



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07C 45/46, 49/84, B01J 29/40</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/35656</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 14 novembre 1996 (14.11.96)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00717</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 mai 1996 (10.05.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/05683 12 mai 1995 (12.05.95) FR</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SPAGNOL, Michel [FR/FR]; 99, rue de la Part-Dieu, F-69003 Lyon (FR). GILBERT, Laurent [FR/FR]; 49, rue Lacordaire, F-75015 Paris (FR). BENAZZI, Eric [FR/FR]; 67, boulevard de la République, F-78360 Montesson (FR). MARCILLY, Christian [FR/FR]; 91 ter, rue Condorcet, F-78800 Houilles (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: AROMATIC ETHER ACYLATION PROCESS</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE D'ACYLATION D'ETHERS AROMATIQUES</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>An aromatic ether acylation process is described, particularly a process for acylating an unsubstituted aromatic ether and more particularly anisole. The process of the invention includes reacting the ether with an acylation agent in the presence of a zeolite catalyst, and is characterised in that the acylation reaction is conducted in the presence of an effective amount of a catalyst containing a beta zeolite with an atomic ratio, designated as "global Si:Me<sup>1</sup>" between the number of atoms of the silicon component and the number of atoms of any trivalent component Me<sup>1</sup> contained in the zeolite, higher or equal to 15, preferably in the range of 15 to 55 and even more preferably of 18 to 35.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente invention a pour objet un procédé d'acylation d'un éther aromatique. L'invention vise préférentiellement un procédé d'acylation d'un éther aromatique non substitué et plus particulièrement de l'anisole. Le procédé d'acylation de l'invention qui consiste à faire réagir ledit éther avec un agent d'acylation, en présence d'un catalyseur zéolithique, est caractérisé par le fait que, l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur comprenant une zéolithe bêta présentant un rapport atomique dénommé "Si/Me<sup>1</sup> global", entre le nombre d'atomes de l'élément silicium et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> contenu dans la zéolithe, supérieur ou égal à 15, de préférence compris entre 15 et 55, et de manière encore plus préférée entre 18 et 35.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## PROCEDE D'ACYLATION D'ETHERS AROMATIQUES

La présente invention a pour objet un procédé d'acylation d'un éther  
5 aromatique.

L'invention vise préférentiellement un procédé d'acylation d'un éther  
aromatique non substitué et plus particulièrement de l'anisole.

L'invention s'applique à la préparation d'alkylcétones alkoxyaromatiques.

10 Les procédés classiques d'acylation des composés aromatiques,  
notamment des éthers de phénols consistent à effectuer une réaction d'acylation  
de type Friedel-Crafts.

On fait réagir le composé aromatique et un agent d'acylation, en présence  
d'un catalyseur qui est généralement le chlorure d'aluminium.

15 Une illustration de ce type de procédé est donnée par les travaux de C.  
KURODA et coll. [Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 18, pp. 51-60 (1932)] qui  
ont décrit la préparation de méthoxyacétophénones, par réaction d'un composé  
aromatique porteur de 1 à 3 groupes méthoxy, avec du chlorure d'acétyle, en  
présence de chlorure d'aluminium.

20 Toutefois, la mise en oeuvre du chlorure d'aluminium présente de nombreux  
inconvenients. Le chlorure d'aluminium est un produit corrosif et irritant. De plus,  
il est nécessaire de mettre en oeuvre une quantité importante de chlorure  
d'aluminium au moins égale à la stoechiométrie, par suite de la complexation de  
la cétone formée. En conséquence, le chlorure d'aluminium n'est donc pas un  
25 vrai catalyseur.

En fin de réaction, il est nécessaire d'éliminer le chlorure d'aluminium du  
milieu réactionnel en faisant une hydrolyse acide ou basique.

Cette technique d'hydrolyse implique l'addition d'eau dans le milieu  
réactionnel ce qui complique notablement la mise en oeuvre du procédé car le  
30 cation métallique, et plus particulièrement le cation aluminium forme alors en  
présence d'eau, des complexes polyoxo- et/ou polyhydroxo- d'aluminium de  
consistance laiteuse, difficiles ensuite à séparer. Il en résulte la nécessité de  
faire un traitement long et coûteux comportant après l'hydrolyse, une extraction  
de la phase organique, une séparation des phases aqueuse et organique, voire-  
35 même un séchage de cette dernière. La séparation du chlorure d'aluminium est  
donc longue et coûteuse.

Par ailleurs, se pose le problème des effluents aqueux salins qu'il faut  
ensuite neutraliser ce qui impose une opération supplémentaire.

De plus, le chlorure d'aluminium ne peut être recyclé du fait de son hydrolyse.

Pour pallier cet inconvénient, on a proposé de faire la réaction en présence de catalyseurs hétérogènes.

5       Ainsi, depuis une dizaine d'années, on a préconisé de mettre en oeuvre, les zéolithes, comme catalyseurs d'acylation.

Prins et coll. ont décrit l'acétylation de l'anisole, par l'anhydride acétique [9<sup>th</sup> International Zeolite Congress - Montréal Congrès (1992)], en présence de zéolithes telles que zéolithe  $\beta$  ou zéolithe USY. Il est à noter que les zéolithes  $\beta$  10 permettent d'obtenir des résultats plus intéressants tant en ce qui concerne le taux de conversion que le rendement réactionnel.

Toutefois, les performances du catalyseur décrit ne donnent pas satisfaction. La mise en oeuvre dudit catalyseur à l'échelle industrielle pose un problème car la productivité du catalyseur est insuffisante si bien qu'il serait 15 nécessaire de prévoir une taille de réacteur très conséquente.

L'objet de la présente invention est de fournir un procédé permettant d'obvier aux inconvénients précités.

