

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 575 467**

②① N° d'enregistrement national :

**84 19969**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 119/042, 125/00.

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28 décembre 1984.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES  
ET EXPLOSIFS, Société anonyme.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Igor Boris Michel Tkatchenko, Rabi  
Jacuhari, Michel Claude Bonnet, Gordon Michael Dawkins  
et Serge Louis Marie Bernard Lecolier.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Alain Brocart.

⑤④ Procédé de synthèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanates.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de syn-  
thèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanates. On obtient les  
isocyanates par réaction en milieu organique, d'un halogénure  
organique avec un cyanate métallique en présence d'un cataly-  
seur constitué par un complexe du nickel avec au moins un  
ligand organique, complexe dans lequel le nickel est au degré  
d'oxydation zéro.

Par réaction ultérieure avec un composé hydroxylé ou une  
amine primaire ou secondaire, on obtient respectivement un  
carbamate ou une urée.

Les isocyanates et leurs dérivés sont notamment utilisés soit  
comme agents de synthèse fins pour la production de pesti-  
cides et de médicaments, soit comme monomères ou co-mo-  
nomères dans la préparation de nombreux composés macro-  
moléculaires.

FR 2 575 467 - A1

Procédé de synthèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanates

L'invention concerne un nouveau procédé de synthèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanates à partir d'halogénures organiques et de  
5 cyanates métalliques, selon la séquence réactionnelle générale :



dans laquelle R représente un groupement organique, X un halogène,  
10 M un métal et ZH un composé organique à hydrogène mobile, par exemple un alcool, ou une amine primaire ou secondaire.

Les dérivés d'isocyanates particulièrement concernés sont les carbamates et les urées. Ces dérivés et les isocyanates sont notamment  
15 utilisés soit comme agents de synthèse fine pour la production de pesticides et de médicaments, soit comme monomères ou co-monomères dans la préparation de nombreux composés macromoléculaires comme les polyuréthannes dont les emplois sont très variés.

20 La synthèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanates selon la séquence réactionnelle (1) est connue.

S. OZAKI (Chem. rev. 1972, 72, 457) et plus récemment les articles de K. FINDEISEN, K. KÖNIG, R. SUNDERMAN (Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie Vol F 4, 1984, pp. 738-784) et J. IPPEN (ibid.,  
25 pp. 784-802) résument les domaines d'application de la séquence réactionnelle (1). En particulier la réaction a lieu dans des conditions relativement douces lorsque des halogénures d'alkyle sont

employés, les bromures étant plus réactifs que les chlorures. Les halogénures benzyliques et allyliques sont également réactifs. Ces articles par contre ne décrivent pas la synthèse d'arylisocyanates et de vinylisocyanates selon cette méthode.

5

Plusieurs brevets décrivent différentes améliorations apportées à la synthèse de carbamates, d'alkyl-isocyanates, d'allyl-isocyanates et de benzyl-isocyanates. L'amélioration la plus couramment décrite consiste en la solubilisation de l'ion cyanate en milieu organique, généralement aprotique dipolaire.

10

Dans ce but, la demande de brevet japonais 75.84528 décrit l'emploi d'éthers couronnes et de cyanates de tétraalkylammonium, et EP 88 218 le cyanate de bis (pyridine) zinc qui résulte de l'interaction entre cyanates alcalins, chlorure de zinc et pyridine.

15

- US 3 558 684 décrit la préparation d'alkenyl isocyanates par réaction d'un halogénure d'alkényle avec un cyanate de métal alcalin en présence d'un catalyseur constitué de cuivre métallique et d'un halogénure cuivreux.

20

- US 4 130 577 décrit la préparation d'isocyanates benzyliques par réaction d'un halogénure benzylique avec un cyanate de métal alcalin en présence d'un catalyseur constitué d'un métal (V, Mn, Co, Zn, Pd, Sn) et de sels de ces métaux.

25

- FR 2 464 249 décrit un procédé de synthèse de l'isocyanate de méthyle par réaction de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  avec  $\text{NCOK}$  en présence de  $\text{KI}$  ou de  $\text{KBr}$ .

30

- Les demandes de brevet japonais 75.84528 et 75.84529 mentionnent explicitement l'obtention de l'isocyanate de phényle par réaction du chlorobenzène avec le cyanate de potassium en condition de transfert de phase.

35

La synthèse d'isocyanates hétérocycliques ou aromatiques ou vinyliques par réaction d'un hétérocycle halogéné ou d'un composé halogéné

aromatique ou vinylique avec un cyanate métallique en milieu exclusivement organique n'est pas, à la connaissance de la Demanderesse décrite.

- 5 Il est bien connu que la réactivité, vis à vis d'agents nucléophiles, des liaisons carbone  $sp^2$ -halogène telles que rencontrées dans les halogénures vinyliques et aréniques est beaucoup plus faible que celle des liaisons carbone  $sp^2$ -halogène (C.K. Ingold, "Structure and Mechanisms in Organic Chemistry", 2ème ed., Cornell University press, 10 Ethaca, 1969, p. 559). La présente invention a notamment pour but de remédier à ce manque de réactivité.

Le procédé selon l'invention de synthèse d'isocyanates et de dérivés d'isocyanatés est caractérisé en ce que la réaction, en milieu orga-  
15 nique, entre l'halogénure organique et le cyanate métallique a lieu en présence d'un catalyseur constitué par un complexe du nickel avec au moins un ligand organique, complexe dans lequel le nickel est au degré d'oxydation zéro.

- 20 Les dérivés d'isocyanates particulièrement concernés ont la formule générale  $RNHC(O)Z$  dans laquelle R représente un groupement organique et Z un groupement choisi dans le groupe constitué par les groupements alcoxy et aminés ( $NH_2$ , non, mono ou di-substitué). On les obtient en faisant réagir l'isocyanate formé par réaction entre l'halogénure  
25 organique et le cyanate métallique avec un composé de formule  $ZH$ , Z ayant la signification précitée.

Lorsque  $ZH$  est un composé hydroxylé, on obtient un carbamate et lorsque  $ZH$  est une amine primaire ou secondaire on obtient une urée.

30

A titre d'exemple illustratifs et non limitatifs,  $ZH$  peut être l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol, le t-butanol, l'éthyl 2 hexanol, le cyclohexanol, l'éthylène glycol, un phénol, un crésol, un naphтол, la diméthylamine, la diéthylamine, la butylamine, l'aniline.

35

De façon préférée, le composé de formule  $ZH$  est introduit dans le

milieu réactionnel en une fois au début de la réaction entre l'halogénure organique et le cyanate métallique.

5 Selon une autre variante particulièrement préférée, le composé de formule ZH est ajouté dans le milieu réactionnel en au moins une introduction pendant la réaction entre l'halogénure organique et le cyanate métallique. Par exemple, le composé ZH peut être ajouté en 2 introductions, en début de réaction puis aux deux tiers du temps de réaction global.

10

Le rapport molaire composé ZH/halogénure organique de départ peut être quelconque mais est de préférence voisin de 1. De façon particulièrement préférée, ce rapport est légèrement supérieur à 1.

