

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 542 733**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 01259**

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 69/017, 39/14, 39/21, 49/784, 49/796.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 27 janvier 1984.

③0 Priorité : JP, 27 janvier 1983, n° 58-10489, 9 septembre 1983, n°s 58-165216 et 58-165217, et 22 novembre 1983, n° 58-220422.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 21 septembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SUGAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD et TANIGAKI Teiichi. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Teiichi Tanigaki.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Armand Kohn.

⑤4 Nouveaux dérivés de biphényle et leur préparation.

⑤7 Dérivés de biphényle comportant des groupements fortement réactifs.

Ils présentent en position —2 ou —4 un groupement hydroxyle ou acyloxy, et en position —4' un groupement acyle, hydroxyalkyle, hydroxyalkylène ou vinyle.

Ces composés sont intéressants comme matières premières pour la production de polymères résistant à la chaleur et aux produits chimiques, ainsi que comme produits intermédiaires lors de la synthèse de médicaments, de colorants et de produits chimiques pour l'agriculture.

FR 2 542 733 - A1

La présente invention concerne de nouveaux dérivés de biphényle, et plus particulièrement des dérivés dans lesquels les deux groupements phényle sont substitués par différents groupes fonctionnels à haute réactivité, ainsi que leur procédé de production.

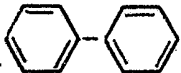
Il est connu que les polymères, comportant des groupements biphényle, présentent une excellente résistance à la chaleur et aux produits chimiques. Pour pouvoir introduire le groupement biphényle dans un polymère, il est nécessaire de préparer un dérivé de biphényle dans lequel les deux groupes phényle sont substitués par des groupes fonctionnels fortement réactifs. Les dérivés de biphényle comportant de tels groupes fonctionnels sont intéressants, non seulement comme matière première pour la préparation de polymères, mais également comme produits intermédiaires lors de la synthèse de médicaments, de produits chimiques pour l'agriculture et de colorants.

Les nouveaux dérivés de biphényle, comportant des groupements fortement réactifs, selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils présentent en position -2 ou -4, un groupement hydroxyle ou acyloxy, et en position -4', un groupement acyle, hydroxyalkyle, hydroxyalkényle ou vinyle.

La présente invention se rapporte également à la préparation de ces nouveaux dérivés de biphényle.

Les composés selon l'invention peuvent être classés en plusieurs groupes qui seront étudiés successivement:

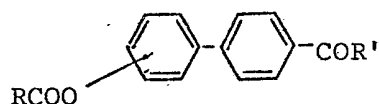
Composés du groupe A

Ils correspondent à la formule R^1 -- R^2 dans laquelle R^1 est un groupement acyloxy et R^2 un groupement acyle, hydroxy-1 alkyle ou vinyle, ou bien R^1 est un groupement hydroxyle et R^2 est un groupement hydroxy-1 alkyle ou vinyle.

35 Composés du groupe B

Ils correspondent à la formule :

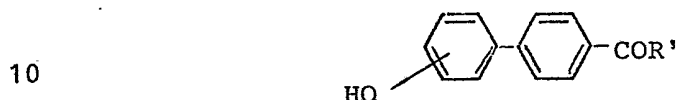
2



dans laquelle R et R' sont chacun un groupement alkyle inférieur, le groupement RCOO étant situé en position -2 ou -4.

Composés du groupe C

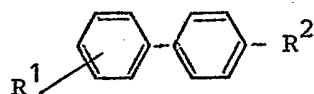
Ils correspondent à la formule



dans laquelle R' a la même signification que plus haut, le groupement OH étant situé en position -2 ou -4.

Composés du groupe D

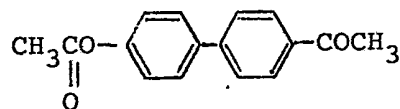
15 Ils correspondent à la formule



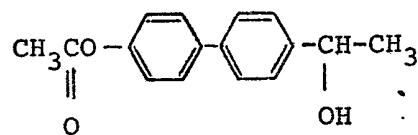
dans laquelle R¹, étant situé en position -2 ou -4, est soit un groupement hydroxyle, et R² étant un groupement hydroxy-1 méthyl-1 alkyle ou hydroxy-1 méthyl-1 alkylène, soit un groupement acétoxy, et R² étant alors un groupement hydroxy-1 méthyl-1 alkényle.

Appartiennent au groupe A les nouveaux dérivés de biphényle (1) à (5) suivants :

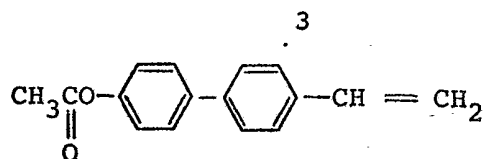
(1) acétoxy-4 acétyl-4' biphényle



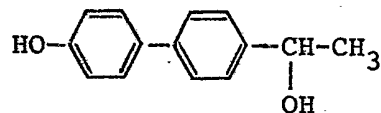
30 (2) acétoxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle



35 (3) acétoxy-4 vinyl-4' biphényle



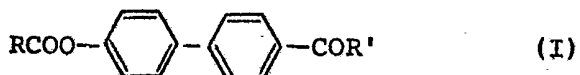
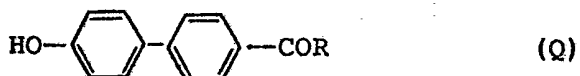
(4) hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle

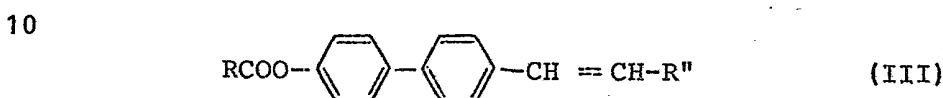
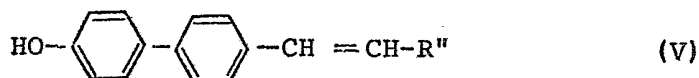
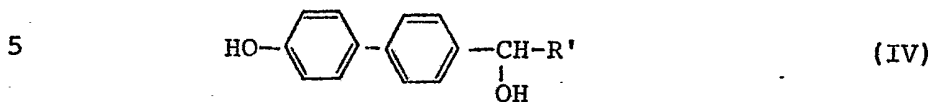
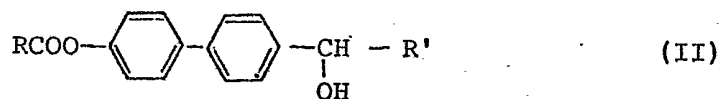


(5) hydroxy-4 vinyl-4' biphényle



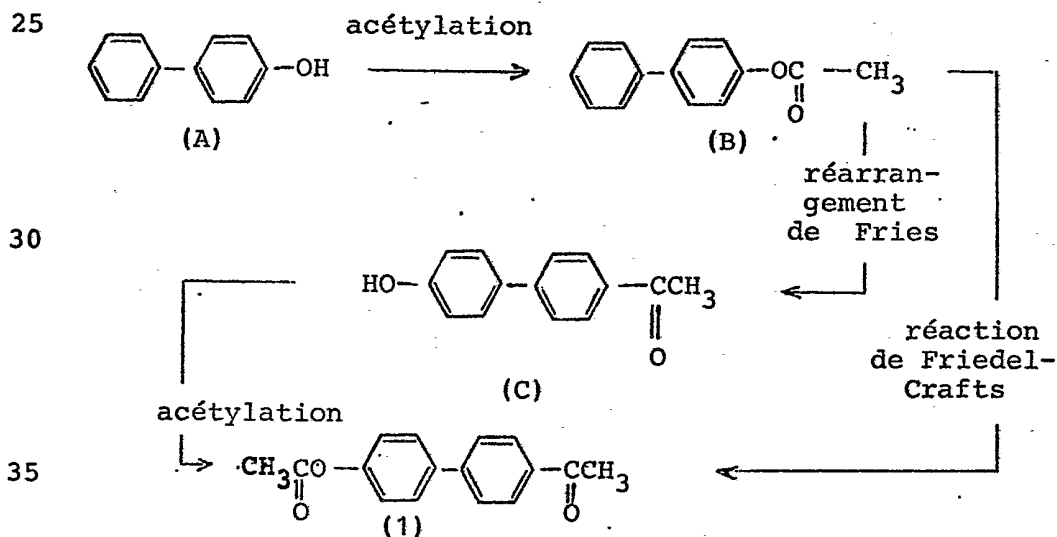
Ces composés sont généralement obtenus par les procédés suivants : un acyloxy-4 acyl-4' biphényle de formule générale I, obtenu par réaction de Friedel-Crafts à partir d'un acyloxy-4 biphényle de formule générale suivante P, est réduit de manière à donner un acyloxy-4 (hydroxy-1 alkyl)-4' biphényle de formule II ou un hydroxy-4 (hydroxy-1 alkyl)-4' biphényle de formule IV. Lorsque le composé IV est acylé, on obtient le composé II. Lorsque le composé IV est déshydraté, on obtient un hydroxy-4 (alkènyl-1)-4' biphényle de formule V. Lorsque ce composé V est acylé, on obtient un acyloxy-4 (alkènyl-1)-4' biphényle de formule générale III. Ce composé III peut être également obtenu par déshydratation du composé II. Le composé de formule générale I peut être obtenu par acylation d'un hydroxy-4 acyl-4' biphényle de formule générale Q, lui-même obtenu par réarrangement de Fries du composé P, acyloxy-4 biphényle.





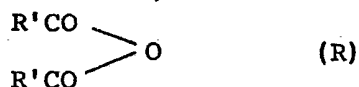
Dans ces formules, R et R' ont la même signification que plus haut, et R'' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui de R'.

Ces procédés sont illustrés avec référence aux nouveaux dérivés de biphenyle (1) à (5). Le nouveau dérivé de biphenyle (1) est obtenu par acétylation de l'hydroxy-4 biphenyle A, ce qui donne le produit B (acétoxy-4 biphenyle), que l'on fait réagir avec un halogénure d'acyle de formule générale VII (indiquée plus bas) ou un anhydride d'acide, en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts, dans un solvant, comme indiqué ci-dessous :



Les catalyseurs de Friedel-Crafts comprennent notamment AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 et $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Les préférés, du point de vue du rendement en composé (1), sont AlCl_3 et FeCl_3 , surtout AlCl_3 . Les solvants comprennent notamment des hydrocarbures aliphatiques inférieurs, halogénés, comme CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 , ainsi que CS_2 et le nitrobenzène.

Le catalyseur de Friedel-Crafts, mentionné plus haut, est ajouté au solvant, et on y introduit l'halogénure d'acyle de formule générale VII, ou un anhydride d'acide de formule R, sous agitation, de manière à obtenir une solution, laquelle est agitée à une température comprise dans l'intervalle de la température ambiante et de la température de reflux du solvant (sous reflux) pendant 5 à 100 heures, pour achever la réaction.



Puis, le mélange réactionnel est versé dans un mélange eau/glace afin que la couche de solvant se sépare ; cette dernière est alors concentrée pour donner le nouveau dérivé de biphényle (1).

Le rapport molaire halogénure d'acyle ou anhydride d'acide /composé B, est compris entre 1/1,2 et 1/2. Le rapport molaire catalyseur de Friedel-Crafts/composé B est compris entre 1/2 et 1/5.