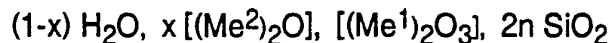
Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente 20 invention, un procédé d'acylation d'un éther aromatique qui consiste à faire réagir ledit éther avec un agent d'acylation, en présence d'un catalyseur zéolithique, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur comprenant une zéolithe bêta présentant un rapport atomique dénommé "Si/Me<sup>1</sup> global", entre le nombre 25 d'atomes de l'élément silicium et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> contenu dans la zéolithe, supérieur ou égal à 15, de préférence compris entre 15 et 55, et de manière encore plus préférée entre 18 et 35.

Par "Me<sup>1</sup>", on désigne tout élément ayant un degré d'oxydation de +3 et 30 notamment, l'aluminium, la gallium, le fer, le bore et leurs mélanges, et de préférence, l'aluminium.

Le rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" de la zéolithe est déterminé notamment par fluorescence X.

Le catalyseur mis en oeuvre dans le procédé de l'invention comprend une 35 phase active qui est une zéolithe bêta ( $\beta$ ) de type structural BEA ayant certaines caractéristiques bien définies. Ainsi, elle présente une faible teneur en élément Me<sup>1</sup>, qui est de préférence, l'aluminium.

A l'état déshydraté, la zéolithe a, plus précisément, une composition chimique correspondant à la formule empirique suivante :



dans ladite formule :

- 5 - Me<sup>1</sup> représente tout élément ayant un degré d'oxydation de +3, de préférence, l'aluminium, la gallium, le fer, le bore et leurs mélanges,  
 - Me<sup>2</sup> représente un métal choisi dans le groupe des éléments de la colonne 1a et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium,  
 10 - n, égal au rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" défini précédemment, est compris entre 15 et 55, de préférence entre 18 et 35,  
 - x, égal au rapport atomique Me<sup>2</sup>/Me<sup>1</sup>, entre le nombre d'atomes de métal alcalin Me<sup>2</sup> et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> de la zéolithe, est compris entre 0 et 0,2, de préférence entre 0,005 et 0,1.

- 15 Par "Me<sup>2</sup>", on entend un métal choisi dans le groupe des éléments de la colonne 1a et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium. Me<sup>2</sup> représente de préférence, le sodium ou le potassium

- 20 Pour la définition des éléments, on se réfère ci-après à la Classification périodique des éléments publiée dans le Bulletin de la Société Chimique de France, n°1 (1966).

- Les zéolithes bêta sont décrites dans la littérature [cf. Atlas of zeolites structure types by W. M. Meier and D. H. Olson published by the Structure Commission of the International Zeolite Association (1978) ou brevet US 3 308 25 069 ou article Caullet P. et coll., Zeolites 12, pp. 240 (1992)].

Elles peuvent être synthétisées en milieu basique classique ou bien en milieu fluorure conformément à FR-A 2 653 347.

- 30 Afin de mettre en oeuvre une zéolithe β répondant aux caractéristiques précitées, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement de désalumination de la zéolithe de telle sorte que le rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" défini précédemment soit compris dans l'intervalle précité.

- 35 Ainsi, on peut mettre en oeuvre les méthodes connues de l'homme du métier parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples, et de manière non exhaustive, les calcinations en présence de vapeur, les calcinations en présence de vapeur d'eau suivies d'attaques par des acides minéraux (HNO<sub>3</sub>, HCl...), les traitements directs de désalumination par des réactifs tels que le tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>), l'hexafluorosilicate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), l'éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono- ou disodique. On

peut également faire un traitement de désalumination par attaque acide directe par des solutions d'acides minéraux tels que par exemple, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou d'acides organiques comme notamment l'acide acétique, l'acide oxalique.

- 5 Par ailleurs, toute combinaison des méthodes de désalumination précitées est aussi possible.

La zéolithe constitue la phase catalytique. Elle peut être utilisée seule ou en mélange avec une matrice minérale. Dans la description, on désignera par "catalyseur", le catalyseur réalisé entièrement en zéolithe ou en mélange avec  
10 une matrice préparée selon des techniques connues de l'Homme du métier.

A cet effet, la matrice peut être choisie parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les argiles et plus particulièrement, le kaolin, le talc ou la montmorillonite.

Dans le catalyseur, la teneur en phase active représente de 5 à 100 % du  
15 poids du catalyseur.

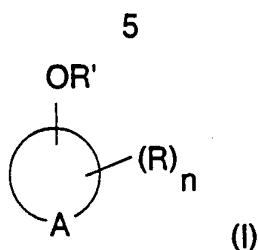
Les catalyseurs peuvent se présenter sous différentes formes dans le procédé de l'invention : poudre, produits mis en forme tels que granulés (par exemple, extrudés ou billes), pastilles, qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu. En pratique, sur le plan  
20 industriel, ce sont les formes de granulés ou de billes qui présentent le plus d'avantages tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de commodité de mise en oeuvre.

Comme mentionné précédemment, le procédé de l'invention convient pour  
25 effectuer une réaction d'acylation sur un éther aromatique, de préférence, non substitué.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on désigne par "éther aromatique", un composé aromatique dont un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe éther et par "aromatique", la  
30 notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, Advanced Organic Chemistry, 4<sup>ème</sup> édition, John Wiley and Sons, 1992, pp. 40 et suivantes.

On entend par "éther aromatique non substitué", un éther aromatique ne comprenant pas d'autres substituants sur le noyau aromatique.

35 Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'acylation d'un éther aromatique de formule générale (I) :



dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique, système comprenant au moins un groupe OR' : ledit reste cyclique pouvant porter un ou plusieurs substituants,
- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- R' représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- R' et R peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,
- n est un nombre inférieur ou égal à 4.

