

Brevet N° **80394**
 du **19 octobre 1978**
 Titre délivré : **17 MAI 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

By Pm
19.4.80

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: PHILAGRO, 14-20, Rue Pierre Baizet, à (1)
69009 LYON, France, représentée par Monsieur Jacques de
Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce dix-neuf octobre 1900 soixante-dix-huit (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Procédé de monoéthérification sélective de la pyrocatechine" (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont) :

Michel RAKOUTZ, 6, Boulevard de l'Europe, à 69600 OULLINS, (5)
France

2. la délégation de pouvoir, datée de LYON le 28 septembre 1978

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 19 octobre 1978

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevet déposée(s) en (7) France

le 20 octobre 1977 (No. 77.32340) (8)

au nom de la déposante (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

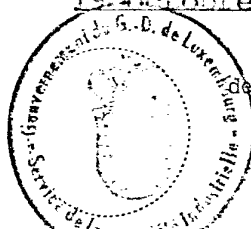
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

19 octobre 1978

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Brevet N° **80394**
 du **19 octobre 1978**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

By VPM
19.10.78

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: PHILAGRO, 14-20, Rue Pierre Baizet, à (1)
69009 LYON, France, représentée par Monsieur Jacques de
Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce dix-neuf octobre 1900 soixante-dix-huit (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Procédé de monoéthérification sélective de la pyrocatechine" (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Michel RAKOUTZ, 6, Boulevard de l'Europe, à 69600 OULLINS, (5)
France

2. la délégation de pouvoir, datée de LYON le 28 septembre 1978

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 19 octobre 1978

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevet déposée(s) en (7) France

le 20 octobre 1977 (No. 77.32340) (8)

au nom de la déposante (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes

susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

19 octobre 1978

à 15 heures



Pr. le Ministre

de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,

p.d.

A 63007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENTICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / *de/ri/po/ri/te/ d'uxi/ite*

En FRANCE

Du 20 OCTOBRE 1977

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: PHILAGRO

pour: "Procédé de monoétherification sélective de la pyrocatechine

La nouvelle invention concerne un procédé de préparation de l'o-méthallyloxyphénol par monoéthérification sélective de la pyrocatechine au moyen du chlorure de méthallyle.

Le o-méthallyloxyphénol est un composé en soi connu qui est utilisable comme produit de départ pour la synthèse de différents composés chimiques et en particulier pour la synthèse du méthylcarbamate de dihydro-2,3, diméthyl-2,2 benzofuranyl-7, connu sous le nom commun de Carbofuran, qui présente d'intéressantes propriétés insecticides.

L'éthérification de monohydroxybenzènes tels que les monophénols ne présente pas de difficultés particulières et peut être effectuée selon différentes réactions en soi connues comme par exemple :

- L'action des halogénures organiques sur les phénolates alcalins ;
- L'action des sulfates organiques, sulfates d'alcoyles par exemple sur les phénolates alcalins ;
- L'action des composés éthyléniques sur les phénols, en présence d'acide sulfurique ;
- L'action des sels de diazonium sur les phénols.

Dans le cas de dihydroxybenzènes comme la pyrocatechine, la monoéthérification sélective de l'un des groupes hydroxyle présents sur le noyau benzénique présente de sérieuses difficultés du fait que chacun de ces deux groupes hydroxyle peut réagir avec l'agent d'éthérification. Il y a donc généralement obtention de quantités importantes de diether en plus du monoether que l'on cherche à obtenir. De plus, lorsque l'agent d'éthérification est un halogénure allylique propargylique ou benzylique, il se produit fréquemment une fixation du reste allylique, propargylique ou benzylique sur le noyau benzénique du dihydroxybenzène de départ, avec formation de produits d'alcoylation de ce dihydroxybenzène sur le noyau.

La formation de diéthers et de dérivés d'alcoylation du noyau benzénique réduit d'autant le rendement en monoether et conduit à un mélange de composés dont la séparation est coûteuse et délicate.

