



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013489A6

NUMERO DE DEPOT : 2001/0165

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 05 Février 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Mars 2001 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENI S.p.A.; ENICHEM S.p.A. piazzale E. Mattei 1, ROME(ITALIE); piazza Boldrini 1, S. DONATO MILANESE (MILANO) (ITALIE)

représenté(e)s par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.


un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE CARBAMATES AROMATIQUES A PARTIR DE COMPOSES NITRO-AROMATIQUES.

INVENTEUR(S) : Ragaini Fabio, via Paisiello 7, Milano (IT); Cenini Sergio, via Ceradini 3 Milano (IT); Querci Cecilia, via Sesalli 10, Novara (IT)

PRIORITE(S) 17.03.00 IT ITA20000548

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Février 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :



L. WUYTS
CONSEILLER

PROCEDE POUR LA PREPARATION DE CARBAMATES AROMATIQUES A PARTIR DE COMPOSES NITRO-AROMATIQUES

La présente invention concerne un procédé pour la
préparation d'uréthanes aromatiques via une
carbonylation par réduction de composés nitro-
aromatiques avec du monoxyde de carbone et un composé
5 contenant au moins un groupe hydroxyle, dans lequel on
utilise un cocatalyseur acide contenant du phosphore.

Des uréthanes (ou des carbamates) aromatiques
représentent des produits intermédiaires valables
10 utilisés pour la synthèse de phytomédicaments, de
colorants, de composés pharmaceutiques et d'isocyanates
aromatiques utilisés dans la préparation de
polyuréthanes. Parmi les carbamates qui revêtent un
intérêt majeur du point de vue industriel, on citera le
15 méthylphényluréthane, les méthyl-2,4- et 2,6-toluène-
diuréthanes utilisés pour la préparation du méthylène-
diphényldiisocyanate (MDI) et du toluènediisocyanate
(TDI), que l'on prépare à l'heure actuelle par
phosgénéation des diamines correspondantes.

La préparation d'uréthanes via une carbonylation par réduction de composés nitro-aromatiques avec du monoxyde de carbone en présence d'un alcool et de systèmes de catalyseurs appropriés est connue dans la
5 technique.

Par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-4.186.269, on décrit un procédé pour la préparation d'uréthanes aromatiques, dans lequel on
10 utilise un système catalytique constitué par un métal noble tel que Pd, Ru ou Rh, par un acide de Lewis (en général FeCl_3 ou SnCl_4) et par une amine tertiaire telle que par exemple la triéthylamine ou la pyridine.

15 Dans les brevets EP-86.281, EP-231.045, EP-296.686, EP-100.109 et US-5.177.036, on utilise un système catalytique constitué par :

- 1) un sel de métal faisant partie du huitième groupe du tableau périodique, de préférence le palladium;
- 20 2) une base monodentée ou bidentée, constituée en général d'un hydrocarbure d'alkyle ou de cycloalkyle substitué de manière symétrique par deux groupes dialkylphosphiniques ou diphenylphosphiniques ou par deux groupes contenant au moins un atome d'azote; et
- 25 3) un acide dont la base conjuguée n'est pas un ligand de palladium.

Toutefois, les inconvénients liés à ces procédés du type connu dérivent du fait que les systèmes
30 catalytiques nécessitent la présence d'acides forts à titre de cocatalyseurs (par exemple CF_3COOH , l'acide p-toluène-sulfonique) ou encore d'acides de Lewis qui posent des problèmes de type technologique, par exemple la corrosion des autoclaves. En outre, lorsqu'on
35 travaille conformément à ces procédés connus, on doit

utiliser des rapports molaires élevés de palladium par rapport au composé nitro-aromatique de départ (voir les documents EP-86.281, EP-231.045, EP-296.686) ou du ligand azoté et/ou du cocatalyseur acide (voir le document US-5.177.036) pour obtenir de bons rendements et de bonnes sélectivités en ce qui concerne le produit utile. Ces exigences donnent lieu à des problèmes techniques et économiques considérables liés à la récupération des produits et au recyclage du système catalytique, surtout lorsqu'on travaille à l'échelle industrielle.