Dans le présent texte, on désigne, de manière simplifiée, par "groupes alkoxy", les groupes du type R'-O- dans lesquels R' a la signification donnée précédemment. R' représente donc aussi bien un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique qu'un radical aliphatique saturé ou insaturé porteur d'un substituant cyclique.

L'éther aromatique qui intervient dans le procédé de l'invention répond à la formule (I) dans laquelle R' représente un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus préférentiellement, R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par exemple -CO-) et/ou porteuse d'un substituant (par exemple, un halogène).

Le radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend de préférence, un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

Le radical aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel et des exemples sont donnés ci-dessus.

Le cycle peut être éventuellement substitué et à titre d'exemples de substituants cycliques, on peut envisager, entre autres, les substituants tels que R dont la signification est précisée pour la formule (Ia).

R' peut représenter également un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué avec des substituants tels que R.

R' peut représenter également un radical carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué avec des substituants tels que R.

Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement aux éthers aromatiques de formule (I) dans laquelle R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

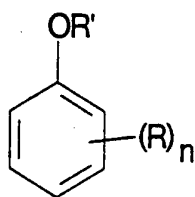
Comme exemples de radicaux R' préférés selon l'invention, on peut citer les radicaux méthyle et éthyle.

Dans la formule générale (I) des éthers aromatiques, le reste A peut représenter le reste d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ayant au moins 4 atomes de carbone et de préférence 6 atomes de carbone ou le reste d'un composé carbocyclique polycyclique qui peut être constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou par au moins 2 carbocycles dont au moins l'un d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés. On peut citer plus particulièrement, un reste naphthalénique.

Le reste A peut porter un ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique.

Des exemples de substituants R sont donnés ci-après mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif. N'importe quel substituant peut être présent sur le cycle dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit désiré.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement, aux éthers aromatiques de formule (Ia) :



(Ia)

35 dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0 ou 1,
  - le radical R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou un radical phényle,
  - le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants :
    - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
    - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
    - . un radical cyclohexyle ou benzyle,
    - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
    - . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
    - . un radical de formule :
      - R<sub>1</sub>-OH
      - R<sub>1</sub>-COOR<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CHO
      - R<sub>1</sub>-NO<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CN
      - R<sub>1</sub>-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CO-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-X
      - R<sub>1</sub>-CF<sub>3</sub>
- dans lesdites formules, R<sub>1</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.
- les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent former entre eux, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un autre hétéroatome.

Lorsque n est supérieur ou égal à 1, les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent être liés entre eux par un radical

alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les radicaux OR' et R peuvent  
5 représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

Dans la formule (Ia), R' représente préférentiellement un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle.

L'éther aromatique de formule (I) peut porter un ou plusieurs substituants R.  
10 R représente plus préférentiellement, l'un des atomes ou groupes suivants :  
. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,  
. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de  
15 préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,  
. un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome, un radical trifluorométhyle.

Dans la formule (Ia), R représente préférentiellement un radical alkoxy,  
20 linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthoxy ou éthoxy.

Interviennent préférentiellement dans le procédé de l'invention des éthers aromatiques de formule (I) ou (Ia) dans lesquelles :

- n est égal à 0 ou 1,
- 25 - R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle,
- R représente un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthoxy ou éthoxy.
- les radicaux OR' et R forment un radical méthylène dioxy ou éthylène  
30 dioxy.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement, aux éthers aromatiques non substitués c'est-à-dire à des éthers aromatiques de formule (I) ou (Ia) dans lesquelles n est égal à 0 : R' représentant de préférence, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1  
35 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou un radical phényle.

Il convient tout à fait bien pour les éthers aromatiques de formule (Ia) dans laquelle le radical R' est un radical alkyle, de préférence, méthyle ou éthyle.

A titre illustratif de composés répondant à la formule (I), on peut mentionner plus particulièrement :

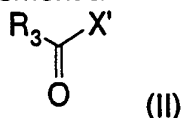
- les monoéthers non substitués tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétole), le propoxybenzène, l'isopropoxybenzène, le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, le 1-méthoxynaphtalène, le 2-méthoxynaphtalène, le 2-éthoxynaphtalène ;
- 5 le 1-méthoxynaphtalène, le 2-méthoxynaphtalène, le 2-éthoxynaphtalène ; les monoéthers substitués tels que le 2-chloroanisole, le 3-chloroanisole, le 2-bromoanisole, le 3-bromoanisole, le 2-méthylanisole, le 3-méthylanisole, le 2-éthylanisole, le 3-éthylanisole, le 2-isopropylanisole, le 3-isopropylanisole, le 2-propylanisole, le 3-propylanisole, le 2-allylanisole, le 2-butylanisole, le 3-butylanisole, le 2-benzylanisole, le 2-cyclohexylanisole, le 1-bromo-2-éthoxybenzène, le 1-bromo-3-éthoxybenzène, le 1-chloro-2-éthoxybenzène, le 1-chloro-3-éthoxybenzène, le 1-éthoxy-2-éthylbenzène, le 1-éthoxy-3-éthylbenzène, le 1-méthoxy-2-allyloxybenzène, le 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole,
- 15 - les diéthers comme le vératrole, le 1,3-diméthoxybenzène, le 1,4-diméthoxybenzène, le 1,2-diéthoxybenzène, le 1,3-diéthoxybenzène, le 1,2-dipropoxybenzène, le 1,3-dipropoxybenzène, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 1,2-éthylènedioxybenzène,
- les triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triéthoxybenzène.
- 20

Les composés auxquels s'applique de manière plus particulièrement intéressante le procédé selon l'invention, sont les éthers non substitués répondant préférentiellement à la formule (I) ou (Ia) dans lesquelles n est égal à 0. L'invention est bien adaptée pour effectuer l'acylation de l'anisole.

