

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 734 564

②1 N° d'enregistrement national : **95 06187**

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 43/23, 47/58, 47/575, 41/30, 41/26, B 01 J 29/06

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.05.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.11.96 Bulletin 96/48.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MOREAU CLAUDE, RAZIGADE TROUSSELIER SYLVIE, FINIELS ANNIE, FAZULA FRANCOIS et GILBERT LAURENT.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE D'HYDROXYALKYLATION D'UN ÉTHER AROMATIQUE.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique.

L'invention vise préférentiellement la préparation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique, par hydroxyméthylation du gaïacol.

Elle concerne également l'oxydation des éthers hydroxyalkylés obtenus et notamment l'oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique en 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldehyde dénommé couramment "vanilline".

Le procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique selon l'invention qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonyle, en présence d'un catalyseur est caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe acide.

FR 2 734 564 - A1



PROCEDE D'HYDROXYALKYLATION D'UN ETHER AROMATIQUE.

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

L'invention vise préférentiellement la préparation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique couramment appelé "p-vanillole", par hydroxyméthylation du gaïacol.

Elle concerne également l'oxydation des éthers hydroxyalkylés obtenus et
10 notamment l'oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique en 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde dénommé couramment "vanilline".

Il est connu selon EP-A 0 485 613 d'effectuer une para-hydroxyméthylation
d'un phénol, notamment du gaïacol par réaction de ce dernier avec du
15 formaldéhyde, dans un solvant organique alcoolique, et en présence d'un ammonium quaternaire tel que par exemple, l'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium.

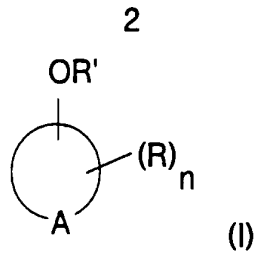
En plus de la nécessité de travailler en milieu alcoolique anhydre, l'inconvénient majeur de ce procédé est de faire appel à un ammonium
20 quaternaire qu'il est nécessaire de récupérer en fin de réaction, en raison de son coût élevé.

La présente invention propose un nouveau procédé faisant appel à une catalyse hétérogène permettant d'obvier aux inconvénients précités.

25 Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonylé, en présence d'un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe acide.

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

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'hydroxyalkylation 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,
- 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 -O-R' 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 8 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.

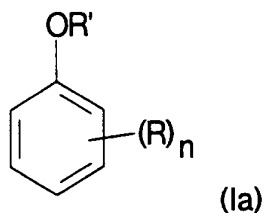
Comme exemples de radicaux R' préférés selon l'invention, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou phényle.

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.

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) :



dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,

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

- 5 . un atome d'hydrogène,
- . 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,
- 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, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,
- . un groupe hydroxyle,
- . un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome, un radical trifluorométhyle.
- 15 - 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 R' et R peuvent représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

25 Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement aux éthers aromatiques de formule (Ia) dans laquelle n est égal à 1, le radical R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R représente un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle.

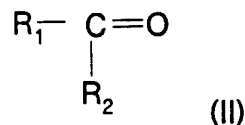
A titre illustratif de composés répondant à la formule (I), on peut mentionner plus particulièrement :

- 30 - des monoéthers tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétol), le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, 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 2-méthoxyphénol (gaïacol), le 3-méthoxyphénol, le 4-méthoxyphénol, le 2-éthoxyphénol (guétol), le 2-phénoxyphénol, le 3-phénoxyphénol, le 4-phénoxyphénol, 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 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole, le 1-méthoxynaphtalène, le 2-méthoxynaphtalène,
- 5 - des diéthers comme le vétratole, 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,
- des triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le
- 10 1,3,5-triéthoxybenzène.

Les composés auxquels s'applique de manière plus particulièrement intéressante le procédé selon l'invention sont l'anisole, le phénétol, le gaïacol, le guétol, le vétratole, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 2-méthoxynaphtalène.

- Pour ce qui est du composé carbonylé, il répond plus particulièrement à
- 15 la formule générale (II) :



dans ladite formule (II) :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent :
- 20 . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un groupe phényle,
- . un groupe électro-attracteur.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "groupe électro-attracteur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244.

A titre d'exemples de groupes électro-attracteurs convenant à la présente invention, on peut citer :

- un groupe -CHO,
- 30 - un groupe -COOR₄ dans lequel R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- un groupe -CX₂H dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore,
- un groupe -CX₃ dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence,
- 35 un atome de chlore.

Comme exemples de composés carbonylés répondant à la formule (II), on peut citer :

- le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde tel que, par exemple, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs (CH_2O) compris entre 8 et 100 motifs,
- 5 - l'acide glyoxylique,
- le chloral,
- la dichloroacétone,
- l'acétaldéhyde,
- le propionaldéhyde,
- 10 - le dichloroacétaldéhyde,
- le trichloroacétaldéhyde,
- le pyruvate de méthyle, le pyruvate d'éthyle.

