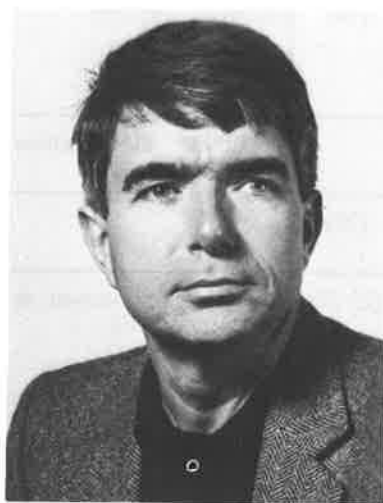


L'électrochimie organique préparative

Quelques-uns de ses aspects actuels

par Jacques Simonet

(Laboratoire d'électrochimie organique, ERA 896, Université de Rennes I)



Cet article ne prétend pas faire totalement le point sur l'utilisation de l'électrochimie en synthèse organique. Le lecteur, presque ignorant sur de telles possibilités, pourra éventuellement se reporter à des ouvrages de bases (1-8) ou à des articles (9-16) qui traitent de certains aspects préparatifs concernant cette méthode. Pour les chimistes organiciens, l'électrochimie est trop souvent considérée comme la méthode du dernier recours, celle à laquelle on pense quand toutes les autres ont échoué. Mais, sait-on *vraiment* que l'électrochimie

est avant tout (en chimie organique) une méthode permettant le transfert d'électron(s), donc un moyen utilisable dans les réactions de réduction ou d'oxydation. C'est au niveau de la localisation et de la nature de ces transferts d'électrons que la méthode électrochimique peut se différencier nettement des autres méthodes dites courantes de réduction ou d'oxydation (oxydation par certains sels métalliques; réduction par les amalgames, les métaux dissous, les métaux en milieu acide, les hydrures, etc.). En effet, l'électron utilisé dans les réactions d'oxydo-réduction est échangé au niveau de la surface d'un matériau conducteur (choisi le plus souvent en fonction de son inertie chimique). L'affinité du substrat ou des intermédiaires réactionnels vis-à-vis de la surface (cas d'adsorptions sélectives), ainsi que le gradient de concentration des réactifs dans la couche de diffusion permettent, dans certains cas, de réaliser des réactions sélectives (réactions de couplage carbone-carbone, stéréo-sélectivité éventuelle). Dans la mesure où les réactions organiques sont initiées par transfert monoélectronique, l'outil électrochimique peut alors jouer le rôle de catalyseur [réactions de substitution nucléophile catalysées par la cathode (S_{NR1}) ou l'anode (S_{NO2}), isomérisations electrocatalytiques, induction de réactions de polymérisation].

L'électrochimie peut, de plus, présenter, vis-à-vis des réducteurs ou

oxydants chimiques, l'intérêt de maîtriser le potentiel d'oxydo-réduction et, par conséquent, la cinétique de transfert électronique entre électrode et substrat (exemple de réductions à 1, 2 ou 4 électrons en fonction du potentiel imposé). Souvent, le contrôle du potentiel permet de générer des intermédiaires sur lesquels des substitutions nucléophiles ou électrophiles sont possibles, dans la mesure où les réactifs ajoutés « in situ » ne sont pas dégradés au contact de l'électrode de travail. Au-delà de ces généralités, la méthode électrochimique permet, de toute évidence, de manier de façon la plus souple possible la particule oxydo-réductrice qu'est l'électron sans que lui soient associées des réactions parasites ou des effluents indésirables. Reste cependant à définir les conditions opératoires (solvant, électrolyte, nature de l'interface, cinétique des réactions chimiques associées au transfert de charge) afin d'orienter, autant que faire se peut, la distribution des produits obtenus au cours de l'électrolyse.