25 Pour ce qui est du réactif d'acylation, il est choisi dans le groupe formé par les halogénures d'acides carboxyliques et les anhydrides d'acides carboxyliques.

Les acides carboxyliques sont des acides carboxyliques aliphatiques, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés ou des acides cycloaliphatiques, éventuellement substitués, saturés ou insaturés.

30 Ils répondent plus particulièrement à la formule (II) :



dans laquelle :

- R<sub>3</sub> représente :

- 35 . un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 24 atomes de carbone ; un radical cycloaliphatique, saturé ou insaturé, monocyclique ou polycyclique, ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;

- X' représente :

- . un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome,
- . un radical -O-CO-R<sub>4</sub> avec R<sub>4</sub>, identique ou différent de R<sub>3</sub>, ayant la même signification que R<sub>3</sub> : R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> pouvant former ensemble un radical divalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant au moins 2 atomes de carbone.

5

Plus préférentiellement, R<sub>3</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par exemple -CO-) et/ou porteuse de substituants (par exemple, des atomes d'halogène ou un groupe CF<sub>3</sub>).

10

R<sub>3</sub> représente également un radical alcényle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, tel que vinyle, propèn-yle, butèn-yle, pentèn-yle, hexèn-yle, octèn-yle, décèn-yle.

15

Le radical R<sub>3</sub> représente également un radical non aromatique, de préférence, cycloaliphatique, par exemple, un radical cyclohexyle, qui peut être éventuellement substitué. N'importe quel substituant peut être présent sur le cycle dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit souhaité.

20

Comme exemples plus particuliers de substituants, on peut citer, notamment :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,
- . un groupe hydroxyle,
- . un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome.

25

Les agents d'acylation préférés sont les anhydrides d'acides. Ils répondent plus particulièrement à la formule (II) dans laquelle R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques et représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'atomes d'halogène, de préférence, de chlore.

30

Lorsque l'agent d'acylation est un halogénure d'acide, il répond préférentiellement à la formule (II) dans laquelle X' représente un atome de chlore et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, méthyle ou éthyle éventuellement porteurs d'atomes d'halogène, de préférence, de chlore.

35

A titre illustratif d'agents d'acylation répondant à la formule (II), on peut citer plus particulièrement :

- l'anhydride acétique,
- l'anhydride propanoïque,
- 5 - l'anhydride isobutyrique,
- l'anhydride trifluoroacétique,
- l'anhydride de monochloracétyle,
- l'anhydride de dichloroacétyle,
- le chlorure d'acétyle,
- 10 - le chlorure de monochloracétyle,
- le chlorure de dichloroacétyle,
- le chlorure de propanoyle,
- le chlorure d'isobutanoyle,
- le chlorure de pivaloyle,
- 15 - le chlorure de crotonyle.

Conformément à l'invention, la réaction d'acylation est conduite avantageusement en phase liquide comprenant l'éther aromatique et l'agent d'acylation et en présence du catalyseur.

L'un des réactifs de départ peut servir de solvant réactionnel mais il est également possible de faire appel à un solvant organique.

Comme exemples de solvants convenant à la présente invention, on peut citer en particulier les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, halogénés ou non, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ou des solvants aprotiques, plus polaires.

25 A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, on peut citer plus particulièrement les paraffines tels que notamment, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le undécane, le dodécane, le tétradécane ou le cyclohexane, et les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières  
30 constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso®.

En ce qui concerne les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques, on peut mentionner plus particulièrement, les hydrocarbures perchlorés tels que notamment le tétrachloroéthylène, l'hexachloroéthane ;  
35 les hydrocarbures partiellement chlorés tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le pentachloroéthane, le trichloroéthylène, le 1-chlorobutane, le 1,2-dichlorobutane ; le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-

dichlorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène ou des mélanges de différents chlorobenzènes ; le bromoforme, le bromoéthane ou le 1,2-dibromoéthane ; le monobromobenzène ou des mélanges de monobromobenzène avec un ou plusieurs dibromobenzènes ; le 1-  
5 bromonaphtalène.

On peut utiliser également à titre de solvants organiques, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le  
10 diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy 3-oxapentane) ; l'oxyde de biphényle ou de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofuranne (THF).

Comme exemples de solvants organiques aprotiques, plus polaires qui peuvent également être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut  
15 citer plus particulièrement les carboxamides linéaires ou cycliques comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le N,N-diéthylacétamide, le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) ; le diméthylsulfoxyde (DMSO) ; les sulfones cycliques ou non telles que la tétraméthylsulfone, la diméthylsulfone ; l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ;  
20 les urées tétrasubstituées cycliques ou non comme la diméthyléthylèneurée, la diméthylpropylèneurée, la tétraméthylurée.

Les solvants préférés sont : le dichlorométhane, le tétrachlorométhane, le THF et l'oxyde de diéthyle.

On peut également utiliser un mélange de solvants organiques.

25 On utilise préférentiellement, le substrat de départ comme solvant réactionnel.

Comme mentionné précédemment, l'éther aromatique est mis à réagir avec un agent d'acylation, éventuellement en présence d'un solvant réactionnel tel que défini et en présence d'un catalyseur solide défini ci-avant.

30 Le rapport entre le nombre de moles d'éther aromatique et le nombre de moles d'agent d'acylation peut varier car le substrat peut servir de solvant réactionnel. Ainsi, le rapport peut aller de 0,1 à 20, et se situe de préférence entre 0,5 et 10.

