

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **11.07.90** ⑤① Int. Cl.⁵: **C 25 B 9/00, C 25 B 3/00,**
C 25 B 11/02
②① Numéro de dépôt: **86401895.7**
②② Date de dépôt: **29.08.86**

⑤④ **Cellule d'électrolyse organique à électrode consommable.**

③① Priorité: **05.09.85 FR 8513188**

④③ Date de publication de la demande:
22.04.87 Bulletin 87/17

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
11.07.90 Bulletin 90/28

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités:
FR-A-1 412 239
US-A-3 141 841

SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Derwent
Publications Ltd, Section Chemical, semaine
84/25, 1er Août 1984, no. 84157153/25; &
SU-A-1 046 022 (NOVCH POLY) 07-10-1983

⑦⑧ Titulaire: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES**
ET EXPLOSIFS
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

⑦② Inventeur: **Chaussard, Jacques**
2, rue Boucicaut
F-75015 Paris (FR)

⑦④ Mandataire: **Pech, Bernard et al**
SNPE - Service Propriété Industrielle 12, Quai
Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne une cellule d'électrolyse pour l'électrosynthèse, en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques, comportant deux électrodes dont l'une et une seulement

est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège.

Les brevets US—3 573 178 et US—3 141 841 décrivent la synthèse du plomb tétraéthyle dans une cellule d'électrolyse comportant une anode constituée par des billes de plomb séparée de la cathode cylindrique par une paroi poreuse isolante. Des billes sont rajoutées en cours d'électrolyse pour remplacer celles qui sont consommées. Toutefois ce dispositif fonctionne mal pour les métaux très réducteurs comme le magnésium, l'aluminium, le zinc, le titane, qui sont recouverts d'une couche d'oxyde isolant qui augmente considérablement la résistance de contact entre grains. Par ailleurs, la présentation en granulés de ces métaux est parfois coûteuse. De plus il se forme souvent des boues et des poussières métalliques, ce qui perturbe le fonctionnement.

Le brevet sud africain n° 6806413 décrit la synthèse du plomb tétraéthyle dans une cellule d'électrolyse comportant une anode consommable se présentant sous forme d'un ruban métallique qui défile entre deux cathodes en forme de disques. Ce système présente un certain nombre d'inconvénients. L'épaisseur de l'anode doit notamment être faible pour que l'espace interélectrodes reste constant; la vitesse d'avance de l'anode doit donc être rapide, et, pour éviter la rupture du ruban, le dispositif nécessite un système mécanique relativement compliqué.

FR—1 412 239 décrit une cellule d'électrolyse conçue pour fonctionner en milieu aqueux et comportant 2 compartiments, cathodique et anodique, séparés par un diaphragme. L'anode, en forme de coin, est en graphite.

SU—1 046 022 décrit un dispositif anodique pour l'obtention des poudres métalliques par électrolyse de solutions aqueuses à l'aide d'anodes consommables, comprenant une chambre anodique en forme de prisme triangulaire et des éléments anodiques solubles, se présentant sous forme de plaques disposées horizontalement. La paroi de la chambre orientée vers la cathode se présente sous la forme d'une grille composée d'ailettes isolées et inclinées par rapport au plan horizontal. Ce dispositif permet de maintenir un écart constant entre les électrodes en cours d'électrolyse.

Sont connus, par ailleurs, plusieurs dispositifs mécaniques, souvent très compliqués, permettant de contrôler la distance entre les électrodes afin de la maintenir constante ou permettant le remplacement des anodes usées. Le brevet allemand 2107305 décrit par exemple un tel dispositif.

Des cellules d'électrolyse comportant une anode consommable ont déjà été décrites pour l'électrosynthèse de l'acide oxalique à partir de gaz carbonique, d'une part avec l'aluminium dans Chim. Ind. (Milan) 55. (1973) 156 et d'autre part avec le zinc dans J. Appl. Electrochem. 11 (1981) 743, pour l'électrocarboxylation de l'éthylène (Tetrahedron Lett. 1973, 3025) et pour celle de thioéthers (brevet de la République Démocratique d'Allemagne n° 203537).

Ces cellules sont sans diaphragme et présentent généralement une symétrie cylindrique coaxiale. Dans certains cas l'électrode centrale fait fonction d'anode consommable (barre métallique par exemple); dans d'autres, elle fait fonction de cathode (graphite par exemple). Ces cellules de laboratoire se prêtent mal à une utilisation industrielle, notamment en continu, car d'une part elles nécessitent un renouvellement fréquent et peu commode de l'anode et d'autre part la distance entre les 2 électrodes varie au cours du temps.

La présente invention a pour but de fournir une cellule d'électrolyse permettant une utilisation industrielle en continu simple, ayant les avantages des cellules industrielles précitées à savoir notamment le maintien d'un écart constant entre les électrodes, sans en avoir les inconvénients.

La cellule d'électrolyse selon l'invention, pour l'électrosynthèse en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques, comportant deux électrodes dont seule l'une est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège, est caractérisée en ce que:

— l'électrode consommable est constituée d'au moins un bloc métallique massif et s'applique, sous l'effet de son propre poids, contre l'autre électrode dont elle est séparée par un matériau isolant électrique laissant passer la solution d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des deux électrodes de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse,

— et en ce que la surface active de l'électrode non consommable est conique et présente en tous ses points une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale.

L'inclinaison, en un point d'une surface, par rapport à la verticale est classiquement considérée comme étant l'angle formé par le plan de tangence à la surface en ce point et par la verticale passant par ce point.

La cellule selon l'invention présente de nombreux avantages. Elle permet tout d'abord de maintenir un écart constant et de préférence faible (inférieur à 5 mm) entre les deux électrodes pendant toute la durée de l'électrolyse, ce qui est très important en milieu organique peu conducteur, afin d'éviter une consommation électrique et un échauffement par effet Joule excessifs.

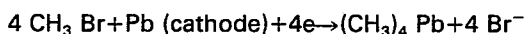
Une des deux électrodes étant progressivement consommée lors de la réaction électrochimique, il faut nécessairement un moyen permettant de maintenir constant la distance entre les deux électrodes, ce qui est obtenu dans le cadre de cette invention, grâce à la conception et à la géométrie particulières de la cellule. Il faut de plus pouvoir remplacer aisément l'électrode consommable dès qu'elle est complètement

consommée, ou mieux, pour les procédés en continu, au fur et à mesure de sa consommation, sans arrêter et perturber l'électrolyse.

