(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 768 729**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **97 11701**

(51) Int Cl[6] : **C 07 C 49/76,** C 07 C 45/45, B 01 J 27/125, 31/22 // (B 01 J 31/22, 103:26)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 19.09.97.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 26.03.99 Bulletin 99/12.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA CHIMIE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BAUDRY BARBIER DENISE, DORMOND ALAIN, RICHARD STEPHANIE et DESMURS JEAN ROGER.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) PROCEDE D'ACYLATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE ET COMPLEXES CATALYTIQUES.

(57) La présente invention a pour objet un procédé d'acylation d'un composé aromatique ainsi que les complexes catalytiques mis en oeuvre.

Le procédé d'acylation d'un composé aromatique selon l'invention qui consiste à faire réagir ledit composé aromatique avec un agent d'acylation est caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'au moins un halogénure de terre rare ou tout composé susceptible de le générer in situ et/ ou d'un pseudo-halogénure du type borohydrure.

FR 2 768 729 - A1

PROCEDE D'ACYLATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE ET COMPLEXES CATALYTIQUES.

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

L'expression "acylation" doit être prise au sens large et inclut notamment les réaction de benzoylation.

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

Un autre objet de l'invention réside dans les complexes catalytiques.

Les procédés classiques d'acylation des composés aromatiques, notamment des éthers de phénols, font appel à titre de réactif d'acylation, à un acide carboxylique, ou à l'un de ses dérivés tels que halogénure d'acide, ester ou anhydride.

La réaction est conduite généralement, en présence d'un catalyseur du type acide de Lewis (par exemple $AlCl_3$) ou du type acide de Brönsted (H_2SO_4, HF, etc...).

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

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

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

Cette technique d'hydrolyse implique l'addition d'eau dans le milieu réactionnel ce qui complique notablement la mise en oeuvre du procédé car le cation métallique, et plus particulièrement le cation aluminium forme alors en présence d'eau, des complexes polyoxo- et/ou polyhydroxo- d'aluminium de consistance laiteuse, difficiles ensuite à séparer. Il en résulte la nécessité de faire un traitement long et coûteux comportant après l'hydrolyse, une extraction

de la phase organique, une séparation des phases aqueuse et organique, voire-même un séchage de cette dernière. La séparation du chlorure d'aluminium est donc longue et coûteuse.

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

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

Pour pallier cet inconvénient, Atsushi KAWADA et al [J. Chem. Soc. Chem. Commun. pp. 1158 (1993)] ont proposé d'effectuer la réaction d'acylation d'un composé aromatique par l'anhydride acétique en présence d'une quantité catalytique de trifluorométhanesulfonate de lanthanide, et en particulier d'ytterbium.

L'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique, catalysée par 20 % en moles, de trifluorométhanesulfonate d'ytterbium, est réalisée dans plusieurs solvants : sulfure de carbone, dichloroéthane et nitrométhane.

L'inconvénient dont souffre ce procédé est qu'il n'est pas susceptible d'être mis en oeuvre à l'échelle industrielle, du fait que les meilleurs rendements sont obtenus en conduisant la réaction dans le nitrométhane qui n'est pas un solvant utilisable industriellement.

La présente invention atteint cet objectif et fournit un procédé permettant d'obvier aux inconvénients précités.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'acylation d'un composé aromatique qui consiste à faire réagir ledit composé aromatique avec un agent d'acylation, en présence d'un catalyseur caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'au moins un halogénure de terre rare ou tout composé susceptible de le générer in situ et/ou d'un pseudo-halogènure du type borohydrure.

Conformément au procédé de l'invention, on fait l'acylation d'un composé aromatique en présence d'au moins un halogénure ou d'un pseudo-halogénure de terre rare.

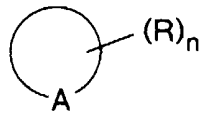
Par "terre rare", on entend les lanthanides ayant un numéro atomique de 57 à 71 et l'yttrium ainsi que le scandium.

Dans les composés de type halogéné précités, la terre rare est généralement au degré d'oxydation +3.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à introduire le composé de terre rare complexé à un composé organique.

Ainsi, un autre objet de l'invention sont les complexes catalytiques obtenus.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'acylation d'un composé aromatique répondant à la formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique : ledit reste cyclique pouvant porter un radical R représentant un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- n représente le nombre de substituants sur le cycle.

L'invention s'applique notamment aux composés aromatiques répondant à la formule (I) dans laquelle A est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

. un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique,

. un hétérocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S.

On précisera, sans pour autant limiter la portée de l'invention, que le reste A éventuellement substitué représente, le reste :

1° - d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Par "composé carbocyclique polycyclique", on entend :

. un composé constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,

. un composé constitué par au moins 2 carbocycles dont l'un seul d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

2° - d'un composé hétérocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Par "composé hétérocyclique polycyclique", on définit :

. un composé constitué par au moins 2 hétérocycles contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle dont au moins l'un des deux cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés,

. un composé constitué par au moins un cycle hydrocarboné et au moins un hétérocycle dont au moins l'un des cycles est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés.

3° - d'un composé constitué par un enchaînement de cycles, tels que définis aux paragraphes 1 et/ou 2 liés entre eux :

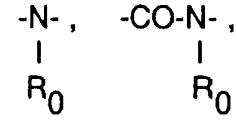
. par un lien valentiel,

. par un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthylène ou isopropylidène,

. par l'un des groupes suivants :

-O- , -CO- , -COO- , -OCOO-

-S- , -SO- , $-SO_2-$, $-SO_3-$,



dans ces formules, R_0 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

Comme exemples de cycles sous 1° à 3°, on peut citer :

1° - le benzène, toluène, xylène, naphtalène, anthracène,

2° - le furane, pyrrole, thiofène, isoxazole, furazanne, isothiazole, imidazole, pyrazole, pyridine, pyridazine, pyrimidine, quinoléïne, naphtyridine, benzofurane, indole,

3°- le biphényle, 1,1'-méthylènebiphényle, 1,1'-isopropylidènebiphényle, 1,1'-oxybiphényle, 1,1'-iminobiphényle.

Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé aromatique de formule (I) dans laquelle A représente un noyau benzénique.

Le composé aromatique de formule (I) peut être porteur d'un ou plusieurs substituants.

Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle.

Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'Homme du Métier.

Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 4

Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif. La nature des substituants n'est pas critique dans la mesure où il n'interfère pas avec le produit recherché. Dans le cas de la

présence d'un groupe hydroxyle sur le substrat de départ, il peut être utile de le protéger, d'une manière classique, notamment par réaction avec un dihydropyrane qui sera éliminé après réaction.

Le reste A peut être éventuellement porteur d'un ou plusieurs substituants qui sont représentés dans la formule (I), par le symbole R et dont les significations préférées sont définies ci-après :

- le ou les radicaux R représentent l'un des groupes suivants :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
  - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
  - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
  - . un radical cyclohexyle,
  - . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  - . un radical de formule :

$$-R_1\text{-}OH$$
$$-R_1\text{-}COOR_2$$
$$-R_1\text{-}CHO$$
$$-R_1\text{-}NO_2$$
$$-R_1\text{-}CN$$
$$-R_1\text{-}N(R_2)_2$$
$$-R_1\text{-}CO\text{-}N(R_2)_2$$
$$-R_1\text{-}X$$
$$-R_1\text{-}Z\text{-}R_2$$
$$-R_1\text{-}CF_3$$
$$-Z\text{-}CF_3$$

dans lesdites formules, R_1 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ; Z représente l'un des groupes suivants : O, S, SO, SO_2, SO_3.

Lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux radicaux R et les 2 atomes successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les radicaux R peuvent représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

La présente invention s'applique tout particulièrement aux composés aromatiques répondant à la formule (I) dans laquelle :

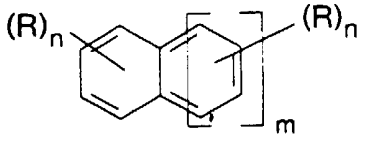
- le ou les radicaux R représentent l'un des groupes suivants :
  . un atome d'hydrogène
  . un groupe OH,
  . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  . un groupe -CHO,
  . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  . un groupe $-COOR_2$ où R_2 a la signification donnée précédemment,
  . un groupe $CO-N(R_2)_2$ où R_2 a la signification donnée précédemment
  . un atome d'halogène, de préférence, de fluor, de chlore, de brome,
  . un groupe $-CF_3$.
- n est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3.

Les substituants préférés sont ceux qui activent le noyau aromatique.tels que des groupes électro-donneurs.

La notion de groupes électro-donneurs est définie dans la littérature. On peut se référer entre autres, à l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, 4ème édition, John Wiley and Sons, 1992, chapitre 9, pp. 273 - 292.

Parmi les composés de formule (I), on met en oeuvre plus particulièrement ceux répondant aux formules suivantes :

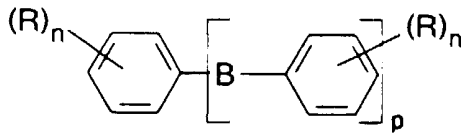
- un composé carbocyclique aromatique monocyclique ou polycyclique avec des cycles pouvant former entre eux un système orthocondensé répondant à la formule (Ia) :



(Ia)

dans ladite formule (Ia), m représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et les symboles R, identiques ou différents et n, ayant la signification donnée précédemment,

- un composé constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs carbocycles aromatiques monocycliques répondant à la formule (Ib) :



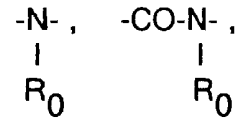
(Ib)

dans ladite formule (Ib), les symboles R, identiques ou différents et n, ont la signification donnée précédemment, p est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 et B représente :

- un lien valentiel
- un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthylène ou isopropylidène,
- l'un des groupes suivants :

-O- , -CO- , -COO- , -OCOO-

-S- , -SO- , $-SO_2-$, $-SO_3-$,



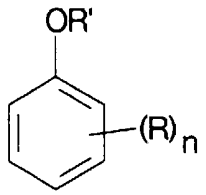
dans ces formules, R_0 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

Les composés de formule (I) mis en oeuvre préférentiellement répondent aux formules (Ia) et (Ib) dans lesquelles :

- R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe amine, un groupe amide, un groupe ester, un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène,
- B symbolise un lien valentiel, un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'oxygène,
- m est égal à 0 ou 1,
- n est égal à 0, 1 ou 2,
- p est égal à 0 ou 1.

Encore plus préférentiellement, on choisit les composés de formule (I) dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy ou un atome d'halogène.

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



(Ia)

dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 1 ou 2,
- le radical R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou un radical phényle,
- le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants mentionnés comme substituants du reste A de la formule (I),
- les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent former entre eux, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un autre hétéroatome.

Lorsque n est supérieur ou égal à 1, les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les radicaux OR' et R peuvent représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

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

Le composé aromatique de formule (I) peut porter un ou plusieurs substituants R.

R représente plus préférentiellement, l'un des atomes ou groupes suivants :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,

. un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome, un radical trifluorométhyle.

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

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

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement aux éthers aromatiques de formule (Ia) dans laquelle n est égal à 0 ou 1, les radicaux R et OR' représentant tous deux, des radicaux alkoxy, identiques ou différents.