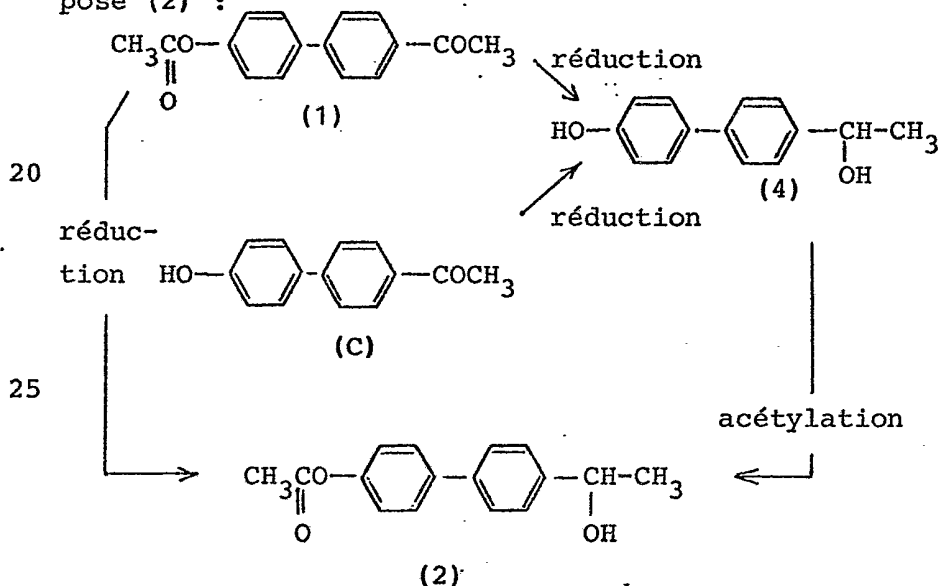
Le nouveau dérivé de biphényle (1) peut être également obtenu en soumettant le composé B à un réarrangement de Fries, en présence de AlCl_3 ou de ZnCl_2 , utilisés comme catalyseur, dans du nitrobenzène, ou en présence de AlCl_3 - NaCl , utilisé comme catalyseur, en l'absence de solvant, ce qui donne l'hydroxy-4 acétyl-4' biphényle (composé C), puis en acétylant ce dernier avec de l'anhydride acétique. Lorsque le nouveau dérivé de biphényle(1) ou le composé C mentionné plus haut (hydroxy-4 acétyl-4' biphényle) est

réduit, on obtient le nouveau dérivé de biphényle (4) selon l'invention.

Au cours de la réduction, on peut utiliser un procédé grâce auquel le composé est réduit avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur renfermant un métal du groupe du platine comme Rh ou Pt, ou un métal de transition comme Fe, Co ou Ni, ou bien un procédé dans lequel un hydrure métallique tel que borohydrure de sodium ou hydrure de lithium aluminium, est utilisé.

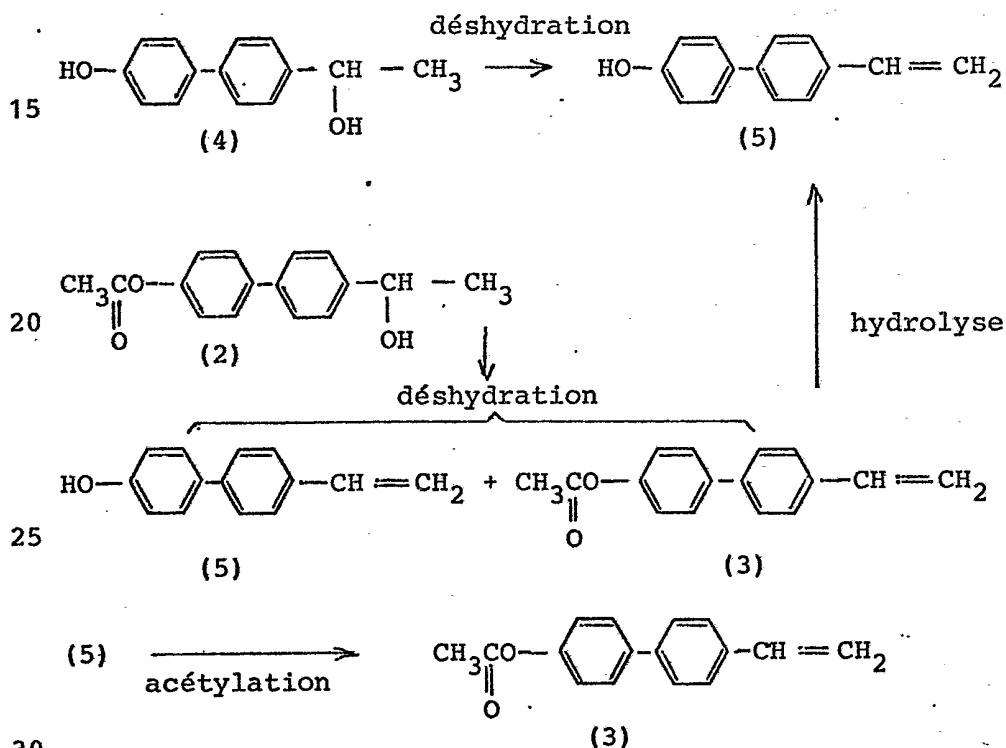
Lorsque le nouveau composé (4) ainsi obtenu est acétylé avec, par exemple, de l'anhydride acétique, on obtient le nouveau dérivé de biphényle (2) selon l'invention.

Lorsqu'on réduit le nouveau dérivé de biphényle (1) en présence de borohydrure de sodium, dans des conditions données de réduction, on obtient directement le nouveau composé (2) :



Le composé (4) résultant, présente un groupement OH phénolique et un groupement OH alcoolique, respectivement dans chacun des deux groupements phényle. Le composé (2) présente deux groupes fonctionnels de réactivités différentes, c'est-à-dire un groupe OH alcoolique et un groupe acétoxy, respectivement dans chacun des deux groupements phényle.

L'utilisation de ces composés comme produits intermédiaires lors de la production de polymères résistant bien à la chaleur et aux produits chimiques, ou de colorants et de produits chimiques utilisés en agriculture, serait avantageuse du fait de cette différence de réactivité. Lorsque le nouveau composé de biphenyle (4) est déshydraté, on obtient le nouveau composé (5) selon l'invention. Et lorsque ce dernier est acétylé, on obtient le composé (3) selon l'invention. Lorsque le nouveau dérivé de biphenyle (2) est déshydraté, on obtient en quantités pratiquement équivalentes, les nouveaux dérivés (5) et (3). Par hydrolyse de ce mélange, on obtient le composé (5).



Bien que la réaction de déshydratation puisse s'effectuer selon un procédé classique, au cours duquel le réactif est chauffé à température élevée en présence d'alumine ou de sulfate acide de potassium, il se forme alors une grande quantité de produits secondaires, ce qui rend difficile la séparation du nouveau dérivé de biphenyle (5), et le ren-

dement est faible.

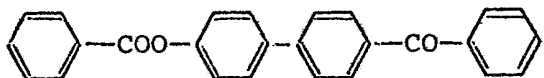
Le rendement peut être amélioré grâce au procédé selon la présente invention, au cours duquel on utilise du chlorure de zinc et de l'acide trichloracétique.

5 Le nouveau dérivé de biphenyle (5) obtenu par le procédé selon l'invention présente un groupe vinyle polymérisable lié à l'un des deux groupes phényle et un groupe OH phénolique, fortement réactif, lié à l'autre groupe phényle. C'est pourquoi le composé (5) peut être utilisé en tant
10 que monomère intéressant pour la production de composés fonctionnels, de poids moléculaire élevé.

Le nouveau dérivé de biphenyle (3) selon l'invention, qui présente le groupe acétoxy lié à l'un des deux phényle, a une réactivité de polymérisation supérieure à celle du com-
15 posé (5). Tout comme le composé (5), le composé (3) peut être largement utilisé pour la production de composés fonctionnels, à poids moléculaire élevé.

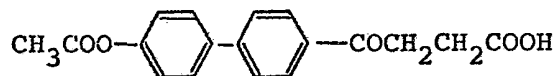
Le groupe B comprend notamment les composés (11) à (25) représentés ci-dessous :

20 (11) benzyloxy-4 benzoyl-4' biphenyle



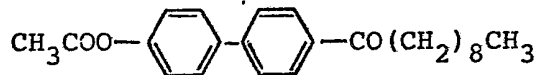
(12) acétoxy-4 (carboxy-3 propionyl)-4' biphenyle

25



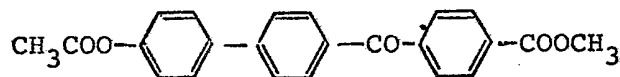
(13) acétoxy-4 n-pentanoyl-4' biphenyle

30

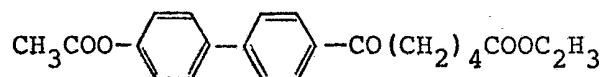


(14) acétoxy-4 (p-méthoxycarbonylbenzoyl)-4' biphenyle

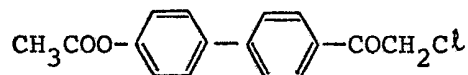
35



(15) acétoxy-4 (éthoxycarbonyl-5 valéryl)-4' biphényle

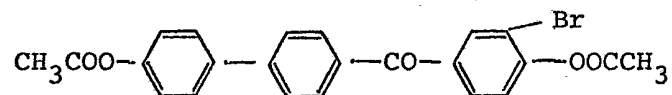


5 (16) acétoxy-4 chloroacétyl-4' biphényle



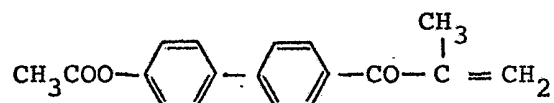
(17) acétoxy-4 (p-acétoxy m-bromo benzoyl)-4' biphényle

10



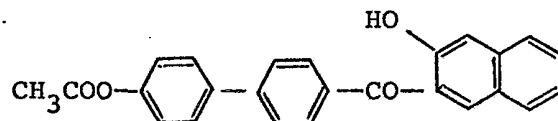
(18) acétoxy-4 méthacryloyl-4' biphényle

15



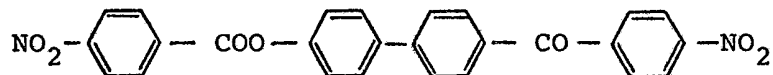
(19) acétoxy-4 (hydroxy-3 naphthoyl-2)-4' biphényle

20



(20) (p-nitrobenzoyloxy)-4 (p-nitrobenzoyl)-4' biphényle

25

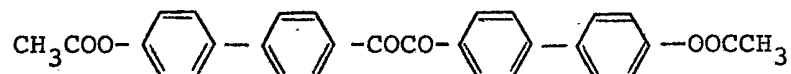


(21) (p-acétoxybenzoyloxy)-4 (p-acétoxybenzoyl)-4' biphényle

30

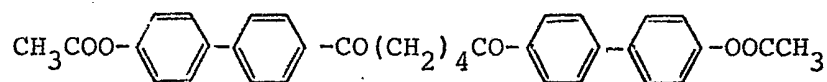


(22) bis(acétoxy-4' biphénylyl)-4' dicetone

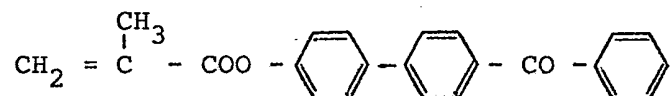


35

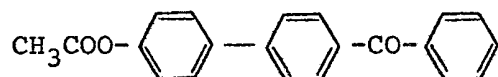
(23) acétoxy-4 (p-acétoxy p'-carbonylvaléryl)-4' biphényle



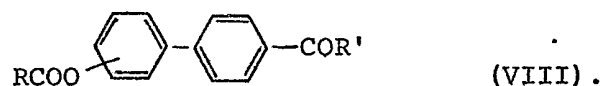
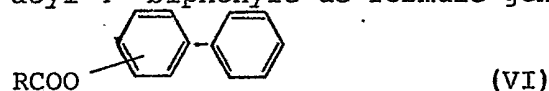
5 (24) méthacryloyloxy-4 benzoyl-4' biphényle



10 (25) acétoxy-4 benzoyl-4' biphényle



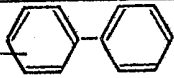
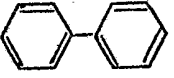
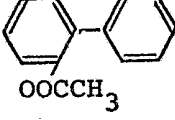
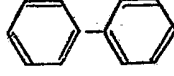
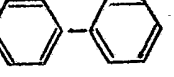
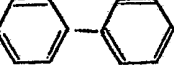


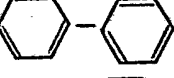


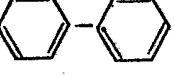
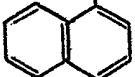
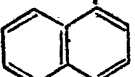
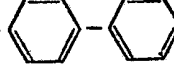
Ces composés sont en général obtenus par les procédés suivants : un acyloxy-2 ou acyloxy-4 biphényle, de formule générale VI, est mis à réagir avec un halogénure d'acyle de formule générale VII ou un anhydride d'acide de formule générale R, en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts, dans un solvant inerte, afin d'obtenir un acyloxy-2 ou un acyloxy-4 acyl-4' biphényle de formule générale VIII :



Dans ces formules, R est un groupe alkyle, substitué ou non, un groupe alkényle, substitué ou non, ou bien un groupe aryle, substitué ou non ; R' est un groupe alkyle, substitué ou non, un groupe alkényle, éventuellement substitué, un groupe aryle éventuellement substitué ou un groupe halogénure de carbonyle ; et X est un atome d'halogène.