15 Le procédé selon l'invention permet par conséquent d'obtenir d'une façon simple et économique de nombreux isocyanates et leurs dérivés comportant différentes fonctions insensibles aux conditions réactionnelles, sans faire intervenir le phosgène, composé particulièrement toxique, y compris et il faut bien apprécier l'importance de  
20 ce fait, les isocyanates hétérocycliques ou aromatiques ou vinyliques et leurs dérivés.

De façon préférée, l'halogénure organique est choisi dans le groupe constitué par :

25

- les halogénures vinyliques, acycliques ou cycliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle. On peut citer par exemple le bromure de vinyle, le bromo-1 propène-1, le bromo-1 phényl-2 éthylène.

30

- les halogénures aromatiques simples ou condensés, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle, vinyle, aryle, halogène, alcoxy. On peut citer par exemple le chloro, bromo ou iodobenzène, le parabromoanisole, le parabromotoluène, le parabromo-  
35 chlorobenzène, le parabromofluorobenzène, les chloro ou bromonaphthalènes ,

- les composés hétérocycliques halogénés comme les bromopyridines et le bromo-3 furanne ;

5 - les halogénures allyliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle, tels que le bromure d'allyle, le chlorure de méthyl-2 allyle, le bromure de cinnamyle ;

10 - les halogénures aliphatiques linéaires ou cycliques ou ramifiés, tels que le chloro, bromo ou iodométhane, le chloro-1 butane, le dichloro 1-4 butane, le bromocyclohexane ;

15 - les halogénures benzyliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle tels que le chlorure ou bromure de benzyle et les chlorure ou bromure de cumyle.

20 D'une manière générale, on obtient de meilleurs rendements avec les iodures et bromures qu'avec les chlorures. L'ordre de réactivité observé est le suivant :

20 
$$F \ll Cl < Br \approx I$$

25 Une caractéristique particulière de l'invention est qu'on peut accroître la réactivité des chlorures, et par conséquent le rendement de la réaction, en ajoutant au milieu réactionnel un bromure ou iodure alcalin ou d'onium, ce qui revient à un échange chlore/brome (ou iode) dans le chlorure organique. L'addition d'une fraction molaire de l'ordre de 10% suffit généralement pour accroître de manière substantielle la conversion du chlorure organique.

30 De façon préférée, le cyanate métallique utilisé est un cyanate alcalin ou alcalino-terreux. Les cyanates de sodium ou de potassium, commerciaux, ont un intérêt pratique évident. On utilisera plus particulièrement le cyanate de sodium, plus soluble que le cyanate de potassium. Bien évidemment, tous les cyanates métalliques conviennent  
35 et permettent de réaliser l'invention.

Le rapport molaire NCOM/RX peut être quelconque mais est choisi de préférence légèrement supérieur à 1 ; un rapport compris entre 1,15 et 1,35 est particulièrement préféré.

- 5 Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la réaction entre l'halogénure organique et le cyanate métallique a lieu en présence d'un catalyseur constitué par un complexe du nickel avec au moins un ligand organique.

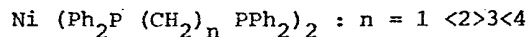
- 10 De façon préférée le (ou les) ligand organique est phosphoré mais les ligands arséniés par exemple ou exclusivement hydrocarbonés comme les ligands cyclooctadiène ou cyclododécatriène conviennent également.

- Lorsque le (ou les) ligand est phosphoré, il peut être monodentate ou  
15 multidentate. Les phosphines basiques et les phosphines bidentates sont particulièrement préférées. Par phosphines bidentates, on entend les composés phosphorés de structure générale  $R_1R_2P-(CH_2)_n-PR_3R_4$  dans laquelle les substituants  $R_i$  sont des groupements alkyle ou aryle. Parmi les phosphines basiques on peut citer notamment les  
20 tributyl, trihexyl et trioctylphosphines, la tricyclohexylphosphine, la diméthylphénylphosphine et la méthyldiphénylphosphine.

Les complexes  $Ni(PPh_3)_4$ ,  $Ni(PPh_3)_3$ ,  $Ni(PBu_3)_4$  et  $Ni(PCy_3)_2$ , Ph signifiant phényle, Bu butyle, Cy cyclohexyle, sont préférés.

25

- Parmi les phosphines bidentates, on peut citer les bis (diphénylphino) polyméthylène et notamment les bis (diphénylphosphino) éthane et butane (soit en abrégé respectivement dppe et dppb) qui sont  
30 préférés. On constate l'ordre d'activité suivant des complexes



Dans ce cas, le rapport nickel/phosphore correspond à celui des com-

35

plexes préformés soit 1/4, mais il sera, de préférence, choisi égal à 1/2, comme par exemple dans les complexes  $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$  formés *in situ*.

- 5 La préparation de tels complexes phosphorés peut être réalisée selon la méthode décrite dans Inorg. Synth. 1977, 17, 121 mais est de façon préférée réalisée avantageusement in situ par l'addition d'un équivalent de diphosphine ou de 2 équivalents de monophosphine à des complexes zérovalents du nickel tels que le bis (cyclooctadiène) nickel (soit en abrégé  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ), ou le (cyclododécatriène-1,5,9) nickel eux-mêmes préparés selon la méthode décrite dans Inorg. Synth. 1974, 15, 5.

- 15 On peut également préparer et utiliser un complexe zérovalent du nickel ayant un ligand phosphine basique et un ligand phosphine bidentate comme le complexe  $\text{Ni}(\text{dppa})(\text{PPh}_3)_2$ .

Lorsque le (ou les) ligand est arsénié, on préférera une arsine tertiaire comme par exemple la triphénylarsine.

- 20 A titre d'exemple les catalyseurs  $\text{Ni}(\text{AsPh}_3)_4$  et  $\text{Ni}(\text{AsPh}_3)_2$  formés in situ conviennent parfaitement.

- 25 Il peut être avantageusement préparé in situ par l'addition de 2x moles de triphénylarsine à x moles d'un complexe zérovalent du nickel tel que le bis (cyclooctadiène) nickel ou le (cyclododécatriène-1,5,9) nickel.

- 30 Lorsque le (ou les) ligand organique n'est ni phosphoré ni arsénié, il peut, à titre d'exemple non limitatif, être un hydrocarbure cyclique comme le cyclooctadiène ou le cyclododécatriène. Les complexes zérovalents du nickel tels que le bis (cyclooctadiène) nickel le (cyclododécatriène-1,5,9) nickel conviennent parfaitement pour réaliser l'invention.

- 35 Les complexes selon l'invention sont généralement employés à des



concentrations comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mole/litre.

Il est par ailleurs important de rappeler et souligner que seuls les complexes, dans lesquels le nickel est à l'état d'oxydation zéro,  
5 conviennent pour réaliser l'invention.

Dans le cas de la préparation d'isocyanates, carbamates et urées à partir d'halogénures aromatiques, on améliore le rendement en ajoutant dans le milieu réactionnel de faibles quantités d'un acide de  
10 Lewis.