A. Quelques réactions électrochimiques classiques

Le tableau 1 (page suivante) décrit de façon succincte *quelques* réactions électrochimiques que l'on peut qualifier de classiques. En dehors de réactions de coupure carbone-hétéroatome, seules interviennent des réactions faisant intervenir des protons (protonation des intermédiaires cathodiques, déprotonation possible des intermédiaires anodiques).

B. Un schéma général des principales possibilités de l'électrochimie organique

Le schéma ci-dessous résume les possibilités réactionnelles, soit à la cathode, soit à l'anode, d'un substrat organique. Pour que la technique électrochimique puisse être utilisée, il faut qu'il y ait transfert d'électrons et une certaine connaissance des états d'énergie de la LUMO (réduction) et de la HOMO (oxydation) est évidemment nécessaire. Néanmoins, les cinétiques des réactions chimiques couplées au transfert de charge peuvent modifier assez considérablement l'électroactivité « apparente » des substrats.

A la cathode, en plus de la réaction classique de réduction (saturation ou substitution), la méthode électrochimique peut être

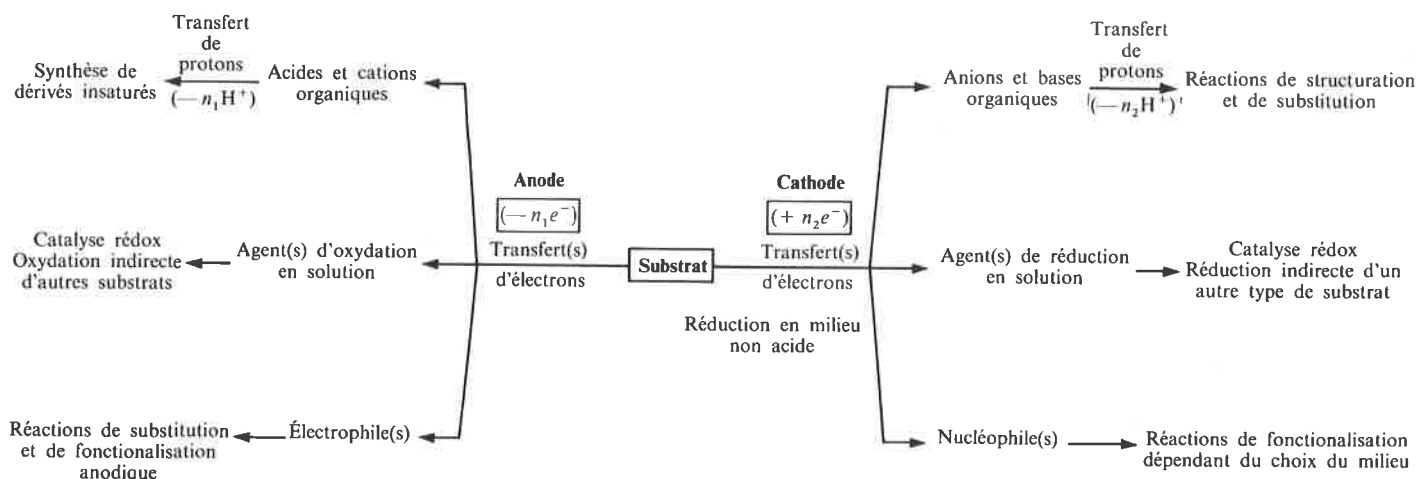
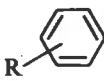


Schéma 1.

Tableau 1. Quelques exemples de réactions électrochimiques cathodique et anodique concernant des fonctions classiques.

