

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES AROMATIQUES MANDELIQUES ET DE COMPOSES ALDEHYDES AROMATIQUES

- 5 La présente invention se rapporte au domaine de la préparation de composés aromatiques mandéliques et de composés aldéhydes aromatiques obtenus à partir desdits composés aromatiques mandéliques. De manière plus particulière, la présente invention se rapporte à la préparation de composés aromatiques hydroxymandéliques et à la préparation de composés aldéhydes hydroxyaromatiques.
- 10 Dans l'exposé qui suit de l'invention, le groupement mandélique s'entend du groupe -CHOH-COOH, lequel est présent en tant que substituant sur le noyau aromatique desdits composés aromatiques mandéliques.
- La présente invention vise plus particulièrement la préparation de l'acide p-hydroxymandélique, de l'acide 4-hydroxy-3-méthoxymandélique et de l'acide 3-éthoxy-4-
- 15 hydroxymandélique ainsi que la préparation de vanilline et/ou d'éthylvanilline.

La vanilline est obtenue à partir de sources naturelles telles que la lignine, l'acide férulique mais une part importante de la vanilline et ses dérivés est produite par voie chimique. De nombreuses méthodes de préparation diverses et variées, sont décrites

20 dans la littérature (KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology 24, p 812-825, 4ème édition (1997)). Une voie d'accès classique à la vanilline et ses dérivés implique une réaction de condensation d'acide glyoxylique sur le gaïacol en milieu basique aqueux, pour obtenir l'acide 4-hydroxy-3-méthoxymandélique. Ce produit est ensuite oxydé en milieu basique pour conduire à la vanilline. Ce procédé classique est

25 par exemple mis en œuvre dans le brevet US 2 640 083, qui décrit la condensation du gaïacol et du glyoxylate de sodium obtenu par réaction de l'acide glyoxylique avec la soude.

Ce procédé classique opéré en milieu basique conduit à une réaction défavorable consistant en la dismutation de l'acide glyoxylique selon la réaction connue de

30 Canizzaro (production d'acide glycolique et d'acide oxalique). Cette réaction parallèle affecte sensiblement le rendement et la sélectivité de la réaction de condensation. De plus, la mise en œuvre en milieu basique des réactions de condensation et d'oxydation pâtit de la nécessité de procéder à des étapes de neutralisation par l'emploi d'un acide fort, généralement l'acide sulfurique, aussi bien après la mise en œuvre de la réaction

35 de condensation qu'après la réaction de condensation. Or, lesdites étapes de neutralisation génèrent une quantité considérable de sels, généralement des sels de sulfate, notamment sous la forme de sels de sulfate de sodium Na_2SO_4 , qu'il convient de

traiter ultérieurement. La mise en œuvre de la réaction de condensation en milieu aqueux très dilué ne favorise pas non plus le traitement des effluents aqueux salifiés, généralement sulfatés, en sortie des réacteurs de condensation et d'oxydation.

La demande de brevet EP 0 987 245 décrit un procédé de condensation de phénol et d'acide glyoxylique en présence d'une résine échangeuse d'anions. La présence de cette résine basique ne permet cependant pas de résoudre le problème de la gestion des effluents aqueux. En effet, une grande quantité de solution acide, basique ou saline doit être utilisée comme éluant pour récupérer l'acide hydroxymandélique formé.