Un tel ajout, dans d'autres cas, et notamment lors de la préparation de carbamates vinyliques ou hétérocycliques ou benzyliques ou d'alkyle, entraîne au contraire une perte d'efficacité du système catalytique (chute du rendement, très importante dans certains cas).  
15

Parmi les acides de Lewis utilisables, on peut par exemple citer l'éthérate de trifluorure de bore, le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le chlorure ferrique et le chlorure stanneux.  
20

On les utilise à des concentrations faibles, comparables à celles des complexes du nickel précités. Le rapport molaire entre l'acide de Lewis et le complexe est généralement compris entre 0,5 et 2. Un rapport supérieur à 2 entraîne une baisse du rendement.  
25

La présence d'un solvant organique dans lequel sont solubles l'halogénure organique, le catalyseur et l'acide de Lewis lorsqu'il est présent, et dans lequel la solubilité du cyanate métallique utilisé n'est pas nulle, est indispensable.  
30

De manière générale, bien que des solvants non polaires tels que les hydrocarbures saturés ou aromatiques puissent convenir dans la mesure où la réaction est conduite en présence des halogénures d'onium déjà mentionnés, on préférera un solvant aprotique dipolaire, éventuellement en mélange avec un solvant hydrocarboné.  
35

De ce fait on choisira le solvant parmi les éthers, esters, nitriles, sulfoxydes ou les amides de point d'ébullition relativement élevés. A titre d'exemple, le diglyme, le carbonate de propylène, le N,N diméthylformamide (DMF), le N,N diméthylacétamide (DMAC), la N-méthylpyrrolidone (NMP), éventuellement en mélange avec la ligroïne, le toluène ou un xylène conviennent bien.

La présence d'eau a une influence néfaste sur le cours de la réaction, ce qui impose l'emploi de solvants anhydres pour la mise en oeuvre de la réaction. Une caractéristique particulière de l'invention consiste à éliminer les traces d'eau, avant l'addition du catalyseur, par un entraînement azéotropique, au moyen de toluène ou de xylène, de l'eau du mélange réactionnel.

La température du milieu réactionnel peut être comprise entre +20°C et 160°C. La température optimale dépend notamment de l'halogénure organique. Elle se situe entre 140°C et 155°C dans le cas des halogénures aromatiques ou vinyliques ainsi que pour les hétérocycles halogénés. Elle peut être beaucoup plus basse dans le cas des halogénures allyliques.

Lorsque les halogénures de départ sont volatils, la réaction peut être effectuée en tube de Schlenk ou de Carius ou en autoclave sous la pression autogène du substrat tout en maintenant une agitation suffisante pour assurer un bon contact au sein du milieu réactionnel entre le cyanate métallique et la solution organique.

La réaction est poursuivie pendant le temps nécessaire à l'obtention d'un taux de conversion satisfaisant de l'halogénure organique. Ce temps de réaction dépend de la nature de l'halogénure organique et peut varier de 1 à 30 heures.

Les exemples suivants, nullement limitatifs, illustrent l'invention.

Exemple 1 Préparation du phénylcarbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

Addition de l'éthanol en une fois.

5 Dans un tube de Schlenk de 20 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 0,375 g (5,5 mmol) de cyanate de sodium sec,
- 0,085 g (0,1 mmol) du complexe Ni (Ph<sub>2</sub>-P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P-Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- 10 préparé selon la méthode décrite dans Inorg. Synth. 1977,17,121,
- 2,5 ml de DMF redistillé sur alumine,
- 0,679 g (4,3 mmol) de bromobenzène,
- 270 µl d'éthanol (4,6 mmol).

15 On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 155°C le mélange pendant 27 h, puis on le ramène à la température ambiante. Par chromatographie en phase gazeuse (CPG), on détermine un taux de conversion de 68% du bromobenzène et un rendement de 27,5% en phénylcarbamate d'éthyle.

20

Exemple 2 Préparation du phényl carbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

Addition de l'éthanol en deux fois.

25 Dans un tube de Schlenk de 20 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 0,344 g (5,3 mmol) de cyanate de sodium sec,
- 0,079 g (0,093 mmol) du complexe Ni (Ph<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- 30 - 2,4 ml de DMF redistillé sur alumine,
- 0,663 g (4,2 mmol) de bromobenzène,
- 140 µl d'éthanol (2,4 mmol)

On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 155°C le  
35 mélange pendant 16h. On refroidit rapidement le tube de Schlenk puis

on rajoute sous argon 140 µl (2,4 mmol) d'éthanol. On agite et chauffe à 155°C le mélange pendant 11h, puis on le ramène à la température ambiante.

- 5 Par CPG, on détermine un taux de conversion du bromobenzène de 72 % et un rendement en phénylcarbamate d'éthyle de 35 %.

Exemple 3 Préparation du phénylcarbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

- 10 Isolement du produit.

Dans un tube de Schlenk de 100 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 15 - 1,96 g (30 mmol) de cyanate de sodium sec,  
- un mélange de 0,152 g (0,55 mmol) de bis (cyclooctadiène-1,5) nickel préparé selon la méthode décrite dans Inorg. Synth. 1974, 15,5 et de 0,222 g (0,55 mmol) de bis (diphénylphosphino) -1,2 éthane,  
20 - 0,058 g (0,3 mmol) de chlorure stanneux sec,  
- 16,5 ml de DMAC redistillé sur alumine,  
- 3,69 g (23,4 mmol) de bromobenzène,  
- 750 µl (12,8 mmol) d'éthanol.
- 25 On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 155°C le mélange pendant 16h. On refroidit rapidement le tube de Schlenk puis on rajoute sous argon 750 µl (12,8 mmol) d'éthanol. On agite et chauffe à 155°C le mélange pendant 11 h, puis on le ramène à la température ambiante. On filtre le mélange réactionnel puis on distille le solvant. On reprend le résidu par de l'éther (3 x 10 ml). On évapore l'éther de la phase étherée puis on distille le phénylcarbamate d'éthyle du résidu. (Eb : 100°C sous 5 mm Hg)
- 30

- 35 Le rendement obtenu est 33,5%. Le produit a été identifié par ses spectres IR et RMN :

Spectre IR (dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bandes caractéristiques à 3460 et 1730  $\text{cm}^{-1}$   
 Spectre RMN<sup>1</sup>H (dans  $\text{CCl}_4$ )  $\delta = 1,25$  ppm (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz)  
 $\delta = 4,1$  ppm (2H, q,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz)  
 $\delta = 6,8 - 7,5$  ppm (6H, massif)

5

Exemple 4 Préparation du phénylcarbamate d'éthyle

Amélioration apportée par la pratique d'un entraînement azéotropique.

10 Dans un ballon bicol de 250 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 2,36 g (36,4 mmol) de cyanate de sodium sec,
- 4,45 g (28,2 mmol) de bromobenzène,
- 0,067 g (0,36 mmol) de chlorure stanneux,
- 15 - 20 ml de DMAC redistillé sur alumine,
- 60 ml de toluène sec.

