

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27818

(54)

Procédé pour réaliser simultanément la disproportionation et le blanchiment des colophanes.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 F 1/04.

(22)

Date de dépôt..... 30 décembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 22 janvier 1980, n° 114 159.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 24-7-1981.

(71)

Déposant : Société dite : HERCULES INCORPORATED, résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : David Samuel Breslow.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

"Procédé pour réaliser simultanément la disproportionation et le blanchiment des colophanes".

L'invention concerne un procédé permettant de réaliser simultanément la disproportionation (ou dismutation) et le blanchiment d'une colophane et de mélanges de colophanes.

Le terme "colophane" tel qu'il est utilisé ici doit s'entendre comme comprenant la colophane d'huile de tall, la colophane de bois, la colophane de gomme ou gemme, des mélanges contenant l'une quelconque de ces substances et, en général, n'importe quelle matière contenant des acides du type abiétique, y compris des fractions d'huile de tall contenant diverses proportions de colophane et d'acides gras.

Le principal constituant de la colophane est l'acide abiétique et des isomères de cet acide, y compris les acides néoabiétique, lévopimarique, palustrique, aussi bien que les acides dihydroabiétique, déhydroabiétique, pimarique et isopimarique. Etant donné que les doubles liaisons conjuguées de l'acide abiétique rendent la colophane sensible à l'oxydation, il est important que la teneur en acide abiétique soit abaissée jusqu'à une valeur aussi basse que cela apparaît nécessaire pour assurer la stabilité de la colophane en vue de ses utilisations industrielles particulières. Cet abaissement de la teneur en acide abiétique est réalisable par disproportionation, c'est-à-dire par le déplacement d'hydrogène dans l'acide abiétique de la colophane afin de le convertir en acides benzénoides, plus particulièrement en acide déhydroabiétique, lesquels acides sont dépourvus d'une conjugaison normale de doubles liaisons et sont donc plus stables à l'oxydation que l'acide abiétique.

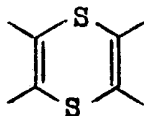
Il est connu qu'une disproportionation de la colophane est réalisable par chauffage en présence de divers catalyseurs parmi lesquels figurent l'iode, le bioxyde de soufre et des métaux nobles tels que le palladium et le platine. Ces catalyseurs ont plusieurs inconvénients, toutefois, y compris le caractère corrosif des systèmes catalytiques, le prix du catalyseur, et l'inaptitude à réaliser simultanément le blanchiment et la disproportionation de la colophane.

ne. Il a été mis au point d'autres catalyseurs qui éliminent au moins certains de ces inconvénients.

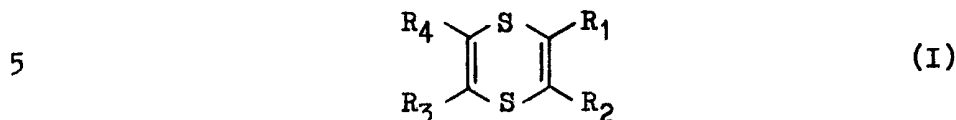
Par exemple, on a constaté qu'une distillation d'huile de tall en présence de sulfures de phénols permet d'obtenir
5 des condensats possédant une couleur et une stabilité améliorées (brevet US N° 3 377 333). La couleur d'une huile de tall a été aussi améliorée en chauffant l'huile de tall en présence d'un sulfure de phénol jusqu'à ce que l'on obtienne un éclaircissement substantiel de la couleur, cependant qu'
10 il n'est pas permis à la teneur en acide abiétique de la colophane présente de tomber au-dessous de 15 % (brevet US N° 3 423 389). On a encore utilisé ces sulfures de phénols pour réaliser une disproportionation de colophane jusqu'à des teneurs en acide abiétique inférieures à 15 % (brevet US
15 N° 3 377 334), et pour produire une colophane, modifiée par disproportionation, résistance à la cristallisation (brevet US N° 3 872 073).

L'art antérieur décrit aussi des procédés pour blanchir et stabiliser la colophane d'huile de tall par chauffage
20 de la colophane en présence d'un polysulfure de 1,3,4-thiadiazole (brevet US N° 3 417 071). D'une manière analogue, des arylthiols (brevet US N° 3 649 612) et des thiophène-thiols (brevet URSS N° 602 521) ont été utilisés pour réaliser le blanchiment et la disproportionation d'une colophane.

25 L'invention a pour objet un procédé permettant de réaliser la disproportionation de colophane et qui consiste essentiellement à chauffer la colophane en présence d'un dérivé du type dithiine à une température comprise entre environ 150°C et environ 300°C, pendant un temps d'une durée comprise
30 se entre environ 1 heure et environ 10 heures. Les dérivés du type dithiine sont des composés hétérocycliques du soufre qui agissent comme catalyseurs de disproportionation et comme agents de blanchiment à l'égard de la colophane et des mélanges de colophane et d'acides gras. Ils comportent la
35 structure suivante contenant du soufre hétérocyclique :



Comme exemples de tels dérivés du type dithiine, on peut notamment citer des composés représentables par la formule (I) suivante :