Substrat	Prévisions sur la nature du substrat	Réaction électrochimique	Conditions expérimentales	Références	Remarques (autres références)
$\begin{array}{l} R^1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$	au moins R ¹ groupe activant (R ¹ aromatique)	Réduction à 1e ⁻ : formation de pinacols	Solvant hydroorganique à pH acide Cathode de mercure ou de carbone Solvant organique polaire en présence de Li ⁺	(16) (17) (19)	Rapport méso/dl dépendant de la nature de l'interface (18) (19)
		Réduction à 2e ⁻ : formation d'alcools	En général, réduction en milieu non acide		Possibilité de synthèse asymétrique (21)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$	uniquement liaison activée α-diènes et polyènes	Réduction à 2e ⁻ : saturation	Essentiellement réduction en solvant organique	(22)	
$\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array}$	X = I, Br, Cl activés ou non X = -SO ₂ Ar, -SAr, -N-SO ₂ Ar R X = -OH, -OAc, OR en position activée	Réduction à 2e ⁻ : substitution de X par H	Plutôt en solvants organiques (DMF, acétonitrile, méthanol)	(23-25)	Intérêt comme moyen de déprotection (35)
$\begin{array}{c} \\ -C-COOH \\ \end{array}$	En général, acides à chaîne linéaire insaturée ou pas	Oxydation à 1e ⁻ : coupure de la liaison C-COOH et couplage (réaction de Kolbe)	En solvant, eau ou méthanol De préférence : anode de platine	(26-27)	Excellentes possibilités de couplages « tail-tail ». Synthèse de phéromones (36)
R-NO ₂	Divers nitrés aromatiques et aliphatiques	Réduction à 4e ⁻ : synthèse <i>in situ</i> d'hydroxylamine	Souvent en milieu tamponné acide (pH 4)	(28-29)	Pas d'obtention du nitroso. Excellentes possibilités de synthèse d'hétérocycles (71)
	Cycles benzéniques substitués de groupements non électroactifs	Réduction à 4e ⁻ ou à 2e ⁻ : synthèse de cyclohexènes ou de cyclohexadiènes 1,4	Conditions de la réaction de Birch électrochimique. (HMPT/alcool en présence de Li ⁺)	(30-31)	Nombreuses possibilités. La conception de la cellule (avec ou sans diaphragme) influe sur la nature de la réduction (32)
$\begin{array}{l} R^1 \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$	Thioéthers de toute nature	Oxydation à 2e ⁻ ou à 4e ⁻ : synthèse de sulfoxydes et de sulfones en milieu aqueux	Pas de problèmes particuliers. Attention à la consommation d'électricité si la synthèse sélective du sulfoxyde est recherchée	(33)	Possibilité d'attaque électrophile (R ¹ aromatique) [Synthèse de cations sulfonium complexes en solvants peu nucléophiles (34)]

utilisée comme voie élégante de synthèse de carbanions, de nucléophiles, de radicaux ou d'agents de transfert d'électrons. Inversement, à l'anode, pourront être formés des carbocations, des électrophiles et des agents d'oxydation. C'est dire que la chimie des *intermédiaires électrochimiques* est vaste et peut être maîtrisée sans grand problème par le chimiste organicien. Restent à définir les conditions expérimentales en fonction de la réaction escomptée (choix du solvant; choix du donneur du proton ou du nucléophile si c'est le cas d'une réduction; choix du matériau d'électrode; choix du potentiel d'électrode; géométrie de la cellule d'électrolyse, température, etc.).

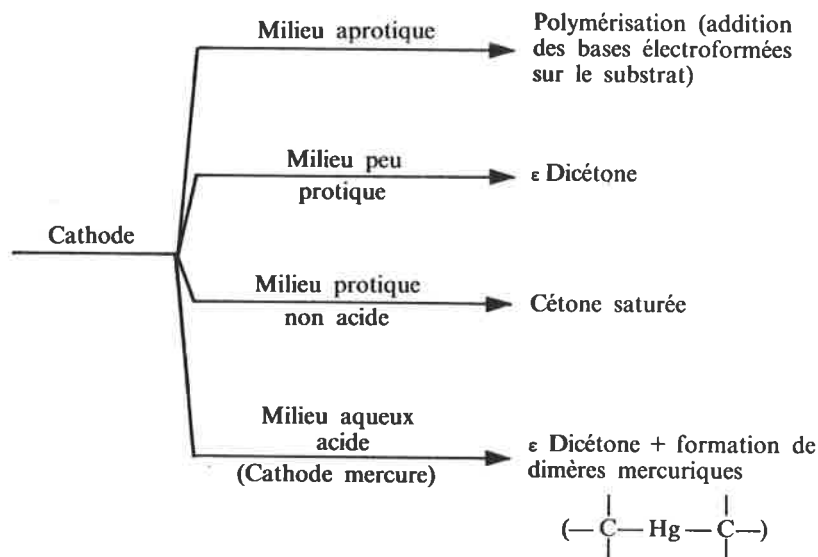
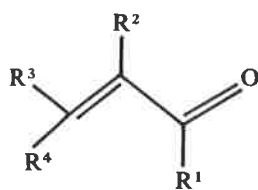
C. Vers une orientation sélective des réactions d'électrode

