

UTILISATION DE MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS EN ELECTROSYNTHESE ORGANIQUE.

V. Additions de Michael induites par des bases électrogénérées au contact d'un électrolyte solide.

Eugène RAOULT, Jean SARRAZIN, André TALLEC
Laboratoire d'Electrochimie, U.A. CNRS n° 439,
Campus de Beaulieu - 35042 RENNES Cédex (France)

(Received in Belgium 5 May 1987)

Summary

The addition of carbon acids to acrylonitrile or methyl acrylate can be initiated by means of bases electrogenerated in aprotic media in the absence of supporting-electrolyte, at the interface between a porous cathode and a solid polymer electrolyte. The consumption of electricity is below 10^{-2} faraday per mole. Putting to the test donors with decreasing acidity (2-nitropropane, malononitrile, diethyl malonate, ethyl cyanacetate, 2-methylcyclohexanone, fluorene) allows to estimate the basicity level that can be reached at such an interface. The influence of different factors (such as the nature of the ion exchange membrane, the basicity of the second side of the membrane, the presence of a probase) on the rates and yields of the reactions has been investigated.

Résumé

L'addition de composés à hydrogène mobile sur l'acrylonitrile ou l'acrylate de méthyle peut être déclenchée au moyen de bases générées par voie électrochimique, en milieu aprotique et en l'absence d'électrolyte-support, à un interface cathode poreuse - électrolyte solide. La consommation d'électricité est généralement inférieure à 10^{-2} faraday par mole. L'utilisation de donneurs d'acidité décroissante (nitro-2 propane, malonitrile, cyanacétate d'éthyle, malonate d'éthyle, méthyl-2 cyclohexanone, fluorène) permet une évaluation du niveau de basicité que l'on peut atteindre à un tel interface. L'influence de différents paramètres (nature de la membrane échangeuse d'ions, basicité de la seconde face de la membrane, présence d'une probase) sur la vitesse ou le rendement des réactions est discutée.

Dans le cadre d'une étude consacrée à l'utilisation de membranes échangeuses d'ions en électrochimie organique préparative, nous avons proposé la mise en oeuvre d'une technique permettant de réaliser des électrosynthèses en milieu peu ou pas conducteur.

Cette technique a été utilisée pour effectuer des oxydations anodiques accompagnées de l'élimination de protons (diméthoxylation d'oléfines¹ ou du furanne²) et des réductions cathodiques accompagnées de la formation d'anions hydroxyde (électroréduction de cétones en milieu hydroalcoolique³) ou d'anions halogénure (électroréduction de composés dihalogénés⁴).

Dans le dispositif proposé, la membrane sépare un compartiment auxiliaire d'un compartiment de travail ; l'interface électrode de travail - électrolyte solide est obtenu par placage d'une grille métallique contre une face de la membrane échangeuse d'ions. L'ensemble est baigné par la solution du substrat organique ne contenant pas d'électrolyte-support.

Lors de l'étude de la réduction de cétones en milieu eau-éthanol³, sur cathode de cuivre amalgamé au contact d'une membrane anionique, nous avons constaté que la sélectivité obtenue (formation de l'alcool secondaire ou du pinacol) était comparable à celle observée en milieu basique à l'aide des techniques classiques d'électrolyse.

Nous avons alors envisagé de mettre à profit ce dispositif pour générer un interface suffisamment basique pour déclencher une réaction chimique.

Des bases électrogénérées ont déjà été utilisées pour la préparation d'espèces nucléophiles par déprotonation de composés à hydrogène mobile (composés donneurs). La réalisation de certaines réactions (réaction de Wittig⁵ ou des substitutions nucléophiles⁶ par exemple) nécessite une quantité stoechiométrique de base et, par suite, une quantité stoechiométrique d'électricité pour la réduction de la probase. D'autres réactions, comme les additions de carbanions sur des composés insaturés, n'exigent qu'une quantité catalytique de base ; la réaction initiée par voie électrochimique ne consomme alors pratiquement pas d'électricité. Baizer et al. ont ainsi réalisé des additions de Michael, par réduction d'une probase, l'azobenzène, dans le DMF^{7a} ou l'acétonitrile^{7b} contenant un sel d'ammonium quaternaire ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) comme électrolyte-support ; les consommations d'électricité varient de 0,02 à 0,1 mole d'électron par mole d'oléfine mise en expérience.