Un autre inconvénient majeur du procédé antérieur décrit ci-dessus réside dans la mise en œuvre de la réaction de condensation avec un excès de gaïacol, ce qui nécessite une étape de recyclage de ce réactif.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) mandélique(s) et de composé(s) aldéhyde(s) aromatique(s) permettant de remédier aux inconvénients rencontrés dans le procédé antérieur. En particulier, le procédé proposé par la Demanderesse n'opère pas, ou que partiellement, en milieu alcalin et évite ainsi la nécessité de procéder à au moins l'une des étapes de neutralisation subséquentes aux réactions de condensation et d'oxydation. Le procédé selon la présente invention présente donc l'avantage majeur de générer une quantité de sels considérablement amoindrie voire de ne générer aucun sel à aucun stade du procédé. En particulier, le procédé de l'invention ne génère aucun sel de sulfate lorsque ni la réaction de condensation ni la réaction d'oxydation ne sont opérées en milieu basique. La réaction de condensation est aussi avantageusement opérée en l'absence de solvant, en particulier en l'absence d'eau, ce qui évite donc le traitement d'effluents aqueux en grande quantité en aval du procédé et une économie au niveau de l'installation du procédé et des appareillages investis. Le procédé selon l'invention, opéré en conditions douces, en l'absence d'agent alcalin (au moins pour l'une ou l'autre des réactions de condensation ou d'oxydation, préférentiellement pour les deux réactions) et préférentiellement en l'absence d'eau, au moins pour ce qui concerne la réaction de condensation, est donc davantage respectueux de l'environnement.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique $-\text{CHOH}-\text{COOH}$ comprenant une réaction de condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel.

En outre, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique –CHOH-COOH comprenant une réaction de condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide
5 glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre en l'absence de solvant et l'acide glyoxylique étant de l'acide glyoxylique monohydrate.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique –CHOH-COOH comprenant
10 une réaction de condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés.

15 Conformément à l'invention, ledit composé aromatique employé en tant que réactif dans la réaction de condensation est avantageusement choisi parmi les benzènes substitués, le phénol et les phénols substitués, les composés aromatiques hétérocycliques, les composés aromatiques polycycliques.

20 Parmi les composés aromatiques hétérocycliques, le 1,3-benzodioxole, le 1-méthylindole et le benzofurane sont préférés. Parmi les composés aromatiques polycycliques, le naphthol est préféré. Les benzènes substitués sont préférentiellement des benzènes substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi un groupe alkyle, alcényle, alkoxy, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, un groupe
25 hydroxyle, un groupe nitro, un atome d'halogène, un groupe halogéno ou perhalogénoalkyle, un groupe formyle, un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxylique, un groupe amino ou amido substitué ou non par un ou deux groupes alkyle ou phényle. Il est à noter que le groupe carboxylique peut être estérifié par exemple par un groupe alkyle ou phényle. De manière préférée, les
30 benzènes substitués sont des benzènes substitués par un ou plusieurs groupes alkoxy tels que méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy. De manière très préférée, les benzènes substitués sont des benzènes substitués par un, deux ou trois groupes méthoxy. Il s'agit respectivement du méthoxybenzène (anisole), du 1,2-diméthoxybenzène (vératrole) et du 1,2,3-triméthoxybenzène.

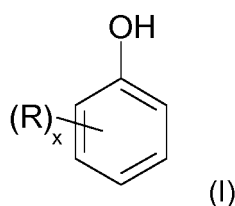
35 Conformément à l'invention, le composé aromatique est préférentiellement choisi parmi les phénols substitués. De manière avantageuse, lesdits phénols substitués présentent

au moins une position en para- du groupe hydroxyle non substituée. Les phénols substitués sont des molécules dans lequel le noyau aromatique est porteur d'au moins un groupe hydroxyle et également porteur d'un ou plusieurs autres substituants. Généralement, par plusieurs substituants, on définit de 2 à 4 substituants par noyau

5 aromatique. N'importe quel substituant peut être présent dans la mesure où il n'interfère pas dans la réaction de condensation.

Ainsi, le procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique selon l'invention est bien adapté pour s'appliquer aux phénols substitués répondant à la formule suivante (I) :

10



dans ladite formule,

- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- x, nombre de substituants sur un cycle, est un nombre entier compris entre 1 et
- 15 4,
- lorsque x est supérieur à 1, deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle saturé, insaturé ou aromatique, ayant de 5 à 7 atomes et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

20 Dans ladite formule (I), la position en para du groupe hydroxyle est préférentiellement libre, c'est-à-dire dépourvue d'un substituant.