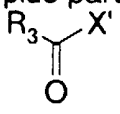
A titre illustratif de composés répondant à la formule (I), on peut mentionner plus particulièrement :

- des composés aromatiques halogénés ou non tels que le toluène, le chlorobenzène, les chlorotoluènes, les fluorotoluènes, le bromobenzène, le trifluorométhylbenzène, le trifluorométhoxybenzène, le trichlorométhylbenzène, le trichlorométhoxybenzène, le trifluorométhylthiobenzène,
- des composés aromatiques aminés tels que l'aniline,
- des composés phénoliques tels que l'o-crésol, le gaïacol, le guétol,
- des monoéthers tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétole), le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, le 2-chloroanisole, le 3-chloroanisole, le 2-bromoanisole, le 3-bromoanisole, le 2-méthylanisole, le 3-méthylanisole, le 2-éthylanisole, le 3-éthylanisole, le 2-isopropylanisole, le 3-isopropylanisole, le 2-propylanisole, le 3-propylanisole, le 2-allylanisole, le 2-butylanisole, le 3-butylanisole, le 2-tert-butylanisole, le 3-tert-butylanisole, le 2-benzylanisole, le 2-cyclohexylanisole, le 1-bromo-2-éthoxybenzène, le 1-bromo-3-éthoxybenzène, le 1-chloro-2-éthoxybenzène, le 1-chloro-3-éthoxybenzène, le 1-éthoxy-2-éthylbenzène, le 1-éthoxy-3-éthylbenzène, le 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole,
- des diéthers comme le vératrole, le 1,3-diméthoxybenzène, le 1,2-diéthoxybenzène, le 1,3-diéthoxybenzène, le 1,2-dipropoxybenzène, le 1,3-dipropoxybenzène, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 1,2-éthylène-dioxybenzène,
- des triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triéthoxybenzène.

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

Pour ce qui est du réactif d'acylation, on fait appel aux acides carboxyliques et leurs dérivés, halogénures ou anhydrides, de préférence, aux anhydrides.

Le réactif d'acylation répond plus particulièrement à la formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R_3 représente :
  . un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 24 atomes de carbone ; un radical cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- X' représente :
  . un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome,
  . un radical -O-CO-R_4 avec R_4, identique ou différent de R_3, ayant la même signification que R_3.

Par substituant cyclique, on entend de préférence, un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

Plus préférentiellement, R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par exemple –CO–) et/ou porteuse de substituants (par exemple, des atomes d'halogène ou un groupe CF_3).

R_3 représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle.

Le radical R_3 représente également d'une manière préférentielle un radical phényle qui peut être éventuellement substitué. Il est nécessaire que ce radical soit plus désactivé que le composé aromatique car dans le cas contraire, on assisterait à l'acylation de l'agent d'acylation lui-même.

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

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,

. un groupe hydroxyle,

. un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome.

Les agents d'acylation préférés répondent à la formule (II) dans laquelle X' représente un atome de chlore et R_3 représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, méthyle ou éthyle éventuellement porteurs d'atomes d'halogène, de préférence, de chlore.

Lorsque l'agent d'acylation est un anhydride d'acide, les composés préférés répondent à la formule (II) dans laquelle R_3 et R_4 sont identiques et représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'atomes d'halogène, de préférence, de chlore.

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

- le chlorure d'acétyle,
- le chlorure de monochloroacétyle,
- le chlorure de dichloroacétyle,
- le chlorure de propanoyle,
- le chlorure d'isobutanoyle,
- le chlorure de pivaloyle,
- le chlorure de stéaroyle,
- le chlorure de crotonyle,
- le chlorure de benzoyle,
- les chlorures de chlorobenzoyle,
- le chlorure de p-nitrobenzoyle
- les chlorures de méthoxybenzoyle,
- les chlorures de naphtoyle,
- l'anhydride acétique,
- l'anhydride isobutyrique,
- l'anhydride trifluoroacétique,
- l'anhydride benzoïque.

Le chlorure de benzoyle et le chlorure d'acétyle sont les agents d'acylation préférés.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue la réaction d'acylation d'un composé aromatique en présence d'un catalyseur constitué d'un halogénure de terre rare ou tout composé susceptible de le générer.

Bien que le sel de terre peut être mis en oeuvre son forme hydratée, on préfère une forme anhydre.

Il s'agit plus particulièrement d'une terre rare choisie parmi les lanthanides, l'yttrium le scandium et leurs mélanges, de préférence les lanthanides tels que le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium et leurs mélanges.

On peut mettre en oeuvre un mélange de terres rares cériques incluant les éléments La, Ce, Pr, Nd, et/ou de terres rares yttriques comprenant Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.

Les composés préférés sont les halogénures de néodyme et de samarium.

On peut également mettre en oeuvre tout composé de terre rare dans la mesure où il est associé à une source d'halogène.

En effet, il est possible de générer un halogénure in situ et donc, mettre en oeuvre tout composé des éléments précités dans la mesure où il est associé à une source d'halogène.

Ainsi, on peut faire appel au métal ou sous n'importe quelle forme. On peut les apporter sous forme de métal ou d'oxyde ou sous forme saline, sel simple ou double, minéral ou organique.

Plus précisément, les éléments de terres rares peuvent être apportés sous forme d'un métal ou sous forme d'un oxyde ou d'un hydroxyde. Il est possible de faire appel à un sel minéral de préférence, nitrate, sulfate, oxysulfate, oxyhalogénure, silicate, carbonate, oxalate ou à un sel organique de préférence, acétylacétonate ; alcoolate et encore plus préférentiellement méthylate ou éthylate ; carboxylate et encore plus préférentiellement acétate.

En ce qui concerne la source d'halogène, on peut faire appel à tout composé susceptible d'apporter des ions halogène permettant de générer in situ l'halogénure de terre rare.

Comme exemples de sources d'halogène, on peut faire appel à l'halogène sous forme moléculaire ; à tout halogénure d'acide minéral ou organique, et plus particulièrement des acides carboxyliques aliphatiques ; à tout sel de terre rare, minéral ou organique susceptible de générer une forme halogénée.

Comme exemples plus spécifiques, on peut mentionner entre autres, le chlore ou le brome : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ; le chlorure d'acétyle ; le chlorure de silicium $SiCl_4$, les halogénosilanes tels que Me_3SiCl, Me_2SiCl_2, $MeSiCl_3$, $PhMe_2SiCl$, le chlorure de phosphore PCl_3, le chlorure de soufre SCl_2.

Un autre mode de réalisation de l'invention consiste à mettre en oeuvre un pseudo-halogénure. Ainsi, on fait appel au borohydrure de terre rare répondant à la formule $TR(BH_4)_3$, TR symbolisant l'élément terre rare, et plus particulièrement le borohydrure de néodyme.