Une solution à ce problème a été proposée par la demande française n° 2 255 279 qui revendique un procédé de monoéthérification sélective de dihydroxybenzènes au moyen d'halogénures organiques selon lequel l'éthérification est effectuée en présence d'un hydroxyde ou oxyde d'un métal alcalino-terreux, dans un milieu réactionnel cons-

titué par un solvant neutre dipolaire possédant un groupe sulfoxyde, sulfone ou amide, tel que le diméthylsulfoxyde, le diméthylacétamide, le diméthylbenzamide et la N-méthyl-2 pyrrolidone. Ce procédé qui, d'après les exemples décrits dans cette demande française concerne plus particulièrement la préparation de l'o-méthallyloxyphénol, permet d'obtenir une monoéthérification sélective satisfaisante avec un rapport monoéther/diéther formés au moins égal à 5 et dans certains cas supérieur à 10, tout en limitant le pourcentage de produits d'alcoylation à un seuil acceptable.

Toutefois, ce procédé présente l'inconvénient de ne permettre qu'une transformation très incomplète de la pyrocatechine de départ. En effet, si l'on se réfère aux différents exemples illustrant cette demande de brevet, la monoéthérification sélective est généralement effectuée en utilisant au plus 0,5 mole de chlorure de méthallyle par mole de pyrocatechine de départ, alors que la quantité théoriquement nécessaire pour obtenir la transformation de la totalité de la pyrocatechine de départ en o-méthallyloxyphénol est de 1 mole de chlorure de méthallyle par mole de pyrocatechine.

Ainsi l'exemple 1 de cette demande française décrit l'utilisation de 0,48 mole de chlorure de méthallyle par mole de pyrocatechine et les exemples 3 à 11 décrivent l'utilisation de 0,5 mole de chlorure de méthallyle par mole de pyrocatechine de départ. L'exemple 2 montre que, selon ce procédé, l'utilisation de quantités plus importantes de chlorure de méthallyle entraîne la formation de quantités importantes de diéther avec ici, un rapport monoéther/diéther bien inférieur à 5.

Le fait d'utiliser une quantité de chlorure de méthallyle inférieure de moitié à la quantité théoriquement nécessaire, limite bien évidemment la formation de diéther à un seuil acceptable, par contre elle entraîne une transformation très incomplète de la pyrocatechine de départ avec un taux de transformation nécessairement inférieur à 50 % du fait de la formation de diéther, et en pratique de l'ordre de 40 %. Selon ces conditions, le rendement en monoéther par rapport à la pyrocatechine de départ est donc lui-même nécessairement très inférieur à 50 % et en pratique inférieur à 40 %. Ainsi, selon les conditions indiquées dans l'exemple 1 de cette demande, ce rendement est de 34 %. Ce faible rendement en monoéther par rapport à la pyrocatechine de départ diminue d'autant la rentabilité industrielle du procédé. De plus, le mélange réactionnel résultant de ce procédé contient des quantités importantes de pyrocatechine, produit coûteux,

n'ayant pas réagi. L'extraction du monoéther à partir de ce mélange réactionnel et la récupération pour recyclage de la pyrocatechine n'ayant pas réagi, nécessitent des séparations délicates et onéreuses. Un autre inconvénient du procédé revendiqué par cette demande française est qu'il nécessite l'utilisation d'hydroxydes ou oxydes alcalino-terreux comme la baryte, qui sont généralement assez coûteux sur le plan industriel. Enfin, ce procédé impose des contraintes très strictes en ce qui concerne le choix du solvant utilisable industriellement.

Le procédé selon la présente invention se propose de remédier à ces inconvénients. Il permet d'effectuer la monoéthérification sélective de la pyrocatechine avec simultanément :

- un rapport molaire monoéther/diéther formés supérieur à 5 et dans certains cas supérieur à 10 ;

- un rendement en monoéther par rapport à la pyrocatechine de départ supérieur à 40 % et dans certains cas à 70 %, tout en limitant la formation de produits d'alcoylation du noyau benzénique à un seuil acceptable.

