

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 595 959

②1 N° d'enregistrement national :

36 04038

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 31/18; C 07 B 41/04, 45/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21 mars 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 39 du 25 septembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, société anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Pierre Georges Senet, Gérard Maurice Jean Sennyey, Gérard Barcelo et Denis Hugues Roland Grenouillat.

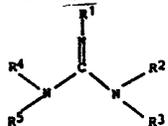
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Brocart, Société nationale des poudres et explosifs.

⑤4 Nouveaux catalyseurs de décarboxylation et leur application à la préparation d'éthers ou thioéthers de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle.

⑤7 L'invention concerne les nouveaux catalyseurs de décarboxylation et leur application à la préparation d'éthers ou thioéthers de phényle d'alkyle ou d'aralkyle.

Les nouveaux catalyseurs de décarboxylation sont caractérisés en ce qu'ils ont la formule :



dans laquelle R¹ à R⁵ identiques ou différents représentent chacun :

- un radical alkyle ramifié ou non en C₁ à C₃₀, saturé ou non, qui peut être relié à un autre radical pour former un cycle,
- un radical aryle ou aralkyle avec jusqu'à 30 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou groupes tels que nitrile, nitrate, acyle ou acyloxy, ou R¹ uniquement peut représenter un hétérocycle aromatique tel qu'un cycle pyridyle ou pyrimidinyle, ou un hétéroatome substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁ à C₁₀, tel qu'un radical dialkylamino.

Ils sont utilisés en particulier pour décarboxyler à une température supérieure ou égale à 10 °C un (thio)carbonate d'alkyle ou d'aralkyle ou un carbonate de dialkyle ou aralkyle en présence du dérivé (thio)phénolique afin d'obtenir des (thio)éthers de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle qui sont des intermédiaires très utiles pour la préparation de colorants, d'agents phytosanitaires et de parfums.

FR 2 595 959 - A1

D

Nouveaux catalyseurs de décarboxylation et leur application à la
préparation d'éthers ou thioéthers de phényle et d'alkyle ou
d'aralkyle.

5 La présente invention concerne de nouveaux catalyseurs de décarboxylation et leur application à la préparation d'éthers ou thioéthers de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle.

10 Les éthers ou thioéthers d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle sont des intermédiaires très utiles en particulier pour la préparation de colorants, d'agents phytosanitaires et de parfums. Leurs applications sont notamment rapportées dans Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie, Volume 13, pages 450-453 et Volume 14, pages 760-763. De très nombreux procédés de préparation ont par
15 conséquent été proposés.

Les plus importants consistent à alkyler les phénols avec des halogénures d'alkyle ou des sulfates d'alkyle comme indiqué dans Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volume 6/3,
20 pages 49-84.

Mais ces procédés présentent de nombreux inconvénients. Certains réactifs sont très toxiques comme par exemple le sulfate de diméthyle. De plus l'acide libéré doit être neutralisé, or certains
25 phénols sont très sensibles aux agents neutralisants.

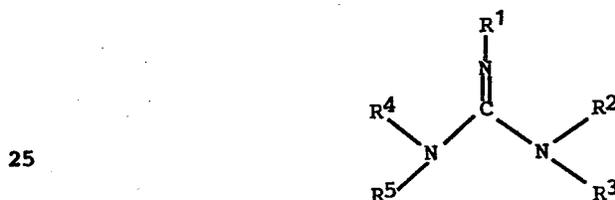
L'alkylation peut également être effectuée par un alcool mais ce procédé nécessite des installations lourdes et ne peut être appliqué qu'à un nombre limité de phénols (cf. brevet français n° 2 491 457).

5

Des procédés par décarboxylation ont été envisagés soit à partir de carbonates mixtes mais ce sont des composés peu réactifs qui doivent être utilisés dans des conditions de température et de pression élevées, comme décrit dans Ann. 382, 237 (1911) soit à
10 partir de carbonates de dialkyle et de dérivés phénoliques et avec des catalyseurs tels que les amines tertiaires ou les phosphines tertiaires mais la température et la durée de réaction restent élevées (cf. brevet US n° 4 192 949).

15 Il était par conséquent intéressant de trouver de nouveaux catalyseurs de décarboxylation qui permettent de préparer les éthers d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle dans des conditions plus douces.

Les nouveaux catalyseurs selon l'invention sont des guanidines
20 pentasubstituées, de formule



dans laquelle R¹ à R⁵ identiques ou différents représentent chacun :

- 30
- un radical alkyle ramifié ou non en C₁ à C₃₀, saturé ou non, qui peut être relié à un autre radical pour former un cycle,
 - un radical aryle ou aralkyle avec jusqu'à 30 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou groupes tels que nitrile, nitrate, acyle ou acyloxy,

35

ou R¹ uniquement peut représenter un hétérocycle aromatique tel qu'un cycle pyridyle ou pyrimidinyle, ou un hétéroatome substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁ à C₁₀, tel qu'un radical dialkylamino.