On chauffe le mélange au reflux du toluène puis on distille celui-ci.

Après refroidissement du ballon on ajoute un mélange de 0,182 g

20 (0,655 mmol) de bis (cyclooctadiène-1,5) nickel et de 0,260 g (0,655 mmol) de bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane puis 0,90 ml (15,5 mmol) d'éthanol.

On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 155°C le  
 25 mélange pendant 16 h. On refroidit rapidement le ballon puis on rajoute sous argon 0,90 ml (15,5 mmol) d'éthanol. On agite et chauffe à 155°C le mélange pendant 11 h puis on le ramène à température ambiante. On traite ensuite le mélange comme dans l'exemple 3. Le rendement en phénylcarbamate d'éthyle isolé est de 42 %.

30

Exemples 5-32 Préparation du phénylcarbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

Influence de divers paramètres réactionnels (nature et concentration  
 35 des réactifs et catalyseurs, nature du solvant, mode d'introduction de l'éthanol)

Le tableau I rassemble les données et résultats de différents essais effectués selon les conditions "standard" explicitées par les exemples 1, 2 (addition de l'éthanol en 2 fois), 3 et 4 (formation d'un complexe de nickel zérovalent in situ et addition d'un acide de Lewis.)

Ce tableau met notamment en évidence l'intérêt de l'addition fractionnée de l'éthanol et de la présence d'un acide de Lewis dans une plage relativement limitée de concentration. Concernant ce dernier point, on peut constater qu'au delà d'une certaine limite supérieure de concentration, la présence de l'acide de Lewis entraîne au contraire une chute considérable du rendement.

L'exemple 30 a été réalisé avec du cyanate de baryum. Ce composé n'étant pas commercialisé, il a été préparé par réaction, dans l'éther, de l'acide isocyanique avec le carbonate de baryum.

La réaction entre le bromobenzène, le cyanate de baryum et l'éthanol a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Cette technique a permis de mettre en évidence la formation de phénylcarbamate d'éthyle.

Exemples 33 et 34 Préparation de la N-phényl N',N'-dibutylurée à partir du bromobenzène et de la dibutylamine.

Exemple 33 :

Dans un tube de Schlenk de 20 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 0,36 g (5,5 mmol) de cyanate de sodium sec,
- un mélange de 0,028 g (0,1 mmol) de bis (cyclooctadiène-1,5), nickel et de 0,04 g (0,1 mmol) de bis (diphénylphosphino) éthane,
- 0,100 g (0,055 mmol) de chlorure stanneux sec,
- 3 ml de DMAC redistillé sur alumine,
- 0,68 g (4,3 mmol) de bromobenzène,
- 0,60 g (4,7 mmol) de dibutylamine

On agite et chauffe le mélange dans un bain d'huile thermostaté à 155°C pendant 27 h. On refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante.

- 5 On filtre le mélange réactionnel. On distille le solvant puis la N-phényl N',N'-dibutylurée (120°C sous 0,1 mm Hg). Le taux de conversion du bromobenzène est de 50 %. Le rendement en N-phényl N',N'-dibutylurée ainsi isolée est de 35 %.

- 10 La N-phényl N',N'-dibutylurée obtenue, identifiée par ses spectres RMN et IR, a un point de fusion de 82°C.

- Spectre IR (dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bandes caractéristiques à 3490 cm<sup>-1</sup> et 1690 cm<sup>-1</sup>.

15

- Spectre RMN<sup>1</sup>H (dans CDCl<sub>3</sub>)

δ = 6,97 - 7,53 ppm (6H, m)

δ = 3,07 - 3,7 ppm (4H, m)

δ = 0,72 - 1,72 ppm (14H, m)

20

Exemple 34 :

Même mode opératoire que pour l'exemple 33 mais sans la présence de chlorure stanneux.

- 25 On isole la N-phényl N',N'-dibutylurée avec un rendement de 28,5 %

Exemple 35 Préparation de la N-styryl N',N'-diéthylurée à partir du bromostyrène et de la diéthylamine.

- 30 La même procédure générale que pour l'exemple 34 a été suivie, dans les conditions particulières précisées au tableau II.

On distille la N-styryl N',N'-diéthylurée à 95-100°C sous 0,1 mm Hg. Le rendement en N-styryl N',N'-diéthylurée ainsi isolée est de 48 %.

- 35 La pureté, déterminée par CPG, est supérieure à 93 %. La N-styryl N',N'-diéthylurée obtenue a été identifiée par ses spectres IR et RMN :

- IR (dans le Nujol) : bandes caractéristiques à  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1670\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ .
- RMN<sup>1</sup>H (dans CDCl<sub>3</sub>) : déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS :
  - \* 6,75-7,36 : multiplet correspondant aux 5 protons du cycle phényle
  - \* 5,07-6,65 : système AB,  $J_{AB} = 14\text{ Hz}$  (2 protons éthyléniques + Proton N-H)
  - \* 3,21 : quadruplet correspondant aux 4 protons CH<sub>2</sub> des 2 chaînes éthyle  $J_{HH} = 7\text{ Hz}$
  - \* 1,18 : triplet correspondant aux 6 protons CH<sub>3</sub> des 2 chaînes éthyle  $J_{HH} = 7\text{ Hz}$

Exemple 36 Préparation de la N-butyl N',N'-diéthylurée à partir de chlorure de butyle et de la diéthylamine.

La même procédure générale que pour l'exemple 33 a été suivie, dans les conditions particulières précisées au tableau II.

On distille la N-butyl N',N'-diéthylurée à 60°C sous 0,1 mm Hg. Le rendement en N-butyl N',N'-diéthylurée ainsi isolée est de 35 %. La N-butyl N',N'-diéthylurée a été identifiée par CPG (comparaison avec produit étalon) et par son spectre IR (bandes caractéristiques à  $3340\text{ cm}^{-1}$  et  $1670\text{ cm}^{-1}$ ).

Exemples 37 à 62 Préparation de différents arylcarbamates d'éthyle à partir d'halogénures aromatiques.

Le tableau III regroupe les essais mettant en oeuvre des mono ou poly halogénures aromatiques simples ou condensés, mono ou polysubstitués, éventuellement en présence d'un sel d'onium.

Dans le cas des dihalogénures, les rendements indiqués sont ceux en monocarbamate. Dans le cas des dihalogénures bromés dont l'autre atome d'halogène est différent du brome, les rendements indiqués sont



ceux en monocarbamate obtenu par substitution du brome.

Les résultats montrent la généralité de la réaction et la nécessité d'employer un catalyseur selon l'invention pour observer un rendement notable.

Exemples 63-71 Préparation du phényl-2 vinylcarbamate d'éthyle à partir du bromo-1 phényl 2 éthylène (mélange des isomères cis et trans).

Le mode opératoire général est celui décrit dans les exemples 1 à 3.