Des procédés donnés en variante pour la préparation de carbamates aromatiques ont récemment été proposés dans la technique; ces procédés se basent essentiellement sur l'utilisation de complexes préformés de palladium qui contiennent deux agents de chélation bidentés azotés par atome de palladium et deux anions non-estérifiables ou pratiquement non-estérifiables, non-coordinants, non-labiles répondant à la formule $[Pd(chel)_2][A]_2$ dans laquelle "chel" représente un ligand azoté, généralement la phénanthroline ou ses dérivés, et A représente l'anion d'un acide choisi parmi le groupe comprenant PF_6^- , BF_4^- , OTf^- (Alessio et collaborateurs, J. of Molecular Catalysis, 42, 67-80 (1987); P. Wehman et collaborateurs, J. Chem. Soc., Commun. 1996, pages 217-218). Ces procédés posent également des problèmes étant donné qu'ils nécessitent des rapports molaires élevés de palladium par rapport au composé nitro-aromatique, et que l'activité du catalyseur est insuffisante.

On a maintenant trouvé qu'il est possible de supprimer les inconvénients liés à la technique antérieure décrite ci-dessus via le procédé de la présente

invention qui se base sur l'utilisation d'un cocatalyseur acide contenant du phosphore.

5 Ce cocatalyseur améliore l'activité et la stabilité du catalyseur, ce qui permet d'améliorer la reproductibilité de la réaction et de réduire les rapports molaires entre le complexe de palladium, le ligand et le composé nitro-aromatique.

10 En travaillant conformément au procédé de la présente invention, il est possible de préparer des mono- et des dicarbamates aromatiques avec des rendements et des sélectivités élevés, en utilisant des quantités réduites du système catalytique.

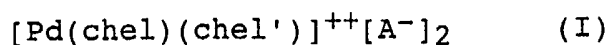
15

En conséquence, un objet de la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'uréthannes aromatiques via une carbonylation par réduction de composés nitro-aromatiques avec du monoxyde de carbone et un composé contenant au moins un groupe hydroxyle, qui comprend le fait de mettre en œuvre la réaction de carbonylation en présence de :

20

(a) un catalyseur répondant à la formule générale (I)

25



dans laquelle : chel représente un agent de chélation bidenté azoté ou phosphoré, chel' représente un agent de chélation bidenté azoté, identique à ou différent de chel, et A⁻ représente un anion non-coordinant;

30

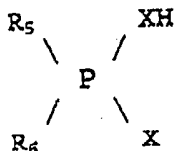
(b) un agent de chélation azoté ou phosphoré libre, et

(c) un cocatalyseur;

caractérisé en ce que ledit cocatalyseur est un acide ou un mélange d'acides répondant à la formule générale

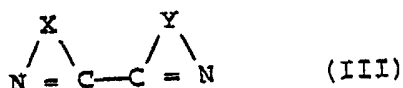
35

(II):



dans laquelle R_5 et R_6 , identiques ou différents, peuvent représenter un groupe XH , un groupe alkyle ou un groupe aryle et X peut représenter un atome de soufre ou un atome d'oxygène.

Des exemples d'agents de chélation bidentés azotés peuvent être choisis parmi ceux répondant à la formule générale (III)



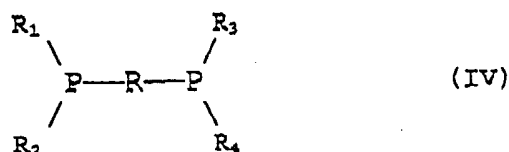
dans laquelle X et Y , identiques ou différents, représentent des groupes organiques pontés possédant chacun au moins trois atomes dans le pont, dont au moins deux représentent un atome de carbone. Lorsque, en plus des atomes de carbone, les groupes X et Y contiennent d'autres atomes, ceux-ci représentent de préférence des atomes d'azote ou des atomes d'oxygène.

Des agents de chélation bidentés azotés préférés selon la présente invention sont ceux dans lesquels les groupes pontés sont égaux et contiennent de 3 à 10 atomes, dont au moins deux représentent des atomes de carbone.