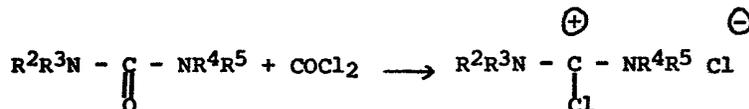
5

Comme exemple de catalyseurs satisfaisants on peut citer les pentaméthyl-, pentaéthyl-, pentapropyl-, pentabutyl-, pentapentyl-, pentaheptyl-, pentaheptyl-, pentaocetyl-, pentanonyl-, pentadécyl-, pentaundécyl-, pentadodécyl-guanidines, les N-méthyl-N', N', N", N"-tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines, les N-éthyl N', N', N", N"-tétraméthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-propyl N', N', N", N" tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-phényl-N', N', N", N"-tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-2,3 ou 4 pyridyl-N', N', N", N"-tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-4 quinolyl-N', N', N", N"-tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétraheptyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines ; les N-imadazolyl-, picolinyl-, lutidyl-, pyrimidyl-N', N', N", N"-tétra-

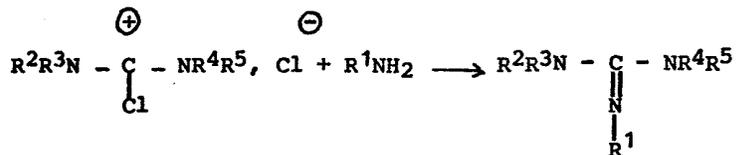
35

méthyl-, tétraéthyl- guanidines ; les N-méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-N', N', N'', N''-bis-pyrrolidinyl- ou bis-pipéridinyl- guanidines ; les N-méthylimino -N',N' diméthyl-, diéthyl-, dipropyl-, diaziridines ; les N-méthyl imino N', N'' diméthyl-, diéthyl-,
 5 dipropyl-diazolidines ; les N-méthyl-N', N', diméthyl-N'', N'' diéthyl guanidines ; les N-méthyl-N', N' diéthyl-N'', N''-dipropyl-guanidines, les N-éthyl-N', N'-diméthyl-N'', N''-pentaméthylène guanidines.

10 Les guanidines pentasubstituées de l'invention sont des composés simples à préparer. Un de leurs procédés de préparation consiste à phosgéner une urée ou une thiourée puis à faire réagir une amine primaire sur le chlorure obtenu précédemment comme indiqué dans Chem. Ber. 97 p 1232 (1964) et Synthesis 1983 (11) 904-905, selon
 15 le schéma suivant :



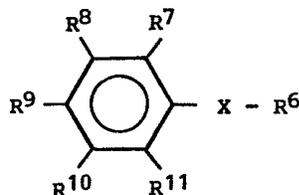
20



25

On a trouvé que les catalyseurs selon l'invention précédemment décrits sont très utiles pour obtenir par décarboxylation des carbonates, des éthers ou thioéthers d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle de formule:

30

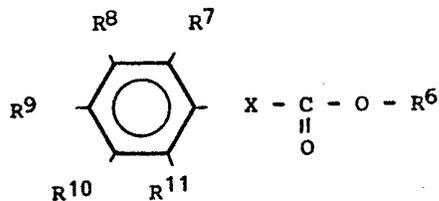


35

- dans laquelle
 X est un atome d'oxygène ou de soufre,
 R⁶ représente un radical alkyle saturé, ramifié ou non en C₁ à C₁₀ ou aralkyle en C₇ à C₁₂,
 5 R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ et R¹¹ identiques ou différents représentent chacun
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁ à C₂₀, saturé ou insaturé, substitué ou non,
 10 - un groupe aryle ou aralkyle substitué ou non,
 - un atome d'halogène,
 - un groupe nitrile, nitro, un groupe de formule :
- $$\text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-, \text{R}^{12}-\text{O}-, \text{R}^{13}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}- \text{ ou } \text{R}^{13}-\text{S}-$$
- 15 dans laquelle R¹² est un atome d'hydrogène, un radical aliphatique en C₁ à C₂₀, aralkyle en C₇ à C₁₂ ou aromatique en C₆ à C₁₄ et R¹³ est un radical aliphatique en C₁ à C₂₀, aralkyle en C₇ à C₁₂ ou aromatique en C₆ à C₁₄,
 - deux radicaux adjacents par exemple R⁷R⁸ ou R⁸R⁹ ou R⁹R¹⁰ ou
 20 R¹⁰R¹¹ pouvant être reliés entre eux pour former un cycle aliphatique saturé ou non, substitué ou non, un cycle aromatique substitué ou non ou un hétérocycle saturé ou non, substitué ou non.