Les conditions expérimentales particulières à chaque essai sont précisées dans le tableau IV ainsi que les résultats obtenus. Ces résultats montrent l'influence particulièrement néfaste pour le rendement de la réaction de la présence d'un acide de Lewis, pourtant utilisé à la même concentration que celle permettant une hausse de ce même rendement dans le cas des halogénures aromatiques.

Exemple 72 Préparation du phényl-2 vinylcarbamate d'éthyle à partir du bromo-1 phényl-2 éthylène.  
Isolement du produit de la réaction.

Dans un tube de Schlenk de 20 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 0,278 g (4,28 mmol) de cyanate de sodium sec,
- 0,021 g (0,025 mmol) de complexe Ni (Ph<sub>2</sub>P CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- 2,65 ml de DMF redistillé sur alumine,
- 0,656 g (3,6 mmol) de bromo-1 phényl-2 éthylène,
- 210 µl (4,6 mmol) d'éthanol.

On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 143°C le mélange pendant 26 h. On ramène ensuite le mélange à la température ambiante puis on distille le solvant sous pression réduite.

On purifie le résidu sur une colonne d'alumine basique (20 x 2 cm, 50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'élution avec des mélanges toluène-acétate d'éthyle conduit à l'obtention de 0,502 g (2,6 mmol) de trans phényl-2 vinyl-carbamate d'éthyle, soit un rendement de 73 %. Le produit a été  
 5 identifié par spectrométries IR et RMN :

- spectre IR (dans le nujol) bandes caractéristiques à 3 340, 1 700 et 1 660  $\text{cm}^{-1}$
- spectre RMN<sup>1</sup>H (dans  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 1,3 ppm (3H, t,  $J_{\text{HH}}$  = 7Hz)  
 10  $\delta$  = 4,3 ppm (2H, q,  $J_{\text{HH}}$  = 7 Hz)  
 $\delta$  = 6,0 ppm (2H, AB,  $J_{\text{AB}}$  = 14 Hz)  
 $\delta$  = 7,3 ppm (6H, massif)

Exemples 73 à 80 Préparation de différents vinylcarbamates d'éthyle  
 15 à partir d'halogénures vinyliques.

Le tableau V rassemble les essais mettant en oeuvre divers halogénures vinyliques simples ou substitués.

20 Les résultats montrent la généralité de la réaction.

L'essai 80 est effectué dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un pot en verre et d'un barreau aimanté sous la pression autogène du dérivé vinylique, à la température désignée.

25

Exemples 81 à 86 Préparation de carbamates d'éthyle à partir d'hétérocycles halogénés.

Le tableau VI rassemble les conditions opératoires et résultats  
 30 d'essais mettant en oeuvre différents composés hétérocycliques halogénés.

La présence d'un acide de Lewis entraîne une baisse du rendement.

35 Exemples 87 à 96 Préparation d'allylcarbamates, de benzylcarbamates et d'alkylcarbamates d'éthyle.

Le tableau VII rassemble les conditions opératoires et résultats d'essais mettant en oeuvre différents halogénures allyliques, benzyliques ou aliphatiques.

- 5 Les résultats montrent l'amélioration apportée par l'emploi d'un catalyseur selon l'invention et l'inopportunité de mettre en oeuvre la réaction en présence d'un acide de Lewis (baisse de rendement).

10 Exemples 97 et 98 Préparation du phénylisocyanate à partir de cyanate de sodium et de bromobenzène

Exemple 97 :

Dans un tube de Schlenk de 100 ml muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon on introduit successivement :

- 15 - 1,44 g (22,2 mmol) de cyanate de sodium sec,  
- un mélange de 0,111 g (0,4 mmol) de bis (cyclooctadiène-1,5) nickel et de 0,16 g (0,4 mmol) de bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane (soit 0,4 mmol du complexe Ni (dppe))  
20 - 0,042 g (0,22 mmol) de chlorure stanneux sec,  
- 10 ml de NMP redistillé sur alumine,  
- 2,71 g (17,2 mmol) de bromobenzène.

On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 155°C le mélange pendant 27 h.

- 25 Après refroidissement, on filtre le mélange. On ajoute 35 ml d'éther au filtrat puis on récupère la phase étherée. On filtre la phase étherée puis on évapore l'éther. On distille le produit obtenu et on récupère la tête de distillation qui contient du bromobenzène de  
30 départ n'ayant pas réagi (point d'ébullition 156°C), l'isocyanate de phényle formé (point d'ébullition 162°C) et des traces de NMP (point d'ébullition 210°C). Ces produits sont séparés par passage, sous argon, sur colonne de silice préalablement chauffée 10 min à 50°C.

- 35 L'élution avec des mélanges toluène-acétate d'éthyle permet d'isoler le phénylisocyanate.

19

Le phénylisocyanate obtenu a été identifié par son indice de réfraction et ses spectres IR et RMN :

20  
n<sub>d</sub> = 1,5360

5

Spectre IR :  $\nu$  NCO = 2 250 cm<sup>-1</sup>

Spectre RMN<sup>1</sup>H (dans CCl<sub>4</sub>) : multiplet à 6,8-7,5 ppm (par rapport au TMS) correspondant aux 5 protons aromatiques.

10

Exemple 98 :

Même mode opératoire que pour l'exemple 97 mais sans la présence de chlorure stanneux.

15 Le phénylisocyanate obtenu a été isolé et identifié de la même façon que pour l'exemple 97.

Exemple 99 Préparation du bromo-4 phénylisocyanate à partir de  
20 cyanate de sodium et de dibromo-1,4 benzène.

On a suivi le même mode opératoire que pour l'exemple 97 précédent, mais en utilisant comme solvant le DMF au lieu du NMP.

25

Le bromo-4 phénylisocyanate isolé a été identifié par son point de fusion et ses spectres IR et RMN :

point de fusion : 41°C

spectre IR (dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\nu$  NCO = 2240 cm<sup>-1</sup>

30 Spectre RMN<sup>1</sup>H (dans CCl<sub>4</sub>) : multiplet à 7,25-7,45 ppm (par rapport au TMS) correspondant aux 4 protons aromatiques

Exemple 100 Préparation du méthoxy-4 phénylisocyanate à partir de  
35 cyanate de sodium et de bromo-4 anisole.

On a suivi le même mode opératoire que pour l'exemple 99.

Le méthoxy-4 phénylisocyanate isolé a été identifié par son indice de réfraction et ses spectres IR et RMN :

20  
n<sub>D</sub> = 1,5462

5

Spectre IR :  $\nu_{\text{NCO}} = 2255 \text{ cm}^{-1}$

Spectre RMN<sup>1</sup>H (dans CCl<sub>4</sub>) : multiplet à 7,25-7,45 ppm (par rapport au TMS) correspondant aux 4 protons aromatiques

10

- singulet à 3,7 ppm (par rapport au TMS) correspondant aux 3 protons du groupe méthoxy

Exemple 101 Préparation d'isocyanate de butyle à partir de chlorure de butyle et de cyanate de sodium.