1. Choix du solvant

Les électrolyses en milieux aqueux ou hydroorganiques permettent à la cathode de réaliser des réactions d'hydrogénation ou d'hydrogénéolyse. Dans la mesure où les réactions (ici des réactions

de protonation) sur les intermédiaires sont facilitées, un nombre plus important d'électrons est échangé et la réaction peut être plus difficile à orienter. L'utilisation de solvants de moins grande acidité, ou même dits aprotiques (diméthylformamide, acétonitrile, diméthylsulfoxyde connus pour avoir une constante diélectrique assez élevée, ou encore le diméthoxyéthane ou le tétrahydrofurane plus résistants) peut modifier assez radicalement la distribution des produits.

En revanche, à l'anode, le solvant pourra être choisi en fonction de ses qualités de nucléophile (réaction de Ritter des cations formés par oxydation avec l'acétonitrile). Des réactions de méthylation intéressantes sont réalisées dans le méthanol. Quand des réactions directement classiques d'oxydation sont recherchées (exemple : oxydation des alcools primaires en aldéhyde et en acide), l'eau est probablement le meilleur solvant. Des solvants inertes vis-à-vis des intermédiaires anodiques peuvent être préférés. Dans ce cas, le dichlorométhane peut souvent convenir. De toute façon, le solvant choisi devra impérativement être moins électro-actif vis-à-vis de l'électrode de travail que le substrat. Ainsi, le DMSO, facilement oxydable en sulfone, et le dichlorométhane pour lequel les liaisons



carbone-chlore sont sensibles à l'action de la cathode, doivent être écartés respectivement comme solvant en oxydation et en réduction. De plus, le chimiste organicien prendra soin, bien sûr, de considérer un système solvant-électrolyte totalement inerte vis-à-vis du substrat de départ.

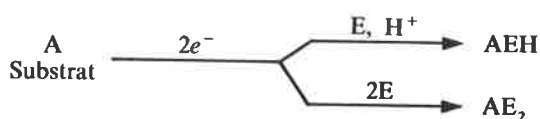
2. Choix du réactif

Il vient d'être mentionné que les intermédiaires peuvent être considérés, dans un solvant convenablement choisi, comme des bases ou des nucléophiles (intermédiaires cathodiques) et comme des acides ou des électrophiles (intermédiaires anodiques). Il est évident que l'ensemble de la chimie des carbanions et des carbocations peut être réalisé avec succès en électrochimie. La nature de la réaction d'électrode peut, de plus, être orientée par addition de réactifs non électro-actifs au potentiel d'électrode considéré (42).

Quelques exemples

A la cathode :

Additions cathodiques



Nature de l'électrophile E

Principales réactions

Ac₂O ou AcCl

Acylation de doubles liaisons activées (43)

CO₂

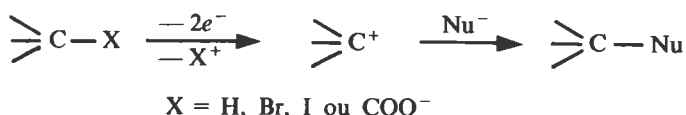
N-acylation d'azines (44)
Carboxylation de systèmes insaturés (42)

Halogénure d'alcoyle RX

N-carboxylation d'azines (45)
Réactions d'hydroalcoylation (46) et de dialcoylation (47) de cétones et d'imines en fonction de la nature de RX.