Une autre variante du procédé de l'invention consiste à introduire l'halogénure ou le pseudo-halogénure sous forme complexée. A cet effet, on fait réagir le sel de terre rare avec un ligand organique, neutre, électro-donneur.

Le ligand est choisi de telle sorte que le complexe formé avec la terre rare présente une bonne solubilité dans le milieu réactionnel.

Il convient de faire appel à un ligand sec et déperoxydé d'une manière connue, par exemple, par passage sur alumine. On peut se référer à l'ouvrage Fieser and Fieser, Reagents for Organic Synthesis - John Wiley p. 333 (1967).

Comme exemples de ligands organiques, convenant à l'invention, on peut citer les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou 1,5-diéthoxy-3-oxapentane), le dioxane, le tétrahydrofurane.

Le tétrahydrofurane et le dioxane sont choisis préférentiellement.

La préparation du complexe se fait par réaction de l'halogénure ou du pseudo-halogénure et du ligand.

Le rapport molaire entre l'halogénure ou le pseudo-halogénure/ligand varie entre 3 et 10.

La préparation se fait à la température de reflux (de 60°C à 160°C) du solvant utilisé comme ligand.

En fin de réaction, on obtient un complexe.

Ainsi, avec le tétrahydrofurane, les terres rares sont sous la forme suivante :

$$TRX_3, (THF)_a \quad (IV)$$

$$TR(BH_4)_3, (THF)_a \quad (V)$$

dans lesdites formules :

- a est un nombre égal à 2 ou 3,
- TR symbolise l'élément terre rare,
- X symbolise un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor, de chlore ou de brome,
- THF représente le tétrahydrofurane.

Les complexes obtenus avec le dioxane, sont sous la forme suivante :

TRX_3, $(dioxane)_b$ (VI)

$TR(BH_4)_3$, $(dioxane)_b$ (VII)

dans lesdites formules :

- b est un nombre égal à 1 ou 1,5,
- TR symbolise l'élément terre rare,
- X symbolise un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Cette forme complexée de la terre rare permet d'améliorer sa solubilité dans le milieu réactionnel. Ainsi, le catalyseur voit son activité augmenter.

Un autre mode de préparation de complexes comprenant un ligand autre que le THF, en particulier ceux de formule (VI) et (VII) consiste à déplacer le ligand THF par un autre ligand : l'opération se fait à une température située entre la température ambiante (15°C à 25°C) et la température de reflux du ligand.

Conformément au procédé de l'invention, la réaction entre le composé aromatique et l'agent d'acylation, peut être conduite en présence ou en l'absence d'un solvant organique : l'un des réactifs pouvant être utilisé comme solvant réactionnel.

Une variante du procédé de l'invention consiste à conduire la réaction dans un solvant organique.

Le choix du solvant est fait compte tenu de la réactivité du substrat de départ. Il doit être inerte par rapport à l'agent d'acylation.

Comme exemples de solvants convenant à la présente invention, on peut citer en particulier les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, halogénés ou non.

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

En ce qui concerne les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques halogénés ou non, on peut citer notamment le dichlorométhane, le dichloroéthane, le monochlorobenzène, le dichlorobenzène et leurs mélanges.

Les solvants préférés sont les solvants désactivés tels que par exemple, le toluène, le chlorobenzène ét le dichlorobenzène.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue l'acylation du composé aromatique.

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

La quantité de catalyseur mis en oeuvre est déterminée de telle sorte que le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles d'agent d'acylation est inférieur à 1,0 et varie, de préférence, entre 0,001 et 0,8, et encore plus préférentiellement entre 0,02 et 0,2.

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

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

Elle se situe entre 20°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 170°C.

Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique mais des pressions plus faibles ou plus élevées peuvent également convenir.

D'un point de vue pratique, il n'y a pas de contraintes au niveau de la mise en oeuvre des réactifs. Ils sont introduits préférentiellement dans l'ordre suivant : le catalyseur, l'agent d'acylation et le substrat.

Dans le cas où l'on charge en premier le catalyseur, il y a lieu de le faire préférentiellement sous atmosphère contrôlée de gaz inertes. On peut établir une atmosphère de gaz rares, de préférence l'argon mais il est plus économique de faire appel à l'azote.

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

Une autre variante de l'invention consiste à chauffer l'un des réactifs (agent d'acylation ou composé aromatique) avec le catalyseur, puis à introduire l'autre réactif.

La durée de la réaction est fonction de nombreux paramètres. Le plus souvent, elle est de 30 minutes à 8 heures.

Ensuite, on récupère le produit formé selon plusieurs variantes.

On peut effectuer un traitement d'hydrolyse de la masse réactionnelle obtenue.

La quantité d'eau mise en oeuvre peut varier très largement. Le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de composé aromatique peut varier, entre 10 et 100, et de préférence entre 20 et 30.

A cet effet, un mode préféré de réalisation de cette opération consiste à ajouter la masse réactionnelle sur un pied d'eau portée à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 15°C et 30°C.

Une variante de l'invention consiste à remplacer l'eau par une solution basique, généralement de soude, carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ayant une concentration de 5 à 20 % en poids.

On sépare le catalyseur, de la phase organique par traitement aqueux.

En fin de réaction, on récupère le produit désiré à savoir la cétone aromatique en phase organique.

On sépare les phases aqueuse et organique.

On lave une ou plusieurs fois, la phase organique, de préférence 2 fois, avec l'eau.

On sépare les phases aqueuse et organique.

On récupère ensuite la cétone aromatique à partir de la phase organique selon les techniques connues, par élimination du solvant organique par distillation ou par cristallisation.

Une autre variante de l'invention consiste à récupérer la cétone aromatique, directement, par distillation de la phase organique comprenant celle-ci et le catalyseur.

Conformément au procédé de l'invention, on obtient une cétone aromatique qui peut être représentée généralement par la formule (III) :



(III)

dans ladite formule (III), A, R, R_3 et n ont la signification donnée précédemment.