Dans le présent article, nous montrons qu'il est possible de déclencher certaines de ces réactions, en l'absence d'électrolyte-support, à un interface cathode poreuse - électrolyte solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

REACTIFS

Les donneurs, accepteurs et la probase sont des produits commerciaux, utilisés sans purification particulière.

Le DMF, commercialisé par SDS, est de qualité PURAN (diméthylamine < 50 ppm, eau : 100 ppm) ; il est utilisé sans distillation. En revanche, le méthanol et l'hexane sont distillés avant emploi.

Les électrolytes sont également des produits commerciaux ; l'addition d'hydroxyde de tétraéthylammonium s'effectue par l'intermédiaire d'une solution aqueuse à 20%.

CELLULE

La cellule utilisée, schématisée sur la figure 1, a été décrite antérieurement⁸. Chaque compartiment, de section circulaire de diamètre intérieur 4 cm, peut contenir 80 cm³ de solution. Les deux compartiments sont séparés par la membrane : membrane échangeuse d'anions IONAC MA 3475 ou membrane échangeuse de cations IONAC MC 3470. La cathode est une grille de platine rhodié (fils de diamètre 60 µm, 1024 mailles par cm²). La membrane et la cathode sont plaquées l'une contre l'autre au moyen de deux rondelles de téflon perforées.

Dans le compartiment auxiliaire, la concentration en électrolyte est 0,1 mol.l⁻¹. L'anode est un barreau de graphite.

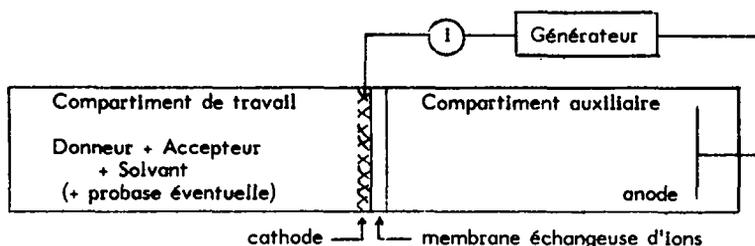


Figure 1 : Schéma du réacteur

Un conditionnement préalable de la membrane est effectué en deux temps : immersion d'une membrane neuve, pendant 24 heures, dans une solution décimolaire de potasse dans le méthanol ; puis, seconde immersion de même durée, en l'absence d'électrolyte soit dans le DMF, soit dans le méthanol pour les électrolyses conduites dans un solvant autre que le DMF.

Remarque : les essais d'électrolyse en l'absence de solvant dans le compartiment de travail ont été effectués, dans les mêmes conditions, sur une cellule plus petite : diamètre intérieur 1,7 cm ; volume : 8 cm³.

ELECTROLYSES

Sauf indications contraires, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : le compartiment de travail contient 0,1 mole de donneur et soit 0,1 mole d'accepteur lorsque le donneur ne possède qu'un hydrogène acide (nitro-2 propane ou méthyl-2 cyclohexanone), soit 0,2 mole d'accepteur lorsque le donneur possède deux hydrogènes acides ; le volume est complété à 80 cm³ par addition du solvant.

Pour les électrolyses effectuées avec une probase, la quantité d'azobenzène ajoutée au compartiment de travail est de 5.10⁻⁴ mole (92 mg).

Les solutions sont désaérées par barbotage d'azote qui permet, en même temps, l'agitation de la solution.

Les électrolyses sont effectuées en imposant une tension constante de 5 V entre l'électrode de platine et l'anode de graphite ; selon les expériences, les intensités de courant varient de 0,1 à 3 mA. La quantité d'électricité consommée est mesurée à l'aide d'un coulomètre Tacussel IG 5.

IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS OBTENUS

En cours d'électrolyse, des prélèvements de 4 cm³ sont effectués, pour analyse, dans le compartiment de travail. Le solvant est évaporé sous vide dans des conditions qui évitent l'entraînement du produit mais pas celui des réactifs ; un spectre de RMN est enregistré sur une solution du résidu en solvant deutérié (référence interne TMS) à l'aide d'un appareil Varian 360 A (60 MHz). Le dosage est effectué par intégration des signaux indiqués ci-dessous.