15

Dans un tube de Schlenk, muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on introduit successivement :

- 20 - 2,26 g (34,7 mmol) de cyanate de sodium sec,
- un mélange de 0,075 g (0,269 mmol) de bis (cyclooctadiène 1,5) nickel et de 0,107 g (0,269 mmol) de bis (diphénylphosphino) -1,2 éthane (soit 0,269 mmol du complexe Ni(dppe)),
- 15 ml de DMF redistillé sur alumine,
- 25 - 2,49 g (26,9 mmol) de chlorure de butyle.

On agite et chauffe dans un bain d'huile thermostaté à 140°C le mélange pendant 24 h.

30 Après refroidissement, on filtre le mélange puis on distille à la pression atmosphérique le filtrat, à savoir tout d'abord le chlorure de butyle n'ayant pas réagi (76°C) puis l'isocyanate de butyle (115°C). L'isocyanate de butyle ainsi isolé a été identifié par spectrométrie IR et par CPG (comparaison avec un échantillon étalon).

35

Tableau I . Préparation du phénylcarbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

| Ex<br>N° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>(mmol) | PhBr<br>(mmol) | Solvant<br>(ml) | Catalyseur<br>(mmol)        | Ac. Lewis<br>(mmol)     | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rdt.<br>% | Observations              |
|----------|-------------|------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|------------|-----------|---------------------------|
| 1        | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,3            | DMF 2,5         | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | -                       | 4,6            | 68         | 27,5      |                           |
| 2        | 155         | 27         | NCONa 5,3      | 4,2            | DMF 2,4         | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,093 | -                       | 4,8            | 72         | 35        | 2x2,4mmolEtOH à 0 et 16h  |
| 5        | 155         | 27         | NCONa 8,1      | 4,1            | DMF 3,7         | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,098 | -                       | 4,4            | 27         | 7         |                           |
| 6        | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,2        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | -                       | 4,5            | 93         | 26,5      |                           |
| 7        | 155         | 27         | NCONa 5,4      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | -                       | 4,4            | 83         | 36        | 2x2,2mmolEtOH à 0 et 16h  |
| 8        | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,033 | 4,5            | 93         | 38        | 2x2,25mmolEtOH à 0 et 16h |
| 9        | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,8            | 91         | 46        | 2x2,4mmolEtOH à 0 et 16h  |
| 10       | 155         | 27         | NCONa 5,4      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,1   | 4,5            | 70         | 30        | 2x2,25mmolEtOH à 0 et 16h |
| 11       | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,5   | 4,6            | 80         | 13        | 2x2,2mmolEtOH à 0 et 16h  |
| 12       | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> 1,0   | 4,6            | 78         | 7         | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h |
| 13       | 155         | 27         | NCONa 5,4      | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | -                       | 4,6            | 50         | 32        |                           |
| 14       | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,5            | 90         | 42        |                           |
| 15       | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,1   | 4,5            | 65         | 35,5      |                           |
| 16       | 155         | 27         | NCONa 5,5      | 4,2            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1   | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 90         | 48        | 2x2,3mmolEtOH à 0 et 16h  |

ppm = bis (diphénylphosphino) méthane

pppp = bis (diphénylphosphino) propane

ND = non déterminé

a) rendement en produit isolé

Tableau I (suite) . Préparation du phénylcarbamate d'éthyle à partir du bromobenzène

| Ex<br>N° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>(mmol)          | PhBr<br>(mmol) | Solvant<br>(ml) | Catalyseur<br>(mmol)                         | Ac. Lewis<br>(mmol)     | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rdt.<br>%       | Observation                           |
|----------|-------------|------------|-------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------|-----------------|---------------------------------------|
| 17       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppm) <sub>2</sub> 0,1                    | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 83         | 23              | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h             |
| 18       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppb) <sub>2</sub> 0,1                    | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 90         | 25 <sup>a</sup> | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h             |
| 19       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppm) 0,1                                 | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 95         | 35              | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h             |
| 20       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppp) 0,1                                 | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 85         | 37 <sup>a</sup> | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h             |
| 21       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppb) 0,1                                 | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 90         | 41 <sup>a</sup> | 2x2,3mmol EtOH à 0 et 16h             |
| 22       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1       | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,5            | 90         | 30              | 2x2,25mmol EtOH à 0 et 16h            |
| 23       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1       | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,5            | 95         | 32              | 2x2,25mmol EtOH à 0 et 16h            |
| 24       | 155         | 27         | NCONa 5,4               | 4,3            | DMF 3,0         | Ni(dppe) 0,1                                 | ZnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 70         | 32              |                                       |
| 25       | 155         | 27         | NCONa 5,4               | 4,3            | DMF 3,0         | Ni(dppe) 0,1                                 | ZnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 75         | 32              |                                       |
| 26       | 155         | 27         | NCONa 5,4               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) 0,1                                 | ZnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 75         | 32              |                                       |
| 27       | 155         | 27         | NCONa 5,4               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) 0,1                                 | ZnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,6            | 80         | 37              |                                       |
| 28       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | NiAs Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1      | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,7            | 75         | 45 <sup>a</sup> | 2x2,25mmol EtOH à 0 et 16h            |
| 29       | 155         | 27         | NCONa 5,5               | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(cod) <sub>2</sub> 0,1                     | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,7            | 90         | 28 <sup>a</sup> | 2x2,25mmol EtOH à 0 et 16h            |
| 30       | 155         | 27         | (NCO) <sub>2</sub> Ba 3 | 4,3            | DMAC 3,0        | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                    | SnCl <sub>2</sub> O,055 | 4,7            | ND         | ND              | Formation de phénylcarbamate d'éthyle |
| 31       | 150         | 16         | NCOK 6                  | 4,5            | DMF 2,0         | Ni(dppe)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,3 | -                       | 5,0            | 40         | 10              | Formation de biphenyle                |
| 32       | 100         | 16         | NCOK 6                  | 4,5            | DMF 2,0         | Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1       | -                       | 5,0            | 10         | 2               | Formation de biphenyle                |

dppm = bis (diphénylphosphino) méthane

dppp = bis (diphénylphosphino) propane

ND = non déterminé

a) rendement en produit isolé

Tableau II Préparation de la N-styryl N',N' diéthylurée et de la N-butyl N',N' diéthylurée.  
Conditions expérimentales.

| Exemple | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>mmol  | Dérivé halogéné<br>mmol                | Solvant<br>ml | Catalyseur<br>mmol           | Ac. Lewis<br>mmol        | Et <sub>2</sub> NH<br>mmol | Conv.<br>% | Rdt |
|---------|-------------|------------|---------------|----------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------|-----|
| 35      | 143         | 26         | NCONa<br>17,2 | Ph-CH=CH-Br<br>14,3                    | D.M.F.<br>10  | Ni(dppe) <sub>2</sub><br>0,1 | -                        | 19                         | 90         | 48  |
| 36      | 140         | 24         | NCONa<br>12,9 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl<br>10 | D.M.F.<br>6   | Ni(dppe) <sub>2</sub><br>0,1 | SnCl <sub>4</sub><br>0,1 | 11                         | 45         |     |