Parmi les composés carbonylés précités, le formaldéhyde est préféré.

- 15 On met en oeuvre ledit réactif généralement sous forme d'une solution aqueuse ayant une concentration inférieure à 50 % en poids, de préférence, comprise entre 20 et 50 % en poids. Il peut contenir quelques pourcentages d'un alcool, généralement le méthanol à une teneur inférieure à 5 % en poids.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'un catalyseur constitué par une zéolithe acide.

- 20 Par "zéolithe", on entend un tectosilicate cristallisé d'origine naturelle ou synthétique dont les cristaux résultent de l'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques de SiO_4 et TO_4 : T représentant un élément trivalent tel que aluminium, gallium, bore, fer, de préférence, l'aluminium.

Les zéolithes de type aluminosilicate sont les plus communes.

- 25 Les zéolithes présentent au sein du réseau cristallin, un système de cavités reliées entre elles par des canaux d'un diamètre bien défini que l'on appelle les pores.

Les zéolithes peuvent présenter un réseau de canaux monodimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel.

- 30 Dans le procédé de l'invention, on peut faire appel à une zéolithe naturelle ou synthétique.

Comme exemples de zéolithes naturelles susceptibles d'être utilisées, on peut citer, par exemple : la chabazite, la clinoptilolite, l'érierite, la phillipsite, l'offrétite.

- 35 Conviennent tout à fait bien à la mise en oeuvre de l'invention, les zéolithes synthétiques.

Comme exemples de zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel, on peut citer entre autres, la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.

5 A titre d'exemples de zéolithes à réseau bidimensionnel mises en oeuvre préférentiellement, on peut mentionner la mordénite, la ferrierite.

En ce qui concerne les zéolithes à réseau tridimensionnel, on peut nommer plus particulièrement, la zéolithe β , la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite.

10 On fait appel préférentiellement aux zéolithes synthétiques et plus particulièrement aux zéolithes qui sont sous les formes suivantes :

- la mazzite de rapport molaire Si/Al de 3,4,
- la zéolithe L de rapport molaire Si/Al de 1,5 à 3,5,
- la mordénite de rapport molaire Si/Al de 5 à 150, de préférence, de 10 à 100 et encore plus préférentiellement de 10 à 25,
- 15 - la ferrierite de rapport molaire Si/Al de 3 à 10,
- l'offrétite de rapport molaire Si/Al de 4 à 8,5.
- les zéolithes β de rapport molaire Si/Al de 10 à 100, de préférence, 12 à 50,
- les zéolithes Y en particulier les zéolithes obtenues après traitement de désalumination (par exemple hydrotraitement, lavage à l'aide d'acide chlorhydrique ou traitement par SiCl_4) et l'on peut citer plus particulièrement les zéolithes US-Y de rapport molaire Si/Al supérieur à 3, de préférence compris entre 6 et 60 ;
- 20 - la zéolithe X de type faujasite de rapport molaire Si/Al de 0,7 à 1,5,
- 25 - les zéolithes ZSM-5 ou silicalite d'aluminium de rapport molaire Si/Al de 10 à 500,
- la zéolithe ZSM-11 de rapport molaire Si/Al de 5 à 30.

Parmi toutes ces zéolithes, on fait appel préférentiellement dans le procédé de l'invention aux zéolithes β et aux mordénites.

30 Les zéolithes mises en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des produits connus décrits 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 (1992)].

35 On peut faire appel aux zéolithes disponibles dans le commerce ou bien les synthétiser selon les procédés décrits dans la littérature.

On peut se référer à l'Atlas précité, et plus particulièrement, pour la préparation :

- de la zéolithe L à la publication de Barrer R. M. et al, Z. Kristallogr., 128, pp. 352 (1969)
- de la zéolithe ZSM-12, au brevet US 3 832 449 et à l'article LaPierre et al, Zeolites 5, pp. 346 (1985),
- 5 - de la zéolithe ZSM-22, à la publication Kokotailo G.T. et al, Zeolites 5, pp. 349 (1985),
- de la zéolithe ZSM-23, au brevet US 4 076 842 et à l'article Rohrman A. C. et al, Zeolites 5, pp. 352 (1985),
- de la zéolithe ZSM-48, aux travaux de Schlenker J. L. et al, Zeolites 5, pp. 10 355 (1985),
- de la zéolithe β , au brevet US 3 308 069 et à l'article Caullet P. et al, Zeolites 12, pp. 240 (1992),
- de la mordénite, aux travaux de Itabashi et al, Zeolites 6, pp. 30 (1986),
- des zéolithes X et Y respectivement aux brevets US 2 882 244 et 15 US 3 130 007,
- de la zéolithe ZSM-5, au brevet US 3 702 886 et à l'article Shiralkar V. P. et al, Zeolites 9, pp. 363 (1989),
- de la zéolithe ZSM-11, aux travaux de Harrison I. D. et al, Zeolites 7, pp. 20 21 (1987).