Additions sur l'acrylonitrile

- du nitro-2 propane $\text{Me}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
solvant : CDCl_3 ; $\delta(\text{ppm})$: 2,24 (4H) ; 1,68 (s, 6H)
- du malonitrile $(\text{NC})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})_2$, $F = 90^\circ\text{C}$ ⁹
solvant : $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$; $\delta(\text{ppm})$: 2,85 (m). Spectre de masse $m/z = 173$ $[\text{M}+\text{H}]^+$
- du cyanoacétate d'éthyle $\text{EtO}_2\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})_2$
solvant : CDCl_3 ; $\delta(\text{ppm})$: 4,33 (q, 2H) ; 2,8-2 (m, 8H) ; 1,38 (t, 3H).
- du malonate d'éthyle $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})_2$
solvant : CDCl_3 ; $\delta(\text{ppm})$: 4,33 (q, 4H) ; 2,38 (m, 8H) ; 1,32 (t, 6H).

- de la méthyl-2 cyclohexanone : méthyl-2 cyanéthyl-2 cyclohexanone

une chromatographie gaz-liquide est effectuée sur colonne Carbowax 20 M à 10% sur chromosorb 80/100 ; 1,4 m ; diamètre : 3 mm ; gaz vecteur : azote, 1 atm, 100°C ; temps de rétention 3,1 mn (1,6 mn pour la méthyl-2 cyclohexanone). RMN¹H (CDCl₃) ; δ (ppm) : 2,7-1,6 (massif, 12H) ; 1,20 (s, 3H).

Additions sur l'acrylate de méthyle

- du nitro-2 propane Me₂C(NO₂)CH₂-CH₂-CO₂Me

solvant : CDCl₃ ; δ (ppm) : 3,73 (s, 3H) ; 2,32 (4H) ; 1,62 (s, 6H).

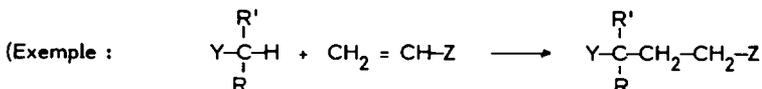
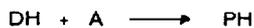
- du malonate d'éthyle (EtO₂C)₂C(CH₂-CH₂-CO₂Me)₂

solvant : CDCl₃ ; δ (ppm) : 4,23 (q, 4H) ; 3,70 (s, 6H) ; 2,30 (m, 8H) ; 1,28 (t, 6H).

RESULTATS et DISCUSSION

1°) CHOIX DES REACTIFS ET DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Il découle de l'examen détaillé du mécanisme de la réaction entre un accepteur A (oléfine activée) et un donneur DH selon :



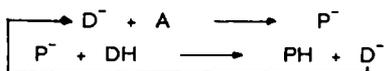
Y et Z désignent des groupements électroattracteurs).



la base électrogénérée B⁻ (interface électrode-membrane ou produit de réduction de la probase) doit déprotoner le donneur. La nature et la force de B⁻ peuvent a priori dépendre :

- de la nature de la membrane et des solutions qui mouillent ses deux faces
- des paramètres électriques (tension, intensité) qui règlent les conditions de génération de la base
- de la nature de la probase éventuellement utilisée.

Les réactions de propagation sont alors les suivantes :



Elles se déroulent de façon sélective si :

- l'anion D⁻, base conjuguée du donneur, est suffisamment nucléophile et faiblement basique. En particulier, il est nécessaire que l'attaque de l'accepteur par D⁻ soit rapide.
- l'anion P⁻, base conjuguée du produit, est suffisamment basique pour que la seconde réaction de propagation soit déplacée vers la formation du produit.
- l'anion P⁻ est peu nucléophile et, par là-même, ne réagit pas sur l'accepteur, évitant ainsi d'éventuelles réactions d'oligomérisation.

L'acrylonitrile a été très utilisé comme accepteur dans les réactions de Michael¹⁰ ; les données disponibles sur sa réactivité vis-à-vis de nombreux carbanions en font un substrat de choix pour tester la réactivité de nombreuses molécules à hydrogène mobile. C'est donc cette oléfine que nous avons choisie pour conduire les premières investigations sur le fonctionnement du dispositif préconisé. D'autres expériences ont ensuite été réalisées, pour généralisation, sur l'acrylate de méthyle.