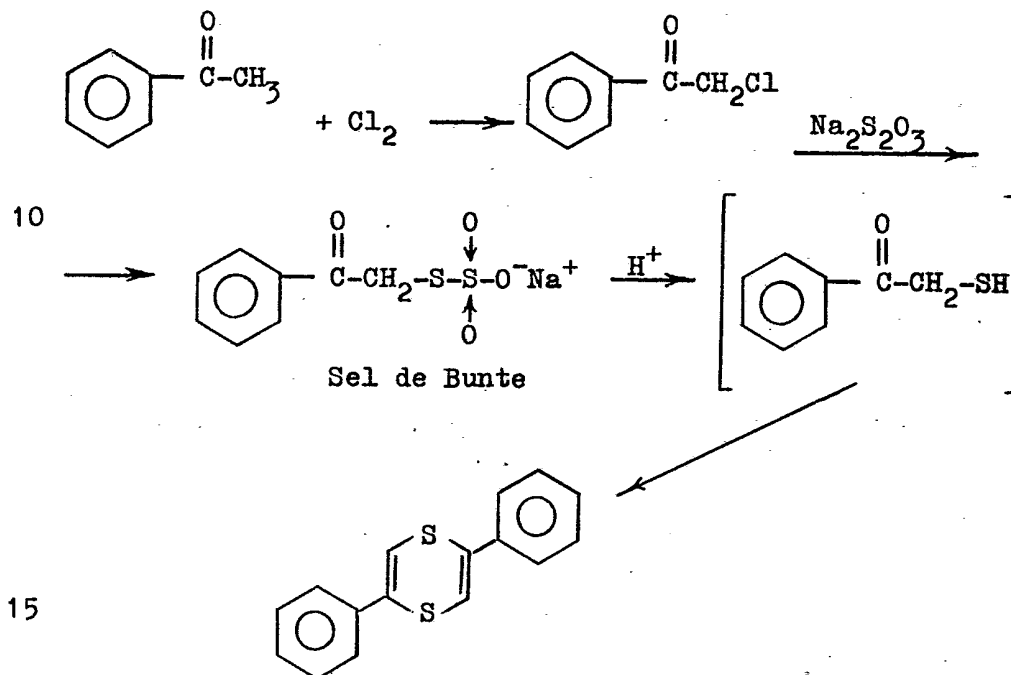


dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont choisis parmi hydrogène ; aryle tel, par exemple, que phényle et naphthyle ; aryle substitué tel, par exemple, qu'alcoylaryle tel que p-méthylphényle, alcoxyaryle tel que p-méthoxyphényle, aryle aryl-substitué tel que p-phényl-phényle, aryle nitro-substitué tel que m-nitrophényle et p-nitrophényle, aryle halogéno-substitué tel que p-fluorophényle, p-bromophényle et p-chlorophényle ; alcoyle tel, par exemple, qu'alcoyle en C_1-C_4 ; halogéno tel, par exemple, que bromo ; nitro ; cyano ; et des radicaux hétérocycliques tels, par exemple, que thiényle ; et au moins un des substituants R_1 , R_2 , R_3 et R_4 est autre d'hydrogène. Parmi des dérivés préférés du type dithiine figurent ceux dans lesquels R_1 et R_3 dans la formule (I) sont identiques et autres qu'hydrogène. Parmi ces dérivés préférés du type dithiine, on peut notamment citer les composés suivants : 2,5-diphényldithiine ; 2,5-di(2-naphtyl)dithiine ; 2,5-di-p-méthylphényl)dithiine ; 2,5-di(p-méthoxyphényl)dithiine ; 2,5-di(p-phénylphényl)dithiine ; 2,5-di(p-nitrophényl)dithiine ; 2,5-di(m-nitrophényl)dithiine ; 2,5-di(p-fluorophényl)dithiine ; 2,5-di(p-chlorophényl)dithiine ; 2,5-di(p-bromophényl)dithiine ; 2,5-diphényl-3,6-diméthylldithiine ; 2,5-diphényl-3,6-dibromodithiine ; 2,5-diphényl-3,6-dinitrodithiine ; 2,5-diphényl-3-nitrodithiine ; 2,3,5,6-tétracyanodithiine ; et 2,5-dithiényldithiine. Un dérivé du type dithiine plus particulièrement préféré est la 2,5-diphényldithiine.

Les dérivés des types arylldithiine et aryl(substitué)-dithiine utilisés lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention peuvent être préparés en faisant réagir des alpha-halogéno-acétophénonés, éventuellement substitués, avec du thiosulfate de sodium afin de former des sels de Bunte. Les sels de Bunte sont ensuite hydrolysés, avec un

acide, en phénacylthiols qui subissent une fermeture de cycle bimoléculaire aboutissant à la production du dérivé du type dithiine.

La préparation de la 2,5-diphényldithiine est illustrée ci-dessous à titre d'exemple de ce processus de synthèse :



Les dérivés d'aryl-dithiine et d'aryl(substitué)-dithiine ainsi préparés peuvent ensuite être admis à réagir de nouveau afin de produire des dérivés de dithiine tri- et tétra-substitués. Par exemple, on peut soumettre de la 2,5-diphényldithiine à des conditions de bromuration afin de produire de la 2,5-diphényl-3,6-dibromodithiine. D'une manière analogue, une nitration de la 2,5-diphényldithiine produit de la 2,5-diphényl-3-nitrodithiine dont une nouvelle nitration produit de la 2,5-diphényl-3,6-dinitrodithiine.

25 Lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il est possible de maîtriser à volonté le degré de disproportionation en ajustant les conditions de réaction et la quantité de dérivé de dithiine. Dans les mêmes conditions de réaction, c'est-à-dire durée de réaction et température,

30 plus la quantité de dérivé de dithiine utilisée est grande, plus la teneur en acide abiétique de la colophane

traitée est faible.

La quantité utilisée de dérivé de dithiine est généralement dans la gamme d'environ 0,01 % à environ 5 %, et plus avantageusement d'environ 0,1 à 2,0 % du poids de colophane.

5 Le dérivé de dithiine peut être mélangé avec la colophane à la température ambiante ordinaire, après quoi on chauffe la colophane jusqu'à la température de réaction, ou à une température intermédiaire quelconque.

Bien que l'on puisse mettre en oeuvre le procédé à une
10 température située dans la gamme d'environ 150°C à environ 300°C pendant d'environ 1 heure à environ 10 heures, les durées des temps de réaction les plus longues correspondant de préférence aux températures plus basses, il est considéré comme préférable de conduire le procédé à des températures
15 d'environ 260°C à environ 300°C pendant environ de 3 à 8 heures.

On peut conduire la disproportionation sous une pression supérieure ou au moins égale à la pression atmosphérique, les pressions plus élevées étant avantageuses lorsqu'on
20 utilise des dérivés de dithiine volatils, afin de minimiser leur vaporisation. La disproportionation est généralement, bien que non nécessairement, effectuée sous une atmosphère inerte, telle qu'une atmosphère d'azote, d'argon ou de vapeur d'eau, afin de minimiser une oxydation.

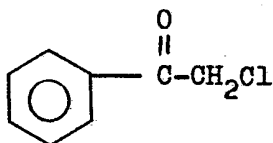
25 Les produits résultant de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont adéquats en vue d'une grande variété d'utilisations, par exemple pour préparer des émulsifiants servant à réaliser la polymérisation en émulsion de monomères non saturés.