35 La quantité de catalyseur que l'on met en oeuvre dans le procédé de l'invention peut varier dans de larges limites.

Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport à l'éther aromatique engagé, de 0,01 à 50 %, de préférence, de 1,0 à 20 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en

faisant réagir un mélange de l'éther aromatique et de l'agent d'acylation sur un lit fixe de catalyseur, ces rapports catalyseur/éther aromatique n'ont pas de sens et à un instant donné, on pourra avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport à l'éther aromatique de départ.

5 Pour ce qui est de la quantité de solvant organique mis en oeuvre, elle est choisie généralement de telle sorte que le rapport entre le nombre de moles de solvant organique et le nombre de moles d'éther aromatique varie, de préférence, entre 0 et 100 et encore plus préférentiellement entre 0 et 50.

10 Il est également possible de conduire le procédé de l'invention, en présence d'eau : cette dernière pouvant représenter de 0 à 10 % du poids de l'agent d'acylation.

La température à laquelle est mise en oeuvre la réaction d'acylation dépend de la réactivité du substrat de départ et de celle de l'agent d'acylation.

Elle se situe entre 20°C et 300°C, de préférence entre 40°C et 200°C.

15 Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique mais des pressions plus faibles ou plus élevées peuvent également convenir. On travaille sous pression autogène lorsque la température de réaction est supérieure à la température d'ébullition des réactifs et/ou des produits.

20 D'un point de vue pratique, le procédé peut être mis en oeuvre en discontinu ou en continu.

Selon la première variante, il n'y a pas de contraintes au niveau de la mise en oeuvre des réactifs. Ils peuvent être introduits dans un ordre quelconque.

Après mise en contact des réactifs, on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée.

25 L'autre variante de l'invention consiste à conduire la réaction en continu, dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

L'éther aromatique et l'agent d'acylation peuvent être introduits séparément ou en mélange dans le réacteur.

30 Ils peuvent également être introduits dans un solvant tel que mentionné précédemment.

Le temps de séjour du flux de matière sur le lit catalytique varie, par exemple, entre 15 mn et 10 heures, et de préférence, entre 30 mn et 5 heures.

35 En fin de réaction, on obtient une phase liquide comprenant l'éther aromatique acylé qui peut être récupéré de manière classique, par distillation ou par recristallisation dans un solvant approprié, après élimination préalable des réactifs en excès.

Le procédé de l'invention est particulièrement bien adapté à la préparation de la 4-méthoxyacétophénone dénommée couramment acétoanisole, par acétylation de l'anisole.

5 Un avantage du procédé de l'invention est que la réaction d'acylation s'effectue sans qu'il y ait une O-désalkylation de l'éther aromatique de départ.

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

Les exemples 1 et 2 se rapportent à la préparation des zéolithes qui sont mis en oeuvre dans les exemples d'application 3, 4, 6 à 8.

10 Les exemples 5 et 9 sont donnés à titre comparatif.

Dans les exemples, les rendements mentionnés correspondent à la définition suivante :

15 Rendement :  $RR_{A.A.} = \frac{\text{nombre de moles d'agent d'acylation introduites}}{\text{nombre de moles de composé aromatique acylé formées}} \%$

#### Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare une zéolithe  $\beta$  dont le rapport "Si/Al global" est de 25,2.

20 La zéolithe de départ est une zéolithe de rapport "Si/Al global" de 12,5 commercialisée par la Société PQ Zeolites sous la référence CVB 811BL25.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on met en suspension 50 g de ladite zéolithe  $\beta$ , dans 250 ml d'une solution d'acide nitrique 0,5 N.

On porte le mélange à reflux durant 3 heures.

25 Puis on lave la zéolithe à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage devienne neutre.

Le rapport "Si/Al global", déterminé par fluorescence X, de la zéolithe  $\beta$  ainsi préparée est de 25,2.

#### 30 Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare une zéolithe  $\beta$  dont le rapport "Si/Al global" est de 43.

35 Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on met en suspension 50 g de zéolithe  $\beta$  définie dans l'exemple 1 de rapport "Si/Al global" égal à 12,5, dans 250 ml d'une solution d'acide nitrique 1,3 N.

On porte le mélange à reflux durant 4 heures.

Puis on lave la zéolithe à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage devienne neutre.

Le rapport "Si/Al global", déterminé par fluorescence X, de la zéolithe  $\beta$  ainsi préparée est de 43.

### Exemple 3

5 Cet exemple d'application concerne l'utilisation de la zéolithe préparée selon l'exemple 1 pour effectuer l'acétylation de l'anisole.

Dans un réacteur tubulaire, chauffé par une double enveloppe, on introduit 13 ml de zéolithe  $\beta$  (soit environ 5 g) sous forme de poudre.

10 La double enveloppe est chauffée à 100°C et l'on introduit alors par le bas du réacteur à l'aide d'une pompe HPLC un mélange d'anisole et d'anhydride acétique dans un rapport molaire de 2, avec un débit de 0,2 ml/min.

On soutire le mélange réactionnel en continu par débordement.

On suit le rendement de la réaction au cours du temps par prélèvement d'aliquotes qui sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

15 Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau (I)

Temps (heures)	RR <sub>A.A.</sub> (%)
0	85
1	98
6	100
22	90
25	89
30	85

20 On peut ainsi après 30 heures de fonctionnement isoler 306 g d'acétoanisole. Dans ces conditions, pour une durée de 30 heures, la productivité exprimée en gramme d'acétoanisole par gramme de catalyseur et par heure est de : 2,04 g.

### Exemple 4

25 Cet exemple d'application concerne l'utilisation de la zéolithe préparée selon l'exemple 2 pour effectuer l'acétylation de l'anisole.

Dans un réacteur tubulaire, chauffé par une double enveloppe, on introduit 13 ml de zéolithe  $\beta$  (soit environ 5 g) sous forme de poudre.

