dm². Die Elektrolyse selbst wird z. B. mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 12 F/Mol Ausgangsverbindung und bei Temperaturen unter 100°C, vorteilhaft zwischen 10 und 90°C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in geteilten als auch in ungeteilten Elektrolysezellen durchgeführt werden.

Die Elektrolyseausträge werden in der Regel destillativ aufgearbeitet. Alkansäure, Wasser und evtl. noch vorhandene Ausgangsmaterialien werden von den Benzaldehyden durch Destillation abgetrennt und können zur Elektrolyse zurückgeführt werden. Die verwendeten Leitsalze lassen sich dann von den Aldehyden beispielsweise durch Filtration abtrennen und können ebenfalls wieder in die Elektrolyse eingesetzt werden. Die Benzaldehyde lassen sich z. B. durch Rektifikation weiter reinigen. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Nebenprodukte anfallenden Carbonsäureester der entsprechenden Benzylalkohole können in die Elektrolyse zurückgeführt werden. Man kann sie aber auch vor dieser Rückführung isolieren und nach an sich bekannten Verfahren, z. B. durch saure Umesterung mit CH_3OH/H_2SO_4, zu den entsprechenden Benzylalkoholen verseifen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Benzaldehyde sind wertvolle Zwischenprodukte für Wirkstoffe und Riechstoffe. So findet 4-tert.-Butylbenzaldehyd z. B. Verwendung als Vorprodukt für Fungizide und dient als Ausgangsmaterial für den Riechstoff Lilial.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an folgenden Beispielen weiter verdeutlicht.

Beispiel 1

Anodische Oxidation von p-tert.-Butyltoluol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	296 g p-tert.-Butyltoluol
	2700 g Essigsäure
	300 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	55 bis 70°C
Stromdichte:	2,8 A/dm²

Elektrolyse mit 4 F/Mol p-tert.-Butyltoluol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Nach Beendigung der Elektrolyse werden Essigsäure und Wasser bei Normaldruck abdestilliert, $NaBF_4$ (57 g) abfiltriert und der Rückstand bei 20 bis 2 Torr und 30 bis 100°C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man neben 6,2 g unumgesetztem p-tert.-Butyltoluol 133,5 g p-tert.-Butylbenzaldehyd und 141,1 g p-tert.-Butylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 77% und einer Stromausbeute von 58,4%. Zur Isolierung des p-tert.-Butylbenzaldehyds wird das Gemisch bei 20 bis 30 Torr und einer Sumpftemperatur von 150 bis 170°C rektifiziert. Das dabei als Sumpfprodukt anfallende p-tert.-Butylbenzylacetat kann erneut der Elektrolyse zugeführt werden.

Beispiel 2

Man verfährt, wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei man die Elektrolyse von p-tert.-Butyltoluol jedoch mit 6,5 F/Mol ausführt. Es werden hierbei neben 22 g p-tert.-Butylbenzylacetat 198 g p-tert.-Butylbenzaldehyd erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 66,5%.

Beispiel 3

Anodische Oxidation von p-tert.-Butyltoluol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	296 g p-tert.-Butyltoluol
	2550 g Essigsäure
	450 g Wasser
	60 g $NaBF_4$

Kathoden:	Graphit
Temperatur:	57 bis 60° C
Stromdichte:	2,8 A/dm²

Elektrolyse mit 4,25 F/Mol p-tert.-Butyltoluol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Arbeitet man den Elektrolyseaustrag analog Beispiel 1 auf, so erhält man neben 13,2 g unumgesetztem p-tert.-Butyltoluol 120,3 g p-tert.-Butylbenzaldehyd und 144,1 g p-tert.-Butylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 75,5% und einer Stromausbeute von 51,4%.

Beispiel 4

Anodische Oxidation von p-tert.-Butyltoluol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	592 g p-tert.-Butyltoluol
	2550 g Essigsäure
	450 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	52 bis 61° C
Stromdichte:	5,5 A/dm²

Elektrolyse mit 4,25 F/Mol p-tert.-Butyltoluol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Arbeitet man den Elektrolyseaustrag analog Beispiel 1 auf, so erhält man neben 25,2 g unumgesetztem p-tert.-Butyltoluol 284,8 g p-tert.-Butylbenzaldehyd und 295,3 g p-tert.-Butylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 83,3% und einer Stromausbeute von 58,2%. Man trennt den p-tert.-Butylbenzaldehyd wie in Beispiel 1 beschrieben vom p-tert.-Butylbenzylacetat ab.