Des exemples d'agents de chélation azotés sont : la 1,10-phénanthroline (phen); la 4-méthyl-1,10-phénanthroline; la 5-méthyl-1,10-phénanthroline; la 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline; la 3,8-diméthyl-1,10-phénanthroline; la 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline; la

4,7-dichloro-1,10-phénanthroline; la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline (TM-phen); le 2,2'-bipyridyle (bipy).

- 5 Des agents de chélation bidentés phosphorés sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale (IV)



- dans laquelle R représente un radical alkyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, un radical cycloalkylidène contenant de 2 à 10 atomes de carbone ou un radical orthophénylène; R_1 à R_4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} ou un radical aromatique en C_6-C_{12} portant, le cas échéant, un ou plusieurs substituants identiques ou différents alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 .

- Des exemples non limitatifs d'agents de chélation bidentés phosphorés appropriés pour les objets de la présente invention sont : le 1,3-bis(diphénylphosphine)propane (DPPP), le 1,3-bis(di-4-méthoxyphénylphosphine)propane, le 1,4-bis(dicyclohexylphosphine)butane et le 1,2-bis(diphénylphosphine)cyclohexane.

- Dans les catalyseurs répondant à la formule générale (I), A^- représente un anion non-coordinant choisi parmi le groupe comprenant PF_6^- , le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluoroantimoniate (SbF_6^-), $CF_3SO_3^-$, le tétrakis(pentafluorophényl)borate, le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (BAF). Le tétrafluoroborate (BF_4^-) est préféré.

On peut préparer les catalyseurs répondant à la formule générale (I) en utilisant le procédé décrit par Milani, B. et collaborateurs (Organometallics, 16:5064, 1997).

5

On peut utiliser le cocatalyseur (II) comme tel ou en solution aqueuse. Le cocatalyseur préféré est l'acide phosphorique.

10 La quantité du catalyseur (I) utilisé dans le procédé de la présente invention peut varier dans un large domaine. On utilise de manière adéquate le catalyseur dans des quantités qui se situent dans le domaine de 10^{-1} à 10^{-6} mole de palladium par mole du composé
15 nitro-aromatique. On obtient des résultats avantageux en utilisant des quantités de catalyseur se situant dans le domaine de 10^{-3} à 10^{-5} mole de palladium par mole du composé nitro-aromatique.

20 On utilise l'agent de chélation bidenté libre (chel) en une quantité qui peut varier dans un large domaine, indépendamment du rapport entre le métal et le composé nitro-aromatique. Il convient d'utiliser une quantité de l'agent de chélation qui est telle que l'on obtient
25 un rapport molaire chel/palladium se situant dans le domaine de 10 à 250. On utilise le cocatalyseur en une quantité telle que l'on obtient un rapport molaire cocatalyseur/palladium se situant dans le domaine de 10 à 2000, de préférence de 100 à 1000.

30

Des composés nitro-aromatiques que l'on peut utiliser dans le procédé de la présente invention peuvent être choisis parmi des composés contenant au moins un groupe aromatique dans lequel le groupe NO_2 est lié
35 directement à un atome de carbone du noyau aromatique.

Des exemples de ces composés sont: le nitrobenzène, un alkyl- ou alcoxy-nitrobenzène, des dinitrobenzènes et des polynitrobenzènes le cas échéant substitués.

5 Des composés nitro-aromatiques qui sont particulièrement utiles pour le procédé de la présente invention sont: le nitrobenzène, le m-dinitrobenzène, le 2,4-dinitrotoluène, le 2,6-dinitrotoluène et le 4,4'-dinitrodiphénylméthane.

10

Des composés contenant au moins un groupe hydroxyle peuvent répondre à la formule générale $R(OH)_m$ où m représente un entier dans le domaine de 1 à 4 et R représente un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe arylalkyle, un groupe cycloaliphatique contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 6, le cas échéant substitués.