Les composés de formule générale VI comprennent différents carboxylates de biphenyle, représentés dans le tableau 1. Le symbole "R" dans la formule a la même signification que plus haut : les substituants de ces groupes alkyle, alkényle ou aryle, peuvent être chacun un atome d'halogène ou un groupement nitro. De préférence, R est un groupe alkyle en C₁ à C₅, éventuellement substitué, un groupe alkényle en C₁ à C₅, éventuellement substitué, ou un groupe naphthyle ou phényle, éventuellement substitué.

TABLEAU 1

RCOO-  (VI)	
R	Composé (VI)
15 CH ₃ -	CH ₃ COO-  , 
20 C ₂ H ₅ -	CH ₃ CH ₂ COO- 
ClCH ₂ -	ClCH ₂ COO- 
25 CH ₂ =CCH ₃ -	CH ₂ =CCH ₃ COO- 
	 -COO- 
30 NO ₂ - 	NO ₂ -  -COO- 
	COO-  - 

Ces esters de biphényle peuvent être obtenus facilement par réaction d'un acide carboxylique correspondant, RCOOH, avec un hydroxy-4 biphényle, ou par acylation du groupe-

5 correspondant.

Le composé acylé, obtenu par acylation du groupe hydroxyle de l'hydroxy-2 ou -4 biphényle, peut être utilisé directement pour la production des composés du groupe B, sans

10 qu'il soit nécessaire de les séparer du système réaction-

nel. Les halogénures d'acyle de formule générale VII comprennent par exemple les composés rassemblés dans le tableau


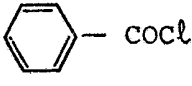
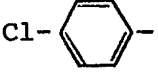
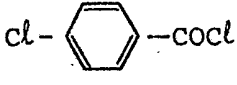
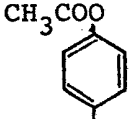
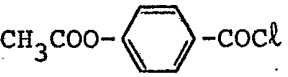
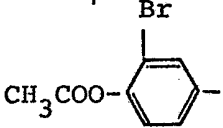
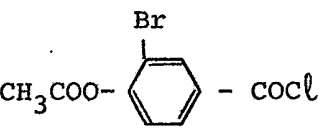
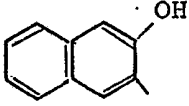
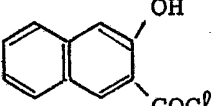
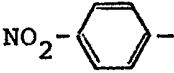
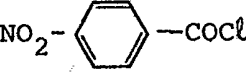
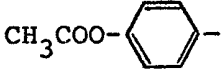
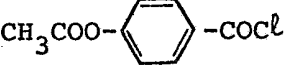
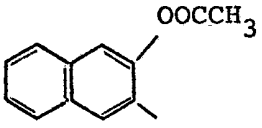
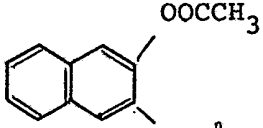
2. Dans la formule, le symbole R' représente un groupe alkyle, éventuellement substitué, un groupe alkényle,

15 éventuellement substitué, un groupe aryle, éventuellement substitué, ou un groupe halogénure de carbonyle, et X représente un atome d'halogène.

TABLEAU 2

20	R'COX (VII)	
	R'	Composé (VII)
25	CH ₃ -	CH ₃ COCl
	CH ₃ (CH ₂) ₈ -	CH ₃ (CH ₂) ₈ COCl
	ClCH ₃ -	ClCH ₂ COCl
	CH ₂ =CCH ₃ -	CH ₂ =CCH ₃ COCl
30	CH ₃ OOC - CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OOC - CH ₂ - CH ₂ COCl
	C ₂ H ₅ OOC - (CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅ OOC - (CH ₂) ₄ COCl
	ClCH ₂ -	ClCH ₂ COCl
	ClCO-	ClCOCOCl
35	ClCO(CH ₂) ₄	ClCO(CH ₂) ₄ COCl

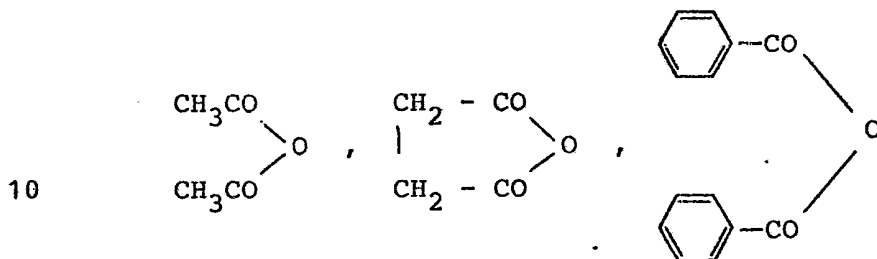
TABLEAU 2 (suite)

		
5		
		
10		
15		
20		
		
25		

Les substituents dans les groupes alkyle, alkényle et aryle comprennent les atomes d'halogène, ainsi que les groupements carboxyalkyle, chlorocarbonyle, acyloxy, hydroxyle, et nitro. De préférence, R' est un groupe alkyle ou alkényle en C₁ à C₅, éventuellement substitué, ou un groupe phényle ou naphthyle, éventuellement substitué. Les halogénures d'acyle peuvent être obtenus facilement, par exemple par réaction d'un acide carboxylique correspon-

dant avec du chlorure de thionyle, PCl_3 ou PCl_5 .
 Les anhydrides d'acide de formule générale R, utilisés
 pour la production des composés du groupe B, comprennent
 les anhydrides carboxyliques aliphatiques et aromatiques.

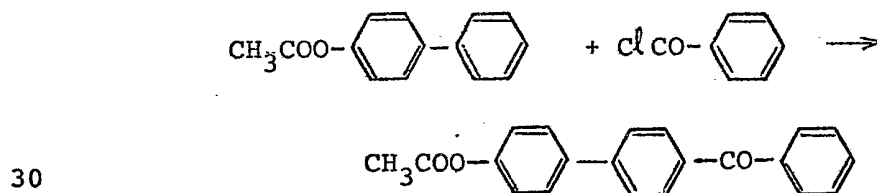
5 Ils comprennent par exemple les composés suivants :



Les catalyseurs de Friedel-Crafts, solvants réactionnels,
 température de réaction, durée de réaction, halogénure
 d'acyle ou anhydride d'acide, ainsi que la quantité de ca-
 15 talyseur de Friedel-Crafts, utilisés pour la production
 des composés du groupe B, peuvent être les mêmes que ceux
 qui sont décrits avec référence à la production des compo-
 sés du groupe A.

Il est à remarquer qu'il se produit une réaction d'échange
 20 d'acyle dans certaines conditions de réaction selon le pro-
 cédé de l'invention.

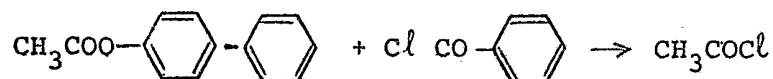
Lorsque le rapport molaire chlorure de benzoyle/acétoxy-4
 biphényle est de 1/1,2, on obtient le composé D (composé
 25 25), ainsi qu'il est indiqué dans l'exemple 12 ci-dessous,
 conformément au schéma réactionnel :



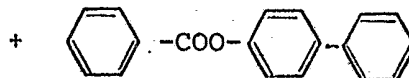
(D)

Toutefois, lorsque le rapport molaire est modifié et égal
 à 1/2, il se produit la réaction d'échange d'acyle, qui
 35 donne le composé E (composé 11)

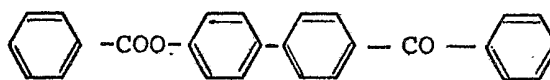
15



5

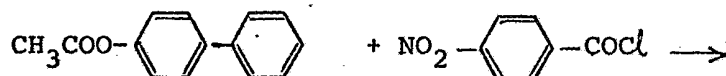


10

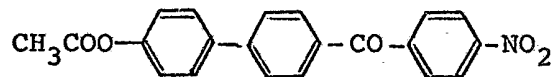


(E)

15 Lors de l'essai de production du composé (20) on ne peut obtenir le composé F suivant :

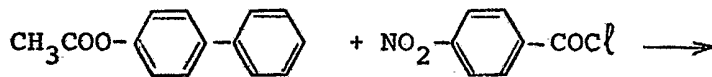


20

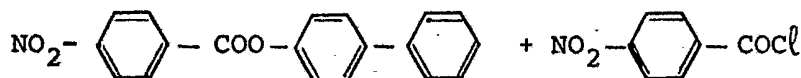
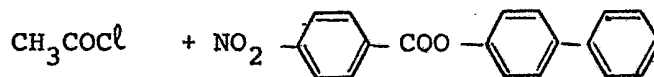


(F)

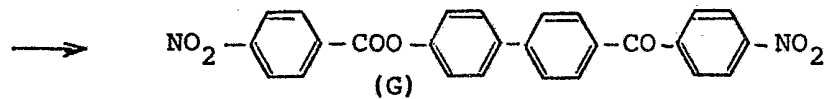
mais on obtient le composé G (composé 20) conformément au
25 schéma réactionnel suivant :



30



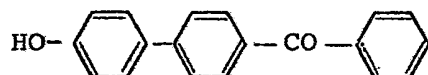
35



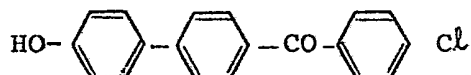
Une réaction d'échange similaire se produit aussi lors de la préparation du composé (21).

Le groupe C comprend notamment les nouveaux dérivés de biphenyle (31) à (37) cités ci-après :

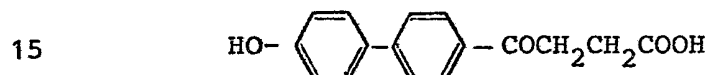
5 (31) hydroxy-4 benzoyl-4' biphenyle



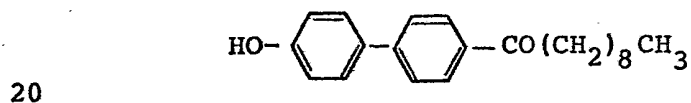
10 (32) hydroxy-4 p-chlorobenzoyl-4' biphenyle



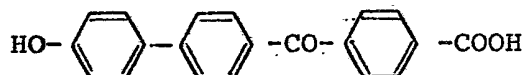
(33) hydroxy-4 (carboxy-3 propionyl)-4' biphenyle



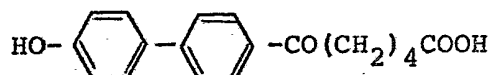
(34) hydroxy-4 n-pentanoyl-4' biphenyle



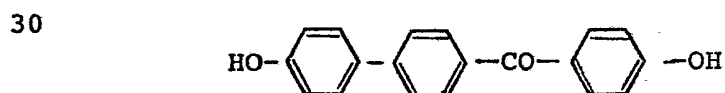
(35) hydroxy-4 (p-carboxybenzoyl)-4' biphenyle



25 (36) hydroxy-4 (carboxy-5 valéryl)-4' biphenyle



(37) hydroxy-4 (p-hydroxybenzoyl)-4' biphenyle



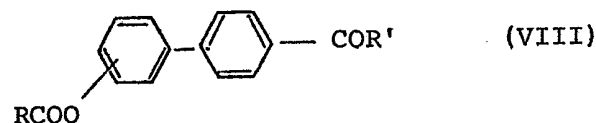
Ces composés sont obtenus par les procédés suivants : on fait réagir un acyloxy-2 ou -4 biphenyle de formule générale VI, avec un halogénure d'acyle de formule générale

35

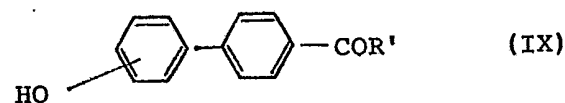
VII, ou un anhydride d'acide de formule générale R, en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts, dans un solvant inerte, puis on hydrolyse l'acyl-4' biphényle substitué par un alcyloxy en -2 ou -4, résultant (de formule VIII), en acyl-4' biphényle substitué par un hydroxy en -2 ou -4 (de formule IX) :



10



15



20 Dans ces formules, R est un groupe alkyle, alkényle ou aryle, éventuellement substitué ; R' est un groupe alkyle, alkényle ou aryle, éventuellement substitué, ou un groupe halogénure de carbonyle ; et X est un atome d'halogène. Les conditions de production pour les composés de formule

25 générale VI et VII, l'anhydride d'acide R et les composés de formule VIII et la réaction d'échange d'acyle, sont similaires à celles qui sont décrites plus haut, avec référence aux composés du groupe B.