20 Les zéolithes peuvent être utilisées sous différentes formes dans le procédé de l'invention : poudre, produits mis en forme tels que granulés (par exemple, extrudés ou billes), pastilles, monolithes (blocs en forme de nids d'abeilles) qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu. En pratique, sur le plan industriel, ce sont les formes de granulés, de 25 billes ou de monolithes qui présentent le plus d'avantages tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de commodité de mise en oeuvre.

L'invention n'exclut pas la présence de liants utilisés lors de la mise en forme de la zéolithe, par exemple des alumines ou des argiles.

30 Quelle que soit la zéolithe choisie, on fait un traitement si nécessaire qui la rend acide.

A cet effet, on fait appel aux traitements classiques.

Ainsi, on peut échanger les cations alcalins en soumettant la zéolithe à un traitement réalisé avec de l'ammoniaque conduisant ainsi à un échange du cation alcalin par un ion ammonium puis à calciner la zéolithe échangée afin de 35 décomposer thermiquement le cation ammonium et le remplacer par un ion H^+ .

La quantité d'ammoniaque à mettre en oeuvre est au moins égale à la quantité nécessaire pour échanger tous les cations alcalins en ions NH_4^+ .

On met donc au moins en jeu de 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-3}$ mole d'ammoniaque par gramme de zéolithe.

La réaction d'échange du cation échangeable par NH_4^+ est effectuée à une température qui se situe entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel. L'opération dure quelques heures et peut être répétée.

La zéolithe peut être également acidifiée en soumettant celle-ci à un traitement acide classique. Ce traitement peut être effectué par addition d'un acide tel que notamment l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide phosphorique et l'acide trifluorométhanesulfonique.

Selon un mode préférentiel de mise en oeuvre, la zéolithe est acidifiée par passage d'un volume d'acide présentant une normalité comprise entre 0,1 et 2 N par gramme de zéolithe comprise entre 10 ml/g et 100 ml/g. Ce passage peut être réalisé en une seule étape ou de préférence en plusieurs étapes successives.

La réaction de l'éther aromatique de formule (I) avec le composé carbonyle de formule (II) est conduite, de préférence, en milieu aqueux lorsque l'on fait appel au formaldéhyde. Toutefois, il est également possible de faire la réaction au sein d'un liquide organique inerte dans les conditions réactionnelles choisies.

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.

A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques, 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 le naphtalène et les hydrocarbures aromatiques et plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières 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 ; 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-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 diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy 3-oxapentane) ; l'oxyde de phényle, l'oxyde de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofurane (THF).

On peut faire appel à des solvants aprotiques polaires tels que les composés nitrés comme par exemple, le nitrométhane, le nitroéthane, le 1-nitropropane, le 2-nitropropane ou leurs mélanges, le nitrobenzène ; les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le phénylacétonitrile ; le diméthylsulfoxyde ; la tétraméthylènesulfone (sulfolane).

Les solvants préférés sont : le dichlorométhane, le tétrachlorométhane, le dioxane, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde d'isopropyle, l'oxyde de phényle.

On peut également utiliser un mélange de solvants organiques.

La concentration de l'éther aromatique dans le milieu peut varier dans de larges limites. Ainsi elle peut être comprise entre 0,1 et 5 moles par litre de milieu et, de préférence, entre 0,2 et 2 moles par litre.

Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport à l'éther aromatique engagé, de 5 à 80 %, de préférence, de 10 à 50 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en faisant réagir un mélange de l'éther aromatique et de composé carbonylé sur un lit fixe de catalyseur, ces rapports catalyseur/éther aromatique n'ont pas de sens et à un instant donné, on peut avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport à l'éther aromatique de départ.

La quantité de composé carbonylé de formule (II) exprimée en moles de composé carbonylé par mole d'éther aromatique de formule (I) peut, elle aussi, varier dans de larges limites. Le rapport molaire composé carbonylé de formule (II)/éther aromatique de formule (I) peut varier entre 1 et 50. La borne supérieure ne présente aucun caractère critique mais toutefois pour des raisons économiques, il n'y a aucun intérêt à la dépasser.

La zone préférée pour ledit rapport est déterminée selon la nature de la zéolithe. Ainsi, lors de la mise en oeuvre de zéolithes naturelles ou synthétiques telles que les zéolithes L, X, Y, les mordénites de rapport molaire Si/Al de 5 à 12,

la ferrierite et l'offrétite, le rapport molaire composé carbonylé/éther aromatique est de préférence, de 1 à 25. Il est avantageusement choisi entre 8 et 25 pour les zéolithes synthétiques telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48, la zéolithe L, la zéolithe β et les mordénites de rapport molaire Si/Al de 12 à 150.