30 Le procédé selon l'invention est illustré par les exemples suivants, bien entendu non limitatifs, dans lesquels toutes les quantités (parties) et proportions (pourcentages) sont exprimées en poids. Dans ceux des exemples qui illustrent l'utilisation de dérivés de dithiine comme catalyseurs
35 de disproportionation de la colophane (c'est-à-dire les exemples 1 à 24), on mesure le degré de disproportionation de la colophane par le taux de conversion de l'acide abiétique en acide déhydroabiétique. Par conséquent, on détermine les

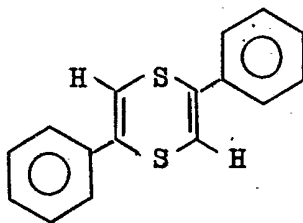
pourcentages d'acide abiétique et d'acide déhydroabiétique dans la colophane par analyse ultraviolette (UV) avant et après disproportionation (et, dans quelques exemples, à des stades intermédiaires au cours de la disproportionation). Le 5 degré de blanchiment de la colophane au cours de la disproportionation est déterminé (à moins qu'il soit indiqué une autre manière) en comparant la couleur des colophanes à celles des étalons officiels de qualités de colophanes fournis par l'U.S. Department of Agriculture. Il est désirable 10 aussi que la teneur en acide libre de la colophane demeure sensiblement inchangée dans les colophanes initiales et dans les colophanes ayant subi une disproportionation. Par conséquent, les valeurs des indices d'acide des colophanes sont indiquées dans les exemples.

15 Exemple A. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-diphényldithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 58, page 262 (1936).

A 128 g de pentahydrate de thiosulfate de sodium 20 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 152 ml d'eau, on ajoute 78 g d'alpha-chloroacétophénone possédant la formule



On agite le mélange à 60°C pendant 2 heures, ce qui donne 25 une solution limpide. On y ajoute ensuite 152 ml d'éthanol et 304 ml de HCl aqueux concentré, et on agite le mélange résultant à reflux pendant 4 heures. Il se forme une huile insoluble. Par refroidissement, il se sépare un solide jaune semi-cristallin, à bas point de fusion, qu'on lave et que 30 l'on fait cristalliser. Des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par spectre de masse prouvent que le produit est de la 2,5-diphényldithiine possédant la formule:



Exemple 1.— Cet exemple illustre la disproportionation de colophane d'huile de tall réalisée en utilisant de la 2,5-diphényldithiine comme catalyseur.

On purge un récipient adéquat par balayage avec un courant d'azote, et on le charge avec des fragments de colophane d'huile de tall fraîchement concassée. La colophane d'huile de tall comprend 89,4 % d'acides de colophane et 3,1 % d'acides gras, possède un indice de saponification aqueuse de 180 et contient 721 ppm de soufre. On chauffe 100 parties de cette résine jusqu'à 280°C et on y ajoute 1 partie de 2,5-diphényldithiine. On chauffe le mélange à $280 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant six heures, on le refroidit jusqu'à environ 150°C et on l'analyse. Les résultats sont présentés dans le Tableau I ci-après. Il convient de noter que la teneur en acide abiétique de la colophane initiale interfère avec la mesure précise de la teneur en acide déhydroabiétique dans cette colophane initiale et que, par conséquent, la précision des mesures n'est pas meilleure que $\pm 5\%$.

	Tableau I			
	Indice d'acide	Couleur	Acide abiétique %	Acide déhydroabiétique %
Colophane d'huile de tall initiale	172	WG	47	20 ± 5
Colophane ayant subi la disproportionation	156	-	0	38

Exemples 2 à 4.— On répète le procédé décrit dans l'exemple 1, mais en utilisant diverses proportions de 2,5-diphényldithiine. On prélève des échantillons à partir de chaque mélange réactionnel, après chauffage pendant 2 heures, 4 heures et 6 heures, pour analyse. On obtient ainsi les résultats présentés dans le Tableau II ci-après.

Tableau II

Exemple	Catalyseur % (a)	Durée (heures)	Indice d'acide	Couleur	Acide abiétique %	Acide déhydroabiétique %
Colophane d'huile de tall initiale	-	-	172	WG	47	20 ± 5
10 2	0,25	2	155	-	8,6	39
		4	148	-	5,3	42
		6	144	X ₃	3,5	42
3	0,50	2	153	-	6,0	39
		4	143	-	3,0	39
15 6		6	136	X ₃	1,3	40
4	0,75	2	161	-	1,9	35
		4	156	-	0,63	36
		6	154	X ₂	0,49	36

(a) Pourcentage en poids sur la base du poids de la colophane.

20

Exemples 5 à 7. - On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant diverses colophanes. Dans chacun des exemples suivants, la colophane initiale (désignée comme "témoin") est disproportionnée à 280°C pendant 6 heures en utilisant 1 % en poids (sur la base du poids de la colophane) de 2,5-diphényldithiine. Les résultats sont présentés dans le Tableau III ci-après :

Tableau III

Ex. n°	Colophane	Indice d'acide	Couleur	Acide abiétique %	Acide déhydroabiétique %
5	M-bois Témoin	161	I ₃	52	10 ± 5
	Disproportionnée	148	WW ₀	1,1	26
35 6	Gomme Témoin	168	K ₄	74	10 ± 5
	Disproportionnée	156	X ₂	0,21	26
7	Huile de tall Témoin	177	12+ (c)	30	20 ± 5
	(b) Disproportionnée	155	11 (c)	2,1	18

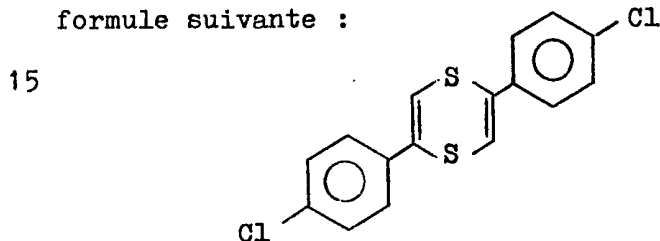
(b) "Pamak 45" (Hercules Incorporated) acides de colophane 44,4 %, acides gras 48,7 % ; indice de saponification aqueuse 180 ; soufre 445 ppm.