2°) REACTIONS DE L'ACRYLONITRILE EN MILIEU DMF

Le tableau I regroupe les résultats des expériences les plus caractéristiques, effectuées sur l'acrylonitrile, en présence de différents donneurs classés par ordre d'acidités décroissantes. Celles-ci sont repérées

par les valeurs approximatives des pK_a des couples DH/D^- (rapportées à l'échelle en solution aqueuse, avec pour origine le pK_a du couple H_3O^+/H_2O).

Dans toutes ces électrolyses, le DMF est utilisé comme solvant dans les deux compartiments.

Tableau I : Addition de différents donneurs de protons sur l'acrylonitrile, en solution dans le DMF.

- Electrolyte-support du compartiment auxiliaire : (a) perchlorate de lithium ; (b) hydroxyde de tétrabutylammonium.

- Membrane : (A) = anionique ; (C) = cationique

- Tension appliquée : 5 V, sauf (*) 20 V

Le rendement chimique est calculé par rapport à la quantité de donneur introduit (taux de conversion). La consommation d'électricité est déterminée par rapport à la quantité d'accepteur mise en expérience.

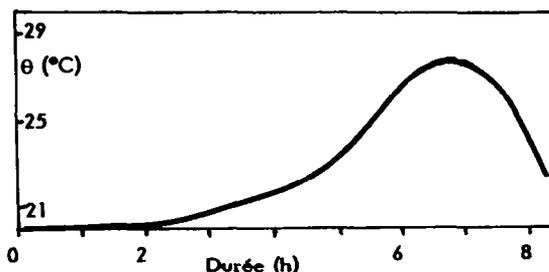
N°	Donneur	Azo- benzène	Electrolyte auxiliaire	Membrane	Adduit	Rendement %	Durée h	Consommation électrique
1	Nitro-2 propane		b	A	1:1	73	23	0,010
2	"		b	C		68	8	0,007
3	"		a	A		67	15	0,005
4	"		a	C		66	18	0,004
5	"	(+)	a	C		62	6	0,002
6	Malonitrile		b	C	1:2	95	3	0,002
7	"		a	A		80	36	0,028
8	"		a	C		90	22	0,005
9	Cyanacétate d'éthyle		b	C	1:2	73	9	0,004
10	"		a	A		80	31	0,009
11	"		a	C		83	23	0,006
12	Malonate d'éthyle		b	A	1:2	90	43	0,018
13	"		b	C		90	21	0,014
14	"		a	A		0	72	0,011
15	"		a	C		0	31	0,006
16	"	(+)	a	A		17	52	0,010
17	"	(+)	a	C		24	36	0,012
18	Méthyl-2 cyclohexanone		b	C	1:1	30	25	0,008
19	"	(+)	a	C		30	88	0,073*

a) L'addition du nitro-2 propane ($pK_a = 9$ à 10^{11}) conduit au produit d'addition, de formule $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-CH_2-CN$ avec un rendement d'environ 70% (expériences 1 à 5). La mesure de la température du compartiment de travail permet de suivre l'évolution de la réaction lorsque celle-ci est suffisamment rapide (conditions voisines de celle de l'expérience n° 1). La courbe, représentée sur la figure 2, montre que la réaction ne se déclenche pas immédiatement, mais probablement après la charge de l'interface ; elle se déroule ensuite de façon exothermique.

Le résultat coulométrique indique que le rapport du nombre d'électrons nécessaire au nombre de molécules d'accepteur mises en expérience est généralement inférieur à 10^{-2} .

Nous avons cependant vérifié que le passage du courant électrique est indispensable : la réaction n'est pas déclenchée dans des conditions de durée voisines de celles des électrolyses, par le simple contact entre la membrane et la solution, même lorsque l'électrolyte du compartiment auxiliaire est un hydroxyde d'ammonium quaternaire. Un tel comportement pouvait a priori être envisagé dans le cas d'une membrane anionique, chargée en ions OH^- ; en effet, il a été montré que la réaction de Michael entre le méthacrylate de méthyle et le nitro-2 propane pouvait être catalysée par des résines échangeuses d'ions, à des températures voisines de $70^\circ C$ ¹².