La température de la réaction d'hydroxyalkylation est inférieure ou égale à 100°C. Pour obtenir une meilleure sélectivité de la réaction, il y a intérêt à choisir une température peu élevée. Toutefois pour conserver une activité suffisante, elle est choisie, avantageusement entre 20°C et 100°C et encore plus préférentiellement entre 40°C et 90°C.

Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique mais des pressions plus élevées peuvent également convenir allant de 1 à 50 bar, de préférence, de 1 à 25 bar. On travaille sous pression autogène lorsque la température de réaction est supérieure à la température d'ébullition des réactifs et/ou des produits.

On préfère conduire la réaction sous atmosphère contrôlée de gaz inertes tels que l'azote ou les gaz rares, par exemple l'argon.

La durée de la réaction peut être très variable. Elle se situe, le plus souvent, entre 15 minutes et 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 5 heures.

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

Selon la première variante, on peut charger le catalyseur, le composé carbonylé de formule (II), éventuellement un solvant organique puis l'on introduit l'éther aromatique. Un mode préféré de l'invention, consiste à introduire progressivement l'éther aromatique, en continu ou par fractions puis l'on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée.

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 le composé carbonylé sont introduits de préférence, séparément.

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 min et 10 heures, et de préférence, entre 30 min et 5 heures.

En fin de réaction, on récupère une phase liquide comprenant l'éther aromatique hydroxyalkylé qui peut être récupéré de manière classique, de différentes manières.

Un premier mode de séparation de l'éther aromatique hydroxyalkylé consiste à l'extraire dans un solvant organique puis à soumettre la phase organique obtenue à une oxydation. Ce mode est préféré ainsi que le suivant, lorsque le composé carbonylé mis en oeuvre est le formaldéhyde ou un précurseur de formaldéhyde.

Comme solvants convenant, on peut citer notamment, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés (le chlorométhane, le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes); des esters comme les acétates de butyle, d'isopropyle, d'amyle, de cyclohexyle; des cétones telles que par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone.

Le rapport volumique entre le solvant organique et la phase aqueuse est choisi de préférence, entre 0,5 et 1,0.

On sépare les phases aqueuse et organique.

La phase aqueuse peut être recyclée dans la réaction.

La phase organique peut être soumise directement à l'oxydation.

Une autre variante consiste mettre en contact la phase organique avec une solution aqueuse basique afin de faire une contre-extraction en phase aqueuse, du produit obtenu sous forme salifiée; celui-ci étant ensuite oxydé.

Ce mode de mise en oeuvre convient lorsque l'éther aromatique hydroxyalkylé obtenu présente également un groupe hydroxyle et l'on peut citer le cas du gaïacol.

A cet égard, on fait appel en général, comme agent alcalin, à l'hydroxyde de sodium ou de potassium. La proportion de base minérale à utiliser est comprise entre 0,5 et 3 moles d'hydroxyde de sodium ou de potassium par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé à oxyder.

La concentration de ce dernier dans la solution aqueuse d'agent alcalin doit de préférence être telle que l'on évite toute précipitation et conserve une solution homogène. Elle est habituellement comprise entre 1 % et 60 % en poids, de préférence entre 2 % et 30 %.

La phase aqueuse ainsi obtenue est soumise à l'étape d'oxydation.

Une autre variante consiste à séparer l'éther aromatique hydroxyalkylé par distillation ou par recristallisation dans un solvant approprié après élimination préalable des réactifs en excès puis à remettre le produit obtenu en solution organique afin d'effectuer l'étape d'oxydation.

Un mode préféré d'oxydation de l'invention et qui constitue un autre objet de la présente invention consiste à oxyder l'éther aromatique hydroxyalkylé, en phase liquide, à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en

présence d'un catalyseur à base d'un métal M choisi parmi les métaux du groupe 8 de la classification périodique comprenant éventuellement, à titre d'activateurs des métaux tels que le cadmium, le cérium, le bismuth, le plomb, l'argent, le tellure ou l'étain.

5 On peut se référer, pour plus de détails sur ces catalyseurs à US-A-3 673 257, FR-A-2 305 420, FR-A-2 350 323.

Comme exemples de catalyseurs à base d'un métal du groupe 8, on peut citer le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et leurs mélanges.

10 On utilise de préférence, des catalyseurs de platine et/ou de palladium, pris sous toutes les formes disponibles telles que par exemple : le noir de platine, le noir de palladium, l'oxyde de platine, l'oxyde de palladium ou le métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le carbonate de calcium, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents. Des
15 masses catalytiques à base de noir de carbone conviennent particulièrement.