90 g des als Nebenprodukt isolierten p-tert.-Butylbenzylacetats werden mit 96 g Methanol und 1 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und unter Rühren drei Stunden Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung mit NaOH neutralisiert. Methanol und Methylacetat werden bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 0,1 Torr und 68 bis 70° C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 65 g p-tert.-Butylbenzylakohol (entsprechend einer Ausbeute von 90,7%), die z. B. nach Beispiel 5 für die Herstellung von p-tert.-Butylbenzaldehyd herangezogen werden können.

Beispiel 5

Anodische Oxidation von p-tert.-Butylbenzylalkohol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	290 g p-tert.-Butylbenzylalkohol
	2550 g Essigsäure
	450 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	49 bis 60° C
Stromdichte:	5,5 A/dm²

Elektrolyse mit 2 F/Mol p-tert.-Butylbenzylalkohol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Nach Beendigung der Elektrolyse werden Essigsäure und Wasser bei Normaldruck abdestilliert, $NaBF_4$ (55 g) abfiltriert und der Rückstand bei 2 bis 3 Torr und 77 bis 100°C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 4,9 g p-tert.-Butylbenzylalkohol, 166,9 g p-tert.-Butylbenzaldehyd und 70,4 g p-tert.-Butylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 73,7% und einer Stromausbeute von 58,3%.

Beispiel 6

Anodische Oxidation von p-tert.-Butylbenzylacetat

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	309 g p-tert.-Butylbenzylacetat
	2550 g Essigsäure
	450 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	58 bis 61°C
Stromdichte:	5,4 A/dm^2

Elektrolyse mit 2 F/Mol p-tert.-Butylbenzylacetat

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Nach Beendigung der Elektrolyse werden Essigsäure und Wasser bei Normaldruck abdestilliert, $NaBF_4$ (55 g) abfiltriert und der Rückstand bei 1 bis 5 Torr und 35 bis 110°C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man neben 139,6 g unumgesetzten p-tert.-Butylbenzylacetat 105,7 g p-tert.-Butylbenzaldehyd. Dies entspricht einer Materialausbeute von 79,4% und einer Stromausbeute von 43,5%.

Beispiel 7

Anodische Oxidation von p-Xylol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 7 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	196 g p-Xylol
	2550 g Essigsäure
	450 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	58 bis 63°C
Stromdichte:	5,5 A/dm^2

Elektrolyse mit 5,8 F/Mol p-Xylol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Nach Beendigung der Elektrolyse werden Essigsäure, Wasser und unumgesetztes p-Xylol (24,8 g) bei Normaldruck abdestilliert, $NaBF_4$ (54 g) abfiltriert und der Rückstand bei 30 bis 110°C und 0,7 bis 2 Torr fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 70,4 g p-Methylbenzaldehyd und 70,3 g p-Methylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 62,9%.

Beispiel 8

Anodische Oxidation von p-Xylol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 5 Elektroden
Anoden:	Platin
Elektrolyt:	212 g p-Xylol
	3060 g Essigsäure
	540 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Platin
Temperatur:	59 bis 61° C
Stromdichte:	6,3 A/dm²

Elektrolyse mit 4 F/Mol p-Xylol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmetauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Arbeitet man den Elektrolyseaustrag analog Beispiel 7 auf, so erhält man neben 136,2 g unumgesetztem p-Xylol 30 g Methylbenzaldehyd und 40,3 g p-Methylbenzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 69,4%.

Beispiel 9

Anodische Oxidation von Toluol

Apparatur:	ungeteilte Zelle mit 5 Elektroden
Anoden:	Graphit
Elektrolyt:	184 g Toluol
	3060 g Essigsäure
	540 g Wasser
	60 g $NaBF_4$
Kathoden:	Graphit
Temperatur:	55 bis 62° C
Stromdichte:	5,4 A/dm²

Elektrolyse mit 5,25 F/Mol Toluol

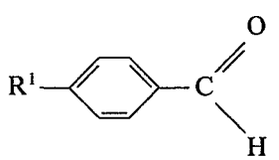
Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmetauscher umgepumpt.

Aufarbeitung

Nach Beendigung der Elektrolye werden Wasser, Essigsäure und unumgesetztes Toluol (43 g) bei Normaldruck abdestilliert, $NaBF_4$ (58 g) abfiltriert und der Rückstand bei 10 bis 30 Torr und 30 bis 100° C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 81,6 g Benzaldehyd und 31,9 g Benzylacetat. Dies entspricht einer Materialausbeute von 64,6%.