Figure 2 : Variations de la température, en fonction du temps, lors de l'addition du nitro-2 propane à l'acrylonitrile (1/1) en solution dans le DMF ; taux de transformation après 7 h : 53% ; conditions expérimentales analogues à celles de l'expérience n° 1.



Concernant l'efficacité du dispositif utilisé, on remarquera que le taux maximal atteint pour la conversion de l'accepteur ne semble pas dépendre des conditions de mise en oeuvre des électrolyses.

Par contre, le temps nécessaire pour atteindre ce rendement maximum dépend nettement des conditions expérimentales :

- il est plus court en présence de la probase azobenzène (expérience n° 5), connue pour conduire à des espèces basiques peu nucléophiles¹³⁻¹⁴.
- il est indépendant de la nature de la membrane lorsque l'électrolyte du compartiment auxiliaire est neutre (expériences 3 et 4)
- il est beaucoup plus court si l'on utilise une membrane cationique (expérience n° 2) plutôt qu'une membrane anionique (expérience n° 1) lorsque le compartiment auxiliaire contient une solution de base forte.

On notera en particulier que l'utilisation d'une membrane cationique et d'hydroxyde de tétraéthylammonium dans le compartiment auxiliaire est équivalent à l'utilisation d'azobenzène dans le compartiment de travail.

b) Lors de l'addition du malonitrile ($pK_a = 11,2$ ¹⁵ ; expériences 6 à 8) et du cyanoacétate d'éthyle ($pK_a = 12$; expériences 9 à 11), on observe la condensation d'une molécule de donneur (possédant deux hydrogènes mobiles) sur deux molécules d'acrylonitrile. Les rendements en adduit 1/2 isolés sont le plus souvent supérieurs à 80% ce qui, compte-tenu des conditions d'extraction (évaporation du DMF), correspond à une réaction pratiquement quantitative.

Nous n'avons jamais observé la présence du produit correspondant à une monoaddition du donneur.

Comme précédemment, le rendement de la réaction dépend peu des conditions d'électrolyse. Cependant, la mise en oeuvre d'une membrane cationique et d'une solution basique dans le compartiment auxiliaire permet encore de diminuer la durée de la réaction (expériences 6 et 9).

c) Dans le cas du malonate d'éthyle ($pK_a = 13,3$ ¹⁵ ; expériences 12 à 17), les résultats dépendent plus nettement de certains facteurs expérimentaux.

Notons encore que seule la diaddition est observée : même lorsque le donneur et l'accepteur sont mélangés mole à mole, on recueille l'adduit 1-2 et la moitié du malonate qui n'a pas réagi. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lorsque la réaction est catalysée par le sodium¹⁶ ; par contre, le produit de monoaddition se forme avec un rendement de 40 à 60% en présence d'éthylate de sodium¹⁷.

Concernant les électrolyses, on remarque qu'en l'absence de probase la réaction ne se produit pas lorsque le compartiment auxiliaire contient un électrolyte neutre (expériences n° 14 et 15). Le déclenchement de l'addition de Michael nécessite :

- soit l'emploi d'une probase suffisamment efficace telle que l'azobenzène (expériences n° 16 et 17) mais les rendements sont alors limités.
- soit l'utilisation d'une base forte dans le compartiment auxiliaire (expériences n° 12 et 13). Les rendements sont alors excellents et la réaction est encore plus rapide en présence d'une membrane cationique.

d) Enfin, dans le cas de donneurs moins acides, comme la méthyl-2 cyclohexanone (pour laquelle on peut estimer la valeur du pK_a à 20 ± 1), l'addition est plus difficile. On effectue la cyanéthylation de la méthyl-2 cyclohexanone principalement sur le carbone 2, comme cela a été antérieurement observé lorsque l'accepteur est en défaut¹⁸. Malgré la mise en oeuvre d'une membrane cationique et la présence d'une base forte dans le compartiment auxiliaire, le taux de conversion ne dépasse pas 30% (expérience n° 18).