20 Des exemples de composés répondant à la formule générale $R(OH)_m$ sont des alcools primaires, secondaires ou tertiaires mono- ou polyhydroxylés ou encore leurs mélanges, portant le cas échéant, à titre de substituants, un atome d'oxygène ou un ou plusieurs
25 atomes d'halogène. Des exemples d'alcools monohydroxylés sont: l'éthanol, le méthanol, le cyclohexanol, CF_3-CH_2-OH , le 2,6-diméthyl-4-heptanol, l'alcool tert.-amylique, l'alcool tert.-butylique, l'alcool n-amylique, le n-butanol, l'isobutanol, le n-
30 propanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool chlorobenzylique, l'alcool méthoxybenzylique, le méthoxyéthanol, le butoxyéthanol, le phénol et les crésols.

Des exemples d'alcools polyhydroxylés sont choisis
35 parmi le groupe comprenant l'éthylèneglycol, le

diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylène-glycol, le glycérol et le triméthylolpropane.

Le méthanol et l'éthanol sont préférés pour les objets
5 de la présente invention étant donné que les uréthannes
obtenus en utilisant ces alcools peuvent être aisément
décomposés par voie thermique pour obtenir des
isocyanates.

10 L'alcool peut être utilisé en une quantité
stœchiométrique par rapport aux groupes nitro présents
dans le composé nitro-aromatique, mais il est
préférable d'utiliser l'alcool en un excès étant donné
qu'il fait également office de solvant. Un solvant
15 organique inerte peut être utilisé en combinaison avec
l'alcool.

Conformément à une forme de réalisation du procédé de
la présente invention, on peut effectuer la réaction en
20 présence d'un agent rendant anhydre. Des exemples de
ces agents sont choisis parmi le groupe comprenant le
2,2'-diméthoxypropane, des trialkylorthoformiates, des
zéolithes. Dans ce cas, on utilise les agents rendant
anhydre en une quantité qui se situe dans le domaine de
25 1 à 10 % en poids par rapport à l'alcool.

Des exemples non limitatifs d'uréthannes que l'on peut
préparer avec le procédé de la présente invention sont:
le méthyl-N-phényluréthane, le butyl-N-phényl-
30 uréthane, le pentyl-N-phényluréthane, l'hexyl-N-
phényluréthane, le 4,4'-méthylènediméthyl-diphényl-
uréthane, le méthyl-2,4-toluènediuréthane, le méthyl-
2,6-toluènediuréthane.

On peut effectuer le procédé de la présente invention à des températures se situant dans le domaine de 25 à 200°C et sous une pression se situant dans le domaine de 1 à 200 bar. Il convient de travailler à une
5 température se situant dans le domaine de 100°C à 180°C et sous une pression se situant dans le domaine de 10 à 150 bar. Le temps de réaction dépend de la température et de la pression; toutefois, des temps de réaction qui se situent dans le domaine de 1 à 24 heures sont
10 adéquats.

On peut réduire les temps de réaction en ajoutant une amine aromatique au système, de préférence l'amine correspondant au substrat nitro-aromatique utilisé.
15 Dans ce cas, on utilise l'amine en une quantité telle que l'on obtient un rapport molaire amine/métal se situant dans le domaine de 10 à 500, de préférence dans le domaine de 100 à 250.

20 On peut effectuer le procédé selon la présente invention en discontinu, en continu ou en semi-continu. Au terme de la réaction, on récupère le produit via les techniques de séparation habituelles.

25 Par exemple, on peut isoler le carbamate par cristallisation après élimination du catalyseur et de l'alcool en excès du mélange réactionnel. Le catalyseur présent en solution, après séparation du carbamate, peut être éliminé du milieu réactionnel à l'aide d'une
30 absorption en utilisant de la silice ou de l'alumine ou encore du charbon.

Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir des uréthannes avec de bons rendements et avec de
35 bonnes sélectivités.

L'expression "rendement de palladium à l'heure", telle qu'on l'utilise dans la présente description, se réfère à l'efficacité du catalyseur et ce rendement est
5 calculé sous la forme du rapport molaire entre l'uréthane obtenu en une heure et le palladium chargé.

On fournit un certain nombre d'exemples donnés à titre d'illustration, mais sans caractère limitatif pour une
10 meilleure compréhension de la présente invention.