40

(c) Couleur Gardner en utilisant un comparateur Hellige.

Exemple B.— Cet exemple illustre la préparation de 2,5-di(p-chlorophényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, page 887 (1972).

- 5 A 43 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 52 ml d'eau, on ajoute 38,4 g d'alpha-bromo-p-chloroacétophénone dans 20 ml de dioxanne. On agite ce mélange à 60°C pendant 2 heures. On ajoute ensuite 30 ml d'éthanol et 99 ml de HCl concentré et on chauffe le mélange résultant 4 heures à reflux. Il se forme une
- 10 huile jaune insoluble. Après refroidissement, il se sépare un solide jaune à bas point de fusion qu'on lave et que l'on fait cristalliser. Une analyse par RMN montre que le produit est une 2,5-di-p(chlorophényl)dithiine, représentable par la formule suivante :



- Exemple 8. Cet exemple illustre la disproportionation d'une colophane d'huile de tall effectuée en utilisant de la
- 20 2,5-di(p-chlorophényl)dithiine comme catalyseur.

On purge un récipient adéquat en y faisant passer un courant d'azote, puis on le charge avec des fragments de colophane d'huile de tall fraîchement concassée. C'est la même colophane d'huile de tall que celle utilisée dans l'ex-

25 emple 1. On chauffe 100 parties de cette colophane jusqu'à 200°C et on y ajoute 1 partie de 2,5-di(p-chlorophényl)dithiine. On chauffe le mélange à 200°C pendant 2 heures, et à ce stade on prélève un échantillon pour analyse. On élève la température du mélange jusqu'à 240°C, on la maintient à

30 cette valeur pendant 2 heures, on prélève alors un autre échantillon, et on l'analyse. On porte ensuite la température à 280°C, et on chauffe le mélange réactionnel à cette température pendant encore deux heures de plus. On prélève alors un échantillon final et on l'analyse. On obtient les

35 résultats présentés dans le Tableau IV ci-après.

Tableau IV

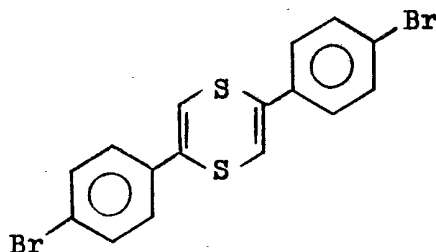
	Indice d'a- cide	Cou- leur	Acide abiétique % après		
			2 heures	4 heures	6 heures
5 Colophane d'huile de tall initiale	172	WG	-	-	47
Colophane dispro- portionnée	158 (d)	X (d)	39	20	4

(d) Après 6 heures.

10 Exemple C.- Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-di(p-bromophényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, page 887 (1972).

A 48 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 57 ml d'eau, on ajoute 50 g d'alpha-bromo-p-bromoacétophénone et 20 ml de dioxanne. On agite le mélange à 60°C pendant 2 heures. On y ajoute ensuite 35 ml d'éthanol et 110 ml de HCl aqueux concentré, et on agite le mélange résultant à la température de reflux pendant 4 heures. Il se forme un solide jaune insoluble, à bas point de fusion, que l'on sépare, après quoi on le lave et on le fait cristalliser. Une analyse par RMN montre que le produit est de la 2,5-di(p-bromophényl)dithiine représentable par la formule suivante :

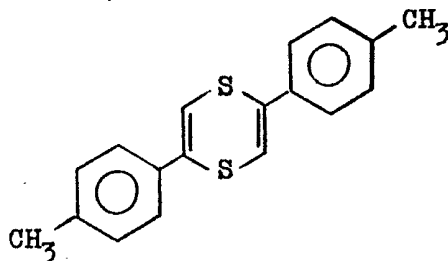
25



Exemple D.- Cet exemple illustre la préparation de 2,5-di-(p-méthylphényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, page 887 (1972).

A 67 g de p-méthylacétophénone dans 200 ml d'hexane à 15-17°C, on ajoute 80 g de brome au cours d'une période de 30 minutes. Il se sépare un solide mou, semi-cristallin et de bas point de fusion. A la suite d'une séparation de l'hexane, on obtient 124 g de cristaux d'un jaune-rouge auxquels on ajoute 150 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 180 ml d'eau. On

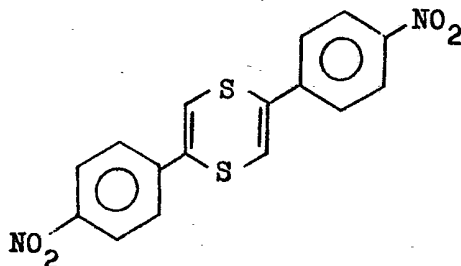
agite le mélange pendant une demi-heure pendant qu'on le ré-
 chauffe jusqu'à 60°C, après quoi on l'agite pendant 1 heure
 à 60°C. On refroidit le solution et on y ajoute 300 ml d'é-
 thanol. On refroidit ensuite le mélange jusqu'à 20°C. On
 5 obtient une masse cristalline blanche. On l'ajoute à un
 mélange de 240 ml de méthanol, 120 ml d'eau et 240 ml de HCl
 aqueux concentré, puis on agite le mélange résultant à la
 température de reflux pendant 12 heures. Il se sépare un
 solide cristallin mou que l'on recueille et que l'on fait
 10 cristalliser. Une analyse par RMN montre que ce produit est
 de la 2,5-di(p-méthylphényl)dithiine possédant la formule :



Exemple E.- Cet exemple illustre la préparation de la
 2,5-di(p-nitrophényl)dithiine en utilisant le mode opératoi-
 re décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9,
 page 887 (1972).