La quantité de ce catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de métal M par rapport à celui de l'éther aromatique hydroxyalkylé peut varier de 0,01 à 4 % et, de préférence, de 0,04 à 2 %.

L'activateur peut être choisi parmi tous ceux mentionnés dans les brevets
20 précités. De préférence, on fait appel au bismuth, au plomb et au cadmium, sous forme de métaux libres ou de cations. Dans ce dernier cas, l'anion associé n'est pas critique et on peut utiliser tous dérivés de ces métaux. De préférence, on met en oeuvre le bismuth métal ou ses dérivés.

On peut faire appel à un dérivé minéral ou organique du bismuth dans
25 lequel l'atome de bismuth se trouve à un degré d'oxydation supérieur à zéro, par exemple égal à 2, 3, 4 ou 5. Le reste associé au bismuth n'est pas critique dès l'instant qu'il satisfait à cette condition. L'activateur peut être soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel.

Des composés illustratifs d'activateurs qui peuvent être utilisés dans le
30 procédé selon la présente invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels d'hydracides minéraux tels que : chlorure, bromure, iodure, sulfure, séléniure, tellure de bismuth ; les sels d'oxyacides minéraux tels que : sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate, perchlorate, antimoniate, arséniate, sélénite,
35 séléniate de bismuth ; les sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition tels que : vanadate, niobate, tantalate, chromate, molybdate, tungstate, permanganate de bismuth.

D'autres composés appropriés sont également des sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques tels que : acétate, propionate, benzoate, salicylate, oxalate, tartrate, lactate, citrate de bismuth ; des phénates tels que : gallate et pyrogallate de bismuth. Ces sels et phénates peuvent être aussi des sels de bismuthyle.

Comme autres composés minéraux ou organiques, on peut utiliser des combinaisons binaires du bismuth avec des éléments tels que phosphore et arsenic ; des hétéropolyacides contenant du bismuth ainsi que leurs sels ; conviennent également les bismuthines aliphatiques et aromatiques.

10 A titre d'exemples spécifiques, on peut citer :

- comme oxydes : BiO ; Bi_2O_3 ; Bi_2O_4 ; Bi_2O_5 .

- comme hydroxydes : $\text{Bi}(\text{OH})_3$,

- comme sels d'hydracides minéraux : le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le sulfure de bismuth Bi_2S_3 ; le sélénure de bismuth Bi_2Se_3 ; le tellure de bismuth Bi_2Te_3 ,

15 - comme sels d'oxyacides minéraux : le sulfite basique de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3$, Bi_2O_3 , $5\text{H}_2\text{O}$; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le sulfate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{HSO}_4$; le nitrite de bismuthyle $(\text{BiO})\text{NO}_2$, $0,5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate double de bismuth et de magnésium
20 $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $24\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{NO}_3$; le phosphite de bismuth $\text{Bi}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$, $3\text{H}_2\text{O}$; le phosphate neutre de bismuth BiPO_4 ; le pyrophosphate de bismuth $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $0,5\text{H}_2\text{O}$; le perchlorate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$; le perchlorate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{ClO}_4$; l'antimoniote de bismuth BiSbO_4 ; l'arséniote neutre de
25 bismuth $\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3$; l'arséniote de bismuthyle $(\text{BiO})\text{AsO}_4$, $5\text{H}_2\text{O}$; le sélénite de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$.

- comme sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition : le vanadate de bismuth BiVO_4 ; le niobate de bismuth BiNbO_4 ; le tantalate de bismuth BiTaO_4 ; le chromate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)$; le dichromate de bismuthyle
30 $([\text{BiO}]_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; le chromate acide de bismuthyle $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$; le chromate double de bismuthyle et de potassium $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$; le molybdate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$; le tungstate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$; le molybdate double de bismuth et de sodium $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$; le permanganate basique de bismuth
 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$.

35 - comme sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques : l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le propionate de bismuthyle $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$; le benzoate basique de bismuth $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$; l'oxalate de bismuth $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$; le tartrate de bismuth

$\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3, 6\text{H}_2\text{O}$; le lactate de bismuth $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)\text{OBi}, 7\text{H}_2\text{O}$; le citrate de bismuth $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$.

- comme phénates : le gallate basique de bismuth $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$; le pyrogallate basique de bismuth $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$.

5 Comme autres composés minéraux ou organiques conviennent également : le phosphore de bismuth BiP ; l'arséniure de bismuth Bi_3As_4 ; le bismuthate de sodium NaBiO_3 ; les acides bismuth-thiocyaniques $\text{H}_2[\text{Bi}(\text{BNS})_5]$, $\text{H}_3[\text{Bi}(\text{CNS})_6]$ et leurs sels de sodium et potassium ; la triméthylbismuthine $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$, la triphénylbismuthine $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

10 Les dérivés du bismuth qui sont utilisés de préférence pour conduire le procédé selon l'invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques ; et les phénates de bismuth ou de bismuthyle.