Le procédé, selon l'invention, consiste à éthérifier la pyrocatechine au moyen du chlorure de méthallyle,

ledit procédé étant caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un milieu solvant aprotique, en présence d'un carbonate ou carbonate acide de métal alcalin.

Selon l'invention, la quantité de chlorure de méthallyle utilisée doit être telle que le rapport molaire chlorure de méthallyle/pyrocatechine de départ soit compris entre 0,6 et 2 et de préférence entre 1 et 1,5.

Les carbonates ou carbonates acides utilisables selon l'invention répondent aux formules respectives Me_2CO_3 et MeHCO_3 dans lesquelles Me représente un atome de métal alcalin, de préférence un atome de sodium ou de potassium.

Selon l'invention, la quantité de carbonate ou carbonate acide à utiliser doit être telle que le rapport du nombre d'atomes-grammes de métal alcalin au nombre de moles de pyrocatechine de départ soit compris entre 0,5 et 2 et de préférence entre 0,6 et 1,2, soit, dans le cas du carbonate acide MeHCO_3 un rapport molaire MeHCO_3 /pyroca-

téchine de départ compris entre 0,5 et 2 et de préférence entre 0,6 et 1,2, et, dans le cas du carbonate Me_2CO_3 un rapport molaire Me_2CO_3 /pyrocatechine de départ compris entre 0,25 et 1 et de préférence entre 0,3 et 0,6.

5 Les solvants aprotiques utilisables selon l'invention peuvent être choisis parmi les familles suivantes :

- amides, comme le diméthylformamide, le diméthylacétamide et la N-méthylpyrrolidone ;
- nitriles, comme l'acétonitrile ;
- 10 - sulfoxydes, comme le diméthylsulfoxyde
- ethers, comme le dioxanne, le tétrahydrofurane, le diglyme (ether diméthylque du diéthylène glycol) ;
- hydrocarbures aromatiques, comme le benzène, les xylènes, le toluène, l'éthylbenzène.

15 - hydrocarbures aliphatiques comme le n-octane.

En pratique, l'utilisation comme solvant de la N-méthylpyrrolidone donne de bons résultats. Selon l'invention, le milieu solvant aprotique peut être constitué soit d'un seul solvant aprotique, soit d'un mélange de solvants aprotiques. Ainsi par exemple l'utilisa-
20 tion comme milieu solvant d'un mélange comprenant en poids 90 % de n-octane et 10 % de N-méthylpyrrolidone donne de bons résultats. La température, pression et durée de réaction ne sont pas critiques. En pratique, on opère sous pression atmosphérique à une température comprise entre 50° C et 140° C pendant une durée pouvant varier de
25 1h à 20h environ.

La séparation et l'isolation du monoéther à partir du milieu réactionnel peut être effectuée par des moyens connus tels que distillation ou extraction.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention sans
30 toutefois la limiter.

Exemple 1

Dans un ballon tricol de 250ml purgé à l'azote et muni d'un agitateur central, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, on charge :

35 150 ml de N-méthylpyrrolidone

11 g de pyrocatechine (soit 0,10 mole)

7 g de carbonate de potassium (soit 0,05 mole)

ce mélange est chauffé sous agitation à 90 ° C et on coule 13,6 g (15 ml, soit 0,15 mole) de chlorure de méthallyle, en 3 heures, à
40 raison de 5 ml toutes les heures. Cette addition terminée, on laisse

encore 1h 35 minutes à 90° C sous agitation. Un dosage chromatographique effectué à ce moment montre qu'il reste encore 4,9 g de chlorure de méthallyle n'ayant pas réagi. On arrête alors l'essai, on refroidit le mélange réactionnel et on ajoute 250 ml d'eau distillée et neutralise à pH7 par addition d'acide sulfurique à 50 %.