20 A 82,5 g de p-nitroacétophénone dans 200 ml d'acide
 acétique glacial à 20-25°C, on ajoute goutte à goutte, au
 cours d'une période de 30 minutes, 80 g de brome. On re-
 froidit la solution résultante jusqu'à 8°C. Il se forme,
 au cours du refroidissement, un précipité que l'on sépare
 25 par filtration, puis qui est lavé et partiellement séché.
 On obtient ainsi 109 g d'alpha-bromo-p-nitroacétophénone
 humide que l'on ajoute à 109 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 400 ml
 de méthanol à 70 %. On agite le mélange, on le chauffe jus-
 qu'à 60°C et on le laisse au repos pendant une nuit. On
 30 refroidit ensuite le mélange ; il se forme un précipité so-
 lide que l'on sépare par filtration et que l'on sèche. On
 ajoute le gâteau résultant à 600 ml d'eau, 600 ml d'acide
 acétique et 300 ml de HCl aqueux concentré. On agite ce
 mélange à la température de reflux pendant 6 heures. Il se
 35 forme un précipité rouge orangé que l'on recueille et que
 l'on sèche. Une analyse par RMN prouve que ce produit est

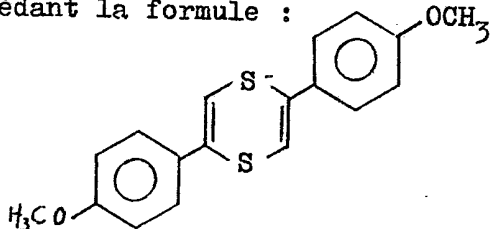
de la 2,5-di(p-nitrophényl)dithiine possédant la formule :



5

Exemple F. - Cet exemple illustre la synthèse de la 2,5-di(p-méthoxyphényl)dithiine réalisée en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, page 887 (1972).

10 A 28 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 50 ml d'eau et 150 ml d'éthanol, on ajoute 25 g d'alpha-bromo-p-méthoxyacétophénone. On agite le mélange à 50°C pendant 1 heure. A partir de la solution limpide résultante, on chasse par distillation environ 100 ml d'éthanol, ce qui laisse une pâte cristalline
15 blanche. On ajoute cette pâte à 100 ml d'eau, 160 ml d'acide acétique et 80 ml de HCl aqueux concentré, puis on chauffe le mélange résultant pendant 4 heures à la température de reflux. Il se sépare un solide jaune qui est recueilli par filtration, lavé et séché. Une analyse par RMN
20 de ce solide prouve qu'il est de la 2,5-di(p-méthoxyphényl)-dithiine, possédant la formule :

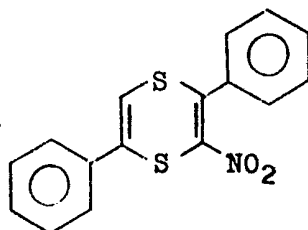


25 Exemple G. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-diphényl-3-nitrodithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 77, page 68 (1955).

On prépare une solution de 0,5 g d'urée dans 31,6 ml
30 de HNO_3 concentré, et on la dilue jusqu'à 50 ml avec de l'acide acétique glacial. A la température ambiante ordinaire et tout en agitant, on ajoute rapidement 4 ml de cette solution à une solution de 10 g de 2,5-diphényldithiine dans

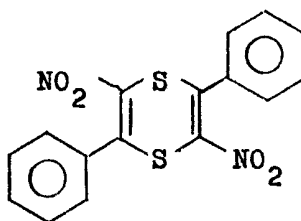
500 ml d'anhydride acétique. On laisse reposer la solution pendant 5 minutes, puis on la dilue avec 500 g de glace. On laisse reposer le mélange résultant pendant 3 heures au cours desquelles l'anhydride acétique s'hydrolyse. Il se forme un précipité rouge ; on le sépare par filtration, on le lave, on le sèche et on le fait recristalliser. Une analyse par RMN du produit prouve qu'il s'agit de la 2,5-diphényl-3-nitrodithiine qui possède la structure suivante :

10



Exemple H. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-diphényl-3,6-dinitrodithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 78, page 850 (1956).

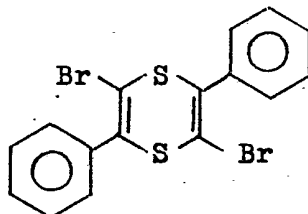
15 A 10 g de 2,5-diphényldithiine dans 250 ml d'anhydride acétique à 30°C, on ajoute goutte à goutte, en 10 minutes et tout en agitant, 10 ml d'une solution de nitration (31,6 ml de HNO₃ concentré et 0,5 g d'urée dilués jusqu'à 50 ml avec de l'acide acétique). Après 10 minutes d'agitation à
20 25°C, il se forme un précipité que l'on recueille. Une analyse par RMN prouve que ce produit est de la 2,5-diphényl-3,6-dinitrodithiine qui possède la structure suivante :



25 Exemple I. - Cet exemple illustre la préparation de 2,5-diphényl-3,6-dibromodithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 78, page 850 (1956).

A 8,5 g de 2,5-diphényldithiine dans 200 ml d'anhydride
30 acétique, on ajoute goutte à goutte, tout en agitant, une

solution de 10,4 g de brome dans 12 ml d'acide acétique glacial. On agite le mélange résultant pendant 15 minutes et on le refroidit, ce qui provoque la formation d'un précipité que l'on recueille. Son analyse par RMN prouve qu'il s'agit de la 2,5-diphényl-3,6-dibromodithiine qui possède la structure suivante :



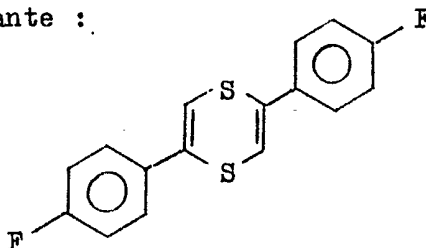
Exemples 9 à 15.— On utilise les dérivés de dithiine préparés dans les exemples C à I comme catalyseurs pour la disproportionation de la colophane d'huile de tall utilisée dans l'exemple 1 en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 8. L'indice d'acide, la couleur et la teneur en acide abiétique de chacun des produits de disproportionation ainsi obtenus sont indiqués dans le Tableau V ci-dessous, l'indice d'acide et la couleur étant mesurés après chauffage pendant 6 heures.