30 Les composés de formule générale IX peuvent être facilement obtenus par hydrolyse du composé de formule VIII, de préférence en présence d'un alcali.

On utilise comme solvant, lors de la réaction d'hydrolyse, l'eau ou le tétrahydrofurane. NaOH est utilisé comme alcali. En général, la réaction se déroule avec chauffage et

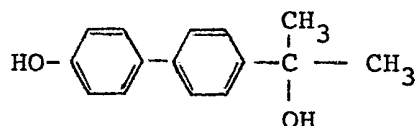
35 reflux du solvant.

Les composés des groupes B et C peuvent être utilisés comme matière première pour les polymères, ou produits intermédiaires lors de la synthèse de médicaments, colorants et produits chimiques utilisés en agriculture, du fait de la présence de groupes fortement réactifs en position -2 ou -4 et en position -4'.

Le groupe D comprend notamment les nouveaux dérivés de biphenyle (51) à (53) cités ci-après :

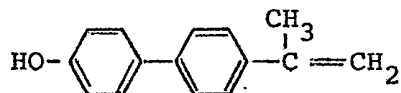
(51) hydroxy-4 (hydroxy-1 isopropyl)-4' biphenyle

10



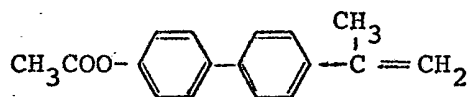
(52) hydroxy-4 isopropényl-4' biphenyle

15



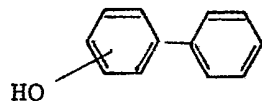
(53) acétoxy-4 isopropényl-4' biphenyle

20

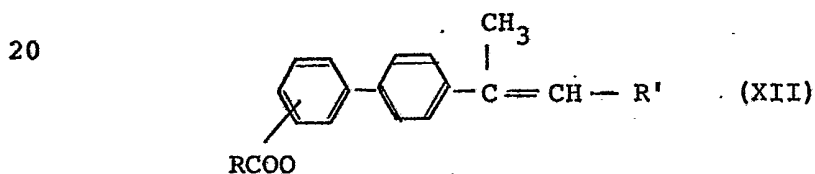
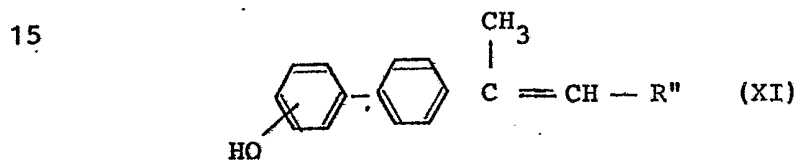
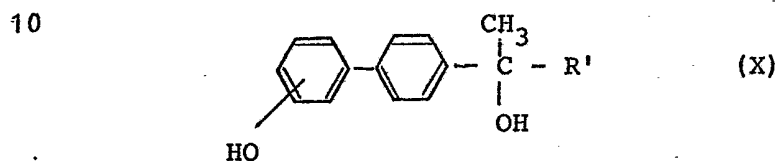
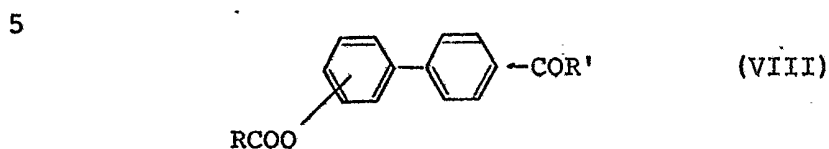
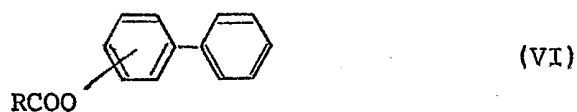


Ces composés sont préparés de la manière décrite plus haut avec référence aux composés du groupe A, comme suit : l'hydroxy-2 ou -4 biphenyle (A') est acylé pour donner un acyloxy-2 ou -4 biphenyle (VI) qui est ensuite soumis à une réaction de Friedel-Crafts ou à un réarrangement de Fries, suivi d'une acétylation qui donne le composé VIII (acyloxy-2 ou -4 acyl-4' biphenyle). On soumet à une réaction de Grignard le composé VIII, avec du magnésium et un halogénure de méthyle, ce qui donne un hydroxy-2 ou -4 (hydroxy-1 méthyl-1 alkyl)-4' biphenyle (X). Le composé X est déshydraté pour donner un hydroxy-2 ou -4 (méthyl-1 alkényl)-4' biphenyle (XI), qui est acylé en acyloxy-2 ou -4 (méthyl-1 alkényl)-4' biphenyle :

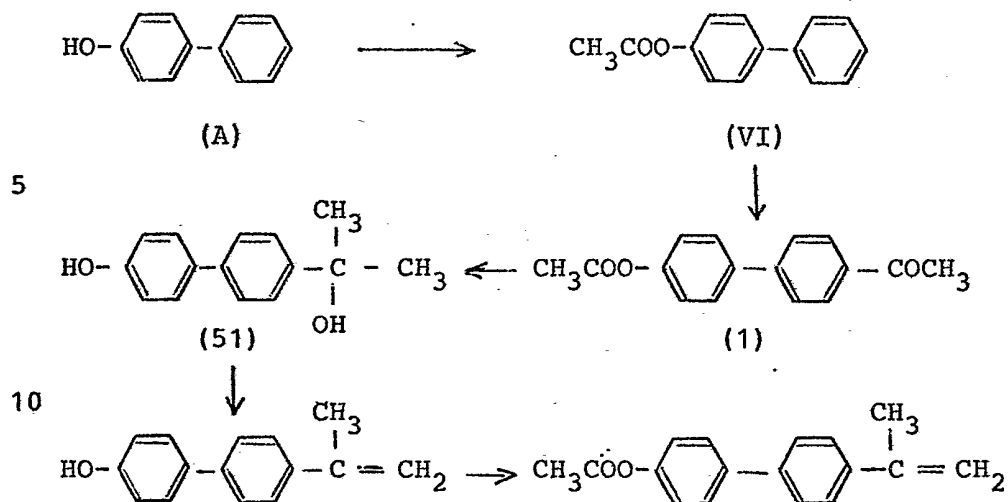
35



(A')



Dans ces formules, R et R' sont chacun un groupe alkyle, éventuellement substitué et R'' est un groupe alkyle, éventuellement substitué, ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui de R', ou bien un atome d'hydrogène. Lorsqu'on utilise l'hydroxy-4 biphényle, en tant que composé A', la réaction se déroule comme suit :



La réaction de Friedel-Crafts et le réarrangement de Fries s'effectuent comme dans le cas des composés du groupe A.

15 Dans un procédé de déshydratation classique, le composé est chauffé à une température élevée, en présence d'alumine ou de sulfate acide de potassium. Toutefois, au cours de ce procédé, il se forme de grandes quantités de produits secondaires, d'où un rendement faible et des difficultés

20 pour isoler le nouveau dérivé de biphenyle (52).

Le rendement peut être augmenté conformément au procédé selon l'invention qui utilise le chlorure de zinc et l'acide trichloracétique. En outre, le nouveau dérivé (53) est obtenu par réaction du composé (52) avec de l'anhydride

25 acétique.

Le nouveau dérivé de biphenyle (51) ainsi obtenu, présente des groupes fonctionnels de réactivités différentes, comme le groupe OH phénolique et le groupe OH alcoolique. On considère que l'utilisation de ce composé comme ma-

30 tière première pour des polymères résistant bien à la chaleur et aux produits chimiques, ou comme intermédiaires pour la production de colorants et de produits chimiques utilisés en agriculture, profitera de cette différence de réactivité.

35 Les nouveaux dérivés de biphenyle (52) et (53).

qui possèdent un groupe isopropényle polymérisable lié à un des deux groupes phényle, et un groupe OH, ou acétoxy, phénolique fortement réactif lié à l'autre groupe phényle, peuvent être utilisés comme monomères particulièrement intéressants pour la production de composés à haut poids moléculaire, fortement fonctionnels.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

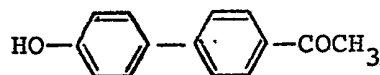
10 Production d'hydroxy-4 acétyl-4' biphényle (C)

(Réarrangement de Fries)

Un mélange de 10 g de chlorure d'aluminium et de 2 g de sel ordinaire est placé dans un ballon muni d'un tube desiccateur au chlorure de calcium, et l'on chauffe à 180°C pour faire fondre le chlorure d'aluminium. Le liquide homogène ainsi obtenu est refroidi à 140°C. On y introduit 5 g d'acétate de biphényle (B) ayant un point de fusion de 81° à 82°C, et l'on chauffe à nouveau ce mélange à 180°C pendant 3 minutes.

20 Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et versé dans un mélange glace-eau renfermant de l'acide chlorhydrique. On y ajoute 30 ml de chlorure de méthylène et on agite le mélange résultant.

La couche de chlorure de méthylène est séparée, lavée avec de l'eau et séchée. On y ajoute, par portions, de l'hexane et on sépare une huile brun jaunâtre, résultante. La solution résiduaire est concentrée et donne un solide qui, par recristallisation à partir d'un mélange solvant d'acétone et d'hexane, fournit l'hydroxy-4 acétyl-4' biphényle (C) sous forme de cristaux blancs :



(C)

Rendement : 0,7 g

35 Point de fusion : 207,5° à 208,5°C

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

Structure OH 3300 cm^{-1}

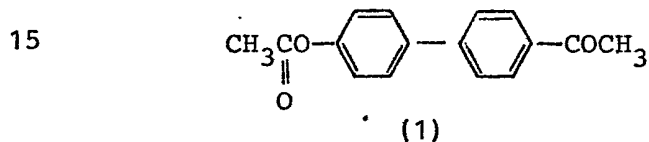
Structure C=O: 1650 cm^{-1}

La chromatographie en phase liquide confirme que le produit ne comprend qu'un seul composé.