A l'anode :

Substitutions anodiques



Nature du nucléophile Nu⁻

Principales réactions

F⁻

Possibilités de fluoruration anodique (49)

AcO⁻

Réactions d'acétoxylation (70) (carbones secondaires ou tertiaires)

OH⁻

Hydroxylation des alcanes (carbones tertiaires)

MeO⁻

Nombreuses possibilités d'oxydation méthoxylante directement dans le solvant

CH₃CN

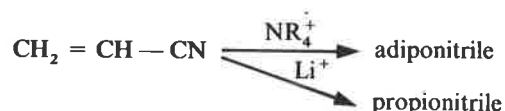
Réactions d'acétamidation classiques dans ce solvant (50)

Autres nucléophiles possibles, permettant des réactions de substitution :



3. Choix de la nature de l'interface

L'interface, à la fois par la nature du matériau d'électrode (possibilité d'adsorption sélective) et par la structure de la double couche (par exemple importance de l'adsorption des ions à caractère hydrophile ou hydrophobe), permet de modifier sensiblement la réaction. Ainsi, la structure de l'interface peut influencer le pouvoir protonant du milieu au voisinage immédiat de l'électrode (couche de réaction) et favoriser les additions carbanion-substrat. Ainsi sait-on faire varier le rapport monomère/dimère lors de la réduction d'oléfines activées (51).



Il est également possible de modifier le résultat stéréochimique d'une réduction cathodique en changeant la nature de l'électrolyte. Ainsi, sur cathode de mercure, l'électroréduction du bromo-1 carbométhoxy-1 diphenyl-2,2 cyclopropane optiquement actif s'effectue avec rétention de configuration si l'électrolyte est un sel d'ammonium (le taux de rétention peut atteindre 70 %) alors qu'en présence d'ions NR₄⁺, il y a inversion à 60 % (52).



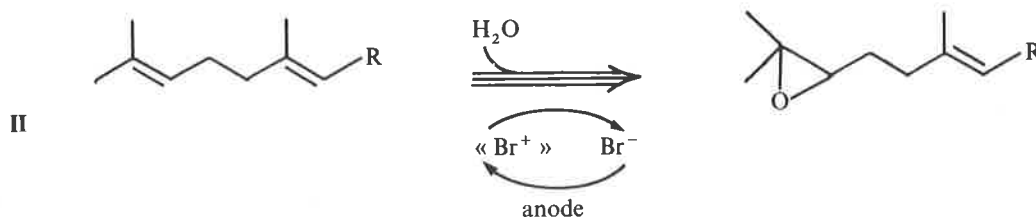
La *structure chimique* de l'interface peut revêtir une grande importance. Les électrochimistes savent réaliser (2) des électrolyses sur électrodes modifiées soit par chimisorption (exemple: réduction en milieu aqueux de groupements prochiraux — cétones ou oximes — en présence d'alloïdes adsorbés sur mercure), soit par dépôt de certains polymères conducteurs (but recherché: accélération des cinétiques de transfert d'électrons; catalyse; induction asymétrique). Il s'agit ici d'un développement prometteur de l'électrochimie. On peut fixer sur une interface solide des films de polymères pouvant jouer le rôle de transporteur d'électrons entre le métal et le substrat en solution (catalyse redox interfaciale). Par exemple, la réduction du tétrachlorure de carbone (41), de l'oxygène (41) et de divers composés α - β dihalogénés conduisant à des éliminations cathodiques (36-37) est réalisée sur électrode de platine recouverte de film de polynitrostyrène. Une étude théorique (38) permet de prévoir dans quelles conditions une surface conductrice modifiée par film de polymère peut être utilisée dans les meilleures conditions. D'autres travaux (39-40) décrivent une modification chimique de la surface de l'électrode par greffage de groupements chiraux utilisables (pour le moment avec de faibles rendements) dans la synthèse asymétrique (exemple: réduction de cétones à groupement prochiral en alcool (40)).