Tableau III. Préparation de différents arylcarbamates d'éthyle à partir d'halogénures aromatique.

| EX. N° | Temp. °C | Temps h | NCOM (mmol) | Halogénure aromatique (mmol)               | Solvant (ml) | Catalyseur (mmol) | Ac. Lewis (mmol)        | EtOH (mmol) | Conv. % | Rdt. %          | Observations                 |
|--------|----------|---------|-------------|--------------------------------------------|--------------|-------------------|-------------------------|-------------|---------|-----------------|------------------------------|
| 37     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (bromo4) | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 90      | 45 <sup>b</sup> |                              |
| 38     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 70      | 25 <sup>a</sup> |                              |
| 39     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | -                 | -                       | 4,6         | <1      | 0               | Essai à blanc                |
| 40     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | >85     | 45 <sup>b</sup> | 10% mol Bu <sub>4</sub> N Br |
| 41     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 85      | 27 <sup>b</sup> | 5% mol Bu <sub>4</sub> N Br  |
| 42     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 85      | 17 <sup>b</sup> | 1% mol Bu <sub>4</sub> N Br  |
| 43     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 4,2       | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 60      | 20 <sup>b</sup> | 20% mol KBr                  |
| 44     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl 4,2  | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 14 <sup>b</sup> |                              |
| 45     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl 4,2  | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 65      | 32 <sup>b</sup> | 10% mol Bu <sub>4</sub> N Br |
| 46     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2  | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 60      | 47 <sup>b</sup> |                              |
| 47     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2  | DMAC 3       | -                 | -                       | 4,6         | <1      | 0               | Essai à blanc                |
| 48     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2   | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 80      | 33 <sup>b</sup> |                              |
| 49     | 155      | 27      | NCONa 5,4   | m-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2   | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 80      | 20 <sup>b</sup> |                              |

a) déterminé par CPG

b) isolé

Tableau III (suite) . Préparation de différents arylcarbamates d'éthyle à partir d'halogénures aromatiques

| EX N° | Temp. °C | Temps h | NCOM (mmol) | Halogénure aromatique (mmol)                                                           | Solvant (ml) | Catalyseur (mmol) | Ac. Lewis (mmol)        | EtOH (mmol) | Conv. % | Rdt             | Observations                              |
|-------|----------|---------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------|-------------------------|-------------|---------|-----------------|-------------------------------------------|
| 50    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2                                           | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | >80     | 27 <sup>b</sup> | monocarbamate                             |
| 51    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2                                           | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 10 <sup>a</sup> | monocarbamate                             |
| 52    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2                                            | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 70      | 18 <sup>b</sup> | monocarbamate                             |
| 53    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2                              | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 20 <sup>a</sup> |                                           |
| 54    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br 4,2                              | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 85      | 57 <sup>b</sup> |                                           |
| 55    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> 4,2                                | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 70      | 32 <sup>b</sup> | monocarbamate                             |
| 56    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 p-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> 4,2 | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | -       | 3 <sup>a</sup>  |                                           |
| 57    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 4,4'-C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> 4,2                            | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 25 <sup>b</sup> | monocarbamate                             |
| 58    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> 4,2                                | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 22 <sup>b</sup> | monocarbamate                             |
| 59    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 α-ClC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> 4,2                                             | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 50      | 40 <sup>b</sup> |                                           |
| 60    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 α-ClC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> 4,2                                             | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 75      | 53 <sup>b</sup> | 10 <sup>a</sup> mol tBu <sub>4</sub> N Br |
| 61    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 α-BrC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> 4,2                                             | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 90      | 52 <sup>b</sup> |                                           |
| 62    | 155      | 27      | NCONa       | 5,4 β-BrC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> 4,2                                             | DMAC 3       | Ni(dppe) 0,1      | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 4,6         | 100     | 33 <sup>b</sup> |                                           |

a) déterminé par CPG

b) isolé

Tableau IV. Préparation du phényl-2 vinylcarbamate d'éthyle à partir du bromo-1 phényl-2 éthylène

| Ex<br>n° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>(mmol) | PhCH=CHBr<br>(mmol) | Solvant<br>(ml) | Catalyseur<br>(mmol)                                | Ac. Lewis<br>(mmol)     | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rendement<br>(trans:cis) | Observations           |
|----------|-------------|------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------|--------------------------|------------------------|
| 63       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,5                | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | -                       | 19             | 99         | 90 (91:9)                |                        |
| 64       | 143         | 26         | NCONa 17,1     | 14,5                | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 19             | 85         | 16 (89:11)               |                        |
| 65       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,4                | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | -                       | 19             | 100        | 76 (82:18)               | 2x9,5mmolEtOH 3 h      |
| 66       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,5                | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | -                       | 19             | 100        | 90 (91:9)                |                        |
| 67       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,5                | DMAC 13,3       | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 19             | 100        | 17,5 (85:15)             |                        |
| 68       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,5                | DMAC 13,3       | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | -                       | 19             | 100        | 72 (88:12)               | 2x9,5mmolEtOH 3 h      |
| 69       | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 14,5                | DMAC 13,3       | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1                           | -                       | 19             | 90         | 35 (90:10)               |                        |
| 70       | 155         | 27         | NCONa 16,9     | 14,3                | DMF 10          | Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 0,1              | SnCl <sub>2</sub> 0,055 | 18,4           | 80         | 45 (88:12)               | complexe formé in situ |
| 71       | 140         | 26         | NCONa 16,9     | 14,3                | DMF 10          | [CuI(PBu <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> | -                       | 15,7           | 80         | 0                        |                        |

Tableau V. Préparation de différents vinylcarbamates d'éthyle à partir d'halogénurés vinyliques

| Exemple<br>n° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>(mmol) | Halogénure vinyl.<br>(mmol)                                                                               | Solvant<br>(ml) | Catalyseur<br>(mmol)       | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rdt.<br>% | Observations                                          |
|---------------|-------------|------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------|------------|-----------|-------------------------------------------------------|
| 73            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | PhCH=CHCl 14,5                                                                                            | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | 50         | 15        |                                                       |
| 74            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | PhCH=CHCl 14,5                                                                                            | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | 80         | 35        | 10 <sup>3</sup> mol Bu <sup>N</sup> Br                |
| 75            | 155         | 27         | NCONa 16,9     | PhCH=CHCl 14,3                                                                                            | DMF 10          | Ni(PBu) <sub>3</sub> 4 0,1 | 18,4           | 80         | 45        | complexe formé in situ; -SnCl <sub>2</sub> 0,055 mmol |
| 76            | 140         | 26         | NCONa 16,9     | PhCH=CHCl 14,3                                                                                            | DMF 10          | ClI(PEu) <sub>3</sub> 0,1  | 15,7           | 80         | 0         |                                                       |
| 77            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | 3,4(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br 14,5 | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | 100        | 50        |                                                       |
| 78            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | EtOCH=CHBr 14,5                                                                                           | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | 70         | 11        | en tube de Schlenk                                    |
| 79            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | MeCH=CHBr 14,5                                                                                            | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | 85         | 26        | en tube de Schlenk                                    |
| 80            | 143         | 26         | NCONa 17,2     | CH <sub>2</sub> =CHBr 14,5                                                                                | DMF 10          | Ni(dppe) <sub>2</sub> 0,1  | 19             | -          | 15        | en autoclave                                          |