EXEMPLE 2

Production d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1)

10,5 g du composé (C), obtenu dans l'exemple 1, sont chauffés conjointement avec 20 ml d'anhydride acétique, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Les cristaux bruts ainsi obtenus sont recristallisés à partir de tétrachlorure de carbone, ce qui donne 12,5 g d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1) :



Rendement : 97%

Point de fusion : 124,5° à 126,5°C

20 Analyse élémentaire :

	C%	H%
calculé	75,57	5,55
trouvé	75,76	5,57

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

structure $\text{CH}_3\text{CO}-$: 1670 cm^{-1}

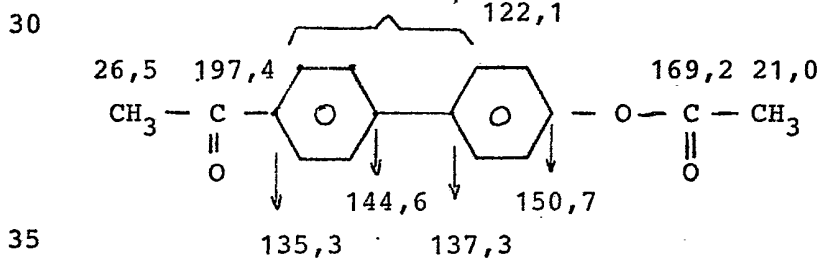
25 Structure $\text{CH}_3\text{COO}-$: 1750 cm^{-1}

Paramètre de RMN (C^{13} , dans CDCl_3)

128,3

128,1

126,9



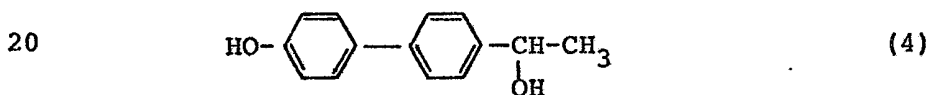
EXEMPLE 3Production d'hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle (4)

300 ml de méthanol et 16,7 g d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1) obtenu dans l'exemple 2, sont chargés dans un
 5 ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux.
 On y introduit, par portions, et sous agitation à température ambiante, 25 g de borohydrure de sodium.

Lorsqu'on y introduit de l'hydrure de sodium lithium, il se forme des bulles d'hydrogène et la solution réaction-
 10 nelle se colore en jaune.

Lorsque l'addition du borohydrure de sodium est terminée, on poursuit l'agitation pendant 30 minutes afin que la réaction s'achève. La solution réactionnelle est concentrée et le résidu est versé dans de l'eau.

15 Le précipité blanc jaunâtre ainsi formé est séparé et recristallisé à partir d'acétate d'éthyle, ce qui donne 11,9 g d'hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle (4) sous forme de cristaux blancs :



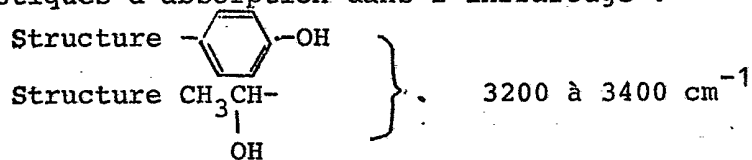
Rendement : 85%

Point de fusion : 145° à 146°C

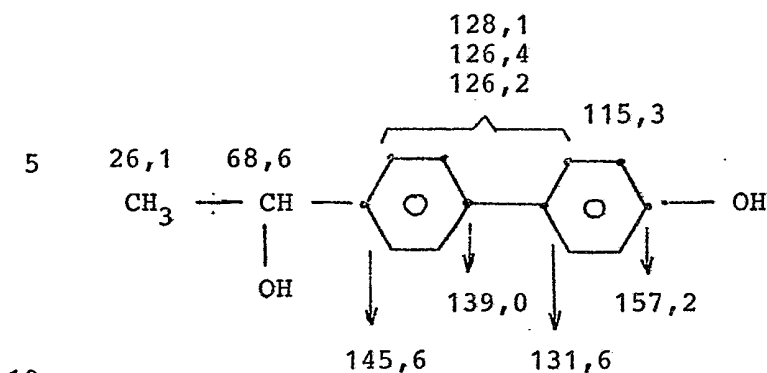
Le composé (4) est soluble dans le méthanol, l'éthanol,
 25 l'acétone, le tétrahydrofurane et l'acétate d'éthyle,
 difficilement soluble dans le benzène et le chloroforme,
 et insoluble dans l'hexane et la ligroïne.

Analyse élémentaire :	C(%)	H(%)
calculé :	78,48	6,59
30 trouvé ;	78,09	6,63

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :



35 Paramètre de RMN (C¹³, dans CDCl₃)

EXEMPLE 4Production d'hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphenyle (4)

On dissout dans 300 ml de tétrahydrofurane, 15 g d'hydroxy-4 acétyl-4' biphenyle (C) obtenus dans l'exemple 1.

On y introduit, par portions, 3 g d'hydrure de lithium

15 aluminium, sous agitation, à température ambiante.

Puis on opère comme dans l'exemple 3, pour obtenir 8,1 g d'hydroxy-4(hydroxy-1 éthyl)-4' biphenyle (4), sous forme de cristaux blancs.

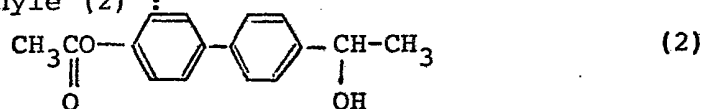
Rendement : 53%.

20 Le point de fusion, les solubilités dans les solvants, les caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge et le paramètre de RMN, sont identiques à ceux de l'exemple 3.

EXEMPLE 5Production d'acétoxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphenyle (2)

25 On dissout dans 20 ml d'anhydride acétique 10 g d'hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphenyle (4), obtenu dans l'exemple 3. On ajoute à cette solution une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé à 100°C pour obtenir quantitativement l'acétoxy-4 (hydroxy-1 éthyl)

30 -4' biphenyle (2) :



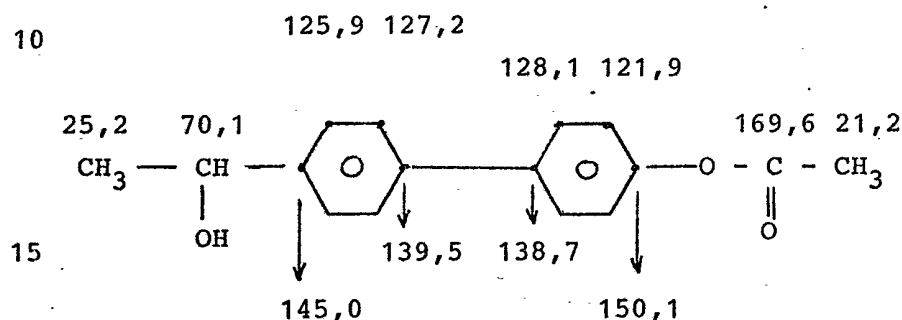
Ce produit est recristallisé à partir d'un mélange solvant acétone/hexane.

25

Point de fusion : 142° à 143,5°C

Analyse élémentaire :	C(%)	H(%)
calculé :	74,98	6,29
trouvé :	74,35	6,20

5. Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

Structure C-O 1670 cm⁻¹Structure OH : 3200 à 3400 cm⁻¹Paramètre de RMN (C¹³, dans CDCl₃)EXEMPLE 6Production d'acétoxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle (2)

20 On dissout dans de la diméthylformamide, de l'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1) obtenu dans l'exemple 1. On y ajoute sous agitation une quantité équimolaire de borohydrure de sodium, et la réaction s'effectue vers 5°C, pendant 5 heures.

25 Puis on opère comme dans l'exemple 3, pour obtenir de l'acétoxy-4 (hydroxy-1 éthyl)-4' biphényle (2), sous forme de cristaux blancs.

Rendement : 70%.

30 Le point de fusion, les solubilités dans les solvants, les caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge et le paramètre de RMN sont semblables à ceux de l'exemple 5.

On répète le mode opératoire ci-dessus, mais en modifiant comme indiqué dans le tableau 3, la durée de réaction, la température de réaction, la nature du solvant et la proportion molaire de borohydrure de sodium.

35

TABLEAU 3

Rapport molaire agent réducteur composé (1)	Agent réducteur	Solvant	Température de réaction (°C)	Durée de réaction	Rendement en composé (2) (%)
1,2	NaBH ₄	MeOH-THF (2 : 3)	Température ambiante	15 minutes	40
1,2	NaBH ₄	MeOH	5	30 minutes	87
"	"	MeOH	5	2h30	76
1	NaBH ₄	MeOH	5	40 minutes	70
0,5	NaBH ₄	MeOH	5	3 h	73

Nota : MeOH : méthanol

THF : tétrahydrofuranne

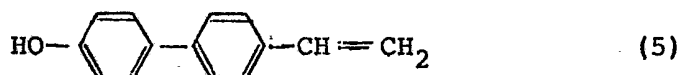
EXEMPLE 7Production d'hydroxy-4 vinyl-4' biphényle (5)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, pour obtenir une solution homogène, on charge 150 ml de
 5 diméthyl sulfoxyde et 50 g d'hydroxy-4 (hydroxy-1 éthyl)
 -4' biphényle (4) obtenu dans l'exemple 4. On ajoute à
 cette solution 10 g de chlorure de zinc et on chauffe le
 mélange à 180°C pour dissoudre le chlorure de zinc. Le
 liquide réactionnel est alors coloré en jaune.

10 Puis on y introduit sous agitation 10 g d'acide trichloro-
 racétique, et l'on poursuit l'agitation à 180°C pendant
 3 minutes.

La solution réactionnelle est refroidie à température
 ambiante et est versée dans de l'eau. On sépare les 40 g
 15 de solide ainsi obtenus. D'après l'analyse chromatogra-
 phique liquide, ce solide renferme 32,9 g d'hydroxy-4
 vinyl-4' biphényle (5). Rendement 72%.

Ce solide est recristallisé à partir d'une solution com-
 prenant un mélange d'acétone et d'hexane, puis à partir
 20 de benzène, pour obtenir 18,2 g de cristaux blancs.



25 Rendement : 40%

Point de fusion : 190° à 191,5°C.

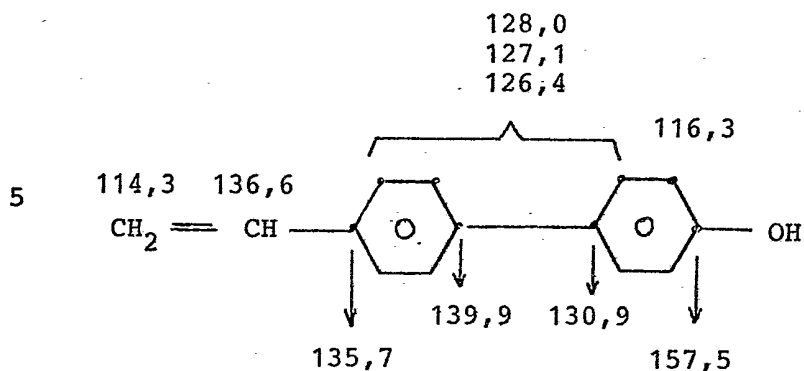
L'analyse chromatographique liquide confirme qu'il s'agit
 d'un seul composé.

Analyse élémentaire :		C (%)	H (%)
30	calculé :	85,68	6,16
	trouvé :	85,79	6,03

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

Structure OH :	3350 ^{cm}
Structure -CH=CH ₂ :	1620 ^{cm-1}

35 Paramètre de RMN (dans DMSO)

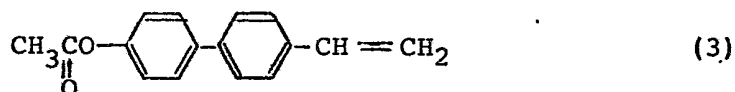


10 L'hydroxy-4 vinyl-4' biphényle (5) est facilement soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le tétrahydrofurane et l'acétate d'éthyle, soluble dans le benzène et le chloroforme, et insoluble dans l'hexane et la ligroïne.

15 EXEMPLE 8

Production d'acétoxy-4 vinyl-4' biphényle (3)

On fait chauffer ensemble à 100°C, 10 g d'hydroxy-4 vinyl-4' biphényle (5), obtenu dans l'exemple 7, et une petite quantité d'acide sulfurique concentré dans 20 ml d'anhydride acétique, pour obtenir presque quantitativement l'acétoxy-4 vinyl-4' biphényle (3).