La cellule selon l'invention permet un remplacement très facile de l'électrode consommable, sans arrêt de l'électrolyse, par superposition d'un (ou plusieurs) autre bloc sur le (ou les) bloc métallique massif constituant l'électrode consommable, ce qui est un avantage considérable lors de la mise en oeuvre de procédés en continu. Par ailleurs toute l'électrode est consommée, sans chute ni perte. La cellule selon l'invention permet aussi d'utiliser des électrodes consommables massives, donc peu volumineuses pour une masse donnée, et de formes variées. Ce fait est économiquement très intéressant.

Un autre avantage est le fait que, compte tenu de la géométrie de la cellule et notamment de l'inclinaison de l'électrode non consommable, l'encombrement au sol est très réduit ce qui permet un gain de place économiquement fort appréciable.

Dans le nombreux cas l'électrode consommable est l'anode (oxydation anodique) comme pour les exemples qui vont suivre mais parfois l'électrode consommable est la cathode comme c'est le cas pour l'électrosynthèse du plomb tétraméthyle en milieu acétonitrile à partir de bromure de méthyle avec cathode en plomb selon HE. Ulery JECS 116, 1201, 1969:



L'électrode consommable est constituée d'au moins un bloc métallique massif. De façon préférée le métal est choisi dans le groupe constitué par le magnésium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages, à savoir tout alliage contenant au moins un des trois métaux précités. De nombreux autres métaux conviennent également, comme notamment le cuivre, le nickel, et le plomb. Le choix du métal dépend entre autres du composé que l'on veut synthétiser. Dans le cas d'électrosynthèse de dérivés organométalliques l'électrode consommable est par exemple constituée par le métal correspondant ou un alliage à base de ce métal.

Dans le cas de l'électrosynthèse d'acides carboxyliques par réduction d'halogénures organiques en présence de CO_2 on préférera le magnésium. Pour l'électrosynthèse d'alcools par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de dérivés carboxylés ainsi que pour l'électrosynthèse de cétones et d'aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence d'anhydrides d'acides organiques on préférera un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages.

Les blocs métalliques massifs peuvent être par exemple des lingots de coulée dont la section droite est carrée, ou rectangulaire, ou trapézoïdale, ou circulaire, ou sous toute autre forme. Ils peuvent éventuellement être usinés avant utilisation de façon à ce que leur géométrie soit adaptée à celle de l'électrode non consommable. De façon préférée, mais sans que cela ait un caractère impératif, on effectue un tel usinage pour faciliter le démarrage de l'électrolyse.

Selon une variante préférée, l'électrode consommable est constituée de blocs métalliques massifs empilés, chaque couche de l'empilement ne comprenant qu'un seul bloc. Selon une autre variante, au moins une couche de l'empilement comprend plusieurs blocs disposés côte à côte.

L'électrode consommable s'applique sous l'effet de son propre poids, par gravité, contre l'autre électrode, non consommable. Selon une variante préférée, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous le seul effet de son propre poids. Selon une autre variante, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous l'effet, outre de son propre poids, de celui d'une charge inerte reposant sur l'électrode consommable. De préférence, la charge inerte est conductrice de l'électricité et sert également à assurer l'alimentation électrique de l'électrode consommable.

Selon une autre variante, l'électrode consommable s'applique contre l'autre électrode sous l'effet, outre de son propre poids, de la force produite par un ressort comprimé entre la partie supérieure de l'électrode consommable et une paroi de la cellule.

L'électrode non consommable est réalisée en un matériau conducteur. De façon non limitative on peut citer les métaux tels que le fer, l'aluminium et le nickel, les alliages tel que l'acier inoxydable, les oxydes métalliques tels que PbO_2 et NiO_2 , le graphite. De façon préférée elle est en un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel et l'acier inoxydable.

De façon préférée, la distance entre les surfaces actives des deux électrodes est inférieure à 5 mm. Cette distance est classiquement mesurée sur une perpendiculaire commune, entre les deux surfaces parallèles.

Les deux électrodes sont séparées par un matériau isolant électrique laissant passer la solution d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des 2 électrodes de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse. Bien entendu, ce matériau isolant électrique doit avoir une résistance mécanique suffisante pour supporter l'électrode consommable qui repose sur ce matériau.

De façon préférée, le matériau isolant électrique est une matière plastique en forme de grillage dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm et dont le maillage est constitué de deux réseaux de fils parallèles, ces deux réseaux étant superposés, croisés, fixés l'un sur l'autre aux points de contact des fils, l'épaisseur des fils de chaque réseau étant la même. En général les deux réseaux sont fixés l'un sur l'autre par soudure et les fils des deux réseaux ont la même épaisseur.

A titre indicatif, la distance entre les fils de chaque réseau est comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres.

Les fils de chaque réseau peuvent ne pas être parallèles; leur épaisseur peut ne pas être constante pourvu qu'après assemblage des réseaux, le grillage présente une épaisseur maximale constante en plusieurs points, inférieure à environ 5 mm.

La section des fils peut être quelconque, par exemple carrée, rectangulaire, circulaire, elliptique, trapézoïdale.

La matière plastique peut être par exemple en polypropylène, en polyéthylène ou en polytétrafluoroéthylène.

De tels grillages en matière plastique présentent d'une part un taux de vide élevé, ce qui permet une circulation aisée de la solution d'électrolyse entre les deux électrodes et d'autre part une relativement faible surface de contact avec les électrodes, ce qui évite une trop forte diminution de leur surface active.

Comme autres matériaux séparant les deux électrodes, on peut utiliser, dans le cadre de la présente invention, un tissu, une toile ou un matériau poreux d'épaisseur constante comme par exemple une céramique ou un feutre.

Le renouvellement de la solution d'électrolyse entre les électrodes peut être, par exemple, assuré par agitation mécanique ou par circulation forcée à l'aide d'une pompe, par exemple.

En cours d'électrolyse, la surface active de l'électrode consommable en regard de la surface active de l'autre électrode se dissout. L'électrode consommable descend donc progressivement, par gravité, sous le simple effet de son propre poids. Par ailleurs, la dissolution étant plus forte aux endroits les plus proches de l'électrode non consommable, l'électrode consommable a tendance à épouser au mieux la forme de l'électrode non consommable, ce qui limite les risques de dissolution irrégulière.

La description suivante d'un mode particulier de réalisation de l'invention illustre l'invention, sans la limiter.

— La figure 1 représente une vue de face d'un mode de réalisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention,

— La figure 2 représente, en coupe droite selon IV—IV, la cellule représentée figure 1.