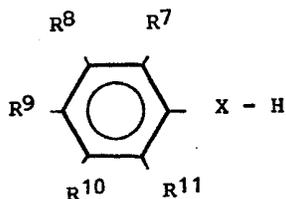
Les substituants des radicaux R⁷ à R¹¹ sont en particulier choisis
 25 parmi les atomes d'halogène, les groupes nitrile, nitro, les groupes de formule $\text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-, \text{R}^{12}-\text{O}-$ ou $\text{R}^{13}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$
 ou R¹³-S- dans lesquelles R¹² et R¹³ ont la signification précédente.
 30

Les (thio)éthers d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle sont obtenus selon l'invention en décarboxylant à une température supérieure ou égale à 10°C au moyen de guanidine pentasubstituée comme catalyseur, un carbonate ou thiocarbonate d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle correspondant de formule suivante :
 35



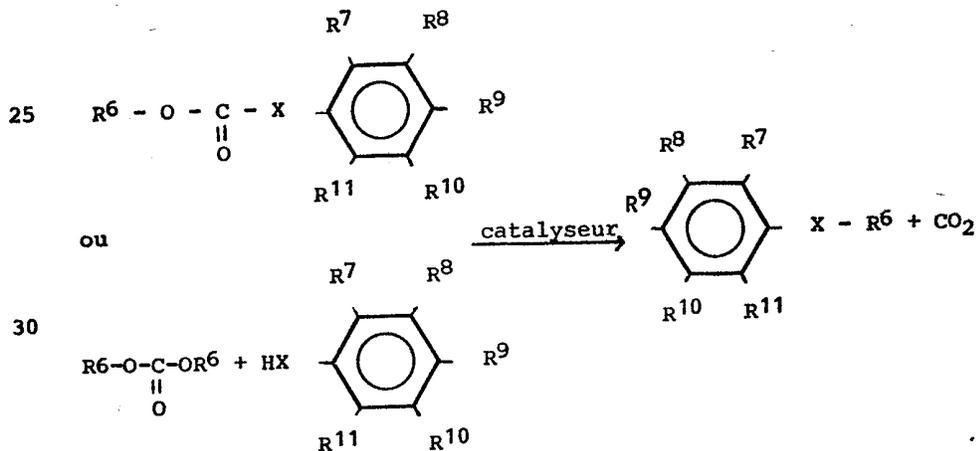
ou un carbonate de di-alkyle ou -aralkyle de formule $\text{R}^6 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{R}^6$

en présence du dérivé (thio)phénolique correspondant de Formule :



les radicaux R^6 à R^{11} et X ayant les significations précédentes, les deux radicaux R^6 dans le carbonate de di-alkyle ou -aralkyle pouvant être identiques ou différents.

20 Le schéma réactionnel est le suivant :



Ce nouveau procédé est plus avantageux que les procédés antérieurs car il permet d'obtenir un grand nombre d'éthers phénoliques de façon plus simple et plus économique. En effet les guanidines pentasubstituées sont faciles à préparer. Elles sont liquides ce qui facilite l'homogénéisation du milieu réactionnel lorsqu'on opère sans solvant et dans le cas contraire évite les opérations longues de dissolution des réactifs. Grâce à leur utilisation la température ou la durée de réaction peut être abaissée et les contraintes liées au travail sous pression sont éliminées ou nettement réduites. Les problèmes d'isolation, de neutralisation et de corrosion sont évités. Comme sous-produit il ne se forme que du gaz carbonique et éventuellement un alcool qui peut être recyclé.

Il n'avait jamais été envisagé au préalable d'utiliser des guanidines substituées comme catalyseur de décarboxylation. Les réactions dans lesquelles elles interviennent habituellement sont fondamentalement différentes et les connaissances actuelles des mécanismes réactionnels ne permettaient pas d'imaginer qu'elles pourraient rendre plus aisée la préparation des (thio)éthers phénoliques. Leur action est par conséquent tout à fait surprenante.

Les carbonates ou thiocarbonates de départ se préparent facilement. Les (thio)carbonates de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle peuvent par exemple être obtenus par réaction du dérivé (thio)phénolique avec un chloroformiate d'alkyle comme décrit dans Chemical Review 64, pages 645-687 (1964).

Les carbonates de di-alkyle ou -aralkyle s'obtiennent de façon classique par phosgénéation des alcools, réaction d'un chloroformiate avec un alcool ou par action d'oxyde de carbone et d'oxygène sur un alcool (cf. Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19 p 396-403).

R⁶ est en particulier un radical alkyle avec de 1 à 4 atomes de carbone avantageusement le radical méthyle.

Comme carbonates de dialkyle satisfaisants, on peut citer le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de di n-propyle.