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

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

$$\text{Rendement} = \frac{\text{nombre de moles de cétone aromatique formées}}{\text{nombre de moles de réactant minoritaire introduites}} \%$$

On entend par "réactant minoritaire", soit le substrat aromatique, soit l'agent d'acylation, selon les quantités relatives de chacun introduites.

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

Exemples 1 et 2

Dans cet exemple, on effectue la benzoylation de l'anisole par le chlorure de benzoyle.

On définit ci-après le protocole opératoire qui sera repris dans les autres exemples.

Dans un ballon bicol de 50 ml, muni d'un réfrigérant, d'un dispositif pour effectuer des prélèvements, avec agitation par un agitateur magnétique et un barreau aimanté, on charge :

- 62,5 mmol d'anisole,
- 12,5 mmol de chlorure de benzoyle,
- le catalyseur à raison de 5% molaire exprimé par rapport au nombre de moles d'agent d'acylation mises en jeu.

Le catalyseur mis en oeuvre est le chlorure de néodyme anhydre dans l'exemple 1 et le chlorure d'yttrium anhydre dans l'exemple 2.

Le catalyseur est stocké à l'abri de l'humidité, (en boîte à gants).

On commence par charger le catalyseur puis l'on établit une atmosphère de gaz inertes (azote). On charge ensuite l'agent d'acylation et le substrat au moyen d'une seringue.

On porte le mélange réactionnel à reflux, sous agitation.

La durée de la réaction est de 5 heures.

En fin de réaction, on dose le produit formé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau I

N° ex	Catalyseur	Rendement RR (%)
1	$NdCl_3$ anhydre	5
2	YCl_3 anhydre	60,2

Exemples 3 à 5

Dans cette série d'essais, on met en oeuvre comme catalyseur, le chlorure d'yttrium en une quantité variable de 2 % molaire (exemple 3), 5 % molaire (exemple 4) et 10 % molaire (exemple 5), quantité exprimée par rapport au chlorure de benzoyle.

On reproduit le mode opératoire des exemples 1 et 2.

On consigne les résultats obtenus dans le tableau II.

Tableau II

N° ex	Catalyseur	Quantité de catalyseur % mol	Rendement RR (%)
3	YCl_3	2	17
4	YCl_3	5	50
5	YCl_3	10	78

Exemple 6

On a reproduit l'exemple 2 mais en ne contrôlant pas l'atmosphère qui est de l'air.

Le rendement obtenu, comme mentionné dans le tableau III est légèrement inférieur.

Tableau III

N° ex	Catalyseur	Rendement RR (%)
6	YCl_3	53

Exemple 7

On reproduit l'exemple 2 mais en remplaçant le chlorure de benzoyle par le chlorure d'acétyle.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau IV

N° ex	Catalyseur	Agent d'acylation	Rendement RR (%)
7	YCl_3	Chlorure d'acétyle	14,6

Exemples 8 et 9

Dans les exemples qui suivent, on effectue l'acétylation à l'aide du chlorure d'acétyle, de deux substrats différents à savoir le vératrole (exemple 8) et le 2-méthoxynaphtalène (exemple 9).

La durée de la réaction est de 5 heures.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V

N° ex	Substrat	Catalyseur	Produit obtenu	Rendement RR (%)
8	vératrole	YCl_3	4-acétovératrole	4
9	2-méthoxynaphtalène	YCl_3	1-acétyl-2-méthoxynaphtalène	21

Exemple 10 à 25

Afin de comparer la réactivité des divers chlorures de terres rares, on étudie la benzoylation de l'anisole par le chlorure de benzoyle.

Une série d'essais est effectuée avec des catalyseurs hydratés, puis on a effectué dans un second temps cette même réaction avec les catalyseurs déshydratés.

La déshydratation des chlorures de terres rares est réalisée par un chauffage à 105°C pendant 6 heures puis à 190°C pendant un jour, suivi d'un

séchage sous vide (10 mm de mercure) dans un dessicateur en présence de P_2O_5.

Le protocole opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 30 ml muni d'une agitation magnétique, on introduit successivement 9,0 g (1,2 éq.) d'anisole, 9,7 g (1 éq.) de chlorure de benzoyle, 5 % molaire de catalyseur, et on porte le mélange réactionnel à 120°C pendant 5 heures. En fin de réaction, on dose par chromatographie en phase gazeuse la quantité de 4-méthoxybenzophénone formée ainsi que l'anisole restant.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.

Tableau VI

N° ex	Cata-lyseur	Taux de transformation TT (%)		Rendement réel RR (%)		Sélectivité RT (%)	
		catalyseur hydraté	catalyseur déshydraté	catalyseur hydraté	catalyseur déshydraté	catalyseur hydraté	catalyseur déshydraté
10	$ScCl_3$	12	-	5	-	42	-
11	YCl_3	41	52	18	32	44	61
12	$LaCl_3$	12	0,84	4	2	34	23,8
13	$CeCl_3$	41	19	23	3	56	16
14	$PrCl_3$	37	8	12	3	32	37
15	$NdCl_3$	37	-	12	-	32	-
16	$SmCl_3$	40	-	16	-	40	-
17	$EuCl_3$	49	44	15	27	31	61
18	$GdCl_3$	35	-	15	-	43	-
19	$TbCl_3$	26	64	19	33	73	51
20	$DyCl_3$	40	62	21	34	53	55
21	$HoCl_3$	46	70	23	33	50	47
22	$ErCl_3$	35	67	27	38	77	57
23	$TmCl_3$	50	64	27	35	54	55
24	$YbCl_3$	53	62	30	34	51	55
25	$LuCl_3$	56	64	27	32	48	50

Remarque : le taux de transformation est calculé à partir de la quantité d'anisole transformée.

Hormis $LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$ et $EuCl_3$ déshydraté qui donnent des milieux hétérogènes, tous les autres catalyseurs sont totalement dissous en fin de réaction.