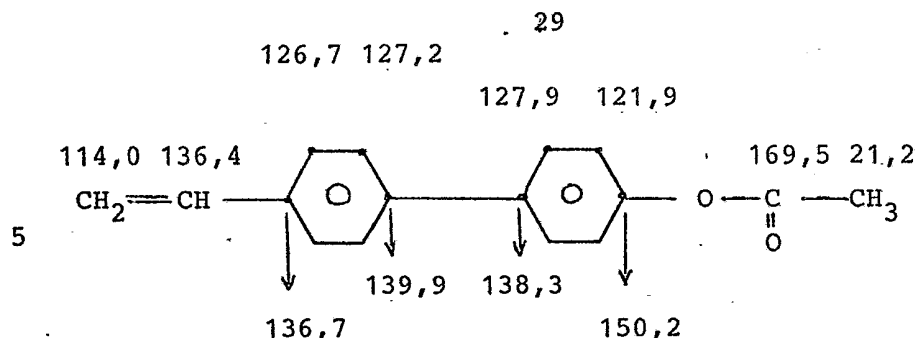
25 Point de fusion 119° à 121,5°C

Analyse élémentaire :	C(%)	H(%)
calculé	80,64	5,92
trouvé	80,67	6,28

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

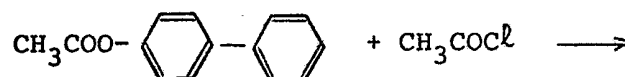
30 structure C=O : 1750 cm⁻¹
structure -CH=CH₂ : 1620 cm⁻¹

Paramètre de RMN (C¹³, dans CDCl₃) :

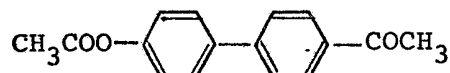
EXEMPLE 9

Production d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1)

10 (Réaction de Friedel-Crafts)

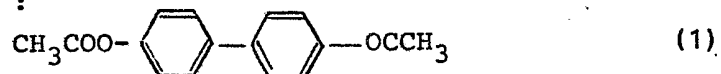


15



300 ml de CH_2Cl_2 et 78g d' AlCl_3 sont chargés dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un tube à chlorure de calcium. On y introduit, sous agitation, et au bain-marie, 46 g de chlorure d'acétyle. Après dissolution de AlCl_3 de manière à obtenir une solution homogène, on ajoute 50 g d'acétate de biphényle, et l'on agite à température ambiante pendant 24 heures pour que s'effectue la réaction. Lorsque cette dernière est terminée, le mélange réactionnel est versé dans un mélange eau/glace renfermant de l'acide chlorhydrique. Une couche CH_2Cl_2 se sépare, est lavée avec de l'eau et est séchée. Puis CH_2Cl_2 est éliminé et le résidu est concentré pour donner 56 g d'un produit solide. .

30 Ce solide est recristallisé à partir de CCl_4 , ce qui donne 51 g d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1), de formule suivante :

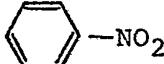


35 Rendement: 85%
Point de fusion : 124,5° à 126°C.

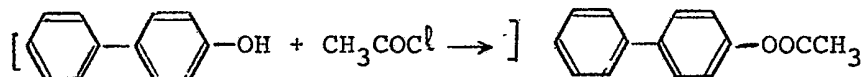
EXEMPLE 10Production d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1)(Réaction de Friedel-Crafts)

On utilise pour cette réaction 2,1 g d'acétate de biphé-
 5 nyle, 1,8 g de chlorure d'acétyle et 3,5 g d' AlCl_3 , à
 température ambiante pendant 12 heures, de la manière dé-
 crite dans l'exemple 1, en utilisant différents solvants.
 Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

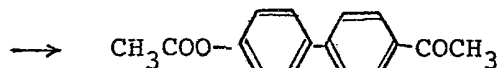
TABLEAU 4

10	<u>Solvant, 20 ml</u>	<u>Rendement (%)</u>
	CHCl_3	70
	CS_2	32
15		75
	CCl_4	50

Lorsqu'on utilise comme solvant 20 ml de CHCl_3 et comme
 catalyseur 3,5 g de FeCl_3 , le rendement est de 43%.

EXEMPLE 1120 Production d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1)(Réaction de Friedel-Crafts)

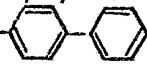
25



On effectue la réaction avec 80 g (proportion molaire = 1)
 d'hydroxy-4 biphényle, 110 g (proportion molaire 2,55) de
 chlorure d'acétyle, 150 g (proportion molaire : 2,47) de
 30 AlCl_3 et 550 ml de CH_2Cl_2 , à température ambiante, de la
 manière décrite dans l'exemple 1, à ceci près que l'acéta-
 te de biphényle n'est pas séparé du système réactionnel.
 Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

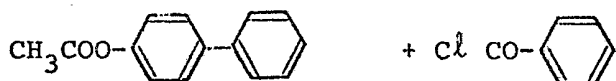
TABLEAU 5

	<u>Durée de réaction</u>	<u>Rendement</u>
	(h)	(%)
	0,5	96
5	1	90
	24	82

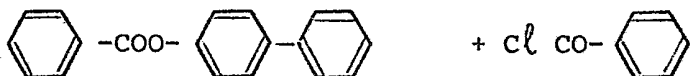
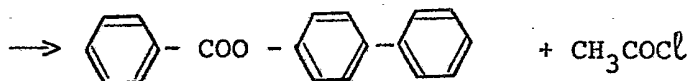
Lorsqu'on fait réagir pendant 1 heure un mélange d'hydroxy-4 biphényle, de chlorure d'acétyle et d' AlCl_3 , dans la proportion molaire de 1/1/1, on n'obtient que de l'acétoxy-4 biphényle, CH_3COO -, avec un rendement de 94%.

EXEMPLE 12Production de benzoxyloxy-4 benzoyl-4' biphényle (11)

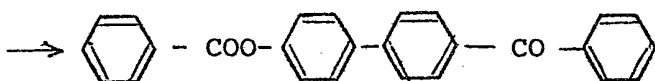
Sont chargés dans un ballon à 3 tubulures, 300 ml de CH_2Cl_2 et AlCl_3 . On y ajoute, sous agitation, au bain-marie, du chlorure de benzoyle (composé de formule générale VII). Après dissolution de AlCl_3 , de manière à former une solution réactionnelle homogène, on ajoute l'acétate de biphényle (composé de formule générale VI), et l'on agite, à température ambiante, jusqu'à 50°C , pendant 5 à 10 heures. Le mélange réactionnel est versé sur un mélange eau/glace renfermant de l'acide chlorhydrique. Après séparation de la couche CH_2Cl_2 on lave avec de l'eau et sèche cette dernière, on élimine CH_2Cl_2 , et l'on concentre le résidu pour obtenir le composé (11). Le rapport molaire chlorure de benzoyle/acétate de biphényle est compris entre 1/1,2 et 2. La quantité d' AlCl_3 utilisée est de 2 à 5 moles. Les résultats sont donnés dans le tableau 6. Lorsqu'on utilise 1,2 mole de chlorure de benzoyle par mole d'acétate de biphényle, et que la réaction se déroule à température ambiante, on obtient comme décrit plus haut le composé (25). Cependant, lorsque l'on utilise 2 moles de chlorure de benzoyle et on opère à 40°C , il se produit une réaction d'échange d'acyle, comme indiqué ci-dessous, et qui aboutit au composé (11) :



5



10



15

(Composé 11)

Cette réaction d'échange d'acyle se produit également lors de la production des composés (20) et (21).

EXEMPLE 13

Les composés (12) à (25) sont obtenus par un mode opératoire semblable à celui de l'exemple 12, en utilisant différents composés de formule générale VI et VII. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

Les caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge et le paramètre de RMN de ces composés (11) à (25), sont donnés dans le tableau 7.

EXEMPLE 14Production d'hydroxy-4 benzoyl-4' biphényle (31)

Le benzoyl-^{oxy}4-benzoyl-4' biphényle (composé 11) obtenu dans l'exemple 12, est additionné d'un tétrahydrofurane contenant de l'alcali, puis on agite à température ambiante pendant plusieurs heures. Quand la réaction est terminée, on concentre la solution de tétrahydrofurane pour obtenir l'hydroxy-4 benzoyl-4' biphényle (composé 31).

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

30

TABLEAU 6 (1)

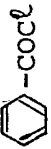
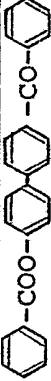
N° du composé	Composé de formule générale (VI)	Composé de formule générale (VII)	Produit de formule générale (VIII)	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	Analyse élémentaire trouvée	Analyse élémentaire calculée
(11)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{R}'$			168,8 à 171,5	52	C: 82,52 H: 4,79	C: 82,57 H: 4,68
(12)	ditto	CH_2-COOH CH_2-COCl	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	170 à 171	61,3	C: 69,22 H: 5,16	C: 69,67 H: 5,20
(13)	ditto	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	114 à 118	58	C: 78,65 H: 8,25	C: 78,92 H: 8,56
(14)	ditto	$\text{ClCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	214 à 215	66	C: 73,79 H: 4,85	C: 74,18 H: 4,70
(15)	ditto	$(\text{CH}_2)_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$ COCl	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	131 à 133	74	C: 71,72 H: 6,57	C: 71,81 H: 6,90
(16)	ditto	ClCH_2COCl	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	138 à 139	95	C: 66,56 H: 4,54	C: 66,33 H: 4,42
(17)	ditto	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)-\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCCCH}_3$	158,5 à 160	30	C: 60,94 H: 3,78	C: 60,73 H: 3,63

TABLEAU 6 (2)

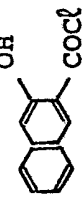
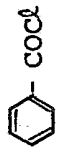

(18)	ditto	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	66 à 70	20	C: 77, 12 H: 5, 75	C: 77, 32 H: 5, 86
(19)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{COCl}$		$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	173 à 174	15	C: 78, 52 H: 4, 74	C: 78, 71 H: 4, 86
(20)	ditto	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	195, 5 à 197	30	C: 66, 67 H: 3, 44 N: 5, 98	C: 66, 62 H: 3, 27 N: 6, 03
(21)	ditto	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	187 à 189	40	C: 72, 86 H: 4, 48	C: 72, 34 H: 4, 25
(22)	ditto	$\text{ClCO}\cdot\text{COCl}$	$(\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO})_2$	170 (décomp)	35	C: 75, 30 H: 4, 63	C: 74, 86 H: 4, 43
(23)	ditto	$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	$(\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2)_2$	>230 (décomp)	80	C: 76, 39 H: 5, 66	C: 76, 17 H: 5, 30
(24)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	124, 5 à 126, 5	53	C: 80, 68 H: 5, 30	C: 80, 66 H: 5, 57
(25)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$		$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	124, 0 à 125	20	C: 79, 73 H: 5, 10	C: 79, 52 H: 5, 05

TABLEAU 7 (1)

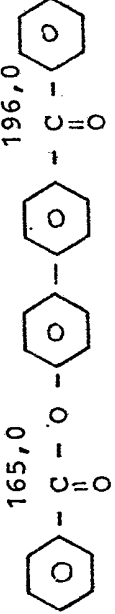
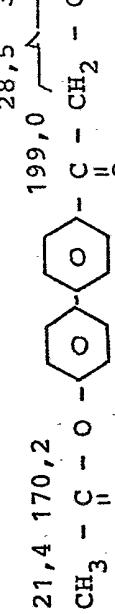
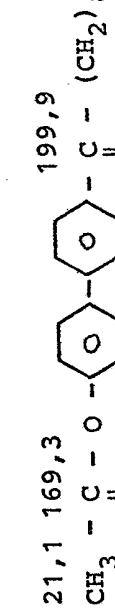
N° du composé	Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge. (cm ⁻¹)	Paramètres de RMN
(11)	Structure COO 1720 Structure CO 1640	 <p>165,0 196,0</p> <p>122,3 (d), 126,9 (d), 128,3 (d), 128,6 (d), 129,9 (d), 130,2 (d) 130,7 (d), 132,3 (d), 133,7 (d), 136,4 (s), 137,7 (s), 137,8 (s) 144,3 (s), 151,2 (s), 165,0 (s)</p>
(12)	Structure COO 1750 Structure CO 1670 Structure COOH 1700	 <p>21,4 170,2 28,5 33,8 174,8</p> <p>199,0</p> <p>CH₃ - C(=O) - O - C₆H₄ - O - C(=O) - CH₂ - C(=O) - OH</p> <p>123,1 (d), 127,5 (d), 128,7 (d), 129,2 (d), 135,7 (s), 137,0 (s) 144,4 (s), 151,2 (s)</p>
(13)	Structure COO 1750 Structure CO 1670	 <p>21,1 169,3 199,9 14,1</p> <p>CH₃ - C(=O) - O - C₆H₄ - O - C(=O) - CH₃</p> <p>Ar. 122,1 (d), 127,1 (d), 128,2 (d), 128,6 (d), 135,8 (s), 137,6 (s), 144,5 (s), 150,8 (s), A&K, 22,7, 24,5, 25,0 29,3, 29,5, 31,9, 34,4, 38,7</p>