Le carbonate de dialkyle préféré est le carbonate de diméthyle.

5

De préférence X est un atome d'oxygène.

Les radicaux R⁷ à R¹¹ ont généralement de 1 à 12 atomes de carbone.

10

Lorsqu'ils ne représentent pas un atome d'hydrogène les radicaux R⁷ à R¹¹ peuvent en particulier représenter des radicaux choisis dans la liste suivante :

méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle sec-
 15 butyle, tert.-butyle, benzyle, phényle, cyano, nitro, formyle, acétyle, propionyle, butyryle, brome, chlore, bêta-formyléthyle, gamma-formylpropyle, delta-formylbutyle, bêta-acétyléthyle, gamma-acétylpropyle, delta-acétylbutyle, bêta-propionyléthyle, gamma-propionylpropyle, delta-propionobutyle, méthylcarbonyloxy, éthyl-
 20 carbonyloxy, propylcarbonyloxy, isopropylcarbonyloxy, butyl-carbonyloxy, isobutylcarbonyloxy, sec.butylcarbonyloxy, tert.butylcarbonyloxy, phénylcarbonyloxy, méthoxycarbonyl, éthoxy-carbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl, sec.-butoxycarbonyl, tert.-butoxycarbonyl,
 25 phénoxycarbonyl, méthylthio, éthylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio, isobutylthio, sec-butylthio, tert.butylthio, phénylthio, méthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec.-butoxy, tert.butoxy.

30

L'hydroquinone, le résorcinol, le pyrocatéchol, les alpha- et bêta-naphthols, le pyrogallol, le phloroglucinol, le 1,3,4-trihydroxy-benzène et analogues ainsi que les carbonates qui en dérivent peuvent également être substitués ou non par ces mêmes groupes.

35

Comme (thio)phénols on peut en particulier citer les composés suivants :

o-, m et p-crésol, o-, m- et p-éthylphénol, 2,3-, 2,4-, 2,5-,
 5 2,6-, 3,5- et 3,4-xylénol, o-, m- et p-isopropylphénol, 2,4- et
 2,6-diméthylphénol, 2,4,6-triméthylphénol, 2-méthyl-5-isopropyl-
 phénol, 3-méthyl-6-isopropylphénol, o-, m- et p-tert.-butylphénol,
 octylphénol, nonylphénol, dodécylphénol, 2,6- et 2,4-ditert.butyl-
 phénol, 3-méthyl-4,6-ditert.-butylphénol, alcool salicylique, sa-
 10 licylaldéhyde, salicylate de méthyle, vanilline, gallate de mé-
 thyle, eugénol, isoeugénol, chavibétol, bêta-(4-hydroxyphényl)-
 éthylméthylcétone, alpha-naphtol, bêta-naphtol, 2-,3- et 4-bromo-
 phénol, 2-et 4-nitrophénol, 3-bromo-2,4-dinitrophénol, 4-bromo-2,-
 6-dinitrophénol, 4-acétylphénol, 2-et4-méthylmercaptophénol, pyro-
 15 catéchol, 4-tert.butylpyrocatechol, résorcinol, 5-méthyl-résor-
 cinol, 4,6-diméthylrésorcinol, hydroquinone, tert.-butyl-hydroqui-
 none, 2-,3-et4-méthoxyphénol, 2,4-di-tert.-butyl-6-méthylphénol,
 2,6-di-tert.-butyl-4-méthylphénol, et 2,5- et 2,6-di-tert. butyl-
 hydroquinone, 4-fluorophénol, 2-fluorophénol, les trihydroxyben-
 20 zènes et les thiophénols correspondants.

Les catalyseurs préférés pour obtenir les (thio)éthers de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle sont choisis parmi les :

pentaméthyl-, pentaéthyl- guanidines, les N-méthyl-N', N', N'',
 25 N''-tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétra-
 isobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétra-
 néopentyl-, tétrahexyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines,
 les N-éthyl N', N', N'', N''-tétraméthyl-, tétrapropyl-, tétraiso-
 propyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétra-
 30 pentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétrahexyl-, tétra-
 heptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-propyl N', N', N'', N''
 tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétra-
 isobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétra-
 néopentyl-, tétrahexyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines.

Avantageusement on choisit les guanidines pentasubstituées par des radicaux alkyle, ramifiés ou non en C₁ à C₅.

5 Le catalyseur est généralement utilisé dans une proportion de 0,1 à 10 moles pour cent et de préférence de 1 à 5 moles pour cent par rapport au dérivé (thio)phénolique.

10 Lorsqu'un carbonate de di-alkyle ou -aralkyle est le composé de départ on l'utilise en quantité stoéchiométrique ou en excès par rapport au composé (thio)phénolique si ce dernier est monofonctionnel, s'il est multifonctionnel on l'ajoutera en défaut ou en excès selon que l'on désire une ou plusieurs fonctions éther.