Tableau V

20	Ex. n°	Dérivé de dithiine provenant de l'ex.	Indice d'acide	Couleur	Acide abiétique % après		
					2 heures	4 heures	6 heures
		Colophane d'huile de tall initiale	172	WG	-	-	47
25	9	C	148	X-XA	44	21	7
	10	D	149	WW-X	38	18	3
	11	E	150	WW	39	25	9
	12	F	158	WW ₃	38	16	1,6
	13	G	154	X	41	32	14
30	14	H	151	WW	43	34	18
	15	I	140	WG	25	3,1	1,1

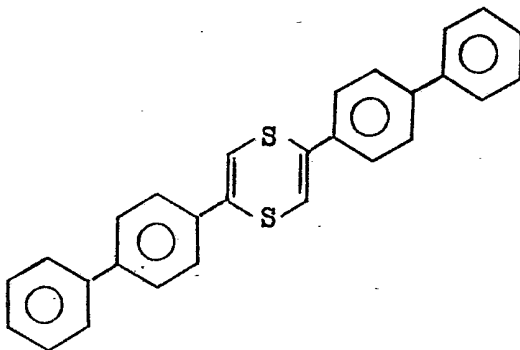
Exemple J.— Cet exemple illustre la préparation de 2,5-di(p-fluorophényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 35 13, page 57 (1976).

A 37 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 90 ml d'eau et 200 ml d'éthanol, on ajoute 25 g d'alpha-chloro-p-fluoroacétophénone. On agite le mélange résultant pendant 1 heure à 60°C, après quoi on en chasse l'éthanol par distillation, ce qui laisse un solide cristallin de couleur crème. On ajoute ce solide à 180 ml d'eau, 220 ml d'acide acétique et 110 ml de HCl aqueux concentré. On agite la solution résultante pendant 4 heures à la température de reflux. Il se sépare un solide que l'on recueille et dont l'analyse par RMN prouve qu'il s'agit de la 2,5-di(p-fluorophényl)dithiine possédant la structure suivante :



15 Exemple K. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-di(p-phénylphényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, page 887 (1972).

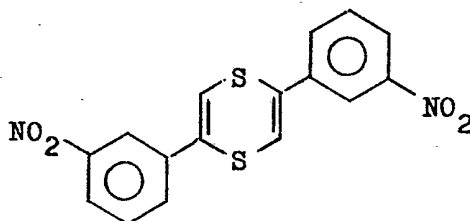
A 25 g d'acétylbiphényle dans 250 ml de dichlorure de méthylène à 20°C, on ajoute goutte à goutte, en 30 minutes et tout en agitant, 20,5 g de brome. On rectifie la solution par distillation, ce qui laisse un solide brun. On ajoute ce solide à 30 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 300 ml d'éthanol à 70 %. On agite le mélange résultant et on le chauffe jusqu'à 60°C et on l'y maintient pendant 1 heure. Il se forme un solide ; on le sépare, et on l'ajoute à un mélange de 235 ml d'eau, 480 ml d'acide acétique et 125 ml de HCl aqueux concentré. On agite le mélange résultant pendant 4 heures à la température de reflux. Par refroidissement, il se sépare un solide dont l'analyse prouve qu'il s'agit de la 2,5-di(p-phénylphényl)dithiine possédant la structure suivante :



Exemple L.- Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-di(m-nitrophényl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 58, page 262 (1936).

A 11 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 75 ml d'éthanol et 25 ml d'eau, on ajoute 10 g d'alpha-bromo-m-nitroacétophénone. On agite le mélange résultant pendant 2 heures à 60°C. A ce mélange, on ajoute 75 ml d'acide acétique glacial et 50 ml de HCl aqueux concentré. On agite le mélange pendant 4 heures à la température de reflux. Il se sépare un solide que l'on recueille et dont l'analyse prouve qu'il s'agit de la 2,5-di(m-nitrophényl)dithiine qui possède la structure :

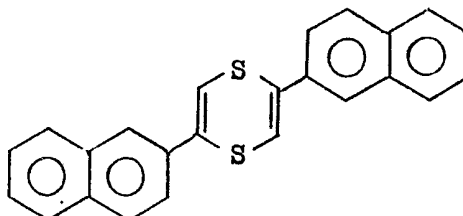
15



Exemple M.- Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-di(2-naphtyl)dithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 58, page 262 (1936).

A 60 g de 2-acétonaphtalène dans 200 ml de dichlorure de méthylène à 20°C, on ajoute, en 30 minutes et tout en agitant, 56,5 g de brome. On chasse par distillation le dichlorure de méthylène à partir du mélange, et on recueille ainsi une masse cristalline. On ajoute cette masse à 90 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 700 ml d'éthanol à 70 %. On agite le mélange résultant pendant 1 heure à 60°C. Il se forme un solide ; on le sépare et on l'ajoute à un mélange de 400 ml

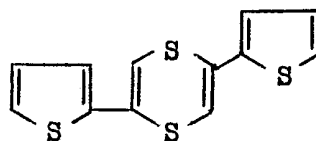
d'eau, 550 ml d'acide acétique et 225 ml de HCl aqueux concentré. On agite le mélange résultant pendant 4 heures à la température de reflux. Par refroidissement, il se sépare un solide que l'on recueille. Une analyse par RMN de ce produit prouve qu'il s'agit de la 2,5-di(2-naphtyl)dithiine, substance possédant la structure suivante :



Exemple N. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-dithiényldithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 79, page 1272 (1957).

On prépare du 2-chloroacétylthiophène en introduisant 42 g de chlore dans un mélange de 2-acétylthiophène et 200 ml de tétrachlorure de carbone à 25°C tout en agitant et sous lumière ultraviolette. On recueille le 2-chloroacétylthiophène sous la forme d'une masse cristalline.

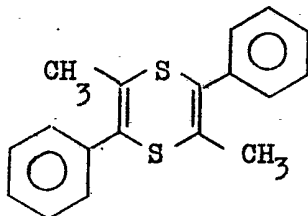
On ajoute 60 g de ce 2-chloroacétylthiophène à un mélange de 110 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 150 ml d'eau. On agite le mélange résultant pendant 2 heures à 60°C, puis pendant une heure de plus en le laissant refroidir. Il se forme un précipité que l'on recueille, et on en dissout 67,8 g dans un mélange de 250 ml d'eau, 250 ml d'éthanol, et 250 ml de HCl aqueux concentré. On agite la solution aqueuse résultante pendant 4 heures à la température de reflux, puis on la refroidit. On recueille une huile rouge foncé qui contient le produit désiré, la 2,5-dithiényldithiine qui possède la structure suivante :



Exemple O. - Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-diphényl-3,6-diméthyldithiine en utilisant le mode opé-

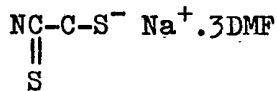
ratoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 58, page 262 (1936).