Ce mélange hydroorganique est extrait par 6 x 80 ml d'acétate d'éthyle. Par argentimétrie sur la phase aqueuse restante on dose 8,7 10^{-2} ions-grammes de Cl^- . Dans l'extrait d'acétate d'éthyle on dose :

2,2 grammes de pyrocatechine non transformée (soit 0,020 mole)
11,2 grammes de o-méthallyloxyphénol (soit 0,068 mole)
2 grammes de o-diméthallyloxybenzène (soit 0,009 mole)

ce qui correspond aux résultats suivants :

pourcentage de pyrocatechine transformée : 80 %

rendements par rapport à la pyrocatechine transformée :

o-méthallyloxyphénol : 85 %

o-diméthallyloxybenzène : 11 %

rendement en o-méthallyloxyphénol par rapport à la pyrocatechine de départ : 68 %

rapport molaire o-méthallyloxyphénol/o-diméthallyloxybenzène : 7,6

La quantité de produits d'alcoylation du cycle benzénique formée n'a pas été déterminée directement. Dans les exemples décrits, le rendement en ces produits par rapport à la pyrocatechine transformée peut cependant être évalué à partir des rendements en mono et diéther par rapport à la pyrocatechine transformée. Ce rendement est dans cet exemple d'environ 4 %.

Exemples 2 à 11

Pour ces exemples, on opère selon la méthode décrite dans l'exemple précédent, en utilisant comme solvant la N-méthylpyrrolidone. Les conditions utilisées ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-après, dans lequel les indications figurant sur la première ligne ont la signification suivante :

CM/PY départ : rapport molaire de la quantité de chlorure de méthallyle utilisé, à la quantité de pyrocatechine de départ.

Me/PY départ : rapport du nombre d'atome-grammes de métal alcalin, de l'agent alcalin utilisé, au nombre de moles de pyrocatechine de départ.

% PY transf. : pourcentage de pyrocatechine transformée, par rapport à la pyrocatechine de départ.

...

R^t Mono/PY transf. : rendement (en %) en o-méthallyloxyphénol par rapport à la pyrocatéchine transformée.

R^t Di/PY transf. : rendement (en %) en o-diméthallyloxybenzène par rapport à la pyrocatéchine transformée.

Mono/Di : rapport molaire o-méthallyloxyphénol/o-diméthallyloxybenzène formés.

R^t Mono/PY départ : rendement (en %) en o-méthallyloxyphénol par rapport à la pyrocatéchine de départ.

N° exemple	Agent alcalin	CM/PY départ	Me/PY départ	Tempé- rature °C	Durée	% PY trans- formée	R ^t mono/ PY trans %	R ^t Di/ PY trans %	Mono/Di	R ^t mono/ PY départ %
2	NaHCO ₃	0,67	0,67	130°	2h 30	59	83	5	16	49
3	Na ₂ CO ₃	1,15	1,57	130°	3h	93	79	15	5,5	73
4	Na ₂ CO ₃	1,1	1,5	130°	1h 10	93	79	15	5,5	73
5	Na ₂ CO ₃	1	1	130°	1h 50	83	83	11	7,5	69
6	K ₂ CO ₃	1,1	1	60°	16 h	89	75	15	5	67
7	K ₂ CO ₃	1,1	1	90°	6h	76	80	14	5,7	61
8	K ₂ CO ₃	0,73	0,67	92°	2h 10	59	79	8	9,9	47
9	K ₂ CO ₃	1,1	1	90°	3h 15	76	78	12	6,5	59
10	K ₂ CO ₃	1	1	130°	1h	91	80	9	8,9	73

Exemple 11

On opère dans l'appareillage décrit à l'exemple 1 dans lequel on charge

60 ml de diméthylsulfoxyde

5 11 g de pyrocatechine (soit 0,1 mole)

7 g de carbonate de potassium K_2CO_3 (soit 0,1 atome-gramme de K)

Le mélange agité est chauffé à 90° C sous agitation. On coule alors 12 ml (11 g soit 0,11 mole) de chlorure de méthallyle réparti en 3 ml tous les quarts d'heures.