EXEMPLE 1

On charge les produits ci-après dans un récipient en
15 verre :

- 1,4 mg de $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BF}_4)_2$
- 173 mg de H_3PO_4 à 85 % (rapport molaire $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Pd} = 682$)
- 39,6 mg de la 1,10-phénanthroline (rapport molaire
20 phénanthroline/ $\text{Pd} = 100$)
- 2031 mg de nitrobenzène (rapport molaire nitrobenzène/ $\text{Pd} = 7500$)
- 41 mg d'aniline (rapport molaire aniline/ $\text{Pd} = 200$)
- 15 ml de méthanol et
- 25 - 0,5 ml du 2,2-diméthoxypropane (DMP).

On place alors le récipient dans un autoclave Hastelloy® C de 200 ml équipé d'un agitateur magnétique.
30

Après avoir éliminé l'air présent dans l'autoclave via deux lavages avec du CO , on charge 60 bar de CO et on amène la température à 170°C à l'aide d'un bain d'huile préchauffé à la température désirée et on maintient le
35 mélange sous agitation pendant 1 heure. A la fin de

cette période, on refroidit l'autoclave à la température ambiante et on évacue le gaz n'ayant pas réagi.

- 5 On analyse le mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

On obtient les résultats ci-après :

- Conversion du nitrobenzène 55,1 %
- 10 - Sélectivité du méthylphényluréthane par rapport au nitrobenzène ayant réagi 87,1 % et
- Turnover (T.O.) du palladium à l'heure 3600.

EXEMPLES 2 - 7

15

On effectue la réaction dans les mêmes conditions de travail que celles décrites à l'exemple 1, mais en utilisant différents cocatalyseurs.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.

20

Tableau 1

Ex.	Cocatalyseur	Conversion	Sélectivité	T.O./h
2	H ₃ PO ₄ 100 %	42,6	93,5	3000
3	OP(OMe)(OH) ₂ / OP(OMe) ₂ (OH)	33,4	85,4	2150
4	Ph ₂ POOH	37,0	89,5	2500
5	PhPO(OH) ₂	42,5	86,8	2800
5	(4-CH ₃ C ₆ H ₄)PO(OH) ₂	49,2	90,3	3300
7	(4-ClC ₆ H ₄)PO(OH) ₂	34,6	86,4	2250

EXEMPLE 8 (comparatif)

On effectue la réaction en utilisant le même procédé que celui décrit à l'exemple 1, mais en utilisant de
5 l'acide benzoïque (PhCOOH) à titre de cocatalyseur. On obtient des résultats indiqués ci-après :

- Conversion du nitrobenzène 17,1 %
 - Sélectivité du méthylphényluréthane par rapport au nitrobenzène ayant réagi 83,6 %.
- 10 Le turnover du catalyseur s'élève à 1080.

EXEMPLE 9 (comparatif)

On effectue la réaction en utilisant le même procédé
15 que celui décrit à l'exemple 1, mais en utilisant du [PhenH][PF₆] à titre de cocatalyseur avec un rapport molaire entre le cocatalyseur et le palladium égal à 227.

- On obtient des résultats indiqués ci-après :
- 20 - Conversion du nitrobenzène 11,0 %
 - Sélectivité du méthylphényluréthane par rapport au nitrobenzène ayant réagi 85 %.
- Le turnover du catalyseur s'élève à 700.

25 EXEMPLE 10

On effectue la réaction en utilisant le même procédé que celui décrit à l'exemple 1, mais en utilisant une pression de 100 bar de CO.

- 30 On obtient des résultats indiqués ci-après :
- Conversion du nitrobenzène 81,2 %
 - Sélectivité du méthylphényluréthane par rapport au nitrobenzène ayant réagi 87,5 %.

Le turnover du catalyseur s'élève à 5400.
L'augmentation de la pression a un effet positif sur la
vitesse de réaction.

5 EXEMPLE 12

On effectue la réaction en utilisant le même procédé
que celui décrit à l'exemple 1, mais en utilisant la
3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline au lieu de la
10 phénanthroline non substituée.

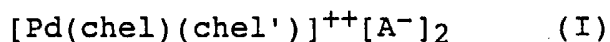
On obtient des résultats indiqués ci-après :

- Conversion du nitrobenzène 64 %
- Sélectivité du méthylphényluréthane par rapport au
15 nitrobenzène ayant réagi 84,4 %.