— La figure 3 représente une vue en perspective d'une matière plastique en forme de grillage utilisable comme matériau isolant électrique entre les deux électrodes, et

— La figure 4 représente un schéma synoptique d'une installation complète d'électrolyse.

La cellule d'électrolyse représentée figures 1 et 2 comprend une cuve dont la paroi inférieure est constituée par la cathode 12, non consommable. La surface active de l'électrode non consommable 12 est conique, la pointe du cône étant dirigée vers le bas. Cette surface active présente en tous ses points une inclinaison constante de 15 degrés par rapport à la direction 19 qui est celle de l'axe du cône. Pour la cellule représentée figures 1 et 2 cet axe est vertical.

La paroi supérieure 21 de la cuve est cylindrique et prolonge le cône de façon telle que le cylindre et le cône ont le même axe, le diamètre du cylindre étant le même que celui du cercle de base du cône.

Une paroi horizontale 20 circulaire, de diamètre égal à celui du cylindre, ferme la cuve à sa partie supérieure.

Les parois 20 et 21 sont en un matériau isolant électrique ou intérieurement recouvertes d'un isolant électrique 11 par exemple une peinture ou tout autre revêtement électriquement isolant.

L'anode 14 est constituée d'un empilement de lingots métalliques massifs cylindriques dont le diamètre est légèrement inférieur à celui de la paroi cylindrique 21 de la cuve. Elle s'applique sous le seul effet de son propre poids contre la cathode 12 qui, seule, assure le maintien de l'anode 14.

Toute droite de direction 19 passant par un point quelconque de l'anode 14 consommable traverse la surface active de la cathode 12 non consommable.

L'anode 14 et la cathode 12 sont séparées par une matière plastique 15 en forme de grillage tel que celui représenté figure 3. Le grillage est constitué de deux réseaux de fils parallèles $A_1 B_1 C_1 \dots N_1$ d'une part et $A_2 B_2 C_2 \dots N_2$ d'autre part. Les fils de ces deux réseaux sont cylindriques, de diamètre 1 mm. La distance entre les fils est de 1 cm. Les deux réseaux sont surposés, croisés à angle droit et soudés aux points de contact des fils.

La solution 16 d'électrolyse circule de bas en haut dans la cellule. Des canalisations 18 permettent l'arrivée et la sortie de cette solution 16, dans le sens des flèches 17.

La canalisation d'arrivée prolonge la pointe de la cathode 12 selon l'axe de la cellule. Les électrodes 12 et 14 sont alimentées en courant électrique par une source de tension continue, non représentée aux figures 1 et 2.

Lorsque l'on fait pivoter l'axe de la cellule d'un angle α autour de la pointe du cône, la surface active de l'électrode non consommable 12 présente toujours en tous ses points une inclinaison constante de 15 degrés par rapport à la direction D représentée par l'axe de la cellule et toute droite de direction D passant par un point quelconque de l'anode 14 consommable traverse la surface active de la cathode 12 non consommable. Tout d'abord α doit être inférieur à 45 degrés dans le cadre de la présente invention. Par ailleurs, par rapport à la verticale, l'inclinaison de la surface active de l'électrode non consommable 12 est comprise entre $(15+\alpha)$ et $|15-\alpha|$.

Dans le cadre de la présente invention l'inclinaison par rapport à la verticale doit être inférieure à 45 degrés, c'est-à-dire pour ce mode particulier de réalisation, que α doit être inférieur à 30 degrés. Dans le cas contraire, on peut constater des anomalies importantes de fonctionnement de la cellule.

La paroi supérieure 20 de la cellule d'électrolyse selon l'invention est amovible ou présente une partie

EP 0 219 367 B1

amovible de façon à permettre l'introduction des blocs métalliques massifs.

Une installation complète permettant l'électrolyse en continu d'une solution est schématiquement représentée à la figure 4.

Elle est constituée d'un circuit fermé comprenant un réacteur 51 à double enveloppe permettant la 5 chargement et la récupération des produits, une cellule d'électrolyse 52 et une pompe 53 permettant la circulation de la solution d'électrolyse dans le circuit. La partie inférieure du réacteur 51 est reliée à la partie inférieure (entrée) de la cellule 52 et la sortie de la cellule 52 est reliée à la partie supérieure du réacteur 51.

Le réacteur 51 à double enveloppe est refroidi par une circulation d'eau, symbolisée par les flèches 54.

Le sens de circulation de la solution d'électrolyse précédemment défini est symbolisé par les flèches

10 55.

La cellule 52 schématisée figure 4 est celle représentée aux figures 1 et 2.

La présente invention est également relative à l'utilisation des nouvelles cellules d'électrolyse 15 précédemment décrites, pourvues d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour l'électrosynthèse en milieu solvant organique de composés organiques choisis dans le groupe constitué par les acides carboxyliques, les alcools, les cétones et les aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques.

Selon une première variante, on utilise une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium et ses alliages pour l'électrosynthèse d'acides 20 carboxyliques par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence de gaz carbonique.

On a constaté que de façon totalement inattendue, on obtient des rendements très élevés avec peu ou pas de sous-produits alors que la mise en oeuvre est très simple et ne fait pas appel à un ou des catalyseurs. Cette utilisation particulière s'applique à l'électrosynthèse de très nombreux acides 25 carboxyliques, aussi bien aliphatiques qu'aromatiques. Comme chaîne aliphatique, on peut par exemple citer les chaînes alkyles ou cycloalkyles, substituées ou non, insaturées ou non, comportant de 1 à 21 atomes de carbone.

Comme chaînes aromatiques, on peut par exemple citer les noyaux phényle, thiophène, furanne et pyridine, substitués ou non substitués. Le groupement carboxyle peut aussi bien être relié à un carbone aliphatique qu'à un carbone d'un cycle aromatique.

L'utilisation d'une anode en magnésium permet d'obtenir les meilleurs résultats. En particulier des 30 essais ont été réalisés avec une anode soit en aluminium soit en zinc, toutes autres conditions identiques par ailleurs. Les rendements sont alors inférieurs à ceux obtenus avec l'anode en magnésium. Les solvants organiques utilisés sont les solvants peu protiques usuellement utilisés en électrochimie organique, comme l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) le tétrahydrofuranne (THF), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF).

Le solvant organique contient classiquement un électrolyte indifférent comme le tétrafluoroborate de 35 tétrabutylammonium (BF_4NBu_4) ou le perchlorate de lithium.