15 Un groupe d'activateurs qui conviennent particulièrement bien à la réalisation de l'invention est constitué par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $\text{BiO}(\text{NO}_3)$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$.

25 La quantité d'activateur utilisée, exprimée par la quantité de métal contenue dans l'activateur par rapport au poids du métal M engagé, peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette quantité peut être aussi petite que 0,1 % et peut atteindre le poids de métal M engagé et même le dépasser sans inconvénient.

30 Plus particulièrement, cette quantité est choisie de manière qu'elle apporte dans le milieu d'oxydation de 10 à 900 ppm en poids de métal activateur par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé. A cet égard, des quantités supérieures d'activateur de l'ordre de 900 à 1500 ppm peuvent naturellement être utilisées, mais sans avantage supplémentaire important.

35 La concentration pondérale de l'éther aromatique hydroxyalkylé dans la phase liquide est habituellement comprise entre 1 % et 60 %, de préférence entre 2 % et 30 %.

Pratiquement une manière d'exécuter le procédé consiste à mettre en contact avec de l'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, par exemple l'air,

la solution renfermant l'éther aromatique hydroxyalkylé, éventuellement l'agent alcalin, le catalyseur à base de métal M, éventuellement l'activateur, selon les proportions indiquées ci-dessus.

5 On opère à pression atmosphérique, mais on peut aussi le cas échéant opérer sous pression entre 1 et 20 bar.

Le mélange est ensuite agité à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer, selon le cas, la fonction alcool en aldéhyde ou cétone.

10 La température réactionnelle à adopter varie selon la stabilité thermique des produits à préparer.

Conformément à l'invention, la température est choisie de préférence, dans une gamme de température allant de 50°C à 100°C, et encore plus préférentiellement entre 60°C et 80°C.

15 En fin de réaction qui dure de préférence, entre 30 minutes et 4 heures, on récupère l'éther aromatique porteur d'un groupe oxydé.

Puis, après refroidissement s'il y a lieu, on sépare la masse catalytique de la masse réactionnelle, par exemple par filtration.

20 On récupère l'aldéhyde ou la cétone aromatique obtenue, selon les techniques classiques de séparation, de préférence, par distillation ou cristallisation.

25 Comme mentionné précédemment, le procédé de l'invention est particulièrement bien adapté pour la préparation de la vanilline et de l'éthylvanilline.

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

Exemple 1 :

30 Dans un réacteur tricol de 50 ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un système de prélèvement d'échantillons, on charge 0,5 g de H-mordénite de rapport molaire Si/Al = 18 et 12 ml d'une solution aqueuse de formol (37 % en poids, 160 mmol).

Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C à l'aide d'un bain thermostaté et est soumis à une agitation de 500 tours/min.

35 Lorsque le système est en équilibre thermique, on introduit 1 ml de gaïacol (9 mmol).

Des prélèvements sont périodiquement effectués et analysés par chromatographie liquide à haute performance.

Après 1 heure et 2 heures de réaction, on obtient les performances suivantes :

1 heure	2 heures
Conversion/gaïacol = 18 %	Conversion/gaïacol = 32 %
Sélectivité/p-vanillole = 68 %	Sélectivité/p-vanillole = 62 %
Sélectivité/o-vanillole = 14 %	Sélectivité/o-vanillole = 13 %

5 Exemples 2 à 5 :

Par utilisation du même catalyseur, l'exemple est répété en faisant varier, soit la température, soit la quantité de catalyseur.

Le milieu réactionnel est analysé après différentes durées et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

10

Tableau I

Ex.	Température (°C)	Quantité de catalyseur (g)	Conversion/gaïacol (%)	Sélectivité/p-vanillole (%)	Sélectivité/o-vanillole (%)	Durée (min)
2	85	0,5	32	48	10	30
			49	58	11	60
			73	49	11	120
3	85	0,25	23	34	7	30
			32	38	8	60
			47	43	10	120
4	65	0,75	19	59	11	30
			42	56	13	60
			50	55	11	120
5	50	0,5	9	53	9	120

Exemples 6 à 11

15 Le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 est reproduit par utilisation de 0,25 g de zéolithes de structure et de rapport molaire Si/Al variable et à une température de 85°C. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau (II)

Ex.	Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Durée (min)	Conversion/ gaïacol (%)	Sélectivité/ p-vanillole (%)	Sélectivité/ o-vanillole (%)
6	H-mordénite	10	120	12	24	5
7	H-mordénite	15	30	12	41	8
			60	19	47	9
			120	28	53	11
8	H-mordénite	49	30	10	36	10
			60	19	37	9
			120	34	29	8
9	H-mordénite	108	30	53	28	5
			60	74	25	5
			120	86	22	7
10	H- β	12,5	30	22	15	7
			60	30	16	8
			120	44	23	8
11	H- β	43	30	37	35	9
			60	50	30	7
			120	58	25	7

Exemples 12 à 15

5 L'exemple 1 est reproduit par utilisation de 0,25 g de zéolithe H-mordénite de rapport molaire Si/Al = 100 à 85°C en faisant varier la quantité de formol et la concentration.