A 70 g de propiophénone dans 300 ml de chloroforme à 20-25°C, on ajoute, goutte à goutte et tout en agitant, en 5 1 heure, 80 g de brome. On chasse le chloroforme, ce qui laisse un liquide visqueux rouge auquel on ajoute 120 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau et 500 ml d'éthanol. On chauffe le mélange résultant à 60°C tout en l'agitant pendant 1 heure. Il se forme une pâte de couleur crème que l'10 on sépare et que l'on ajoute à 400 ml d'eau, 600 ml d'acide acétique et 300 ml de HCl aqueux concentré. On agite ce mélange pendant 4 heures à la température de reflux. Il se sépare un liquide visqueux rouge que l'on recueille et que l'on fait cristalliser. Une analyse par RMN prouve que ce 15 produit est de la 2,5-diphényl-3,6-diméthylthiine, qui possède la structure suivante :



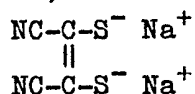
Exemple P.— Cet exemple illustre la préparation de la 20 2,3,5,6-tétracyanodithiine en utilisant le mode opératoire décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 84, pages 4746, 4756, 4772 (1962).

A 19,6 g de cyanure de sodium dans 120 ml de diméthylformamide (DMF) sec à 10-15°C, on ajoute goutte à goutte, en 25 agitant, 30,4 g de disulfure de carbone. On agite le mélange résultant à 10-15°C pendant 30 minutes et on y ajoute 200 ml d'alcool butylique tertiaire. On agite ce mélange à 45°C pendant 5 minutes, puis on le filtre. On refroidit le filtrat jusqu'à 0°C et il se forme ainsi un solide que l'on 30 sépare par filtration. Le produit obtenu est du cyanodithiocarbamate de sodium qui possède la structure :

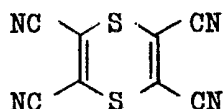


On dissout 106 g de cyanodithiocarbamate de sodium dans

340 ml de chloroforme. On conserve cette solution à la température ambiante ordinaire. Après 7 jours, la solution contient un précipité jaune. On centrifuge la solution, on recueille le solide, on le mélange avec de l'éther, on le
 5 sépare par filtration et on le sèche. On dissout ensuite le solide résultant dans 300 ml de méthanol bouillant. On filtre la solution chaude, et on concentre le filtrat jusqu'à environ la moitié de son volume. On refroidit la solution résiduelle et on la dilue avec 100 ml d'éther sec. Il se
 10 forme un précipité jaune que l'on recueille et que l'on fait recristalliser dans de l'éthanol. Ce produit est du disodium-cis-1,2-dicyanoéthène-1,2-dithiol possédant la structure :



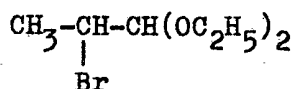
15 A 11,7 g de ce disodium-cis-1,2-dicyanoéthène-1,2-dithiol mis en suspension dans 80 ml de tétrahydrofurane à 0°C, on ajoute goutte à goutte, en 45 minutes, 7 g de chlorure de thionyle dans 10 ml de tétrahydrofurane. On agite le mélange résultant pendant 45 minutes au cours desquelles
 20 il se réchauffe jusqu'à la température ambiante ordinaire. On le filtre, on évapore le filtrat à sec, ce qui laisse une poudre de couleur jaune-chamois. On fait recristalliser cette poudre dans du toluène. L'analyse prouve que ce produit est de la 2,3,5,6-tétracyanodithiine possédant la
 25 structure suivante :



Exemple Q..- Cet exemple illustre la préparation de la 2,5-diméthyldithiine en suivant le mode opératoire de principe décrit dans le Journal of the American Chemical Society, Vol. 81, page 5993 (1959).
 30

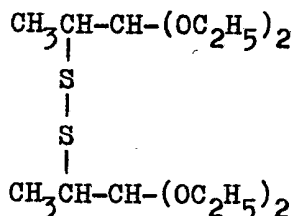
A 58 g de propionaldéhyde dans 300 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute goutte à goutte, au cours d'une période de 3 heures et à 0-5°C, une solution de 45 ml de brome dans 100
 35 ml d'acétate d'éthyle. On ajoute la solution limpide résultante à 500 ml d'éthanol, et on laisse reposer à la température ambiante ordinaire pendant 24 heures. On distille en-

suite la solution à 40°C et sous 20 torrs, et on sépare environ 500 ml de distillat. On ajoute le résidu à une solution froide de 300 g de K_2CO_3 dans 300 ml d'eau. Il se sépare un liquide rouge, et on ajoute de l'éther afin de faciliter cette séparation. On lave la couche organique avec de l'eau froide, puis on la sèche sur $MgSO_4$. On chasse l'éther par distillation à 25°C et sous 20 torrs, ce qui laisse un résidu rouge foncé. On distille ce résidu et on recueille, à 87-96°C sous 33 torrs, 123,5 g d'une fraction se présentant sous l'aspect d'un liquide limpide et incolore comme de l'eau, ou à peu près. Une analyse de ce produit prouve qu'il s'agit du 2-bromopropionaldéhyde-diéthylacétal possédant la formule suivante :



15

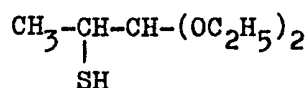
A 98 g de sulfure de sodium dans 490 ml d'éthanol, on ajoute 26,2 g de soufre. On agite le mélange résultant pendant 10 minutes à la température de reflux, ce qui donne une solution rouge foncé. A cette solution, on ajoute goutte à goutte, à la température de reflux, 114 g de 2-bromopropionaldéhyde-diéthylacétal. On agite le mélange résultant pendant 3 heures à la température de reflux, on le refroidit jusqu'à 25°C, et on y ajoute 24 g de $NaHCO_3$. On élimine environ 450 ml d'éthanol en distillant le mélange à 40°C et sous 40 torrs. Il reste un résidu noir auquel on ajoute 270 ml d'eau et 400 ml d'éther. On sépare la couche étherée, on la lave avec de l'eau, avec une solution aqueuse à 5 % de $NaOH$, avec de la saumure, et de nouveau avec de l'eau. On chasse l'éther par distillation, ce qui laisse 87 g d'un liquide rouge clair dont l'analyse prouve qu'il s'agit de di(1,1-diéthoxy-2-propyl)disulfure ayant la formule :