Les rendements obtenus en carboxylate formé sont élevés, très souvent supérieurs à 99%. Les rendements en acide carboxylique isolé varient de 70 à 90% du rendement en carboxylate formé.

Selon une deuxième variante, on utilise une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable 40 en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour l'électrosynthèse d'alcools, par réduction électrochimique d'halogénures organiques présentant un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions fixé au carbone porteur de l'halogène, en présence de dérivés carbonylés.

Ces derniers peuvent aussi bien être des aldéhydes que des cétones; les rendements sont élevés et la 45 mise en oeuvre relativement simple.

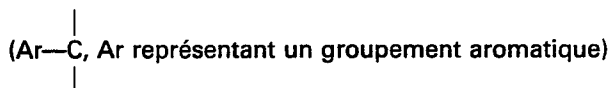
Les halogénures organiques présentent au moins un atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions, fixé au carbone porteur de l'halogène c'est-à-dire situé en position alpha par rapport à l'halogène.

Les atomes et groupements fonctionnels qui stabilisent les carbanions sont bien connus de l'homme 50 de métier. On peut citer par exemple les halogènes, les groupements esters, cétoniques, allyliques, benzéniques, 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:

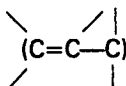
— un groupement benzylique, substitué ou non substitué

55



60

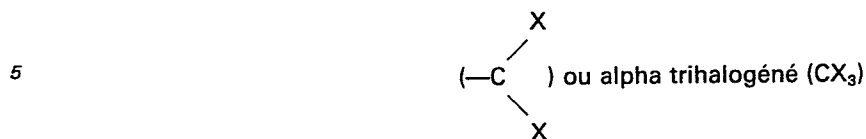
— un groupement allylique, substitué ou non substitué



65

EP 0 219 367 B1

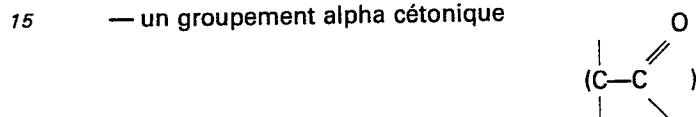
— un groupement alpha monohalogéné ($-\text{C}-\text{X}$), alpha dihalogéné



— un groupement alpha ester



— un groupement alpha cétonique



20 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.

Selon un mode particulier de réalisation les dérivés carbonylés répondent à la formule générale



dans laquelle R_1 et R_2 , 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, R_1 et R_2 , conjointement avec l'atome de carbone auxquels il 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'acétaldéhyde, 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.

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.

En règle générale, pour réaliser la présente invention, il est bien évident pour l'homme de métier que le dérivé carbonylé doit être plus difficilement réductible que l'halogénure organique et aucun des substituants portés par R_1 et R_2 ne doit être plus électrophile que le groupement carbonyle lui-même.

Les solvants organiques et les électrolytes indifférents utilisés sont les mêmes que ceux précités pour la synthèse d'acides carboxyliques. De façon préférée on utilise le DMF comme solvant et l'électrolyse est conduite à une température comprise entre -20°C et $+30^\circ\text{C}$.

Selon une troisième variante, on utilise une cellule d'électrolyse pourvue d'une anode consommable en un métal choisi dans le groupe formé par le magnésium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages pour l'électrosynthèse de cétones et d'aldéhydes par réduction électrochimique d'halogénures organiques en présence d'anhydrides d'acides organiques. La mise en oeuvre est simple et les rendements massique et faradique élevés.

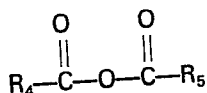
Selon un mode particulier de réalisation, les halogénures organiques répondent à la formule générale R_3X dans laquelle X représente un halogène choisi dans le groupe constitué par le chlore, le brome et l'iode et R_3 représente:

— une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 — un groupement aryle, substitué ou non substitué,
 — un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle thiophène, furanne ou pyridine.

De façon préférée, R_3 représente une chaîne aliphatique substituée par au moins un groupement aromatique comme par exemple dans le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le 1-phényl 1-chloro éthane et le 1-phényl 1-chloro propane.

De façon générale R_3 peut être porteur de fonctions non électroréductibles ou plus difficilement réductibles que la liaison R_3-X , dans les conditions expérimentales de l'électrosynthèse. De telles fonctions non électroréductibles sont par exemple les fonctions cyano, éther, sulfure ou ester.

Selon un autre mode particulier de réalisation, les anhydrides d'acides organiques répondent à la formule générale



dans laquelle, R_4 représente:

— 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
 — un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine,

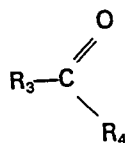
et R_5 représente:
 — une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 — un groupement aryle substitué ou non substitué,
 — un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine, ou

— un groupement OR_6 dans lequel R_6 représente:
 * une chaîne aliphatique ou cycloaliphatique, substituée ou non substituée, saturée ou non saturée,
 * un groupement aryle, substitué ou non substitué,
 * un hétérocycle aromatique, substitué ou non substitué, comme par exemple le cycle furanne, thiophène ou pyridine,

ou bien encore R_4 et R_5 forment au moins un cycle, substitué ou non substitué, comme c'est le cas par exemple pour l'anhydride phtalique ou l'anhydride succinique.

Lorsque R_5 représente un groupement OR_6 , les anhydrides correspondants sont alors des anhydrides mixtes d'acides carboxyliques et d'acide carbonique. Dans les autres cas, ce sont des anhydrides d'acides carboxyliques.

Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène, on obtient des aldéhydes. Dans ce cas, lorsque les halogénures organiques répondent à la formule générale R_3X précédemment définie, les aldéhydes obtenus répondent à la formule générale R_3CHO . Dans les autres cas, lorsque R_4 ne représente pas un atome d'hydrogène, on obtient des cétones. Ces cétones répondent à la formule générale



lorsque les halogénures organiques répondent à la formule générale:



De façon générale, R_4 et R_5 peuvent être porteurs de fonctions non électroréductibles, ou plus difficilement réductibles que la liaison R_3-X , dans les conditions expérimentales de l'électrosynthèse, et aucune des fonctions portées par R_3 ou R_4 ne doit être plus électrophile que la fonction anhydride elle-même.

De façon préférée, R_4 et R_5 représentent une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée.

De façon également préférée, R_4 et R_5 sont identiques.

De façon particulièrement préférée, R_4 et R_5 sont identiques et représentent une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comme c'est le cas par exemple pour l'anhydride acétique.