TABLEAU 7 (2)

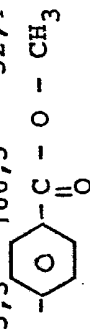
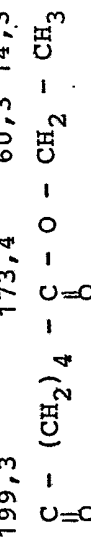
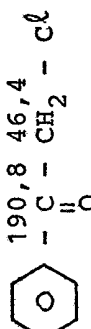
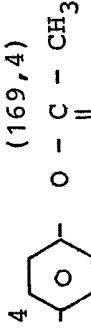
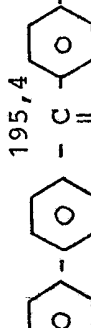
(14)	Structure COO 1750	21,1 169,1 	195,3 166,3 52,4
	Structure CO 1720		
	Structure CO 1640	Ar. 122,2 (d), 127,1 (d), 128,4 (d), 129,7 (d); 130,7 (d), 133,4 (s), 135,9 (s), 137,6 (s), 141,7 (s), 144,9 (s), 151,2 (s)	
(15)	Structure COO 1750	21,1 169,3 	199,3 173,4 60,3 14,3
	Structure CO 1720		
	Structure CO 1670	Ar. 122,1 (d), 127,1 (d), 128,2 (d), 128,6 (d), 135,7 (s), 137,5 (s), 144,6 (s), 150,8 (s), Alk. 23,7, 24,7, 34,2, 38,2	
(16)	Structure COO 1750	20,4 168,6 	190,8 46,4
	Structure CO 1690	Ar. 122,0 (d), 126,6 (d), 127,7 (d), 128,8 (d), 133,1 (s), 136,0 (d), 144,2 (s), 150,7 (s)	
(17)	Structure COO 1770	169,4 	168,1 (169,4)
	Structure CO 1750	CH3 - C(=O) - O - 	195,4 21,3 O (21,0)
	Structure CO 1650	122,2 (d), 123,8 (d), 127,2 (d), 128,5 (d), 130,3 (d), 130,7 (d), 135,0 (d), 116,7 (s), 135,6 (s), 136,9 (s), 137,6 (s), 144,8 (s), 150,9 (s), 151,5 (s)	

TABLEAU 7 (3)

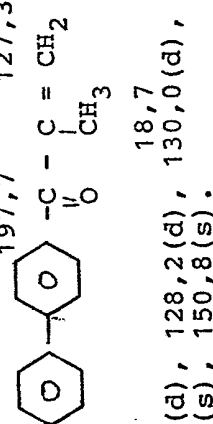
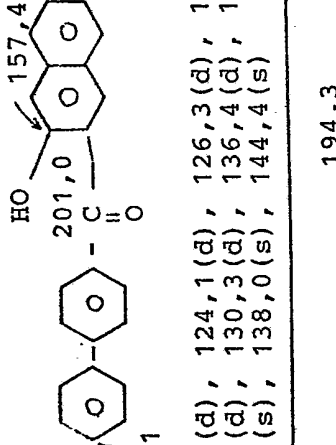
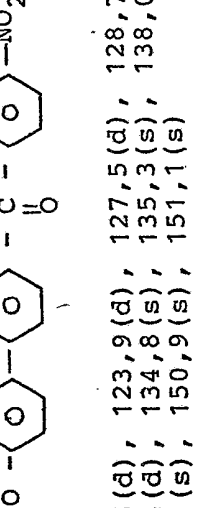
(18)	Structure COO 1750 Structure CO 1640	<p>21,1 169,3 197,7 127,3</p>  <p>122,1(d), 126,8(d), 128,2(d), 130,0(d), 128,5(s), 136,4(s), 137,7(s), 143,8(s), 150,8(s).</p> <p>18,7</p>
(19)	Structure COO 1750 Structure CO 1640	<p>21,1 169,2 151,1 201,0 157,4</p>  <p>112,5(d), 122,2(d), 124,1(d), 126,3(d), 127,1(d), 128,4(d), 129,6(d), 129,8(d), 130,3(d), 136,4(d), 121,4(s), 126,9(s), 136,9(s), 137,5(s), 138,0(s), 144,4(s)</p>
(20)	Structure COO 1730 Structure CO 1650	<p>167,9 194,3</p>  <p>122,2(d), 123,6(d), 123,9(d), 127,5(d), 128,7(d), 130,7(d), 130,9(d), 131,4(d), 134,8(s), 135,3(s), 138,0(s), 143,1(s), 145,1(s), 150,1(s), 150,9(s), 151,1(s)</p>

TABLEAU 7(5)

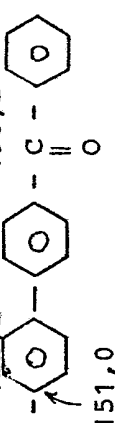
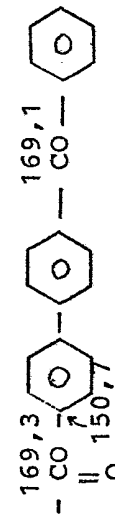
(24)	Structure COO 1740 Structure CO 1640	<p>127,5 165,7 122,2 196,2</p>  <p>Ar. 126,8(d), 128,3(d), 130,0(d), 130,7(d), 132,4(d), 135,7(s), 137,5(s), 137,7(s), 144,3(s), 151,0</p>
(25)	Structure COO 1750 Structure CO 1640	<p>21,1 169,3 169,1</p>  <p>Ar. 122,1(d), 126,8(d), 128,3(d), 129,9(d), 130,6(d), 132,3(d), 136,9(s), 137,6(s), 144,2(s)</p>

TABLEAU 8

N° du composé	N° du composé de départ	Produit de formule générale (IV)	Point de fusion (°C)	Rendement (%)	Analyse élémentaire calculé	Analyse élémentaire trouvée
(31)	(11)		194,0 à 195,5	94	C: 83,19 H: 5,14	C: 83,00 H: 5,13
(32)	-		196 à 197	74	C: 73,90 H: 4,21	C: 73,91 H: 4,21
(33)	(12)		228 à 230	86	C: 71,10 H: 5,22	C: 70,97 H: 5,13
(34)	(13)		138 à 140	73	C: 81,44 H: 8,70	C: 81,53 H: 8,79
(35)	(14)		>250	62	C: 75,46 H: 4,43	C: 75,32 H: 4,21
(36)	(15)		107 à 127	71	C: 72,47 H: 6,08	C: 72,25 H: 6,02
(37)	(21)		230 à 232	65	C: 78,61 H: 4,86	C: 78,85 H: 4,91

TABLEAU 9 (1)

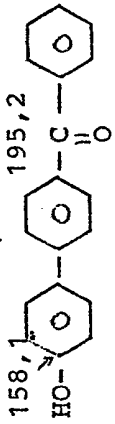
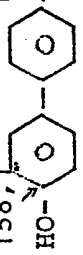
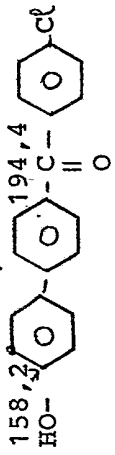
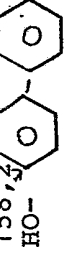
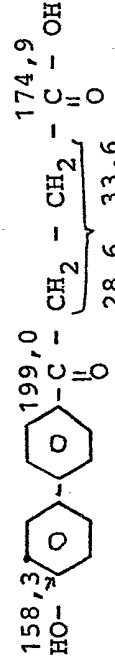
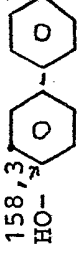
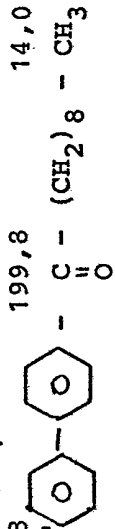
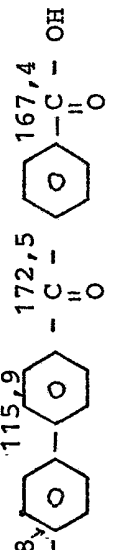
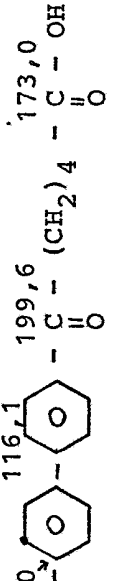
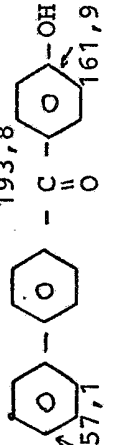
N° du composé	Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge (cm ⁻¹)	Paramètre de RMN
(31)	Structure HO 3400 Structure CO 1640	 <p>158,1 HO--C(=O)OH 116,0 195,2</p> <p>Ar : 125,8(d), 128,2(d), 128,5(d), 129,5(d), 130,5(d) 132,3(d), 134,6(d), 137,4(s), 144,3(s)</p>
(32)	Structure HO 3500 à 3600 Structure CO 1640	 <p>158,2 HO--C(=O)OH 116,2 194,4</p> <p>Ar. 126,0(d), 128,4(d), 129,8(d), 130,6(d), 131,5(d), 129,7(s), 134,5(s), 136,1(s), 137,7(s)</p>
(33)	Structure HO 3250 à 3300 Structure CO 1680 Structure COO 1710	 <p>158,3 HO--C(=O)OCH3 116,6 199,0</p> <p>Ar. 126,5(d), 128,8(d), 129,2(d), 130,2(s), 134,8(s), 145,2(s)</p>

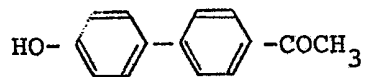
TABLEAU 9 (2)

(34)	Structure HO 3350 Structure CO 1670	<p>150,8 HO-</p> <p>Ar : 126,0(d), 128,2(d), 128,7(d), 129,8(s), 134,7(s), 144,5(s), Alk : 22,2, 24,2, 28,8, 29,0, 31,4, 31,4, 33,9</p>
(35)	Structure HO 3400 Structure CO 1640 Structure COO 1700	<p>157,8, HO-</p> <p>Ar: 125,7(d), 127,9(d), 129,0(d), 130,1(d), 129,6(s), 132,5(s), 134,1(s), 136,1(s)</p>
(36)	Structure HO 3400 Structure CO 1670 Structure COO 1710	<p>158,0, HO-</p> <p>Ar: 126,0(d), 128,2(d), 128,6(d), 129,8(s), 134,7(s), 144,7(s) Alk : 23,5, 24,3, 33,7, 59,9</p>
(37)	Structure HO 3250 à 3450 Structure CO 1630	<p>157,1 HO-</p> <p>125,6(d), 128,1(d), 130,0(d), 132,3(d) 128,1(s), 129,6(s), 135,7(s), 143,5(s)</p>

cali, puis on agite à température ambiante pendant plusieurs heures.