En outre, la méthyl-2 cyanéthyl-2 cyclohexanone peut elle même jouer le rôle de donneur pour conduire à des produits, que nous n'avons pas pu étudier quantitativement, porteurs d'un ou deux groupements cyanéthyl en position 5, ce qui a déjà été montré lorsqu'un excès d'accepteur est présent¹⁹. L'utilisation de la probase azobenzène (expérience n° 19) ne permet le déclenchement de la réaction que si l'on applique au dispositif une tension électrique élevée. La consommation d'électricité et la durée des électrolyses augmentent mais le rendement reste limité.

Signalons encore que nous avons effectué des tentatives d'addition du fluorène ($pK_a = 23^{20}$) sur l'acrylonitrile ; la formation de l'adduit 1-2 avec un rendement de 74% a été rapporté²¹. Nos essais ont été exécutés dans les conditions indiquées ci-dessus pour la méthyl-2 cyclohexanone mais le rendement est insuffisant (<10%) pour que l'analyse puisse être effectuée de façon probante.

Notons d'ailleurs que la mise en oeuvre de donneurs peu acides conduit à la formation de produits mal définis qui résultent vraisemblablement de réactions de polymérisation : l'acidité de DH est alors trop faible pour que soit évitée la réaction d'anions P^- avec l'acrylonitrile.

3^o) REACTIONS DE L'ACRYLONITRILE DANS D'AUTRES CONDITIONS DE SOLVANT

Lors de l'étude de l'électroréduction de dérivés dihalogénés à un interface cathode - membrane échangeuse d'anions⁴, nous avons constaté que l'orientation de la réduction pouvait être affectée par la nature des solvants mouillant l'une ou l'autre des faces de la membrane.

Nous avons donc examiné, dans les mêmes conditions, l'influence du solvant du compartiment de travail, ou même du compartiment auxiliaire, lors de l'addition du nitro-2 propane et du malonate d'éthyle sur l'acrylonitrile (Tableau II).

Tableau II : Additions de Michael effectuées sur l'acrylonitrile, à l'aide d'une membrane anionique, pour différentes conditions de solvant. Abréviations identiques à celles du Tableau I. (**): réactif/solvant : 1/1 en volume.

N°	Donneur	Solution auxiliaire	Solvant travail	Rendement %	Durée h
20	Nitro-2 propane	DMF + a	néant	0	45
21	"	MeOH + a	"	0	24
22	"	MeOH + a	DMF**	40	71
23	"	DMF + b	hexane	83	18
24	"	eau + b	"	9	19
25	Malonate d'éthyle	DMF + a	néant	0	21
26	"	MeOH + a	"	0	24
27	"	MeOH + a	DMF**	55	71

Constatons d'abord que la réaction ne peut être déclenchée lorsque les deux liquides sont mélangés en l'absence de solvant (expériences n° 20, 21, 25 et 26). Cependant, elle se produit par addition d'une faible quantité de DMF (expériences n° 22 et 27). On pourrait penser que la présence d'un solvant polaire est nécessaire à la propagation de la réaction dans le compartiment de travail. L'expérience n° 23 montre qu'il n'en est rien car un meilleur rendement est obtenu dans l'hexane. Ce résultat est particulièrement intéressant : il montre que des réactions initiées par voie électrochimique peuvent être conduites dans des solvants non-polaires.

Enfin, le rôle du solvant auxiliaire est plus difficile à analyser : l'emploi d'un solvant protique comme le méthanol entraîne une diminution du rendement lors de l'addition du nitro-2 propane (expérience n° 22 comparée à l'expérience n° 3 du tableau I) ; par contre, il permet l'addition du malonate d'éthyle (comparaison des expériences n° 27 et 14). Par ailleurs, l'emploi d'une solution aqueuse est nettement défavorable lorsque le solvant de travail est l'hexane. L'aspect défavorisant de la présence d'un solvant auxiliaire protique peut être attribué à son caractère acide alors qu'un aspect favorisant peut être recherché dans la force de sa base conjuguée (alcoolate) résultat de la réduction électrochimique d'un tel solvant

(rôle de probase du solvant). Etant donné le caractère très hydrophile des membranes employées ^{1,4}, il est vraisemblable que l'utilisation d'eau soit toujours à éviter.