Les solvants organiques et les électrolytes indifférents utilisés sont les mêmes que ceux précités pour la synthèse d'acides carboxyliques. De façon préférée, on utilise le DMF comme solvant.

En règle générale, lors de l'utilisation d'une cellule d'électrolyse selon l'invention pour l'électrosynthèse, en milieu organique, de composés organiques ou organométalliques et notamment pour l'électrosynthèse des dérivés organiques précités, la direction D est de façon préférée la direction verticale.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On utilise une cellule d'électrolyse telle que celle représentée aux figures 1 et 2. La cathode 12, en acier inoxydable, est un cône de hauteur 100 mm et de diamètre de base 53 mm. Les autres parois de la cuve sont en acier inoxydable et sont intérieurement recouvertes d'un revêtement 11 inerte et isolant électrique. L'anode 14 est constituée d'un empilement de blocs cylindriques en aluminium de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm.

La matière plastique 15 en forme de grillage est un polypropylène. Ce grillage est juste posé sur la surface active de la cathode 12 dont il épouse la forme, avant l'introduction de l'anode 14. L'installation complète est telle que celle schématisée à la figure 4.

Pour la première électrolyse, on a usiné le bloc inférieur d'aluminium de façon à ce qu'il se présente approximativement sous la forme d'un cône de hauteur 100 mm et de diamètre de base 50 mm, ce qui se réalise facilement à partir d'un bloc cylindrique ayant ces dimensions.

Après positionnement de la matière plastique 15 en forme de grillage sur la surface active de la cathode, on introduit le bloc usiné qui épouse la forme de la cathode, puis on empile sur ce bloc inférieur plusieurs autres blocs jusqu'au sommet de la cellule.

Après avoir mélangé dans le réacteur 200 g de chlorure de benzyle (1,58 mol), 20 g d'iode de tétrabutylammonium, 280 g de DMF et 1500 g d'acétone, on fait circuler la solution ainsi obtenue dans l'installation.

Pour la première électrolyse, on opère tout d'abord à intensité constante de 1A. Dès que le bloc d'aluminium inférieur atteint le fond de la cellule, on maintient une intensité constante de 2,5 A. La tension d'électrolyse reste alors stable, à 15 V environ, ce qui prouve le bon fonctionnement de la cellule. Elle se stabilise très rapidement, du fait de l'usinage du premier bloc. On stoppe l'électrolyse après 42 h.

Après l'arrêt de l'électrolyse, le diméthylbenzylcarbinol formé est isolé, et identifié selon les méthodes habituelles, bien connues de l'homme de métier. L'alcool formé a été isolé après hydrolyse de la solution à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, l'alcool brut a été purifié par distillation. L'alcool pur ainsi isolé (pureté vérifiée par CPG) est identifié par ses spectres RMN et IR.

Le rendement en diméthylbenzylcarbinol distillé obtenu est de 60% (pureté supérieure à 95%). Pour réaliser ensuite d'autres électrolyses, l'intensité du courant est dès le départ fixée à 2,5 A puisque les conditions optimales de fonctionnement sont alors déjà réunies, l'anode étant en position optimale par rapport à la cathode.

Exemple 2. Synthèse de diméthylbenzylcarbinol

On réalise le même essai que celui de l'exemple 1 mais sans usiner le bloc inférieur avant la première électrolyse. Le même résultat est obtenu mais l'équilibre de fonctionnement est beaucoup plus long à atteindre.

40 Revendications

1. Cellule d'électrolyse pour l'électrosynthèse en milieu organique de composés organiques ou organométalliques comportant deux électrodes (12 et 14) dont seule l'une (14) est consommée au cours de l'électrosynthèse par la réaction électrochimique dont elle est le siège caractérisée en ce que:

— l'électrode consommable (14) est constituée d'au moins un bloc métallique massif et s'applique sous l'effet de son propre poids contre l'autre électrode (12) dont elle est séparée par un matériau isolant électrique (15) laissant passer la solution (16) d'électrolyse et dont la forme et les dimensions permettent aux surfaces actives des deux électrodes (12 et 14) de rester parallèles au cours de l'électrosynthèse, — et en ce que la surface active de l'électrode (12) non consommable est conique et présente une inclinaison inférieure à 45 degrés par rapport à la verticale.

2. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'électrode consommable (14) est constituée de blocs métalliques massifs empilés, chaque couche de l'empilement ne comprenant qu'un seul bloc.

3. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'électrode non consommable (12) est en un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel et l'acier inoxydable.

4. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la distance entre les surfaces actives des deux électrodes (12 et 14) est inférieure à 5 mm.

5. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'électrode consommable (14) s'applique contre l'autre électrode (12) sous l'effet, outre de son propre poids, de celui d'une charge inerte, reposant sur l'électrode consommable (14).

6. Cellule d'électrolyse selon la revendication 5 caractérisée en ce que la charge inerte est conductrice de l'électricité et sert à assurer l'alimentation électrique de l'électrode consommable (14).

7. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'électrode consommable (14) s'applique contre l'autre électrode (12) sous le seul effet de son propre poids.

8. Zelle d'electrolyse selon l'une quelconque des revendications precedentes caracterisee en ce que le materiau isolant electrique (15) est une matiere plastique en forme de grillage dont l'epaisseur est inferieure a 5 mm et dont le maillage est constitue de deux reseaux de fils paralleles, ces deux reseaux etant superposes, croises, fixes l'un sur l'autre aux points de contact des fils, l'epaisseur des fils de chaque reseau etant la meme.

9. Utilisation d'une cellule d'electrolyse pourvue d'une anode consommable en un metal choisi dans le groupe forme par le magnesium, le zinc, l'aluminium et leurs alliages selon l'une quelconque des revendications precedentes pour l'electrosynthese en milieu solvant organique de composees organiques choisies dans le groupe constitue par les acides carboxyliques, les alcools, les cetones et les aldehydes, par reduction electrochimique d'halogenures organiques.

10. Utilisation, selon la revendication 9, d'une cellule d'electrolyse pourvue d'une anode consommable en un metal choisi dans le groupe forme par le magnesium et ses alliages pour l'electrosynthese d'acides carboxyliques par reduction electrochimique d'halogenures organiques en presence de gaz carbonique.

11. Utilisation, selon la revendication 9, d'une cellule d'electrolyse pourvue d'une anode consommable en un metal choisi dans le groupe forme par le magnesium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages pour l'electrosynthese d'alcools par reduction electrochimique d'halogenures organiques presentant au atome ou un groupement fonctionnel stabilisateur de carbanions fixe au carbone porteur de l'halogene, en presence de derives carbonyles.