Le turnover du catalyseur s'élève à 4050.

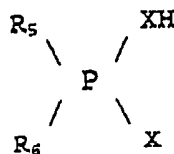
REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production de carbamates aromatiques via une carbonylation par réduction de composés nitro-aromatiques avec du monoxyde de carbone et un composé contenant au moins un groupe hydroxyle, qui comprend le fait de mettre en œuvre la réaction de carbonylation en présence de :
- (a) un catalyseur répondant à la formule générale (I)



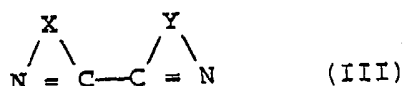
dans laquelle : chel représente un agent de chélation bidenté azoté ou phosphoré, chel' représente un agent de chélation bidenté azoté, identique à ou différent de chel, et A⁻ représente un anion non-coordinant;

- (b) un agent de chélation libre, et
- (c) un cocatalyseur;
- le procédé étant caractérisé en ce que ledit cocatalyseur représente un acide ou un mélange d'acides répondant à la formule générale (II):



dans laquelle R₅ et R₆, identiques ou différents, peuvent représenter un groupe XH, un groupe alkyle ou un groupe aryle et X peut représenter un atome de soufre ou un atome d'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les agents de chélation bidentés azotés sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale (III)



5 dans laquelle X et Y, identiques ou différents, représentent des groupes organiques pontés possédant chacun au moins trois atomes dans le pont, dont au moins deux représentent un atome de
10 carbone.

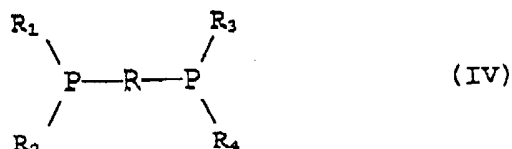
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel, lorsque, en plus des atomes de carbone, les groupes X et Y contiennent d'autres atomes, ceux-ci sont
15 choisis parmi un atome d'oxygène ou un atome d'azote.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel les agents de chélation bidentés azotés possèdent les
20 mêmes groupes de pontage X et Y et contiennent de 3 à 10 atomes dont au moins deux représentent des atomes de carbone.

5. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les agents de chélation bidentés azotés sont choisis
25 parmi le groupe comprenant la 1,10-phénanthroline; la 4-méthyl-1,10-phénanthroline; la 5-méthyl-1,10-phénanthroline; la
30 phénanthroline; la 4,7-diméthyl-1,10-phénanthroline; la 3,8-diméthyl-1,10-phénanthroline; la 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline; la 4,7-dichloro-1,10-phénanthroline; la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline; le 2,2'-bipyridyle.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les agents de chélation bidentés phosphorés sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale (IV)

5



- dans laquelle R représente un radical alkyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, un radical cycloalkylidène contenant de 2 à 10 atomes de carbone ou un radical orthophénylène; R₁ à R₄, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₁₀, un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ou un radical aromatique en C₆-C₁₂ portant, le cas échéant, un ou plusieurs substituants identiques ou différents alkyle ou alcoxy en C₁-C₄.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les agents de chélation bidentés phosphorés sont choisis parmi le groupe comprenant le 1,3-bis(diphénylphosphine)propane, le 1,3-bis(di-4-méthoxyphénylphosphine)propane, le 1,4-bis(dicyclohexylphosphine)butane et le 1,2-bis(diphénylphosphine)cyclohexane.

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel A⁻ est choisi parmi le groupe comprenant le tétrafluoroborate, l'hexafluoroantimoniate, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, le tétrakis(pentafluorophényl)borate, le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate.