15 La réaction s'effectue de préférence à une température comprise entre 90°C et 180°C pour l'obtention des éthers et entre 20°C et 150°C pour les thioéthers.

20 La pression est la pression ordinaire ou la pression engendrée par la réaction lorsque le carbonate est volatil à la température de réaction.

25 Un solvant n'est pas nécessaire car les composés de départ tiennent lieu de solvant mais il n'y a pas d'inconvénient à utiliser des solvants inertes dans les conditions de la réaction. A titre d'exemple on peut citer les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques tels que l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, l'éther de pétrole, le cyclohexane, la décaline, le décahydronaphtalène, la ligroïne, le 2,2,4-, 2,2,3- ou 2,3,3 triméthylpentane et leurs mélanges, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l'ortho, méta ou 30 paraxylène, l'isopropylbenzène, le naphtalène substitué ou non, les chlorobenzènes, chlorotoluènes, le trichlorobenzène, les éthers tels que l'éther de diisopropyle, din-butyle, diisobutyle, diisoamyle, l'éther de méthyle et de tertibutyle, l'anisole, le phénétole, l'éther de cyclohexyle et de méthyle, le diéthyléther 35 de l'éthylèneglycol ou glyme, les di, tri et tétraglymes, le

tétrahydrofuranne, le dioxane et les mélanges de ces solvants.

La durée de la réaction est généralement comprise entre 1 et 100 heures, de préférence entre 1 et 6 heures.

5

Lorsque la réaction est terminée, l'éther d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle est extrait du milieu réactionnel par des techniques connues, telle que la distillation fractionnée.

10 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 - Préparation du vétratole

15 On place dans un autoclave de 250 ml, 11 g (0,1 mole) de catéchol, 1,49 g de N-méthyl-N',N"-tétrabutylguanidine et 25 ml de diméthylcarbonate. On chauffe à 180°C pendant 3 heures. La pression se stabilise alors à environ 40 bars. Après refroidissement, on distille 9,3 g (67%) du produit attendu qui bout à 204-207°C
20 sous la pression atmosphérique.

Exemples 2 et 3 - Préparation de l'anisole

On prépare l'anisole selon le mode opératoire suivant :

25 Dans un réacteur scellé, on chauffe à la température indiquée et pendant la durée indiquée, 10 parties de phénol, 30 parties de diméthylcarbonate et 0,5 partie de la guanidine indiquée. Après refroidissement, on détermine le rendement. Le complément à 100%
30 est toujours constitué par le phénol non transformé. Les résultats en fonction des conditions réactionnelles sont rassemblés dans le tableau suivant :

Ex	Guanidine	Durée Heure	Tempéra- ture °C	Rendement %
5 2		4,5	160	100
10 3		4,5	140	48

15

Exemple 4 - Préparation d'anisole à partir du carbonate de phényle et de méthyle

On chauffe à 110°C pendant une heure un mélange de carbonate de phényle et de méthyle (15,2 g; 0,1 mole) et de N-méthyl-N', N', N'', N''-tétrabutyl guanidine (1,5 g; 0,005 mole). Le taux de conversion en anisole est de 93%. Par distillation à 50°C sous 18 mm de mercure, on isole 8,9 g (82%) d'anisole pur.

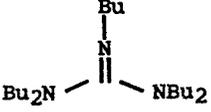
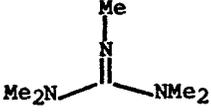
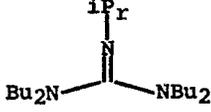
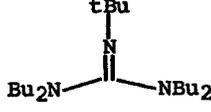
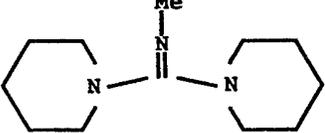
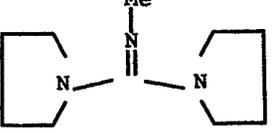
25 Exemple 5 à 12 - Préparation de l'anisole à partir du carbonate de phényle et de méthyle avec différents catalyseurs

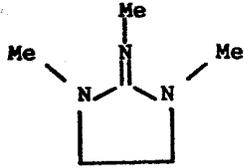
L'anisole est préparé selon le mode opératoire suivant :

On chauffe en agitant à la température indiquée 8 parties de carbonate de phényle et de méthyle et 0,4 partie de guanidine penta-substituée. A la fin du temps indiqué, on refroidit et on détermine le rendement en anisole.