Le milieu réactionnel est analysé après différentes durées et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

10

Tableau (III)

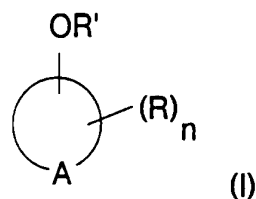
Ex.	HCHO (mmol)	C _{gaïacol} (mol/l)	Durée (min)	Conversion/ gaïacol (%)	Sélectivité/ p-vanillole (%)	Sélectivité/ o-vanillole (%)
12	80	0,7	30	54	9	6
			60	74	6	4
			120	77	7	5
13	160	0,7	30	42	28	7
			60	59	29	7
			120	68	35	9
14	240	0,45	30	32	38	9
			60	54	36	8
			120	67	31	7
15	80	1,2	30	43	17	4
			60	62	17	6
			120	76	22	3

REVENDEICATIONS

1 - Procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonylé, en présence d'un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe acide.

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

10



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,
- n est un nombre inférieur ou égal à 4.

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 :

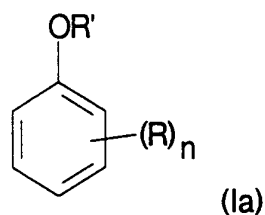
- un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe 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 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.
- 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 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.

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 d'un composé carbocyclique polycyclique : 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) :



dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- 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 phényle,
- le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants :
 - . un atome d'hydrogène,
 - . 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,

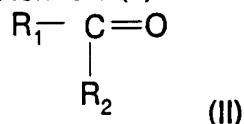
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,
 - . un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome.
- 5 - 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.

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 R' et R formant de préférence un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

8 - Procédé selon l'une des revendications 6 et 7 caractérisé par le fait que l'éther aromatique répond à la formule (Ia) dans laquelle n est égal à 1, le radical R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R représente un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle.

9 - Procédé selon la revendication 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique est l'anisole, le phénétole, le gaïacol, le guétol, le vétratole, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 2-méthoxynaphtalène.

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



dans ladite formule (II) :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un groupe phényle,
- . un groupe électro-attracteur.

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que le composé carbonylé répond à la formule (II) dans laquelle le groupe électro-attracteur est choisi parmi :

- 5 - un groupe -CHO,
- un groupe -COOR₄ dans lequel R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- un groupe -CX₂H dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore,
- 10 - un groupe -CX₃ dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore.

12 - Procédé selon la revendication 10 et 11 caractérisé par le fait que le composé carbonylé est choisi parmi :

- 15 - le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde tel que, par exemple, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs (CH₂O) compris entre 8 et 100 motifs,
- l'acide glyoxylique,
- 20 - le chloral,
- la dichloroacétone,
- l'acétaldéhyde,
- le propionaldéhyde,
- le dichloroacétaldéhyde,
- 25 - le trichloroacétaldéhyde,
- le pyruvate de méthyle, le pyruvate d'éthyle.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que le composé carbonylé est le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde.

30

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe naturelle ou synthétique.

15 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe naturelle choisie parmi : la chabazite, la clinoptilolite, l'érianite, la mordénite, la phillipsite, l'offrétite.

35

- 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe synthétique choisie parmi :
- les zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.
 - les zéolithes à réseau bidimensionnel telles que la mordénite, la ferrierite,
 - les zéolithes à réseau tridimensionnel telles que la zéolithe β , la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite.
- 17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe β ou une mordénite.
- 18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en milieu aqueux ou en présence d'un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques éventuellement halogénés, de préférence chlorés, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les solvants aprotiques polaires, de préférence les composés nitrés, les nitriles aliphatiques ou aromatiques, la tétraméthylènesulfone, le diméthylsulfoxyde.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles de composé carbonylé et le nombre de moles d'éther aromatique varie entre 1 et 50 ; de préférence, de 1 à 25 lors de la mise en oeuvre de zéolithes naturelles ou synthétiques telles que les zéolithes L, X, Y, les mordénites de rapport molaire Si/Al de 5 à 12, la ferrierite et l'offrétite ; de préférence, de 8 à 25 dans le cas des zéolithes synthétiques telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48, la zéolithe L, la zéolithe β et les mordénites de rapport molaire Si/Al de 12 à 150.
- 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 5 à 80 %, de préférence, de 10 à 50 %.
- 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'hydroxyalkylation est inférieure ou égale à 100°C, de préférence entre 20°C et 100°C et encore plus préférentiellement entre 40°C et 90°C.