12. Utilisation, selon la revendication 9, d'une cellule d'electrolyse pourvue d'une anode consommable en un metal choisi dans le groupe forme par le magnesium, l'aluminium, le zinc et leurs alliages pour l'electrosynthese de cetones ou d'aldehydes par reduction electrochimique d'halogenures organiques en presence d'anhydrides d'acides organiques.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle für die Elektrosynthese von organischen oder metallorganischen Verbindungen in organischem Medium mit zwei Elektroden (12 und 14), von denen nur eine (14) im Lauf der Elektrosynthese durch die elektrochemische Reaktion, deren Platz sie ist, verbraucht wird, dadurch gekennzeichnet,

— daß die verbrauchbare Elektrode (14) aus wenigstens einem massiven Metallblock besteht und sich unter der Wirkung ihres Eigengewichts gegen die andere Elektrode (12) anlegt, von der sie durch ein elektrisch isolierendes Material (15) getrennt ist, das die Elektrolyselösung (16) durchfließen läßt und dessen Form und Abmessungen den aktiven Oberflächen der beiden Elektroden (12 und 14) ermöglichen, im Lauf der Elektrosynthese parallel zu bleiben,

— und daß die aktive Oberfläche der nicht verbrauchbaren Elektrode (12) konisch ist und eine Neigung unter 45° bezüglich der Vertikalen aufweist.

2. Elektrolysezelle nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchbare Elektrode (14) aus gestapelten massiven Metallblöcken besteht, wobei jede Schicht des Stapels nur einen einzigen Block aufweist.

3. Elektrolysezelle nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht verbrauchbare Elektrode (12) aus einem Metall ist, das aus der aus Nickel und nichtoxidierendem Stahl bestehenden Gruppe gewählt ist.

4. Elektrolysezelle nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen den aktiven Oberflächen der beiden Elektroden (12 und 14) unter 5 mm ist.

5. Elektrolysezelle nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die verbrauchbare Elektrode (14) an die andere Elektrode (12) außer unter der Wirkung ihres Eigengewichts unter der einer inerten Last anlegt, die auf der verbrauchbaren Elektrode (14) ruht.

6. Elektrolysezelle nach dem Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die inerte Last elektrisch leitend ist und dazu dient, die elektrische Stromzuführung zur verbrauchbaren Elektrode (14) zu sichern.

7. Elektrolysezelle nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die verbrauchbare Elektrode (14) gegen die andere Elektrode (12) nur unter der Wirkung ihres Eigengewichts anlegt.

8. Elektrolysezelle nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch isolierende Material (15) ein Kunststoff in Netzwerkform ist, dessen Dicke unter 5 mm ist und dessen Netzwerk aus zwei Netzen von parallelen Fäden zusammengesetzt ist, wobei diese beiden Netze übereinandergelegt, gekreuzt und untereinander an Kontaktpunkten der Fäden befestigt sind, wobei die Dicke der Fäden jedes Netzes die gleiche ist.

9. Verwendung einer mit einer verbrauchbaren Anode aus einem aus der von Magnesium, Zink, Aluminium und deren Legierungen gebildeten Gruppe gewählten Metall versehenen Elektrolysezelle nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche für die Elektrosynthese von organischen Verbindungen, die aus der von den Carbonsäuren, den Alkoholen, den Ketonen und den Aldehyden gebildeten Gruppe gewählt sind, in organischem Medium durch elektrochemische Reduktion organischer Halogenide.

10. Verwendung nach dem Anspruch 9, einer mit einer verbrauchbaren Anode aus einem aus der von Magnesium und seinen Legierungen gebildeten Gruppe gewählten Metall versehenen Elektrolysezelle für die Elektrosynthese von Carbonsäuren durch elektrochemische Reduktion organischer Halogenide in Gegenwart von Kohlendioxidgas.

11. Verwendung, nach dem Anspruch 9, einer mit einer verbrauchbaren Anode aus einem aus der von Magnesium, Aluminium, Zink und deren Legierungen gebildeten Gruppe gewählten Metall versehenen Elektrolysezelle für die Elektrosynthese von Alkoholen durch elektrochemische Reduktion organischer Halogenide mit einem Atom oder einer Funktionsgruppe als Stabilisator von Carbonionen, das bzw. die am Halogenträgerkohlenstoff fixiert ist, in Gegenwart von carbonylierten Abkömmlingen.

12. Verwendung, nach Anspruch 9, einer mit einer verbrauchbaren Anode aus einem aus der vom Magnesium, Aluminium Zink und deren Legierungen gebildeten Gruppe gewählten Metall versehenen Elektrolysezelle für die Elektrosynthese von Ketonen oder Aldehyden durch elektrochemische Reduktion organischer Halogenide in Gegenwart von Anhydriden organischer Säuren.

Claims

1. Electrolysis cell for the electrosynthesis, in an organic medium, of organic or organometallic compounds, containing two electrodes (12 and 14) of which only one (14) is sacrificed during the electrosynthesis by the electrochemical reaction of which it forms the seat, characterized in that:

the sacrificial electrode (14) consists of at least one solid metal block and is applied under the influence of its own weight against the other electrode (12) from which it is separated by an electrical insulating material (15) which allows the passage of the electrolytic solution (16) and of which the shape and the dimensions enable the active surfaces of the two electrodes (12 and 14) to remain parallel during the electrosynthesis,

and in that the active surface of the unsacrificial electrode (12) is conical and has an inclination less than 45 degrees relative to the vertical.

2. Electrolysis cell according to Claim 1, characterized in that the sacrificial electrode (14) consists of stacked solid metal blocks, each layer of the stacking containing only a single block.

3. Electrolysis cell according to any one of the preceding claims, characterized in that the unsacrificial electrode (12) is made of a metal chosen from the group consisting of nickel and stainless steel.

4. Electrolysis cell according to any one of the preceding claims, characterized in that the distance between the active surfaces of the two electrodes (12 and 14) is less than 5 mm.

5. Electrolysis cell according to any one of the preceding claims, characterized in that the sacrificial electrode (14) is applied against the other electrode (12) under the influence, in addition to that of its own weight, of that of an inert load, which rests on the sacrificial electrode (14).

6. Electrolysis cell according to Claim 5, characterized in that the inert load is an electricity conductor and serves for ensuring the electricity supply to the sacrificial electrode (14).

7. Electrolysis cell according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the sacrificial electrode (14) is applied against the other electrode (12) under the sole influence of its own weight.