Les conditions opératoires et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

35

Ex	Catalyseur	Température °C	Durée Heure	Rendement %
5		110	2,25	92
10		110	15	92
15		110	4,5	89
20		110	15	49
25		140	1	94
30		140	1	94
35				

Ex	Catalyseur	Température °C	Durée Heure	Rendement %
5 12 10		110	2,25	18

Exemples 13 à 23 - Préparation d'éthers phénoliques à partir de différents carbonates d'aryle et de méthyle

15

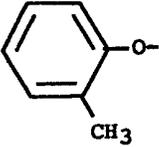
Le mode opératoire est le suivant :

On chauffe à la température indiquée et pendant la durée indiquée 8 parties de carbonate d'aryle et de méthyle et 0,4 partie de N-méthyl-N',N''-tétrabutyl guanidine. On refroidit et on détermine

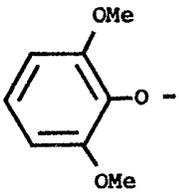
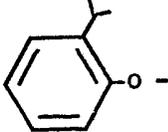
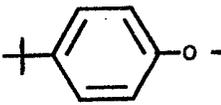
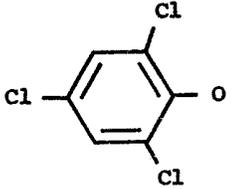
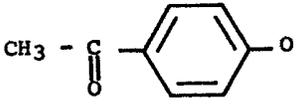
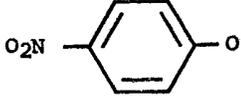
20

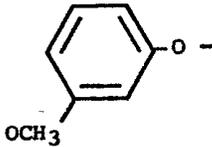
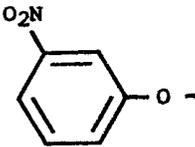
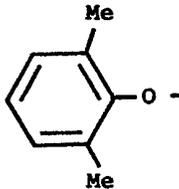
le rendement en éther d'aryle et de méthyle. Les résultats et les conditions de la réaction sont rassemblés dans le tableau suivant :

25

Ex	Radical ArO- du carbonate	Température °C	Durée Heure	Rendement %
30		140	4	100

35

Ex	Radical ArO du carbonate	Température °C	Durée Heure	Rendement %
5 14		110	1	84
10 15		140	4	87
15 16		140	4	87
20 17		140	1	77
25 18		130	1	92
30 19		110	1	84

Ex	Radical ArO du carbonate	Température °C	Durée Heure	Rendement %
5 20		130	1	80
10 21		140	4	46
15 22		110	1	93
20 23		130	2	27

25

Exemples 24 à 33 - Préparation des éthers phénoliques à partir du carbonate de diméthyle

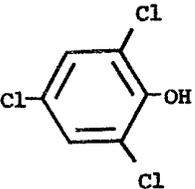
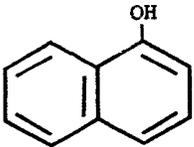
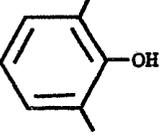
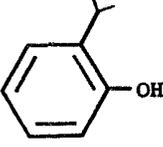
Le mode opératoire est le suivant:

30

Dans un réacteur scellé, on chauffe à 180°C, 10 parties du dérivé phénolique, 30 parties de carbonate de diméthyle et 0,5 parties de N-méthyl-N', N''-tétrabutylguanidine pendant 4,5 heures. Après refroidissement, on détermine le rendement en éther phénolique.

35

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

EX	Dérivé phénolique	Rendement
5 24		54
10 25		95
15 26		100
20 27		91
25 28		88
30		
35		

5

10

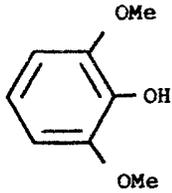
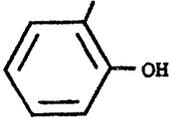
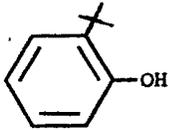
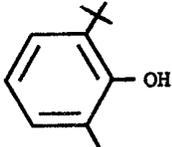
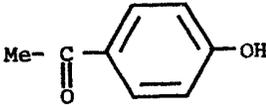
15

20

25

30

35

EX	Dérivé phénolique	Rendement
29		82
30		91
31		93
32		96
33		94

Exemple 34 - Préparation de l'éther de pentachlorophényle et de méthyle

On chauffe à 110°C pendant une heure un mélange de 6,49 g
 5 (0,02 mole) de carbonate de méthyle et de pentachlorophényle, et
 de 0,3 g (0,001 mole) de N-méthyl-N',N''-tétrabutyl guanidine.
 Après refroidissement, on dissout dans 50 ml de dichlorométhane.
 On lave la phase organique avec 20 ml d'HCl 0,1 N puis avec
 2 x 20 ml de K₂CO₃ aqueux saturé puis 2 x 20 ml d'eau. On sèche
 10 sur sulfate de magnésium et on évapore à sec. On obtient 4,14 g de
 cristaux de l'éther attendu (rendement 74%). Point de fusion :
 F = 95-96°C.