30 La double enveloppe est chauffée à 100°C et l'on introduit alors par le bas du réacteur à l'aide d'une pompe HPLC un mélange d'anisole et d'anhydride acétique dans un rapport molaire de 2, avec un débit de 0,2 ml/min.

On soutire le mélange réactionnel en continu par débordement.

On suit le rendement de la réaction au cours du temps par prélèvement d'aliqotes qui sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

5

Tableau (II)

Temps (heures)	RR <sub>A.A.</sub> (%)
0	51,3
6	93,5
23	78
30	75

On peut ainsi après 30 heures de fonctionnement isoler 229 g d'acétoanisole. Dans ces conditions, pour une durée de 30 heures, la productivité est de 1,52 g par gramme de catalyseur et par heure.

10

#### Exemple 5\*

Dans cet essai comparatif, on met en oeuvre la zéolithe décrite par Prins et coll. (op. cit.), pour effectuer l'acétylation de l'anisole.

15 La zéolithe utilisée est la zéolithe de rapport "Si/Al global" de 12,5 commercialisée par la Société PQ Zeolites sous la référence CVB 811BL25.

Dans un réacteur tubulaire, chauffé par une double enveloppe, on introduit 13 ml de zéolithe  $\beta$  (soit environ 5,1 g) sous forme de poudre.

20 La double enveloppe est chauffée à 100°C et l'on introduit alors par le bas du réacteur à l'aide d'une pompe HPLC un mélange d'anisole et d'anhydride acétique dans un rapport molaire de 2, avec un débit de 0,2 ml/min.

On soutire le mélange réactionnel en continu par débordement.

On suit le rendement de la réaction au cours du temps par prélèvement d'aliqotes qui sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau (III)

Temps (heures)	RR <sub>A.A.</sub> (%)
0	60
1	54
2,5	54
3,5	51,6
4,5	53,4
21,25	41
26,75	41
28,75	38

On peut ainsi après 30 heures de fonctionnement isoler 83 g d'acétoanisole.

Dans ces conditions, pour une durée de 30 heures, la productivité est de  
5 0.54 g par gramme de catalyseur et par heure.

#### Exemple 6

##### Acétylation du vétratrole

Dans un réacteur fermé de 300 ml, on charge 119,5 g de vétratrole  
10 (0,86 mol), 43,6 g d'anhydride acétique (0,43 mol) et 11,2 g de catalyseur  
préparé selon l'exemple 1.

Le réacteur est alors chauffé à 90°C.

Après 7 heures, le mélange réactionnel est filtré puis analysé par  
chromatographie en phase gazeuse.

15 Le rendement en acétovétratrole (ou 3,4-diméthoxyacétophénone) obtenu  
est :

$$RR_{AA} = 82 \%$$

#### Exemple 7

##### Acétylation du vétratrole

20 L'acétylation du vétratrole est réalisée dans les conditions opératoires de  
l'exemple 6, avec le catalyseur de l'exemple 2.

Après 7 heures, le rendement en acétovétratrole obtenu est :

$$RR_{AA} = 78 \%$$

**Exemple 8****Acétylation du 1,2-méthylènedioxybenzène**

On réalise l'acétylation du 1,2-méthylènedioxybenzène selon les conditions décrites dans l'exemple 6 mais avec le catalyseur décrit dans l'exemple 1.

5 On charge 119 g de 1,2-méthylènedioxybenzène (0,97 mol), 50,4 g d'anhydride acétique (0,49 mol) et 12,2 g de catalyseur.

Après 7 heures, le rendement en produit acétylé en para obtenu est :

$RR_{AA} = 61 \%$ .

10

**Exemple 9\***

Dans cet essai comparatif, on effectue l'acétylation du 1,2-méthylènedioxybenzène comme dans l'exemple 8 mais en mettant en oeuvre la zéolithe décrite par Prins et coll. (op. cit.).

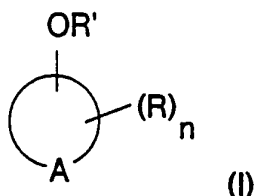
15 Après 7 heures, le rendement en produit acétylé en para obtenu est :

$RR_{AA} = 37 \%$ .

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'acylation d'un éther aromatique qui consiste à faire réagir ledit éther avec un agent d'acylation, en présence d'un catalyseur zéolithique, ledit  
 5 procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur comprenant une zéolithe bêta présentant un rapport atomique dénommé "Si/Me<sup>1</sup> global", entre le nombre  
 10 d'atomes de l'élément silicium et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> contenu dans la zéolithe, supérieur ou égal à 15, de préférence compris entre 15 et 55, et de manière encore plus préférée entre 18 et 35.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule générale (I) :



15

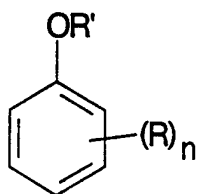
dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique, système comprenant au moins un groupe OR' : ledit reste cyclique pouvant porter un ou plusieurs  
 20 substituants,
- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- R' représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou  
 25 polycyclique ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- R' et R peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,
- n est un nombre inférieur ou égal à 4.