Exemples 26 et 27

Pour étudier l'influence de la température sur la benzoylation de l'anisole, on réalise deux essais ; le premier à 120°C et le second à 155°C (reflux de l'anisole).

On utilise le chlorure d'erbium déshydraté comme catalyseur car il donne de bons résultats (exemple 16 du tableau VI) et il est peu onéreux.

Chaque expérience est conduite dans un réacteur de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, d'un bulleur et d'une arrivée d'azote.

Les paramètres réactionnels sont les suivants :

- 37,5 g (5 éq.) d'anisole
- 9,7 g (1 éq) de chlorure de benzoyle
- 0,9 g (5 % molaire) de $ErCl_3$déshydraté
- température : 155°C
- durée : 5 heures

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VII.

Tableau VII

N° ex	Température (°C)	TT (%)	RR (%)	RT (%)
26	155°C	95	61	65
27	120°	90	48	54

Exemples 28 à 30

On fait varier le rapport moles anisole/moles chlorure de benzoyle, dans le cas de la benzoylation de l'anisole catalysée par $ErCl_3$ anhydre.

Le protocole opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 26.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

N° ex	Ratio (éq.)	TT (%)	RR (%)	RT (%)
28	1,2	90	48	55
29	2,5	95	62	65
30	5	95	61	65

Exemples 31 et 32

On étudie l'influence du pourcentage de catalyseur sur le rendement de la réaction.

On utilise le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple 26.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IX.

Tableau IX

N° ex	Catalyseur (%)	TT (%)	RR (%)	RT (%)
31	5	95	61	65
32	10	90	70	75

Exemple 33

On effectue la préparation d'un catalyseur $NdCl_3$, $(THF)_3$.

La préparation est effectuée dans un appareil de type Soxlhet.

On charge dans la cartouche, sous atmosphère d'argon, 1 g de chlorure de néodyme et l'on extrait en continu avec 50 ml de tétrahydrofurane bouillant (aux environs de 65°C).

Lorsque l'extraction est terminée, on chasse l'excès de solvant par distillation (éventuellement sous pression réduite de 1 mm de mercure).

On récupère une poudre microcristalline de $NdCl_3$, $(THF)_3$ que l'on conserve à l'abri de l'humidité.

La réaction est quasi quantitative 90 %.

Pour la préparation d'autres composés dans lesquels le ligand est le dioxane ou le diglyme au lieu du THF, on introduit dans la boîte à gants, 500 mg de $NdCl_3$, $(THF)_3$, dans la cartouche du Soxhlet et l'on met en oeuvre 20 ml de dioxane désoxygéné par du sodium + benzophénone.

On agite pendant environ 12 heures et on évapore à sec, le dioxane.

On récupère une poudre $NdCl_3$, dioxane.

Exemple 34

On réalise la préparation d'un autre type de catalyseur $Nd(BH_4))_3$, $(THF)_3$.

Il est préparé selon Mirsaidov (U. Mirsaidov, I. B. Shainuradov, M. Khikmatov - Russ. J. Inorg. Chem. 31, 5, p.753 (1986) à la différence près que l'on utilise $LiBH_4$ à la place de $NaBH_4$. Le rendement est de 27 %.

Exemples 35 et 36

On effectue la benzoylation de l'anisole selon le mode opératoire des exemples 1 et 2 mais ne mettant en oeuvre respectivement dans l'exemple 35, le catalyseur de l'exemple 33 et dans l'exemple 36, le catalyseur de l'exemple 34.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau X.

Tableau X

N° ex	Catalyseur	Rendement RR (%)
35	$NdCl_3$, $(THF)_3$	83,3
36	$Nd(BH_4)_3$, $(THF)_3$	80

Exemples 37 à 44

On prépare différents catalyseurs comprenant un halogénure de terre rare complexé par le THF.

La préparation est effectuée selon l'exemple 33.

On effectue la benzoylation de l'anisole selon le mode opératoire des exemples 1 et 2 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XI.

Tableau XI

N° ex	Catalyseur	Rendement RR (%)
37	$LaCl_3$, $(THF)_3$	19
38	$LaBr_3$, $(THF)_3$	67,8
39	$CeCl_3$, $(THF)_3$	10,9
40	$NdCl_3$, $(THF)_3$	83,3
41	$SmCl_3$, $(THF)_3$	83,4
42	$SmBr_3$, $(THF)_3$	68,9
43	$GdCl_3$, $(THF)_3$	70
44	YCl_3, $(THF)_3$	56,6

Exemples 45 à 49

On prépare différents catalyseurs comprenant un halogénure de terre rare complexé par un autre composé que le THF.

La préparation est effectuée selon l'exemple 33.

On effectue la benzoylation de l'anisole selon le mode opératoire des exemples 1 et 2 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XII.

Tableau XII

N° ex	Catalyseur	Rendement RR (%)
1	$NdCl_3$	5
45	$NdCl_3$, $(THF)_3$	83,3
46	$NdCl_3$, diglyme	11,9
47	$NdCl_3$, dioxane	90,3
4	YCl_3	50,0
48	YCl_3, $(THF)_3$	56,6
49	YCl_3, dioxane	51,0

Exemple 50

Dans ces exemples, on conduit la réaction dans un solvant organique.

Le catalyseur utilisé est celui de l'exemple 2.

On charge les composés suivants :

- 0,126 g de chlorure d'yttrium anhydre,
- 17,77 g de décane,
- 1,35 g d'anisole,
- 1,75 g de chlorure de benzoyle.

On porte à la température de reflux du mélange.

La durée de la réaction est de 5 heures.

En fin de réaction, on effectue le dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau X

N° ex	Solvant	Rendement RR (%)
50	décane	15,2

Exemple 51

Dans cet exemple, on conduit la réaction dans un solvant organique.

Le catalyseur utilisé est celui de l'exemple 2.

On charge les composés suivants :

- 0,123 de chlorure d'yttrium anhydre,
- 4,47 g de 1,2,4-trichlorobenzène,
- 1,35 g d'anisole,
- 1,76 g de chlorure de benzoyle.