4^{es} GENERALISATION : REACTIONS D'AUTRES ACCEPTEURS

Afin de généraliser les conclusions tirées de l'étude de l'acrylonitrile, nous avons effectué quelques expériences comparatives avec l'acrylate de méthyle (Tableau III).

Tableau III : Additions de Michael conduites dans le DMF sur l'acrylate de méthyle. Abréviations identiques à celles du Tableau I.

N°	Donneur	Azo- benzène	Electrolyte auxiliaire	Membrane	Adduit	Rendement %	Durée h	Consommation électrique
28	Nitro-2 propane		b	C	1:1	78	15	0,026
29	"		a	C		77	28	0,005
30	Malonate d'éthyle		b	A	1:2	95	46	0,015
31	"		b	C		80	23	0,008
32	"		a	C		0	47	0,008
33	"	(+)	a	A		0	32	0,009
34	"	(+)	a	C		11	94	0,020

Les résultats font à nouveau ressortir l'influence de la présence d'hydroxyde d'ammonium quaternaire dans le compartiment auxiliaire. L'étude de la réaction du malonate d'éthyle montre encore qu'il est plus avantageux d'employer une membrane échangeuse de cations.

Enfin, l'étude comparative des résultats des tableaux I et III, en particulier ceux relatifs au donneur malonate en présence de probase, permet de mettre en évidence la réactivité plus faible, généralement observée, de l'accepteur acrylate de méthyle.

CONCLUSIONS

Les résultats présentés montrent que le dispositif proposé permet de réaliser des additions de Michael dans des conditions particulièrement simples :

- pour les donneurs les plus acides, la réaction s'effectue aisément quel que soit l'électrolyte du compartiment auxiliaire
- pour les donneurs peu acides, il est nécessaire d'utiliser un hydroxyde d'ammonium quaternaire comme électrolyte auxiliaire.
- dans tous les cas, pour des durées d'électrolyse voisines, les rendements obtenus au contact d'une membrane cationique, en présence d'un électrolyte auxiliaire basique, sont comparables (expériences n° 2 et 5, 18 et 19) ou supérieurs (expériences n° 13 et 17, 31 et 34) à ceux atteints en utilisant l'azobenzène comme probase.

Les conditions opératoires optimales - utilisation dans le compartiment auxiliaire d'un solvant aprotique comme le DMF et d'un électrolyte basique, et emploi d'une membrane cationique - sont alors avantageuses :

- par comparaison aux procédés électrolytiques traditionnels⁷, le composé d'addition est obtenu en l'absence d'électrolyte-support, de la probase et de ses produits de réduction.
- par comparaison aux conditions de catalyse par une base dissoute²², le milieu réactionnel n'est pas souillé par les produits d'évolution de celle-ci.

Dans tous les cas, l'isolement du produit d'addition se trouve facilité.

Concernant le domaine d'application de la méthode, elle permet la réaction de donneurs, pour lesquels le pK_a du couple DH/D^- est inférieur ou égal à 20, avec différents accepteurs conduisant à des produits d'addition tels que le pK_a du couple PH/P^- est voisin de 25. La limite de mise en oeuvre semble atteinte avec la méthyl-2 cyclohexanone, donneur dont le pK_a est égal à 20.

Cette limitation est imposée par la nature de la base électrogénérée ; il s'agit probablement d'un radical-anion, résultant le cas échéant de la réduction du donneur (cas du nitro-2 propane), plus généralement d'un transfert électronique sur l'accepteur. Le caractère anionique de la base électrogénérée permet également d'expliquer l'influence de la nature de la membrane échangeuse d'ions : en effet, bien que les durées des expériences n'aient pas été systématiquement optimisées, leur comparaison indique que la réaction est généralement plus rapide au contact d'une membrane cationique.

L'emploi d'une membrane anionique et la nécessité de respecter l'électroneutralité des solutions impliquent, à la sélectivité de la membrane près, l'élimination d'un anion vers le compartiment auxiliaire, à travers la membrane, pour chaque électron transféré à la cathode. La base électrogénérée ne peut s'accumuler à l'interface de travail et se trouve alors vraisemblablement localisée dans la membrane.