Exemple 35 - Préparation du thioéther de chloro-4-phényle et de
 15 méthyle

A 3,03 g (15 mmoles) de thiocarbonate de méthyle et de S-chloro-
 4-phényle, on ajoute 222 mg (0,75 mmoles) de N-méthyl-N',N''-
 tétrabutylguanidine et on agite une heure à 20°C. Lorsque le déga-
 20 gement gazeux cesse, on distille et on obtient 2,2 g du thioéther
 attendu (rendement 92 %).

E₂₀ = 115-117°C

RMN¹H (CDCl₃, TMS) δ = 2,4 ppm (3H) 7,2 ppm (4H)

Exemple 36 - Préparation du thioéther de chloro-4-phényle et de
 25 méthyle

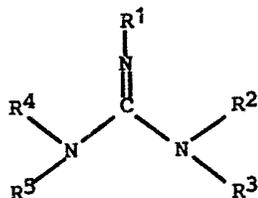
Dans un Claisen, on place 14,75 g (0,102 mole) de chloro-4-thio-
 phénol, 9,9 g (0,11 mole) de carbonate de diméthyle et 1,48 g (5%
 30 en moles) de N-méthyl-N',N''-tétrabutylguanidine. On chauffe 20
 heures à 80°C, on distille et on obtient 13,2 g (rendement 82%) de
 thioéther identique au précédent.

E₁₅ = 100-104°C

Revendications

1) Nouveaux catalyseurs de décarboxylation caractérisé en ce qu'ils ont la formule :

5



10

dans laquelle R¹ à R⁵ identiques ou différents représentent chacun :

- un radical alkyle ramifié ou non en C₁ à C₃₀, saturé ou non, qui peut être relié à un autre radical pour former un cycle,
- un radical aryle ou aralkyle avec jusqu'à 30 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou groupes tels que nitrile, nitrate, acyle ou acyloxy,
- ou R¹ uniquement peut représenter un hétérocycle aromatique tel qu'un cycle pyridyle ou pyrimidinyle, ou un hétéroatome substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁ à C₁₀, tel qu'un radical dialkylamino.

20

2) Nouveaux catalyseurs selon la revendication 1 caractérisé en ce que ce sont les guanidines suivantes :

25

- pentaméthyl-, pentaéthyl- guanidines, les N-méthyl-N', N', N'', N''-tétraéthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétrahexyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines,
- les N-éthyl N', N', N'', N''-tétraméthyl-, tétrapropyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétranéopentyl-, tétrahexyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines; les N-propyl N', N', N'', N''-tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétraisopropyl-, tétrabutyl-, tétraisobutyl-, tétratert.butyl-, tétrapentyl-, tétraisopentyl-, tétra-

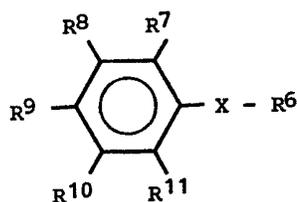
35

néopentyl-, tétrahexyl-, tétraheptyl- à tétradodécyl- guanidines.

3) Nouveaux catalyseurs selon la revendication 1 caractérisé en ce que ce sont les guanidines pentasubstituées par des radicaux alkyle ramifiés ou non en C1 à C5.

4) Procédé de préparation des (thio)éthers de phényle et d'alkyle ou d'aralkyle de formule :

10



dans laquelle

15 X est un atome d'oxygène ou de soufre,
R6 représente un radical alkyle saturé, ramifié ou non, en C1 à C10, ou aralkyle en C7 à C12,
R7, R8, R9, R10 et R11 identiques ou différents représentent cha-

20 - un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C1 à C20, saturé ou insaturé, substitué ou non,
- un groupe aryle ou aralkyle substitué ou non,
- un atome d'halogène,

25 - un groupe nitrile, nitro, un groupe de formule :

$$\text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}, \text{R}^{12}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}, \text{R}^{12}-\text{O}, \text{R}^{13}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}- \text{ou } \text{R}^{13}-\text{S}-$$

dans laquelle R12 est un atome d'hydrogène, un radical aliphatique en C1 à C20, aralkyle en C7 à C12 ou aromatique en C6 à C14 et R13 est un radical aliphatique en C1 à C20, aralkyle en C7 à C12 ou aromatique en C6 à C14,

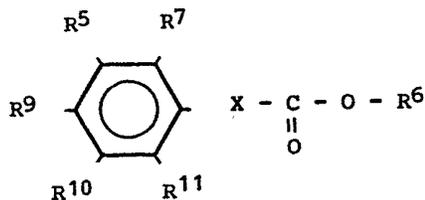
30 - deux radicaux adjacents par exemple R7R8 ou R8R9 ou R9R10 ou R10R11 pouvant être reliés entre eux pour former un cycle aliphatique saturé ou non, substitué ou non, un cycle aromatique substitué ou non ou un hétérocycle saturé ou non, substitué ou non,