2. Oxydants organiques

La catalyse rédox utilisant des médiateurs organiques est moins développée, dans le domaine de l'oxydation, principalement parce que les formes oxydées (radicaux cations et dications) sont rarement très stables dans les solvants couramment utilisés. Néanmoins, des oxydations indirectes à partir du diphénylanthracène et de triarylaminés permettent la déprotection facile de dérivés carbonylés [oxydation des dithioacétals (59) ou d'alcools (oxydation d'éthers benzyliques en milieu basique (59)]. Dans des conditions expérimentales voisines, la réaction de Kolbe indirecte [oxydation d'acides carboxyliques à longue chaîne (60)] peut être réalisée.

3. Réactifs inorganiques formés par voie électrochimique

Les ions halogénures peuvent être facilement oxydés anodiquement. Les produits d'oxydation sont d'excellents agents de synthèse. Ainsi, les oxydations indirectes, en présence de quantités catalytiques de I^- ou de Br^- , permettent-elles respectivement l'oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires en dérivés



D. Synthèse de réactifs : des réactions électrochimiques indirectes

Nous venons de décrire l'utilisation d'intermédiaires de réactions électrochimiques comme réducteurs ou oxydants. Dans ce cas, le transfert d'électrons a lieu en solution. L'électrode ne joue donc que le rôle d'un pourvoyeur d'électrons à une espèce appelée médiateur (un dérivé organique ou à un ion métallique) dont la forme réduite (ou la forme oxydée) est stable et peut transférer son (ou ses) électron en solution à un substrat moins facilement électro-actif que le médiateur. Dans la mesure où les réactions de réduction ou d'oxydation ont lieu essentiellement en solution, les résultats obtenus par cette méthode peuvent ressembler à ceux déjà signalés en chimie organique. Néanmoins, c'est la mise en œuvre de la méthode par la facilité de formation des intermédiaires qui doit présenter de l'intérêt pour le chimiste organicien.

1. Réducteurs organiques

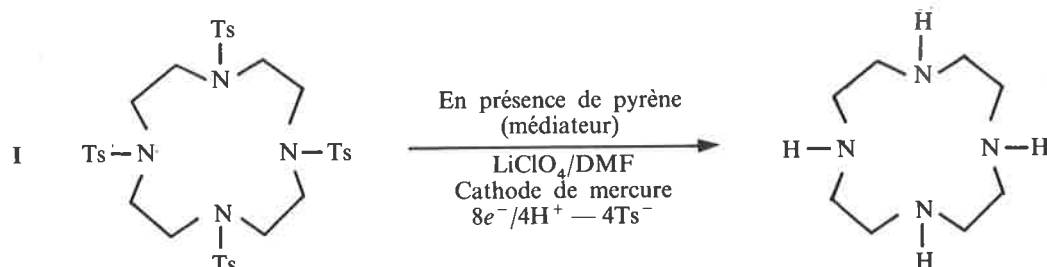
Cette méthode est connue et récemment développée (53-56) sous le nom de « *catalyse redox* ». Elle permet la formation de radicaux anions, de dianions et d'anions organiques et même de radicaux di-anions utilisables comme réducteurs et permettant, par exemple, la coupure de liaisons carbone-hétéroatome (carbone-soufre, carbone-oxygène, carbone-halogène), l'ouverture de cycles à trois atomes ou la réduction indirecte de diènes et de polyènes. Cette méthode présente un intérêt évident dans la mise en œuvre de certaines réactions de déprotection (57) (I ci-dessous).

carbonylés (61) ou l' ω -époxydation régiosélective (62) de certaines oléfines (II ci-dessus).