En revanche, lors de l'utilisation d'une membrane cationique, le transfert d'un électron à la cathode doit être accompagné par l'apport, à travers la membrane, d'une charge positive provenant du compartiment auxiliaire. La plus grande réactivité observée dans ces conditions peut alors être attribuée soit à une activation de la base électrogénérée anionique par la présence d'un contre-ion à l'interface, soit par la possibilité alors offerte à la base de diffuser au sein de la solution de travail. Cette dernière situation est moins favorable du point de vue de la séparation produit-catalyseur ; cependant, la quantité de base peut être minimisée, par comparaison à l'emploi de bases dissoutes en réacteur chimique, dans la mesure où les résultats coulométriques observés sont très faibles.

A l'appui de l'interprétation présente, on remarquera que la même influence de la membrane est observée en présence d'azobenzène, dont le radical-anion constitue alors la base électrogénérée : par comparaison à la mise en œuvre d'une membrane cationique, la réaction est plus lente (expériences n° 16 et 17) ou ne se déclenche pas (expériences n° 33 et 34) au contact d'une membrane anionique.

En conclusion, le dispositif proposé permet de générer des bases fortes dans des conditions douces. On peut alors espérer effectuer sélectivement certaines réactions plus délicates, par exemple des annellations à partir de cétones α - β insaturées.

Nous avons ainsi pu préparer la méthyl-4 hexahydro-4,4a,5,6,7,8 naphthalénone-2, avec un rendement supérieur à 45%, par condensation de la méthyl-2 cyclohexanone et de la méthylvinylcétone. Des tentatives d'extension de ces synthèses sont actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. RAOULT, J. SARRAZIN et A. TALLEC, *J. Appl. Electrochem.*, 1984, 14, 639.
- 2 - E. RAOULT, J. SARRAZIN et A. TALLEC, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, 15, 85.
- 3 - E. RAOULT, J. SARRAZIN et A. TALLEC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, (6), 1200.
- 4 - E. RAOULT, J. SARRAZIN et A. TALLEC, *J. Membr. Sci.*, 1987, 30, 23.
- 5 - P.E. IVERSEN et H. LUND, *Tetrahedron Letters*, 1969, (40), 3523.
- 6 - T. SHONO, S. KASHIMURA et H. NOGUSA, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 2043.
- 7 - a) M.M. BAIZER, J.L. CHRUMA et D.A. WHITE, *Tetrahedron Letters*, 1973, (52), 5209.
b) W.T. MONTE, M.M. BAIZER et R.D. LITTLE, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 803.
- 8 - C. MOINET, J. SARRAZIN et A. TALLEC, *Bull. Soc. Chim. Fr. I*, 1983, 184.
- 9 - T.A. ADAMIC et E.J. MIKLASIEWICZ, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 336.
- 10 - E.D. BERGMANN, *Organic Reactions X*, 1959, p. 179.
- 11 - N.L. ALLINGER et al., *Chimie organique*, Mc Graw-Hill, 1975, 285.
- 12 - E.D. BERGMANN et R. CORETT, *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 1507.
- 13 - A.J. BELLAMY, J.B. KERR, C.J. Mc GREGUR et J.S. Mac KIRDY, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1982, 161.
- 14 - S. CHENG et M.D. HAWLEY, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3388.
- 15 - R.G. PEARSON et R.L. DILLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2439.
- 16 - WIEST et GLASER, *US pat.* 2,396,626 (C.A., 1946, 40, 3771).
- 17 - a) C.F. KOELSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 2458.
b) N.F. ALBERTSON et J.L. FILLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2818.
c) G. HESSE et E. BUCKING, *Ann.*, 1949, 563, 31.
- 18 - A. STREITWEISER Jr., W.B. HOLLYHEAD, A.H. PUDJAATMAKA, P.H. OWENS, T.L. KRUGER, P.A. RUBENSTEIN, R.A. MACQUARRIES, M.L. BROKAW, W.K.C. CHU et H.M. NIEMEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5088.
- 19 - R.L. FRANCK et R.C. PIERLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 724.
- 20 - H.A. BRUSON et T.W. RIENER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2850.
- 21 - H.A. BRUSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2457.
- 22 - D.A. WHITE et M.M. BAIZER, *Tetrahedron Letters*, 1973, 37, 3597.