22 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé par le fait que l'on charge le catalyseur, le composé carbonylé de formule (II), éventuellement un solvant organique puis l'on introduit l'éther aromatique en continu ou par fractions puis l'on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée ou que l'on conduit la réaction en continu, dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que l'on récupère en fin de réaction, une phase liquide comprenant l'éther aromatique hydroxyalkylé qui est extrait dans un solvant organique puis la phase organique obtenue est soumise soit directement à une oxydation, soit à une contre-extraction par une solution aqueuse basique afin d'obtenir en phase aqueuse comprenant le produit sous forme salifiée qui est ensuite oxydé.

24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que le solvant d'extraction est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés (le chlorométhane, le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes) ; les esters comme les acétates de butyle, d'isopropyle, d'amyle, de cyclohexyle ; les cétones telles que par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone.

25 - Procédé selon l'une des revendications 22 à 24 caractérisé par le fait que la solution aqueuse de contre-extraction est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium : la proportion de base minérale à utiliser est comprise entre 0,5 et 3 moles d'hydroxyde de sodium ou de potassium par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé à oxyder.

26 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 25 caractérisé par le fait que l'on oxyde l'éther aromatique hydroxyalkylé, en phase liquide, à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M choisi parmi les métaux du groupe 8 de la classification périodique comprenant éventuellement, à titre d'activateurs des métaux tels que le cadmium, le cérium, le bismuth, le plomb, l'argent, le tellure ou l'étain.

27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que le catalyseur est à base de nickel, de ruthénium, de rhodium, de palladium, d'osmium,

d'iridium, de platine ou de leurs mélanges de préférence à base de platine et/ou de palladium.

- 5 28 - Procédé selon l'une des revendications 26 et 27 caractérisé par le fait que le catalyseur au platine est apporté sous forme de noir de platine, d'oxyde de platine, ou de métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le carbonate de calcium, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents, de préférence le noir de carbone.
- 10 29 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 28 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de métal M par rapport à celui de l'éther aromatique hydroxyalkylé, peut varier de 0,01 à 4 % et, de préférence, de 0,04 à 2 %.
- 15 30 - Procédé selon l'une des revendication 26 à 29 caractérisé par le fait que l'activateur est un dérivé organique ou inorganique du bismuth pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux, de préférence les chlorure, bromure, iodure, sulfure, sélénure, tellure ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux, de préférence les sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate, perchlorate, antimoniate, arséniate, sélénite, séléniate ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques, de préférence les acétate, propionate, salicylate, benzoate, oxalate, tartrate, lactate, citrate ; les phénates de bismuth ou de bismuthyle, de préférence les gallate et pyrogallate.
- 20 31 - Procédé selon la revendication 30 caractérisé par le fait que le dérivé du bismuth est pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$; le nitrate de bismuthyle $\text{BiO}(\text{NO}_3)$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})\text{OH}$.
- 25 32 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 31 caractérisé par le fait que la quantité d'activateur est choisie de manière qu'elle apporte dans la milieu : d'une part, au moins 0,1 % en poids de métal activateur par rapport au poids du métal
- 35

M engagé, et d'autre part de 10 à 900 ppm en poids de métal M par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé.

5 33 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 32 caractérisé par le fait que la réaction d'oxydation est conduite dans une gamme de température allant de 50°C à 100°C, et encore plus préférentiellement entre 60°C et 80°C.

10 34 - Procédé de préparation de la vanilline par oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique caractérisé par le fait que l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique est obtenu par hydroxyméthylation du gaïacol effectuée en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe acide, selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 25.

15 35 - Procédé de préparation de l'éthylvanilline par oxydation de l'alcool 3-éthoxy-4-hydroxybenzylique caractérisé par le fait que l'alcool 3-éthoxy-4-hydroxybenzylique est obtenu par hydroxyméthylation du guétol, effectuée en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe acide, selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 25.

20 36 - Catalyseur pour l'hydroxyalkylation d'un éther aromatique comprenant une zéolithe acide.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP-A-0 485 613 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) * revendications; exemple 4 * ---	1-36
X	DATABASE WPI Week 8905 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-035249	36
A	& JP-A-63 307 835 (MITSUI TOATSU) ---	1-35
A	STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 78, 1993 pages 567-574, M. H. BURGERS ET AL 'Aromatic hydroxyalkylation using (silico)aluminophosphate molecular sieves' * tableaux 1-3 * ---	1-36
X	US-A-3 496 239 (L. A. HAMILTON) * colonne 1, ligne 45 - colonne 2, ligne 23; tableau 2 * ---	36
A	-----	1-35
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 Janvier 1996		Wright, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 (01.82) (F04C1.1)