Dans la formule (I), les groupes R, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, alcényle, alkoxy, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, un groupe hydroxyle, un groupe nitro, un atome d'halogène, un groupe halogéno ou

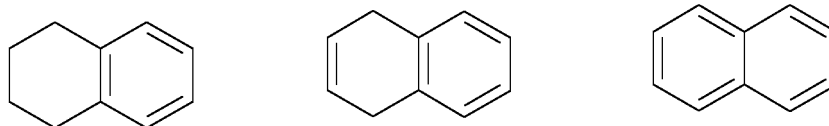
25 perhalogénoalkyle, un groupe formyle, un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxylique, un groupe amino ou amido substitué ou non par un ou deux groupes alkyle ou phényle. Il est à noter que le groupe carboxylique peut être estérifié par exemple par un groupe alkyle ou phényle.

Dans la formule (I), lorsque x est supérieur à 1, deux groupes R placés sur deux atomes

30 de carbone vicinaux, peuvent être liés entre eux par un groupe alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 3 à 5 atomes de carbone pour former un cycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes : un ou plusieurs (de préférence 2 ou 3) atomes de carbone pouvant être remplacés par un hétéroatome, de préférence l'oxygène.

Dans la formule (I), on entend par « alkyle », une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone et de préférence de 1 ou 2 à 10 atomes de carbone. Par « alkoxy », on entend un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de groupes alkoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy. Par « alcényle », on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 15 atomes de carbone, comprenant une ou plusieurs doubles liaisons, de préférence, 1 à 2 doubles liaisons. Par « cycloalkyle », on entend un groupe hydrocarboné cyclique, comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle. Par « aryle », on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence, phényle ou naphthyle. Par « arylalkyle », on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique et comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, benzyle. Par « halogéno ou perhalogénoalkyle », on entend l'un des groupes suivants : $-CX_3$, $-[CX_2]_p$ - CX_3 ou $-C_pH_aF_b$ dans lesdits groupes, X représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de fluor ; p représente un nombre allant de 1 à 10, b un nombre allant de 3 à 21 et $a + b = 2p + 1$.

Dans le cas où x est supérieur à 1, deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux, peuvent être liés entre eux par un groupe alkylène, alcénylène ou alcénylidène pour former un cycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes formant ainsi un bicycle. Des exemples de squelettes bicycliques préférés sont les suivants :



Les composés qui conviennent particulièrement bien à la mise en œuvre du procédé de préparation selon l'invention répondent à la formule (I) dans laquelle R, identiques ou différents, représentent :

- un groupe hydroxyle,
- un groupe 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, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- un groupe 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 groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,

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

Pour ce qui est de la définition de x, x est avantageusement égal à 1 ou 2 et plus préférentiellement égal à 1.

- 5 L'invention s'applique préférentiellement aux composés répondant à la formule (I) dans laquelle R représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et x est égal à 1 ou encore un groupe alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone et x est égal à 1.

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

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle x est égal à 1, tels que :

- 10 . la pyrocatechine
- . la résorcine
- . l'hydroquinone
- . l'o-crésol
- . le m-crésol
- 15 . le 2-éthylphénol
- . le 3-éthylphénol
- . le 2-propylphénol
- . le 2-sec-butylphénol
- . le 2-tert-butylphénol
- 20 . le 3-tert-butylphénol
- . le 2-méthoxyphénol (gaïacol)
- . le 3-méthoxyphénol
- . le 2-éthoxyphénol (guétol)
- . le 2-isopropoxyphénol
- 25 . l'aldéhyde salicylique
- . le salicylate de méthyle
- . l'acide salicylique
- . le 2-chlorophénol
- . le 3-chlorophénol
- 30 . le 3-nitrophénol
- . le 4-phénylphénol

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle x est égal à 2, tels que :