30

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle R' représente :  
 - un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de  
 35 carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée

- pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe fonctionnel et/ou porteuse d'un substituant,
- un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié porteur d'un substituant cyclique éventuellement substitué : ledit radical acyclique
- 5 pouvant être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel,
- un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.
- 10 - un radical carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'éther
- 15 aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthyle ou un radical phényle ou dans laquelle les radicaux R' et R forment un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.
- 20 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle le reste A représente le reste d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ayant au moins 4 atomes de carbone et de préférence 6 atomes de carbone ou le reste
- 25 d'un composé carbocyclique polycyclique, de préférence un reste naphthalénique : le reste A pouvant porter un ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule (Ia) :



(Ia)

30

dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0 ou 1,
- le radical R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle,

éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou un radical phényle,

- le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants :

- 5 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical cyclohexyle ou benzyle,
- 10 . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
- . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un radical de formule :

- 15 -R<sub>1</sub>-OH
- R<sub>1</sub>-COOR<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CHO
- R<sub>1</sub>-NO<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CN
- 20 -R<sub>1</sub>-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CO-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-X
- R<sub>1</sub>-CF<sub>3</sub>

25 dans lesdites formules, R<sub>1</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de

30 brome ou de fluor.

- les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent former entre eux, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un autre hétéroatome.

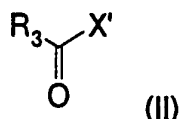
35 7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule (Ia) dans laquelle n est supérieur ou égal à 1, les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4

atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un hétéroatome, de préférence l'oxygène : les radicaux OR' et R formant de préférence un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

- 8 - Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique est un éther aromatique répondant à la formule (I) ou (Ia) dans lesquelles :
- 10 - n est égal à 0 ou 1,  
 - R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle,  
 - R représente un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthoxy ou éthoxy.
- 15 - les radicaux OR' et R forment un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

9 - Procédé selon la revendication 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique est un éther aromatique non substitué répondant à la formule (I) ou (Ia) dans lesquelles n est égal à 0 ; le radical R' représente de préférence, un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou un radical phényle, ledit éther étant de préférence, l'anisole.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation répond à la formule (II) :



- 30 dans laquelle :
- R<sub>3</sub> représente :
- . un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 24 atomes de carbone ; un radical cycloaliphatique, saturé ou insaturé, monocyclique ou polycyclique, ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;
- 35 - X' représente :
- . un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome,

. un radical -O-CO-R<sub>4</sub> avec R<sub>4</sub>, identique ou différent de R<sub>3</sub>, ayant la même signification que R<sub>3</sub> : R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> pouvant former ensemble un radical divalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant au moins 2 atomes de carbone.

5

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation répond à la formule (II) dans laquelle X' représente un atome de chlore et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence, 1 à 4 atomes : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome ou par un groupe fonctionnel ou porteuse de substituants, de préférence, d'atomes d'halogène ; X' représente un radical -O-CO-R<sub>4</sub>. dans laquelle R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques et représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement porteur d'atomes d'halogène.

15

12 - Procédé selon la revendication 10 et 11 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation est choisi parmi :

- l'anhydride acétique,
- l'anhydride propanoïque,
- 20 - l'anhydride isobutyrique,
- l'anhydride trifluoroacétique,
- l'anhydride de monochloracétyl,
- l'anhydride de dichloroacétyl,
- le chlorure d'acétyl,
- 25 - le chlorure de monochloracétyl,
- le chlorure de dichloroacétyl,
- le chlorure de propanoyle,
- le chlorure d'isobutanoyl,
- le chlorure de pivaloyl,
- 30 - le chlorure de crotonyle.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que le catalyseur est une zéolithe bêta ayant, à l'état déshydraté, la composition chimique correspondant à la formule empirique suivante :

35  $(1-x) \text{H}_2\text{O}, x [(\text{Me}^2)_2\text{O}], [(\text{Me}^1)_2\text{O}_3], 2n \text{SiO}_2$

dans ladite formule :

- Me<sup>1</sup> représente tout élément ayant un degré d'oxydation de +3, de préférence, l'aluminium, la gallium, le fer, le bore et leurs mélanges,

- Me<sup>2</sup> représente un métal choisi dans le groupe des éléments de la colonne 1a et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium,
  - n, égal au rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" défini précédemment, est compris entre 15 et 55, de préférence entre 18 et 35,
  - x, égal au rapport atomique Me<sup>2</sup>/Me<sup>1</sup>, entre le nombre d'atomes de métal alcalin Me<sup>2</sup> et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> de la zéolithe, est compris entre 0 et 0,2, de préférence entre 0,005 et 0,1.
- 10 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que le catalyseur est une zéolithe répondant à la formule chimique (I) dans laquelle Me<sup>1</sup> représente l'aluminium et Me<sup>2</sup> le sodium et/ou le potassium.
- 15 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait que une zéolithe bêta est soumise à un traitement de désalumination de telle sorte que le rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" défini précédemment soit compris dans l'intervalle précité.
- 20 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que les traitements de désalumination sont les calcinations en présence de vapeur, les calcinations en présence de vapeur d'eau suivies d'attaques par des acides minéraux (HNO<sub>3</sub>, HCl...), les traitements de désalumination par des réactifs tels que le tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>), l'hexafluorosilicate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) ou bien encore l'éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono ou
- 25 disodique ; l'attaque acide directe par des solutions d'acides minéraux ou d'acides organiques ou toute combinaison desdites méthodes.
- 30 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que la zéolithe est mise en oeuvre seule ou en mélange avec une matrice minérale choisie, de préférence, parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les argiles et plus particulièrement, le kaolin, le talc ou la montmorillonite.
- 35 18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un solvant organique choisi parmi :
- les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.
  - les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques,
  - les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques,