La coulée terminée, on prolonge le chauffage pendant 3h30 et on traite comme indiqué dans l'exemple 1. Dans la phase aqueuse extraite, on dose $9,3 \cdot 10^{-2}$ ion-g Cl^- et dans la phase organique :

pyrocatechine non transformée 2,2 g soit 0,02 mole

15 o-méthallyloxyphénol 10 g soit 0,061 mole

o-diméthallyloxybenzène 2,7 g soit 0,0123 mole

ce qui correspond aux résultats suivants :

% de pyrocatechine transformée : 80 %

rendement par rapport à la pyrocatechine transformée :

20 - monoéther 76 %

- diéther 15 %

rendement en monoéther/pyrocatechine de départ : 61 %

rapport molaire monoéther/diéther : 5,1

Exemple 12

25 On opère comme précédemment en chargeant dans l'appareil décrit dans l'exemple 1 :

70 ml de diglyme (ether diméthylque du diéthylène-glycol)

11 g de pyrocatechine (0,1 mole)

5,5 g de CO_3Na_2 (0,1 atome-gramme de Na)

30 Le mélange agité est chauffé à 130° C et on coule 9,05 g (0,1 mole) de chlorure de méthallyle en 30 minutes. Après 5h45 de réaction à cette température, on arrête l'essai. Par chromatographie en phase vapeur, on ne décèle plus de chlorure de méthallyle. Après traitement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, on dose :

35 5,4 g de pyrocatechine non transformée (0,049 mole)

6,9 g d'o-méthallyloxyphénol (0,041 mole)

0,6 g de o-diméthallyloxybenzène (0,0027 mole)

ce qui correspond aux résultats suivants :

% de pyrocatechine transformée : 51 %

40 rendement par rapport à la pyrocatechine transformée :

- monoéther : 82 %

- diéther : 5 %

rendement en monoéther/pyrocatechine de départ : 42 %

rapport molaire monoéther/diéther : 16

5. Exemple 13

Dans l'appareil décrit dans l'exemple 1 on charge :

6 ml de N-méthyl pyrrolidone

50 ml de n-octane

3,3 g de pyrocatechine (0,03 mole)

10 2,1 g de K_2CO_3 (0,03 atome-gramme de K)

Le mélange hétérogène triphasé est chauffé sous agitation à 90° C.

On coule alors 3 g (0,03 mole) de chlorure de méthallyle en 25 minutes

On a toujours deux phases liquides et une phase solide en suspension.

15 On laisse ainsi sous forte agitation pendant 4h35, après quoi on arrête l'essai et traite comme décrit précédemment. Par dosage on détermine :

1,2 g de pyrocatechine non transformée (0,011 mole)

2,3 g de o-méthallyloxyphénol (0,014 mole)

0,2 g de diméthallyloxybenzène (0,0009 mole)

20 ce qui correspond aux résultats suivants :

% de pyrocatechine transformée : 64 %

rendement par rapport à la pyrocatechine transformée :

- monoéther : 74 %

- diéther : 5 %

25 rendement en monoéther/pyrocatechine de départ : 47 %

rapport molaire monoéther/diéther : 14,8

Exemple 14

Dans un erlenmayer de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on charge :

30 100 ml d'acétonitrile

6,9 g de carbonate de potassium anhydre (soit 0,1 atome-gramme de K)

11 g de pyrocatechine (0,1 mole)

9,1 g de chlorure de méthallyle (0,1 mole)

35 Ce mélange agité est chauffé à reflux pendant 16 heures, puis refroidi et traité comme indiqué à l'exemple 1.

Dans la phase aqueuse extraite, on dose 0,063 ion-gramme de Cl^- et dans l'extrait par l'acétate d'éthyle on détermine :

4,4 g de pyrocatechine non transformée (0,04 mole)

40 8,6 g de o-méthallyloxyphénol (0,052 mole)

...