30

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel A⁻ représente le tétrafluoroborate.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le cocatalyseur répondant à la formule générale (II) est l'acide phosphorique.
- 5 11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé nitro-aromatique est choisi parmi des composés contenant au moins un groupe aromatique dans lequel le groupe NO₂ est lié directement à un atome de carbone dans le noyau aromatique.
- 10 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé nitro-aromatique est choisi parmi le groupe comprenant le nitrobenzène, un alkyl- ou alcoxy-nitrobenzène, des dinitrobenzènes le cas échéant substitués, tels que le 2,4-dinitrotoluène et le 15 2,6-dinitrotoluène, le 4,4'-dinitrodiphénylméthane et des polynitrobenzènes.
- 20 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le composé nitro-aromatique est choisi parmi le groupe comprenant le nitrobenzène, le m-dinitrobenzène, le 2,4-dinitrotoluène, le 2,6-dinitrotoluène et le 4,4'-dinitrodiphénylméthane.
- 25 14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les composés contenant au moins un groupe hydroxyle sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale R(OH)_m où m représente un entier dans le domaine de 1 à 4 et R représente un groupe alkyle, 30 un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe arylalkyle, un groupe cycloaliphatique contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, le cas échéant substitués.

- 5 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel les composés répondant à la formule générale $R(OH)_m$ sont des alcools primaires, secondaires ou tertiaires mono- ou polyhydroxylés ou encore leurs mélanges, portant le cas échéant, à titre de substituants, un atome d'oxygène ou un ou plusieurs atomes d'halogène.
- 10 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel les alcools monohydroxylés sont choisis parmi le groupe comprenant l'éthanol, le méthanol, le cyclohexanol, CF_3-CH_2-OH , le 2,6-diméthyl-4-heptanol, l'alcool tert.-amylique, l'alcool tert.-butylique, l'alcool n-amylique, le n-butanol, l'isobutanol, le n-propanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool chlorobenzylique, l'alcool méthoxybenzylique, le méthoxyéthanol, le butoxyéthanol, le phénol et les crésols.
- 20 17. Procédé selon la revendication 14, dans lequel les alcools polyhydroxylés sont choisis parmi le groupe comprenant l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le glycérol et le triméthylolpropane.
- 25 18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du catalyseur (I) se situe dans le domaine de 10^{-1} à 10^{-6} mole de palladium par mole du composé nitro-aromatique.
- 30 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la quantité du catalyseur (I) se situe dans le domaine de 10^{-3} à 10^{-5} mole de palladium par mole du composé nitro-aromatique.
- 35

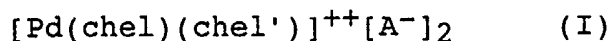
- 5 20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du cocatalyseur (II) est telle que l'on obtient un rapport molaire cocatalyseur/palladium se situant dans le domaine de 10 à 2000.
- 10 21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le rapport molaire cocatalyseur/palladium se situe dans le domaine de 100 à 1000.
22. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire chel/palladium se situe dans le domaine de 100 à 1000.
- 15 23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction de carbonylation par réduction à une température qui se situe dans le domaine de 25°C à 200°C et sous une pression qui se situe dans le domaine de 1 à 200 bar.
- 20 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la température se situe dans le domaine de 100 à 180°C et la pression se situe dans le domaine de 10 à 150 bar.

ABREGE

PROCEDE POUR LA PREPARATION DE CARBAMATES AROMATIQUES A
PARTIR DE COMPOSES NITRO-AROMATIQUES

On décrit un procédé pour la préparation d'uréthanes aromatiques via une carbonylation par réduction de dérivés nitro-aromatiques avec du monoxyde de carbone et un composé contenant au moins un groupe hydroxyle, en présence de:

- (a) un catalyseur répondant à la formule générale (I)

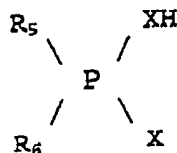


dans laquelle : chel et chel', identiques ou différents, représentent un agent de chélation bidenté azoté ou phosphoré et A⁻ représente un anion non-coordinant;

- (b) un agent de chélation libre bidenté azoté ou phosphoré, et

- (c) un cocatalyseur;

caractérisé en ce que ledit cocatalyseur représente un acide ou un mélange d'acides répondant à la formule générale (II):



dans laquelle R₅ et R₆, identiques ou différents, peuvent représenter un groupe XH, un groupe alkyle ou un groupe aryle et X peut représenter un atome de soufre ou un atome d'oxygène.