- les carboxamides linéaires ou cycliques,
  - le diméthylsulfoxyde (DMSO),
  - les sulfones cycliques ou non,
  - l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT),
- 5 - les urées tétrasubstituées cycliques ou non.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles d'éther aromatique et le nombre de moles d'agent d'acylation varie entre 0,1 et 20, et se situe de préférence entre 0,5 et 10.
- 10 20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur représente en poids par rapport à l'éther aromatique engagé, de 0,01 à 50 %, de préférence, de 1,0 à 20 %.
- 15 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que la température à laquelle est mise en oeuvre la réaction d'acylation se situe entre 20°C et 300°C, de préférence entre 40°C et 200°C.
- 22 - Zéolithe bêta ayant à l'état déshydraté, la composition chimique
- 20 correspondant à la formule empirique suivante :
- $$(1-x) \text{H}_2\text{O}, x [(\text{Me}^2)_2\text{O}], [(\text{Me}^1)_2\text{O}_3], 2n \text{SiO}_2$$
- dans ladite formule :
- Me<sup>1</sup> représente tout élément ayant un degré d'oxydation de +3, de préférence, l'aluminium, la gallium, le fer, le bore et leurs mélanges,
  - 25 - Me<sup>2</sup> représente un métal choisi dans le groupe des éléments de la colonne 1a et leurs mélanges, de préférence les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium,
  - n, égal au rapport atomique "Si/Me<sup>1</sup> global" défini précédemment, est compris entre 15 et 55, de préférence entre 18 et 35,
  - 30 - x, égal au rapport atomique Me<sup>2</sup>/Me<sup>1</sup>, entre le nombre d'atomes de métal alcalin Me<sup>2</sup> et le nombre d'atomes de tout élément trivalent Me<sup>1</sup> de la zéolithe, est compris entre 0 et 0,2, de préférence entre 0,005 et 0,1.
- 23 - Zéolithe selon la revendication 22 caractérisée par le fait qu'elle répond à la
- 35 formule chimique (I) dans laquelle Me<sup>1</sup> représente l'aluminium et Me<sup>2</sup> représente le sodium et/ou le potassium.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No

PCT/FR 96/00717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C07C45/46 C07C49/84 B01J29/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 667 063 (PLASTO(S.A.)) 27 March 1992 see the whole document ---	1-9,16
X	EP,A,0 334 096 (BAYER AG) 27 September 1989 see the whole document ---	1-14
X	EP,A,0 459 495 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 4 December 1991 see the whole document ---	1-5, 10-14
X	EP,A,0 455 332 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 6 November 1991 see the whole document ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 1996

Date of mailing of the international search report

06.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No

PCT/FR 96/00717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 200 168 (M.R. APELIAN ET AL.) 6 April 1993 see the whole document ---	15-17
X	EP,A,0 488 867 (SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE) 3 June 1992 see the whole document ---	15,16
X	US,A,3 308 069 (R.L. WADLINGER) 7 March 1967 cited in the application see the whole document -----	22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/TR 96/00717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2667063	27-03-92	NONE	
EP-A-334096	27-09-89	DE-A- 3809260 DE-A- 3820193 JP-A- 1299246 US-A- 4960943	28-09-89 21-12-89 04-12-89 02-10-90
EP-A-459495	04-12-91	DE-A- 4017681 DE-D- 59104365 JP-A- 4235941 US-A- 5227529	05-12-91 09-03-95 25-08-92 13-07-93
EP-A-455332	06-11-91	DE-D- 69117211 DE-T- 69117211 JP-A- 4221336 US-A- 5164527	28-03-96 18-07-96 11-08-92 17-11-92
US-A-5200168	06-04-93	AU-B- 656046 AU-B- 3022792 CA-A- 2085701 EP-A- 0553562 JP-A- 5306116	19-01-95 05-08-93 01-08-93 04-08-93 19-11-93
EP-A-488867	03-06-92	FR-A- 2669618 JP-A- 4342415 US-A- 5310534	29-05-92 27-11-92 10-05-94
US-A-3308069	07-03-67	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/TR 96/00717

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C07C45/46 C07C49/84 B01J29/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR,A,2 667 063 (PLASTO(S.A.)) 27 Mars 1992 voir le document en entier ---	1-9,16
X	EP,A,0 334 096 (BAYER AG) 27 Septembre 1989 voir le document en entier ---	1-14
X	EP,A,0 459 495 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 4 Décembre 1991 voir le document en entier ---	1-5, 10-14
X	EP,A,0 455 332 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 6 Novembre 1991 voir le document en entier ---	1
X	US,A,5 200 168 (M.R. APELIAN ET AL.) 6 Avril 1993 voir le document en entier ---	15-17
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- |   |  |
|---|--|
| <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> | <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> |
|---|--|

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

0 6. 09. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 96/00717

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 488 867 (SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE) 3 Juin 1992 voir le document en entier ---	15,16
X	US,A,3 308 069 (R.L. WADLINGER) 7 Mars 1967 cité dans la demande voir le document en entier -----	22

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale No  
PCT/TR 96/00717

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2667063	27-03-92	AUCUN	
EP-A-334096	27-09-89	DE-A- 3809260 DE-A- 3820193 JP-A- 1299246 US-A- 4960943	28-09-89 21-12-89 04-12-89 02-10-90
EP-A-459495	04-12-91	DE-A- 4017681 DE-D- 59104365 JP-A- 4235941 US-A- 5227529	05-12-91 09-03-95 25-08-92 13-07-93
EP-A-455332	06-11-91	DE-D- 69117211 DE-T- 69117211 JP-A- 4221336 US-A- 5164527	28-03-96 18-07-96 11-08-92 17-11-92
US-A-5200168	06-04-93	AU-B- 656046 AU-B- 3022792 CA-A- 2085701 EP-A- 0553562 JP-A- 5306116	19-01-95 05-08-93 01-08-93 04-08-93 19-11-93
EP-A-488867	03-06-92	FR-A- 2669618 JP-A- 4342415 US-A- 5310534	29-05-92 27-11-92 10-05-94
US-A-3308069	07-03-67	AUCUN	