8. Electrolysis cell according to any one of the preceding claims, characterized in that the electrical insulating material (15) is a plastic material in the form of a grid of which the thickness is less than 5 mm and the meshwork consists of two parallel wire networks, these two networks being superimposed, crossed and joined to each other at the points of contact between the wires, the thickness of the wires of each network being the same.

9. Use of an electrolysis cell equipped with a sacrificial anode made of a metal chosen from the group consisting of magnesium, zinc, aluminium and their alloys according to any one of the preceding claims for the electrosynthesis, in an organic solvent medium, of organic compounds chosen from the group consisting of carboxylic acids, alcohols, ketones and aldehydes, by the electrochemical reduction of organic halides.

10. Use, according to Claim 9, of an electrolysis cell equipped with a sacrificial anode made of a metal chosen from the group consisting of magnesium and its alloys for the electrosynthesis of carboxylic acids by the electrochemical reduction of organic halides in the presence of carbon dioxide.

11. Use, according to Claim 9, of an electrolysis cell equipped with a sacrificial anode made of a metal chosen from the group consisting of magnesium, aluminium, zinc and their alloys for the electrosynthesis of alcohols by the electrochemical reduction of organic halides which have a carbanion-stabilizing functional group or atom bound to the halogen-carrying carbon in the presence of carbonyl derivatives.

12. Use, according to Claim 9, of an electrolysis cell equipped with a sacrificial anode made of a metal chosen from the group consisting of magnesium, aluminium, zinc and their alloys for the electrosynthesis of ketones or aldehydes by the electrochemical reduction of organic halides in the presence of organic acid anhydrides.