On porte à la température de reflux du mélange.

La durée de la réaction est de 5 heures.

En fin de réaction, on effectue le dosage par chromatographie en phase gazeuse.

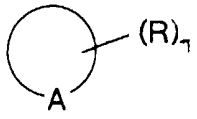
Tableau XI

N° ex	Solvant	Rendement RR (%)
51	1,2,4-trichlorobenzène.	47,5

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'acylation d'un composé aromatique qui consiste à faire réagir ledit composé aromatique avec un agent d'acylation, en présence d'un catalyseur caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'acylation en présence d'une quantité efficace d'au moins un halogénure de terre rare ou tout composé susceptible de le générer in situ et/ou d'un pseudo-halogènure du type borohydrure.

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



(I)

dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique : ledit reste cyclique pouvant porter un radical R représentant un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- n représente le nombre de substituants sur le cycle.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle le reste A éventuellement substitué représente, le reste :

1° - d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

2° - d'un composé hétérocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique.

3° - d'un composé constitué par un enchaînement de cycles, tels que définis aux paragraphes 1 et/ou 2 liés entre eux :

. par un lien valentiel,

. par un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthylène ou isopropylidène,

. par l'un des groupes suivants :

-O- , -CO- , -COO- , -OCOO-

-S- , -SO- , $-SO_2-$, $-SO_3-$,

-N- , -CO-N- ,
 | |
 R_0 R_0

dans ces formules, R_0 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle le ou les radicaux R représentent l'un des groupes suivants :

. un atome d'hydrogène,

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

. un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,

. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,

. un radical cyclohexyle,

. un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,

. un radical de formule :

$-R_1-OH$
$-R_1-COOR_2$
$-R_1-CHO$
$-R_1-NO_2$
$-R_1-CN$
$-R_1-N(R_2)_2$
$-R_1-CO-N(R_2)_2$
$-R_1-X$
$-R_1-Z-R_2$
$-R_1-CF_3$
$-Z-CF_3$

dans lesdites formules, R_1 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle ; X symbolise un

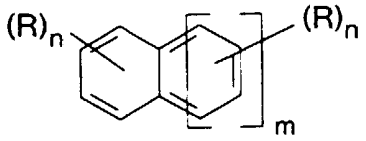
atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor ; Z représente l'un des groupes suivants : O, S, SO, SO_2, SO_3.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux radicaux R et les 2 atomes successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone : un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle :

- le ou les radicaux R représentent l'un des groupes suivants :
  - . un atome d'hydrogène
  - . un groupe OH,
  - . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe -CHO,
  - . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe $-COOR_2$ où R_2 a la signification donnée précédemment,
  - . un groupe $CO-N(R_2)_2$ où R_2 a la signification donnée précédemment
  - . un atome d'halogène, de préférence, de fluor, de chlore, de brome,
  - . un groupe $-CF_3$.
- n est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3.

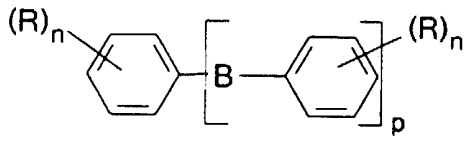
7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que le composé aromatique répondant à la formule générale (I) est un composé carbocyclique aromatique monocyclique ou polycyclique avec des cycles pouvant former entre eux un système orthocondensé répondant à la formule (Ia) :



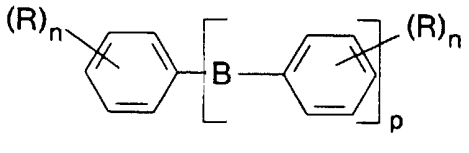
(Ia)

dans ladite formule (Ia), m représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et les symboles R, identiques ou différents et n, ayant la signification donnée précédemment.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que le composé aromatique répondant à la formule générale (I) est un composé constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs carbocycles aromatiques monocycliques répondant à la formule (Ib) :



(Ib)



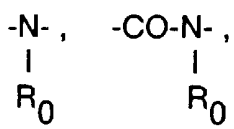
(Ib)

dans ladite formule (Ib), les symboles R, identiques ou différents et n, ont la signification donnée précédemment, p est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 et B représente :

- un lien valentiel
- un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthylène ou isopropylidène,
- l'un des groupes suivants :

-O- , -CO- , -COO- , -OCOO-

-S- , -SO- , $-SO_2-$, $-SO_3-$,



dans ces formules, R_0 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule (Ia) ou (Ib) dans laquelle :

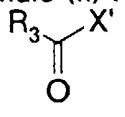
- R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe amine, un groupe amide, un groupe ester, un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène,
- B symbolise un lien valentiel, un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'oxygène,

- m est égal à 0 ou 1,
- n est égal à 0, 1 ou 2,
- p est égal à 0 ou 1.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que le composé aromatique répond à la formule générale (I) dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy ou un atome d'halogène.

11 - Procédé selon la revendication 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé aromatique est l'anisole, le vératrole, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 2-méthoxynaphtalène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation répond à la formule (II) :



(II)

dans laquelle :

- R_3 représente :
  . un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 24 atomes de carbone ; un radical cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- X' représente :
  . un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome,
  . un radical -O-CO-R_4 avec R_4, identique ou différent de R_3, ayant la même signification que R_3.

13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation répond à la formule (II) dans laquelle X' représente un atome de chlore et R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome ou par un groupe fonctionnel ou porteuse de substituants, de préférence, d'atomes d'halogène ; R_3 représente un groupe phényle éventuellement substitué ; X' représente un radical -O-CO-R_4. dans laquelle R_3 et R_4 sont identiques et représentent un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement porteur d'atomes d'halogène.