0,6 g de o-diméthallyloxybenzène (0,0028 mole)
ce qui correspond aux résultats suivants :

% de pyrocatechine transformée : 60 %

rendement par rapport à la pyrocatechine transformée :

5 - monoéther : 87 %

- diéther : 5 %

rendement en monoéther/pyrocatechine de départ : 52 %

rapport molaire monoéther/diéther : 17,4.

Exemples de comparaison A-D

10 La méthode utilisée pour ces exemples est celle décrite dans l'exemple 1 de la présente demande, en remplaçant toutefois les carbonates ou carbonates acides alcalins par des hydroxydes alcalins, avec comme milieu solvant soit le diméthylformamide (DMF), soit la N-méthylpyrrolidone (NMP). Les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous :

Exemple	A	B	C	D
Hydroxyde alcalin	NaOH	NaOH	NaOH	KOH
Solvant	DMF	NMP	NMP	NMP
CM/PY départ	0,67	1	1,5	1
20 MeOH/PY départ	0,67	1,5	1	1
Température	52°	90°	90°	75°
Durée	5h35	1h20	1h20	4h
% PY transf.	41	73	82	83
R ^t Mono/PY transf. %	37	59	63	66
25 R ^t Di/PY transf. %	13	33	25	17
Mono/Di	6,7	1,8	2,5	3,8
R ^t Mono/PY départ %	36	43	52	55

Ces exemples A-D montrent que lorsque l'agent alcalin utilisé est la soude ou la potasse, une augmentation de la quantité de chlorure de méthallyle utilisée améliore le taux de transformation de la pyrocatechine ainsi que le rendement en monoéther, mais qu'elle entraîne une formation importante de diéther et de produits d'alcoylation du cycle benzénique. Ainsi, si on se réfère aux exemples B et D, l'utilisation d'une mole de chlorure de méthallyle par mole d'hydroxyde alcalin entraîne des rapports molaires monoéther/diéther respectivement égaux à 1,8 selon l'exemple B et à 3,8 selon l'exemple C.

Si l'on se réfère maintenant aux exemples 1 à 14 selon la présente demande, on notera que selon le procédé revendiqué, il est possible d'utiliser des quantités importantes de chlorure de méthallyle sans diminuer la sélectivité de la réaction. Ainsi, selon l'exemple 1

l'utilisation de 1,5 mole de chlorure de méthallyle par mole de pyrocatechine permet d'obtenir un rapport molaire monoéther/diéther égal à 7,6 tout en ayant un rendement en o-méthallyloxyphénol de 68 % par rapport à la pyrocatechine de départ, et une teneur en produits
5 d'alcoylation du noyau benzénique égale à 4 %, par rapport à la pyrocatechine transformée.

RE V E N D I C A T I O N S

I - Procédé de préparation de l'O-méthallyloxyphénol par monoéthérification de la pyrocatechine au moyen du chlorure de méthallyle, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu solvant aprotique, en présence d'un carbonate ou d'un
5 carbonate acide de métal alcalin.

2 - Procédé selon la revendication I, caractérisé en ce que les quantités de pyrocatechine, chlorure de méthallyle et carbonate ou carbonate acide de métal alcalin, utilisées sont telles que le rapport molaire chlorure de méthallyle/pyrocatechine de départ
10 soit compris entre 0,6 et 2 et le rapport du nombre d'atome-grammes de métal alcalin au nombre de moles de pyrocatechine de départ soit compris entre 0,5 et 2.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal alcalin est le sodium ou le potassium.
15

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le milieu solvant aprotique est constitué d'au moins un solvant aprotique choisi parmi les amides nitriles, sulfoxydes, éthers,
20 hydrocarbures aromatiques et hydrocarbures aliphatiques.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport molaire chlorure de méthallyle/pyrocatechine de départ est compris entre I et I,5 et le rapport du nombre d'atome-grammes de sodium ou potassium au nombre de moles de pyrocatechine
25 de départ est compris entre 0,6 et I,2.