35

caractérisé en ce que l'on décarboxyle à une température supérieure ou égale à 10°C au moyen d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3,

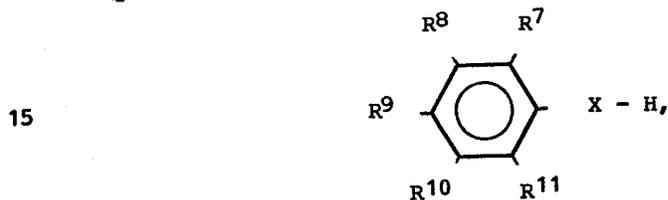
un (thio)carbonate d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle de formule :

5



10 ou un carbonate de di-alkyle ou -aralkyle de formule $\text{R}^6 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{R}^6$

en présence du dérivé (thio)phénolique, de formule :



15

X et les radicaux R⁶ à R¹¹ ayant les significations précédentes.

20 5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les substituants de R⁷ à R¹¹ sont choisis parmi les atomes d'halogène, les groupes nitrile, nitro, les groupes de formule $\text{R}^{12} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} -$,

25 $\text{R}^{12} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S}$, $\text{R}^{12} - \text{C} -$, $\text{R}^{12} - \text{O} -$, $\text{R}^{13} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} -$ ou $\text{R}^{13} - \text{S} -$ dans lesquelles R¹² et

R¹³ ont la signification précédente.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendication précédentes caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise
30 entre 90°C et 180°C pour l'obtention des éthers et entre 20°C et 150°C pour les thioéthers.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que de la quantité de catalyseur utilisée est

35

comprise entre 0,1 à 10 moles pour cent et de préférence de 1 à 5 moles pour cent par rapport au dérivé (thio)phénolique.

- 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe qui comprend les guanidines pentasubstituées par des radicaux alkyle ramifiés ou non en C₁ à C₅.
- 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le carbonate de di-alkyle est choisi parmi le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle et le carbonate de di n-propyle.
- 10) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le dérivé (thio)phénolique de départ ou servant à préparer le (thio)carbonate d'aryle et d'alkyle ou d'aralkyle est choisi dans le groupe qui comprend :
- o-, m et p-crésol, o-, m- et p-éthylphénol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5- et 3,4-xylénol, o-, m- et p-isopropylphénol, 2,4- et 2,6-diméthylphénol, 2,4,6-triméthylphénol, 2-méthyl-5-isopropylphénol, 3-méthyl-6-isopropylphénol, o-, m- et p-tert.-butylphénol, octylphénol, nonylphénol, dodécylphénol, 2,6- et 2,4-ditert.butylphénol, 2,6- et 2,4-ditert.-butylphénol, alcool salicylique, salicylaldéhyde, salicylate de méthyle, vanilline, gallate de méthyle, eugénol, isoeugénol, chavibétol, bêta-(4-hydroxyphényl)-éthyl méthylcétone, alpha-naphtol, bêta-naphtol, 2-,3- et 4-bromophénol, 2-et 4-nitrophénol, 3-bromo-2,4-dinitrophénol, 4-bromo-2,6-dinitrophénol, 4-acétylphénol, 2-et 4-méthylmercaptophénol, pyrocatechol, 4-tert.butyl pyrocatechol, résorcinol, 5-méthylrésorcinol, 4,6-diméthylrésorcinol, hydroquinone, tert.-butylhydroquinone, 2-,3- et 4-méthoxyphénol, 2-4-di-tert.-butyl-6-méthylphénol, 2,6-di-tert.-butyl-4-méthylphénol, et 2,5- et 2,6-di-tert. butylhydroquinone, le 4-fluorophénol, 2-fluorophénol, les trihydroxybenzènes et les thiophénols correspondants.

11) Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques tels que l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, l'éther de pétrole, le cyclohexane, la décaline, le décacyclonaphtalène, la ligroïne, le 2,2,4-, 2,2,3- ou 2,3,3 triméthylpentane et leurs mélanges, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l'ortho, méta ou paraxylène, l'isopropylbenzène, le naphtalène substitué ou non, les chlorobenzènes, chlorotoluènes, le trichlorobenzène, les éthers tels que l'éther de diisopropyle, dinbutyle, diisobutyle, diisoamyle, l'éther de méthyle et de tertio-butyle, l'anisole, le phénétole, l'éther de cyclohexyle et de méthyle, le diéthyléther de l'éthylèneglycol ou glyme, les di, tri et tétraglymes, le tétrahydrofuranne, le dioxane et les mélanges de ces solvants.

20

25

30

35