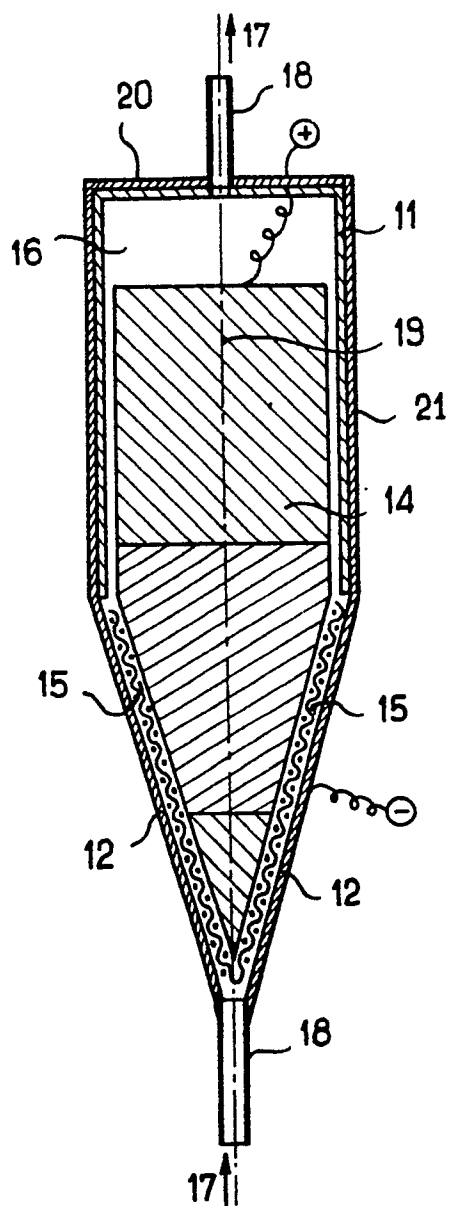


FIG. 2

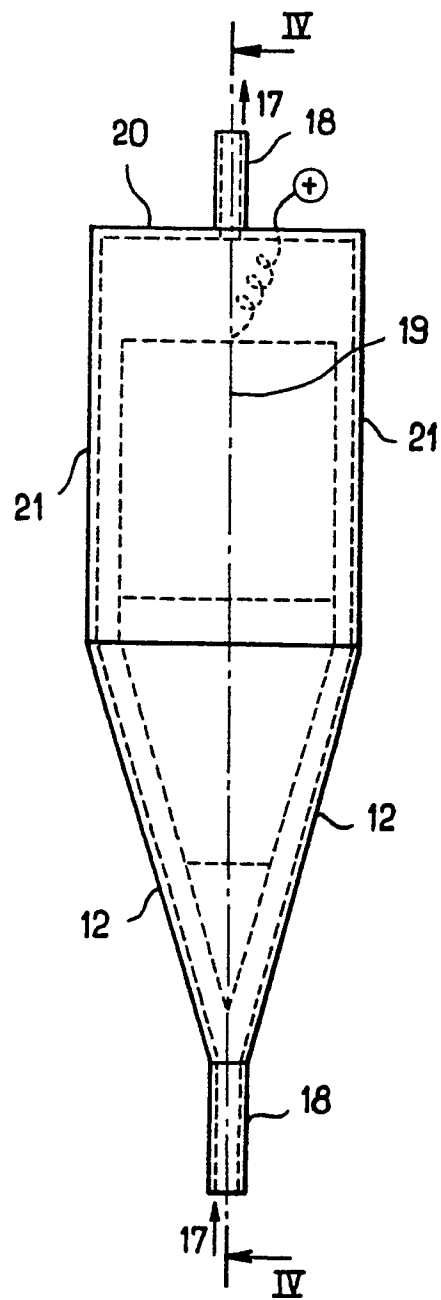


FIG. 1

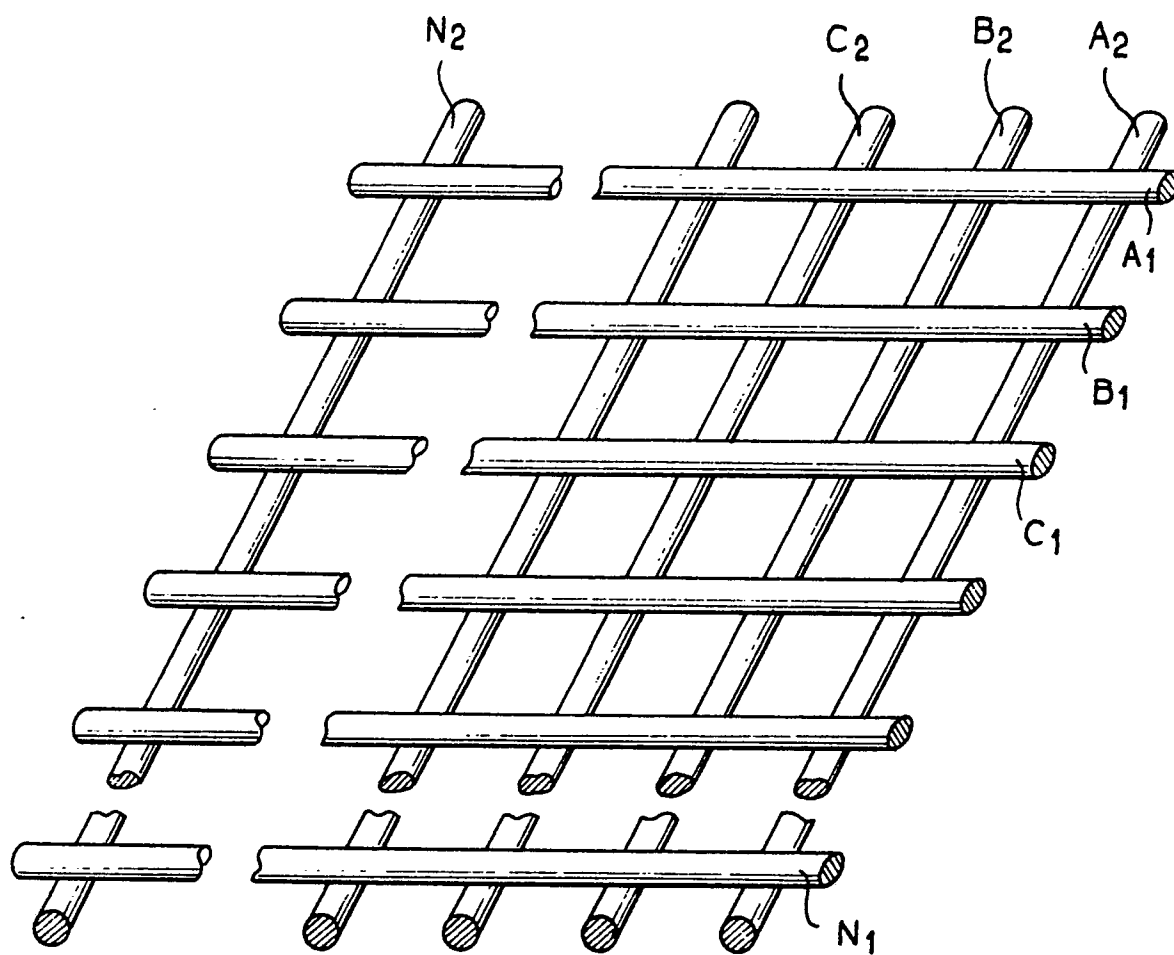


FIG. 3

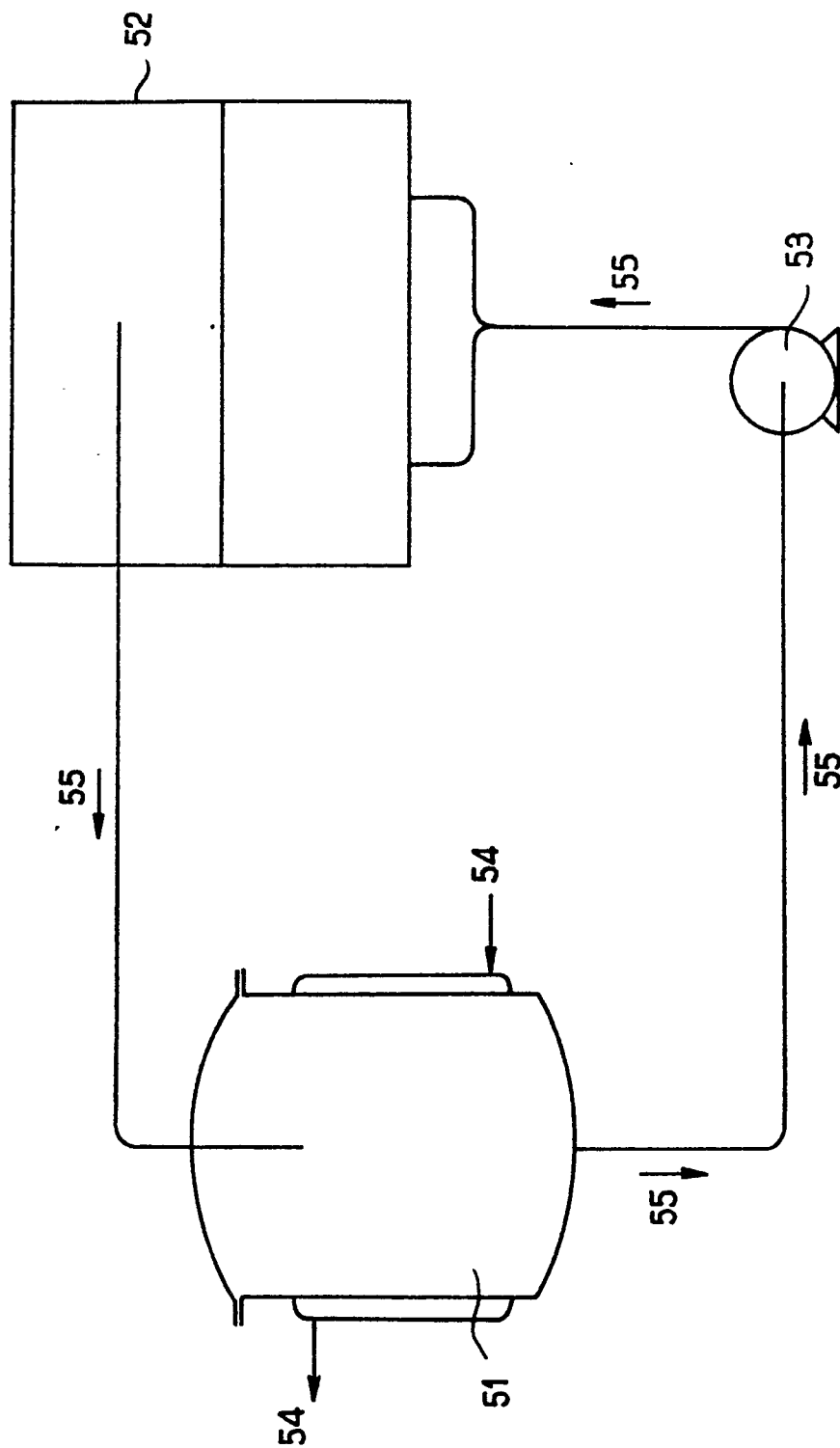


FIG. 4