14 - Procédé selon la revendication 12 et 13 caractérisé par le fait que l'agent d'acylation est choisi parmi :

- le chlorure d'acétyle,
- le chlorure de monochloroacétyle,
- le chlorure de dichloroacétyle,
- le chlorure de propanoyle,
- le chlorure d'isobutanoyle,
- le chlorure de pivaloyle,
- le chlorure de stéaroyle,
- le chlorure de crotonyle,
- le chlorure de benzoyle,
- les chlorures de chlorobenzoyle,
- le chlorure de p-nitrobenzoyle
- les chlorures de méthoxybenzoyle,
- les chlorures de naphtoyle,
- l'anhydride acétique,
- l'anhydride isobutyrique,
- l'anhydride trifluoroacétique,
- l'anhydride benzoïque.

15 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le catalyseur mis en oeuvre est un halogénure ou un pseudo-halognure d'une terre rare choisie parmi les lanthanides, l'yttrium le scandium et leurs mélanges , de préférence les lanthanides tels que le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium et leurs mélanges.

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que le catalyseur mis en oeuvre est un halogénure de terres rares cériques en mélange incluant les éléments La, Ce, Pr, Nd et/ou de terres rares yttriques en mélange comprenant Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.

17- Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que le catalyseur mis en oeuvre est un halogénure de néodyme ou de samarium.

18 - Procédé selon la revendications 15 caractérisé par le fait que le catalyseur est généré in situ par mise en oeuvre de tout composé de terre rare associé à une source d'halogène.

19 - Procédé selon la revendication 18 caractérisé par le fait que les éléments de terres rares sont apportés sous forme d'un métal ou sous forme d'un oxyde ou d'un hydroxyde ; d'un sel minéral de préférence, nitrate, sulfate, oxysulfate, oxyhalogénure, silicate, carbonate, oxalate ou d'un sel organique de préférence, acétylacétonate ; alcoolate et encore plus préférentiellement méthylate ou éthylate ; carboxylate et encore plus préférentiellement acétate.

20 - Procédé selon la revendication 18 caractérisé par le fait que la source d'halogène est l'halogène sous forme moléculaire ; tout halogénure d'acide minéral ou organique, et plus particulièrement des acides carboxyliques aliphatiques ; tout sel de terre rare, minéral ou organique susceptible de générer une forme halogénée.

21 - Procédé selon la revendication 20 caractérisé par le fait que la source d'halogène est le chlore ou le brome : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ; le chlorure d'acétyle ; le chlorure de silicium $SiCl_4$, les halogénosilanes tels que Me_3SiCl, Me_2SiCl_2, $MeSiCl_3$, $PhMe_2SiCl$, le chlorure de phosphore PCl_3, le chlorure de soufre SCl_2.

22 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que que le catalyseur est un borohydrure de terre rare de préférence, un borohydrure de néodyme.

23 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 22 caractérisé par le fait que l'halogénure ou le pseudo-halogénure de terre rare est sous forme d'un complexe comprenant l'halogénure ou le pseudo-halogénure de terre rare et un ligand organique, neutre, électro-donneur.

24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que le ligand est choisi parmi les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropylè, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou 1,5-diéthoxy-3-oxapentane), le dioxane, le tétrahydrofurane.

25 - Procédé selon l'une des revendications 23 et 24 caractérisé par le fait que le catalyseur est sous forme d'un complexe répondant à l'une des formules suivantes :

$$TRX_3, (THF)_a \quad (IV)$$

$$TR(BH_4)_3, (THF)_a \quad (V)$$

$$TRX_3, (dioxane)_b \quad (VI)$$

$$TR(BH_4)_3, (dioxane)_b \quad (VII)$$

dans lesdites formules :

- a est un nombre égal à 2 ou 3,
- b est un nombre égal à 1 ou 1,5,
- TR symbolise l'élément terre rare,
- X symbolise un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor, de chlore ou de brome,
- THF représente le tétrahydrofurane.

26 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 25 caractérisé par le fait que le solvant réactionnel est l'un des réactifs ou un solvant organique, de préférence, un hydrocarbure aliphatique, cycloaliphatique, aromatique, halogéné ou non.

27 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 26 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles de composé aromatique et le nombre de moles d'agent d'acylation varie entre 0,1 et 10, de préférence entre 1,0 et 5,0.

28 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur mis en oeuvre est telle que le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles d'agent d'acylation est inférieur à 1,0 et varie, de préférence, entre 0,001 et 0,8, et encore plus préférentiellement entre 0,02 et 0,2.

29 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 28 caractérisé par le fait que la température à laquelle est mise en oeuvre la réaction d'acylation se situe entre 20°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 170°C.

30 - Complexe catalytique comprenant un halogénure de terre rare complexé par un éther.

31 - Complexe selon la revendication 30 de formule :

$TRX_3, (dioxane)_b$ (VI)

$TR(BH_4)_3, (dioxane)_b$ (VII)

dans lesdites formules :

- b est un nombre égal à 1 ou 1,5,
- TR symbolise l'élément terre rare,
- X symbolise un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor, de chlore ou de brome.

2768729

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 547807
FR 9711701

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 21, 22 mai 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 192436, WADA H ET AL: "Preparation of benzophenones by rare earth halides-catalyzed benzoylation of benzenes" XP000015588 * abrégé * & JP 63 243 056 A (MITSUBISHI KASEI CORP.;JAPAN) 7 octobre 1988 ---	1-17
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 25, 19 décembre 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 230504, TANIGUCHI H ET AL: "Lanthanum halides as Friedel-Crafts reaction catalysts" XP002067104 * abrégé * & JP 63 107 747 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.;JAPAN) 12 mai 1988 ---	1-17
A	EP 0 698 593 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 février 1996 * revendications * ---	1-21, 26-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 94-098572 XP002067105 & SU 1 429 513 A (AS USSR NEW CHEM PROBLEMS INST) * abrégé * --- -/--	30

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)

C07C
C07B
C07F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
5 juin 1998	Bonnevalle, E

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 547807
FR 9711701

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8429 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 84-181655 XP002067106 & SU 1 054 292 A (AS NEW CHEM PROBLMS) * abrégé * ---	22-24, 30,31
A	US 5 166 324 A (AVENS LARRY R ET AL) 24 novembre 1992 * revendications * -----	30,31

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
5 juin 1998	Bonnevalle, E

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)