D'autres conditions expérimentales (en particulier lorsque l'ion halogénure est en excès) permettent des réactions d'halogénéation anodique d'oléfines (addition) dont l'orientation synthétique dépend de la nucléophilie du solvant (63) (synthèse facile de chloroformiates, chloroacétamides et chlorométhoxyalkanes respectivement dans le DMF, l'acétonitrile et le méthanol). De la même façon, les substitutions sont possibles en série aromatique; une certaine spécificité de l'halogénéation anodique sera observée quand le radical cation du dérivé aromatique peut être concerné (c'est X^- qui jouerait le rôle du nucléophile et non X_2 formé anodiquement qui se comporterait en électrophile). De plus, des électrodes modifiées par des groupements α -cyclodextrine favorisent la chloration en *para* de l'anisole (64).

A la cathode, la synthèse en continu de l'ion superoxyde est possible (réduction d'une solution saturée d'air ou d'oxygène en solvant peu protique; électrolyte à base de cations ammonium quaternaires permettant la synthèse directe de superoxyde de tétraalcoylammonium plus soluble). Les synthèses organiques utilisant $O_2^{\cdot-} M^+$ sont donc réalisables facilement par voie électrochimique en milieu raisonnablement conducteur sans qu'il soit nécessaire de dissoudre les superoxydes alcalins à l'aide de procédés coûteux (utilisation d'éthers couronne).

De plus, il convient de souligner que l'électrochimie peut apparaître, en général, comme un excellent moyen d'activation de



- (5) C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical reactions in non-aqueous systems*, Marcel Dekker Inc., New York 1970.
 (6) M. R. Rifi et F. H. Covitz, *Introduction to organic electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York 1974.
 (7) A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York 1979, Vol. 1-11.
 (8) D. K. Kyriacou, *Basis of electroorganic syntheses*, John Wiley Inc., 1981.

Quelques articles et mises au point

- (9) J. H. P. Utley (Electroorganic reactions), *Essays Chem.*, 1977, **6**, 83.
 (10) J. Grimshaw (Organic electrochemistry, Synthetic aspect), *Electrochemistry*, 1980, **7**, 1.
 (11) R. Lines (Electroorganic chemistry), *Annu. Rep. Prog. Chem.*, **B**, 1980, **76**, 101.
 (12) R. Lines (Electroorganic chemistry), *Annu. Rep. Prog. Chem.*, **B**, 1978, **75**, 135.
 (13) D. Lelandais (Synthèse organique par électrochimie), Labo-Pharma, *Problèmes et techniques*, 1978, **283**, 43.
 (14) L. Ebersson et K. Nyberg, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 2185.
 (15) L. Ebersson et H. Schäfer, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1971, **21**, 1.
 (16) D. R. Brown (Organic electrochemistry, Synthetic aspects), *Electrochemistry*, 1976, **6**, 1.

Autres articles

- (17) W. G. Khomyakov, A. P. Tomilov et B. G. Saldatov, *Elektrokhim*, 1969, **5**, 850. M. J. Allen, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 435.
 (18) J. H. Stocker et R. M. Jenevein, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 294.
 (19) J. H. Stocker, R. M. Jenevein et O. H. Kern, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2810.
 (20) V. G. Puglisi, G. L. Clapper et O. H. Evans, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 279.
 (21) L. Horner et D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5889. M. Jubault, E. Raoult et D. Peltier, *Electrochim. Acta*, 1980, **25**, 1359.
 (22) R. Dietz dans « Organic electrochemistry », M. M. Baizer ed. Chapitre V, Marcel Dekker Inc., New York 1973.
 (23) H. Doupeux et J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 1219.
 (24) B. Lamm et J. Simonet, *Acta Chem. Scand.*, 1974, **B 28**, 147. J. Jeminet, J. G. Gourcy et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* 1972, p. 2978.
 (25) H. Lund, H. Doupeux, M. A. Michel, G. Mousset et J. Simonet, *Electrochim. Acta*, 1974, **19**, 629.
 (26) B. C. L. Weedon, *Adv. Org. Chem.* 1960, **1**, 1.
 (27) L. Rand et A. F. Mohaz, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 3156, 3885.
 (28) C. L. Perrin, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1965, **3**, 165.
 (29) M. Heyrovsky, S. Vauricka et L. Holleck, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1971, **36**, 971.
 (30) R. Benkeser et E. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2858.
 (31) H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender et D. M. Mohlliner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **91**, 1491.
 (32) R. Benkeser et E. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5272.
 (33) F. Fichter et W. Wenk, *Chem. Ber.*, 1912, **45**, 1373.
 (34) K. Uneyama et S. Torii, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 367.
 (35) V. G. Mairanovskii, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1976, **15**, 281.
 (36) J. Knolle et H. J. Schäfer, *Angew. Chem.*, 1975, **87**, 173. W. Seidel et H. J. Schäfer, *Chem. Ber.*, sous presse.