Lorsque la réaction est achevée, la solution de tétrahydrofuranne est concentrée, ce qui donne 19 g d'hydroxy-4

5 acétyl-4' biphényle :



Point de fusion : 207,5° à 208,5°C.

10 Rendement : 91%.

EXEMPLES 18 à 24

Des acyloxy-4 acyl-4' biphényle sont hydrolysés selon le mode opératoire de l'exemple 17. Les résultats sont donnés dans le tableau 10 à la page suivante.

15

TABLEAU 10

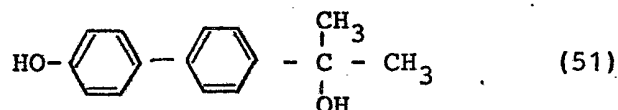
Exem- ple N°	Composé de formule générale (VIII)	Alca- li	Solvant	Durée de ré- action	Composé de formule générale (IX)	Ren- de- ment (%)	Point de fusion (°C)
18.		NaOH	Tetra- hydro- furane	2		74	196~197
19	$\text{CH}_3\text{COO}-$	NaOH	ditto	2		86	228~230
20	$\text{CH}_3\text{COO}-$	NaOH	ditto	2		65	230~232
21	$\text{CH}_3\text{COO}-$	NaOH	ditto	2		73	138~140
22	$\text{CH}_3\text{COO}-$	NaOH	ditto	2		62	> 250
23	$\text{CH}_3\text{COO}-$	NaOH	ditto	2		71	107~127
24		NaOH	ditto	2		94	193.5~ 194.5

EXEMPLE 25Production d'hydroxy-4 (hydroxy-1 isopropyl)-4' biphényle (51)

5 g de magnésium sec et 80 ml d'éther sont chargés dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un tube dessiccateur au chlorure de calcium, et refroidi à 0°C. On y introduit sous agitation, 15 ml d'iodure de méthyle, et on laisse la réaction se dérouler pendant 3 heures. On y ajoute alors une solution de 10 g d'acétoxy-4 acétyl-4' biphényle (1) dans 100 ml de tétrahydrofurane, et on laisse la réaction s'effectuer sous agitation, à température ambiante pendant 1 heure.

La solution réactionnelle est versée sur un mélange eau/glace contenant de l'acide chlorhydrique, et les cristaux ainsi formés sont séparés.

Ce précipité blanc jaunâtre résultant est recristallisé à partir de benzène pour donner 7,5 g d'hydroxy-4 (hydroxy-1 isopropyl)-4' biphényle (51) sous forme de cristaux:



Rendement 83,5%

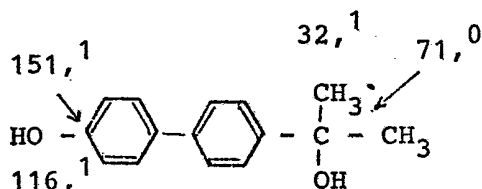
Point de fusion : 187,5° à 189°C.

Analyse élémentaire :	C (%)	H (%)
calculé :	78,92	7,06
trouvé :	78,73	6,98

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

structure OH : 3350 cm⁻¹

Paramètre de RMN (C¹³, dans DMSO)

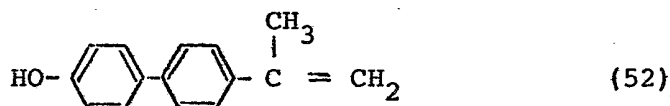


125,3 (C)	125,6 (D)	127,8 (D)
131,3 (S)	138,1 (S)	148,8 (S)

EXEMPLE 26Production d'hydroxy-4 isopropényl-4' biphényle (52)

5 20 ml de diméthyl sulfoxyde et 10 g d'hydroxy-4 (hydroxy-2 propyl-2)-4' biphényle (51), obtenus dans l'exemple 25, sont chargés dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur pour obtenir une solution homogène. On introduit dans la solution 2,5 g de chlorure de zinc, et l'10 on chauffe à 180°C pour le dissoudre, ce qui donne une solution jaune.

On ajoute à cette solution, sous agitation, 2,5 g d'acide trichloracétique, et l'on poursuit l'agitation à 180°C pendant 3 minutes. La solution réactionnelle est refroidie à température ambiante et est versée dans de l'eau ; 15 les cristaux ainsi formés sont séparés. On les dissout dans de l'acétone et on extrait avec de l'hexane. Après concentration destinée à éliminer l'hexane, les cristaux résultants sont recristallisés à partir de benzène, ce qui donne 20 ne 5,3 g de cristaux blancs.



Rendement : 57,5%

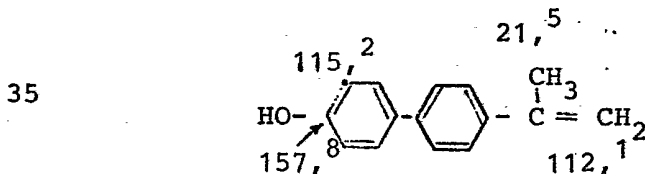
25 Point de fusion : 199° à 201°C.

Analyse élémentaire :	C(%)	H(%)
calculé :	85,68	6,71
trouvé :	85,32	6,57

Caractéristiques d'absorption dans l'infrarouge :

30 structure OH :	3400 cm ⁻¹
structure C=C :	1620 cm ⁻¹

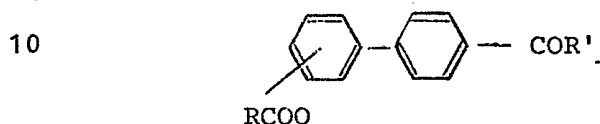
Paramètre de RMN (C¹³, dans DMSO)



Revendications

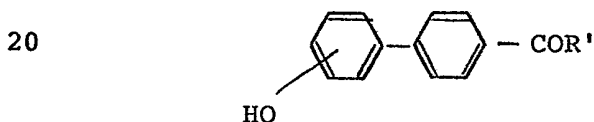
1. Nouveaux dérivés de biphényle, comportant des groupements fortement réactifs, caractérisés en ce qu'ils présentent en position -2 ou -4, un groupement hydroxyle ou acyloxy, et en position -4', un groupement acyle, hydroxyalkyle, hydroxyalkényle ou vinyle, ces groupements étant éventuellement substitués.

2. Dérivé de biphényl selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule :



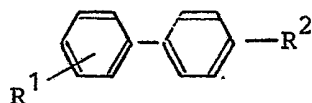
dans laquelle R est un groupe alkyle ou alkényle inférieur, ou un groupe aryle éventuellement substitué, et R' est un groupe alkyle inférieur, alkényle inférieur, ou aryle, pouvant être substitué.

3. Dérivé de biphényle selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule :



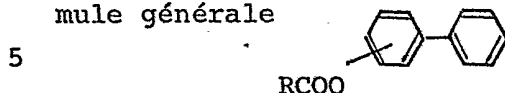
dans laquelle R' est un groupe alkyle inférieur ou aryle, éventuellement substitué.

4. Dérivé de biphényle selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule



dans laquelle R¹ est un groupe hydroxyle et R² est un groupe hydroxy-1 isopropyle ou un groupe isopropényle, ou bien R¹ est un groupe acétoxy et R² est un groupe isopropényle.

5. Procédé pour la production d'un dérivé de biphenyle selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fait réagir un acyloxy-2 ou -4 biphenyle de formule générale



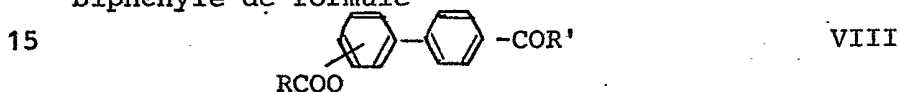
avec un halogénure d'acyle de formule générale



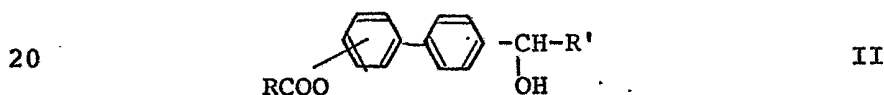
ou un anhydride d'acide de formule générale



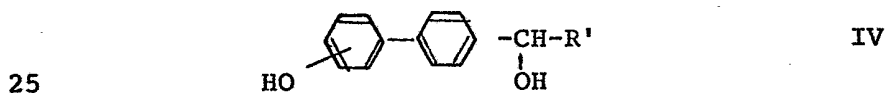
en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts, dans un solvant inerte, pour obtenir un acyloxy -2 ou -4 acyl-4' biphenyle de formule



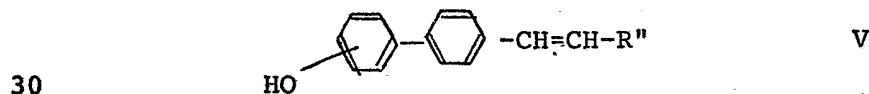
on réduit ce composé VIII pour former un acyloxy-2, ou -4, (hydroxy-1 alkyl)-4' biphenyle de formule



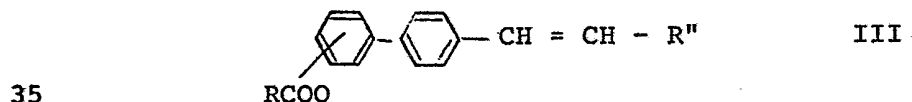
ou un hydroxy-2 ou -4 (hydroxy-1 alkyl)-4' biphenyle de formule



on déshydrate ce composé IV pour former un hydroxy-2 ou -4 (alkényl-1 -4' biphenyle de formule



que l'on peut acyler pour former l'acyloxy-2 ou -4 (alkényl-1)-4' biphenyle de formule



6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur de Friedel-Crafts est AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 ou $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

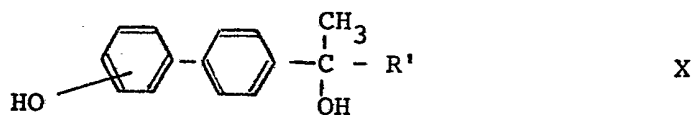
7. Procédé selon une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le solvant inerte est un hydrocarbure aliphatique saturé inférieur halogéné, CS_2 ou nitrobenzène.

8. Procédé selon une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la réduction du composé VIII s'opère avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique, en particulier un métal du groupe du platine, ou un métal de transition, ou bien avec un hydrure métallique.

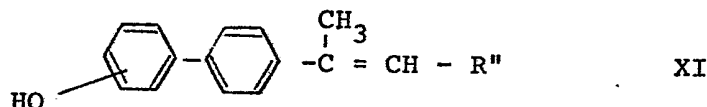
9. Procédé selon une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la déshydratation du composé IV est réalisée par chauffage en présence de chlorure de zinc et d'acide trichloracétique.

10. Procédé pour la production d'un hydroxy-2 ou -4 acyl-4' biphényle, par hydrolyse, de préférence en présence d'un alcali, d'un composé de formule VIII.

11. Procédé pour la production d'un dérivé de biphényle, caractérisé en ce qu'on soumet un composé de formule VIII à une réaction de Grignard avec du magnésium et un halogénure de méthyle dans l'éther, pour former un hydroxy-2 ou -4 (hydroxy-1 méthyl-1 alkyl)-4' biphényle de formule X

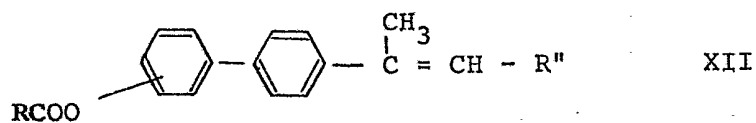


que l'on peut ensuite déshydrater pour obtenir un hydroxy-2 ou -4 (méthyl-1 alkényl)-4' biphényle de formule XI



lequel peut être ensuite acylé en acyloxy-2 ou -4 (méthyl-1 alkényl)-4' biphényle de formule XII

53



R et R' étant chacun un groupe alkyle éventuellement substitué et R'' étant un groupe alkyl éventuellement substitué, comportant un nombre de carbone inférieur à celui de R', ou un atome d'hydrogène.