Tableau VI. Préparation de carbamates d'éthyle à partir d'hétérocycles halogénés

| Exemple<br>n° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCOM<br>(mmol) | Halogénure hétéro.<br>(mmol)                                          | Solvant<br>(ml) | Catalyseur<br>(mmol) | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rdt.<br>% | Observations                |
|---------------|-------------|------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|----------------|------------|-----------|-----------------------------|
| 81            | 140         | 27         | NCONa 5,5      | 2-BrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N 4,3                               | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,7            | 35         | 15        | -                           |
| 82            | 140         | 27         | NCONa 5,5      | 2-BrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N 4,3                               | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,7            | 25         | 7         | SnCl <sub>2</sub> 0,055mmol |
| 83            | 140         | 27         | NCONa 5,4      | 3-BrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N 4,3                               | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,6            | 60         | 31        | SnCl <sub>2</sub> 0,055mmol |
| 84            | 140         | 27         | NCONa 5,5      | 4-BrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> 4,3 | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,7            | -          | 4         | SnCl <sub>2</sub> 0,055mmol |
| 85            | 140         | 27         | NCONa 5,4      | 4-BrC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N 4,3                               | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,7            | 70         | 25        | SnCl <sub>2</sub> 0,055mmol |
| 86            | 140         | 27         | NCONa 5,4      | 3-BrC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O 4,3                               | DMAC 3          | Ni(dppe) 0,1         | 4,7            | 90         | 10        | SnCl <sub>2</sub> 0,055mmol |

Tableau VII. Préparation d'allyl-, benzyl- et alkylcarbamates d'éthyle  
à partir des halogénures organiques correspondants

| Exemple<br>n° | Temp.<br>°C | Temps<br>h | NCONa<br>(mmol) | Halogénure orga.<br>(mmol)               | Solvant<br>ml | Catalyseur<br>(mmol) | EtOH<br>(mmol) | Conv.<br>% | Rdt.<br>% | Observations                                |
|---------------|-------------|------------|-----------------|------------------------------------------|---------------|----------------------|----------------|------------|-----------|---------------------------------------------|
| 87            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | Me-2 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl 10 | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 90         | 41        | SnCl <sub>2</sub> 0,1 mmol<br>essai à blanc |
| 88            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | Me-2 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl 10 | DMF 6         | -                    | 11             | 90         | 33        |                                             |
| 89            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | PhC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Br 10    | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 85         | 30        | SnCl <sub>2</sub> 0,1 mmol<br>essai à blanc |
| 90            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | PhC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Br 10    | DMF 6         | -                    | 11             | 80         | 20        |                                             |
| 91            | 155         | 24         | NCONa 12,9      | PhCH <sub>2</sub> Cl 10                  | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 90         | 73        | -                                           |
| 92            | 155         | 24         | NCONa 12,9      | PhCH <sub>2</sub> Cl 10                  | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 90         | 60        | SnCl 0,1 mmol                               |
| 93            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | PhCH Cl 10                               | DMF 6         | -                    | 11             | 90         | 43        | essai à blanc                               |
| 94            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl 10      | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 95         | 70        |                                             |
| 95            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl 10      | DMF 6         | Ni(dppe) 0,1         | 11             | 90         | 62        | SnCl <sub>2</sub> 0,1 mmol                  |
| 96            | 140         | 24         | NCONa 12,9      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl 10      | DMF 6         | -                    | 11             | 90         | 35        | essai à blanc                               |

Revendications

1. Procédé de synthèse d'isocyanates par réaction, en milieu organique, d'un halogénure organique avec un cyanate métallique caractérisé en ce que la réaction précitée a lieu en présence d'un catalyseur constitué par un complexe du nickel avec au moins un ligand organique, complexe dans lequel le nickel est au degré d'oxydation zéro.
2. Procédé de synthèse de dérivés d'isocyanates de formule générale  $RNHC(O)Z$  dans laquelle R représente un groupement organique et Z un groupement choisi dans le groupe constitué par les groupements alcoxy et aminés caractérisé en ce qu'on met en oeuvre le procédé selon la revendication 1 puis en ce qu'on fait réagir l'isocyanate avec un composé de formule  $ZH$ , Z ayant la signification précitée.
3. Procédé de synthèse de carbamates selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on fait réagir l'isocyanate avec un composé hydroxylé.
4. Procédé de synthèse d'urées selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on fait réagir l'isocyanate avec une amine primaire ou secondaire.
5. Procédé de synthèse de dérivés d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que le composé de formule  $ZH$  est introduit dans le milieu réactionnel en une fois au début de la réaction entre l'halogénure organique et le cyanate métallique.
6. Procédé de synthèse de dérivés d'isocyanates selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que le composé de formule  $ZH$  est ajouté dans le milieu réactionnel en au moins une introduction pendant la réaction entre l'halogénure organique et le cyanate métallique.
7. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 2 à 6,

caractérisé en ce que le rapport molaire composé ZH/halogénure organique est compris entre 1,15 et 1,35.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
5 caractérisé en ce que l'halogénure organique est choisi dans le groupe constitué par :

- les halogénures vinyliques, acycliques ou cycliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle ;
- les halogénures aromatiques simples ou condensés, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle, vinyle,  
10 aryle, halogène, alcoxy ;
- les composés hétérocycliques halogénés,
- les halogénures allyliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle ;
- 15 - les halogénures aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycliques;
- les halogénures benzyliques, éventuellement substitués par au moins un groupement alkyle ou aryle.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
20 caractérisé en ce que l'halogénure organique est un chlorure organique et en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel un bromure ou iodure alcalin ou d'onium.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la fraction molaire du bromure ou iodure alcalin ou d'onium ajouté par  
25 rapport au chlorure organique est de l'ordre de 10%.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le cyanate métallique est le cyanate de sodium.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le (ou les) ligand organique est choisi dans le groupe constitué par les arsines tertiaires, les phosphines basiques et les phosphines bidentates.



13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la phosphine basique est choisie dans le groupe constitué par la triphénylphosphine, la tributylphosphine et la tricyclohexylphosphine.
- 5 14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la phosphine bidentate est un bis (diphénylphosphino) polyméthylène.
15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le bis (diphénylphosphino) polyméthylène est le bis (diphénylphosphino) éthane ou le bis (diphénylphosphino) butane.
- 10 16. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que l'arsine tertiaire est la triphénylarsine.
- 15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction a également lieu en présence d'un acide de Lewis.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
- 20 caractérisé en ce que le milieu organique contient un solvant aprotique dipolaire.
19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le milieu organique contient également un solvant hydrocarboné.
- 25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que, avant l'addition du catalyseur, on effectue une distillation azeotrique de l'eau du mélange réactionnel.