Électrodes chimiquement modifiées

- (37) R. D. Rocklin et R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2104.
 (38) C. P. Andrieux et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, **93**, 163.

- (39) B. E. Firth et L. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 8272.
 (40) B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv et L. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3549.
 (41) M. R. Van de Mark et L. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3223.

Quelques réactions en présence de nucléophiles ou d'électrophiles

- (42) H. Lund, *Denki Kagaku*, 1977, **45**, 2.
 (43) T. Shono, I. Nishiguchi et M. Ohmizu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7396.
 (44) P. Martigny, H. Lund et J. Simonet, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 345.
 (45) J. M. Saveant et D. Michelet, D.G.R.S.T. 7570863, 1977 (Rapport final action concertée ASCO).
 (46) H. Lund et J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1843.
 (47) J. Simonet et H. Lund, *Ibid.*, 1975, p. 2547.
 (48) P. E. Hansen, A. Berg et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 1976, **B 30**, 267.
 (49) H. M. Fox, F. N. Ruehler et W. V. Childs, Proc. Washington Meet. Electrochem. Soc., 1971, p. 287.
 (50) F. Vincent, R. Tardivel et P. Mison, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 603.
 (51) F. Beck, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 1968, **72**, 379.
 (52) S. Jaouannet, R. Hazard et A. Tallec, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 397.

Réactions électrochimiques indirectes

- (53) J. Simonet, Electrogenerated reagents dans « Electrochimie organique », M. M. Baizer et H. Lund, M. Dekker 1982 (et références citées), sous presse.
 (54) H. Lund, M. A. Michel et J. Simonet, *Acta Chem. Scand.*, 1974, **B 28**, 901.
 (55) H. Lund et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **65**, 205.
 (56) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat et J. M. Saveant, *Ibid.*, 1978, **87**, 39 et 55; 1978, **88**, 43.
 (57) R. Kossai, G. Jeminet et J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1059.
 (58) P. Martigny et J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 113.
 (59) W. Schmidt et E. Steckhan, *Angew. Chem.*, 1978, **90**, 717.
 (60) E. Steckhan et W. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, **89**, 215.
 (61) T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi et M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.*, 1979, p. 165.
 (62) S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, M. Tazawa et S. Matsunami, *Tetrahedron Lett.*, 1979, p. 4661.
 (63) Voir par exemple M. Verniette, C. Daremon et J. Simonet, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 929 (et références citées).
 (64) T. Matgne, M. Fujihira et T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1979, **52**, 3692.
 (65) G. Silvestri, S. Gambino, M. Guainazzi, G. Filardo et R. Ercoli, *Gazz. chim. Ital.*, 1972, **102**, 818.

Electrocatalyse

- (66) J. M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 323 (et références citées).
 (67) K. Boujlel, J. Simonet, G. Roussi et R. Beugelmans, *Tetrahedron Lett.*, 1981, sous presse.
 (68) L. Ebersson et J. Joensson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981, **24**, 1187.

Divers

- (69) M. Mabon, C. Moinet et J. Simonet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, sous presse.
 (70) L. Ebersson et K. Nyberg, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 2185.
 (71) A. Tallec, *L'actualité chimique*, 1977, **4** (avril).