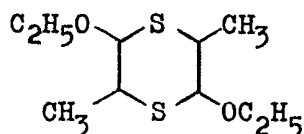
35

A 16 g de $LiAlH_4$ dans 500 ml d'éther agités à la température de reflux, on ajoute goutte à goutte, au cours d'une

période d'une heure, 85 g de di(1,1-diéthoxy-2-propyl)disulfure. On ajoute ensuite une autre portion de 16 g de LiAlH_4 avec une portion additionnelle de 300 ml d'éther. On agite le mélange résultant à la température de reflux pendant 2 heures. On le refroidit jusqu'à 10°C et on y ajoute goutte à goutte 250 ml d'eau, ce qui donne une suspension épaisse. On fait barboter du CO_2 gazeux dans le mélange jusqu'à ce que le pH atteigne environ 7. On ajoute de la saumure et on sépare la couche étherée. On chasse l'éther par distillation, ce qui laisse 49 g d'un liquide jaune dont l'analyse prouve qu'il s'agit du 2-mercaptopropionaldéhyde-diéthylacétal possédant la formule suivante :



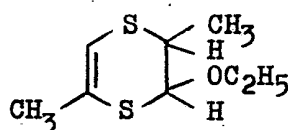
A 300 ml de toluène, on ajoute 1 g d'acide para-toluènesulfonique. On chauffe le mélange résultant à reflux avec un piège dans le retour de reflux pour éliminer l'eau. Après élimination de l'eau, on ajoute 45 g du 2-mercaptopropionaldéhyde-diéthylacétal et on agite la solution résultante pendant 2 heures à la température de reflux. On refroidit ensuite la solution jusqu'à la température ambiante ordinaire, on la lave avec trois portions de 25 ml d'une solution à 10 % de NaOH , puis avec de la saumure, et on la sèche sur MgSO_4 . On filtre la solution résultante et on la rectifie, ce qui laisse 40 g d'un liquide jaune dont l'analyse prouve qu'il contient le produit, le 2,5-diméthyl-3,6-diéthoxydithiane possédant la formule suivante :



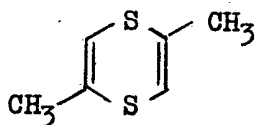
On remplit un tube, constituant un four de craquage, avec des boulettes d'alumine servant de catalyseur, et on le place dans un four. On chauffe le four jusqu'à $250-275^\circ\text{C}$ pendant 48 heures au cours desquelles on fait passer de l'azote gazeux au travers du tube à un débit de 500 ml/minute. On abaisse ensuite la température du four jusqu'à 220°C et on introduit 10 ml d'éthanol absolu dans la partie supérieure du four à un débit de 1 ml par minute. On fait ensuite

passer dans le four, au cours d'une période d'une durée de 2 heures et 15 minutes, une solution de 2,5-diméthyl-3,6-diéthoxydithiane dans 30 ml d'éthanol absolu. La substance sortant du four est recueillie, dans un piège à glace sèche 5 (ou neige carbonique) sous la forme d'un liquide jaune. On dilue ce liquide avec de l'éther, on le lave avec une solution aqueuse à 5 % de NaOH, puis on le lave deux fois avec de la saumure. On chasse ensuite l'éther, ce qui laisse un liquide jaune dont l'analyse prouve qu'il contient deux produits, à savoir du 2,5-diméthyl-3-éthoxy-1,4-dithiène possédant la formule suivante :

15



et de la 2,5-diméthyl-1,4-dithiène possédant la formule suivante :



20 Exemples 16 à 24. - Ces exemples illustrent la disproportionation d'une colophane d'huile de tall en utilisant comme catalyseurs les dérivés du type dithiène préparés dans les exemples J à Q ci-dessus.

On réalise la disproportionation de la colophane d'huile de tall utilisée dans l'exemple 1 en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 mais en se servant, comme catalyseurs, de chacun des dérivés du type dithiène provenant des exemples J à Q ci-dessus. L'indice d'acide, la couleur et les teneurs en acide abiétique et en acide déhydroabiétique pour chacun des produits d'une telle disproportionation sont indiqués dans le Tableau VI ci-après.

30

Tableau VI

5	Exemple n°	Dérivé de dithiine provenant de l'ex.	Indice d'a- cide	Cou- leur	Acide abiétique %	Acide déhydroabiéti- que %
	Colophane de l'huile de tall initiale		172	WG	47	20 ± 5
	16	J	155	WG ₆	0,7	35
10	17	K	145	WW	1,8	39
	18	L	142	N-WG	2,6	43
	19	M	146	WW ₆	1,1	38
	20 (e)	M	162	X-X _A	6,0	32
	21	N	146	WW	5,3	41
15	22 (f)	O	153	WG ₂	29	20
	23	P	146	E(g)	12	45
	24	Q	133	E(g)	1,5	43

(e) On réalise la disproportionation à 250°C au lieu de 280°C.

20 (f) On réalise la disproportionation à 270°C au lieu de 280°C.

(g) Plus foncé que E.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour réaliser la disproportionation d'une colophane caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à chauffer ladite colophane en présence d'un dérivé du type dithiine à une température comprise entre environ 150°C et 5 environ 300°C pendant un temps d'une durée comprise entre environ 1 heure et environ 10 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue le chauffage à une température comprise entre environ 260°C et environ 300°C pendant un temps d'une 10 durée comprise entre environ 3 heures et environ 8 heures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un dérivé du type dithiine choisi parmi le groupe constitué parmi les substances suivantes :

- 15 2,5-diphényldithiine
- 2,5-di(p-méthoxyphényl)dithiine
- 2,5-diphényl-3,6-dibromodithiine
- 2,5-di(p-fluorophényl)dithiine
- 2,5-di(p-phénylphényl)dithiine
- 20 2,5-di(2-naphtyl)dithiine
- 2,5-diméthyldithiine.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise, comme dérivé du type dithiine, de la 2,5-diphényldithiine.