Patentansprüche

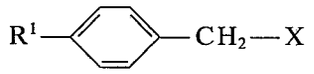
1. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyden der allgemeinen Formel



(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest oder ein Arylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß

man eine Verbindung der Formel



(II)

in der X für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine R^2—COO-Gruppe steht, und R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von Wasser und einer Alkansäure der Formel

$$R^3COOH \qquad \text{(III)}$$

in der R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, elektrochemisch oxidiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsverbindung der Formel II Toluol, p-Xylol, p-tert.-Butyltoluol, Benzylalkohol, p-Methylbenzylalkohol, p-tert.-Butylbenzylalkohol, Benzylacetat, p-Methylbenzylacetat oder p-tert.-Butylbenzylacetat verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkansäure der Formel III Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei Stromdichten von 1 bis 10 A/dm² und Temperaturen unter 100° C durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse mit 2 bis 12 F je Mol der Verbindung der Formel II durchführt.

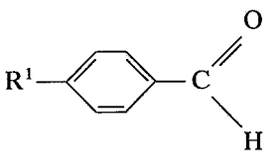
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Elektrolyse eine Lösung verwendet, die 5 bis 50 Gewichtsprozent der Ausgangsverbindung der Formel II, 3 bis 25 Gewichtsprozent Wasser, 45 bis 90 Gewichtsprozent der Alkansäure der Formel III und 0,5 bis 10 Gewichtsprozent eines Leitsalzes enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Leitsalze Fluoride, Tetrafluoborate, Perchlorate und Sulfate verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Leitsalze Tetrafluoborate verwendet.

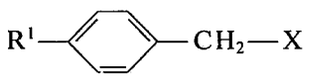
Claims

1. An electrolytic process für the preparation of a benzaldehyde of the general formula



(I)

where R^1 is hydrogen, alkyl or aryl, characterized in that a compound of the formula



(II)

where X is hydrogen, hydroxyl or R^2—COO—, and R^2 is hydrogen or alkyl of 1 to 6 carbon atoms, is oxidized electrochemically in the presence of water and an alkanoic acid of the formula

$$R^3COOH \qquad \text{(III)}$$

where R^3 is hydrogen or alkyl of 1 to 6 carbon atoms.

2. Aprocess as claimed in claim 1, characterized in that toluene, p-xylene, p-tert.-butyltoluene, benzyl alcohol, p-methylbenzyl alcohol, p-tert.-butylbenzyl alcohol, benzyl acetate, p-methylbenzyl acetate or p-tert.-butylbenzyl acetate is used as the starting compound of the formula II.

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that formic acid, acetic acid or propionic acid is used as the alkanoic acid of the formula III.

4. A process as claimed in claim 1, characterized in that the electrolysis is carried out at a current density of from 1 to 10 A/dm², and at below 100° C.

5. A process as claimed in claim 1, characterized in that the electrolysis is carried out with from 2 to 12 F per mole of compound of the formula II.

6. A process as claimed in claim 1, characterized in that a soultion is used for the electrolysis which contains from 5 to 50% by weight of the starting compound of the formula II, 3 to 25% by weight of water, 45 to 90% by weight of the alkanoic acid of the formula III, and 0,5 to 10% by weight of a

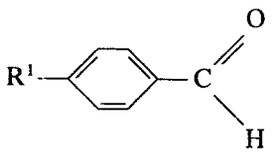
conductive salt.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that a fluoride, tetrafluoroborate, perchlorate or sulfate is used as the conductive salt.

8. A process as claimed in claim 6, characterized in that a tetrafluoroborate is used as the conductive salt.

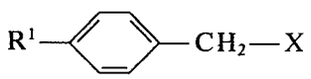
Revendications

1. Procédé électrolytique pour la préparation de benzaldéhydes de formule générale



(I)

dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou un radical aryle, caractérisé en ce qu'on oxyde électrochimiquement un composé de formule



(II)

dans laquelle X est mis pour un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe R^2-COO et R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle à 1—6 atomes de C, en présence d'eau et d'un acide alcanique de formule

$$R^3COOH \qquad \text{(III)}$$

dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle à 1—6 atomes de C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que composé de départ de formule II, le toluène, le p-xylène, le p-tertiobutyltoluène, l'alcool benzylique, l'alcool p-méthylbenzylique, l'alcool p-tertiobutylbenzylique, l'acétate de benzyle, l'acétate de p-méthylbenzyle ou l'acétate de p-tertiobutylbenzyle.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant qu'acide alcanique de formule III, l'acide formique, l'acide acétique ou l'acide propionique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mène l'électrolyse avec des densités de courant de 1 à 10 A/dm^3 et à des températures inférieures à 100° C.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mène l'électrolyse avec 2 à 12 F per mol du composé de formule II.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise pour l'électrolyse une solution qui contient 5 à 50% en poids du composé de départ de formule II, 3 à 25% en poids d'eau, 45 à 90% en poids de l'acide alcanique de formule III et 0,5 à 10% en poids d'un sel conducteur.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que sels conducteurs, des fluorures, des tétrafluoborates, des perchlorates et des sulfates.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que sels conducteurs, des tétrafluoborates.