- . le 2,3-diméthylphénol (2,3-xylénol)
- . le 2,5-diméthylphénol (2,5-xylénol)
- 35 . le 3,5-diméthylphénol (3,5-xylénol)
- . le 2-hydroxy-5-acétamidobenzaldéhyde
- . le 2-hydroxy-5-éthamidobenzaldéhyde

- . le 2,3-dichlorophénol
 - . le 2,5-dichlorophénol
 - . le 3,5-dichlorophénol
 - . le pyrogallol
- 5 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle x est égal à 3, tels que :
- . le 2,3,5-triméthylphénol
 - . le 3,5-di-tertbutylphénol
 - . le 2,3,5-trichlorophénol
- ceux répondant à la formule (I) présentant un groupe naphthalénique, tels que :
- 10 . le 1-naphtol
- . le 2-naphtol
 - . le 1,2-dihydroxynaphtalène
 - . le 1,5-dihydroxynaphtalène
 - . le 2,3-dihydroxynaphtalène
- 15 . le 2,6-dihydroxynaphtalène
- . le 2,7-dihydroxynaphtalène
 - . le 6-bromo-2-naphtol
- ceux répondant à la formule (I) présentant un enchaînement de noyaux benzéniques :
- 20 . le 2-phénoxyphénol
- . le 3-phénoxyphénol
- Parmi la liste des composés précités, les phénols substitués mis en œuvre préférentiellement sont : l'o-crésol, le m-crésol, le 3-éthylphénol, le 2-tert-butylphénol, le gaïacol, le guétol.
- Les composés auxquels s'applique préférentiellement le procédé de préparation de
- 25 composé aromatique portant au moins un groupement mandélique selon l'invention sont le gaïacol et le guétol.
- Conformément au procédé de préparation selon l'invention, on procède à une réaction de condensation d'au moins un desdits composés aromatiques décrits ci-dessus avec
- 30 l'acide glyoxylique ou ses dérivés. L'acide glyoxylique employé dans la réaction de condensation peut être utilisé sous toutes ses formes, en particulier sous forme solide ou sous forme dissoute en solution aqueuse. De manière avantageuse, on utilise l'acide glyoxylique sous forme monohydrate, (CHO-CO₂H, H₂O). Les dérivés de l'acide glyoxylique s'entendent en particulier des esters de l'acide glyoxylique tels que les
- 35 esters méthylique et éthylique de l'acide glyoxylique.
- Il est entendu que les sels alcalins de l'acide glyoxylique, particulièrement le glyoxylate de sodium, ne sont pas compris parmi les dérivés d'acide glyoxylique selon la présente

invention. Les glyoxylates de métal alcalin sont obtenus classiquement par réaction de l'acide glyoxylique avec une base alcaline en milieu aqueux. Or, le procédé selon l'invention est conduit en l'absence de base ajoutée. L'utilisation de sel d'acide glyoxylique nécessite de procéder à des étapes de neutralisation par l'emploi d'un acide fort, et génère une quantité considérable de sels.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la réaction de condensation est mise en œuvre sans catalyseur. Dans ce cas, la réaction est préférentiellement mise en œuvre en l'absence de solvant. L'acide glyoxylique monohydrate peut être utilisé comme réactif.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de préparation de composé aromatique portant au moins un groupement mandélique $-\text{CHOH}-\text{COOH}$ selon l'invention est avantageusement mis en œuvre en présence d'au moins un catalyseur. Ledit catalyseur est ajouté au milieu réactionnel en quantité catalytique. Ledit procédé catalytique peut opérer par catalyse homogène ou par catalyse hétérogène, préférentiellement par catalyse homogène. Il est mis en œuvre en présence d'au moins un catalyseur préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les composés à base de métaux de transition et de terres rares, les zéolithes, les argiles, le phosphate de lanthane (LaPO_4), les oxydes de métaux, en particulier les oxydes alcalino-terreux, les hydroxydes de métaux. Les catalyseurs à base de métaux de transition sont avantageusement choisis parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés. Les métaux de transition préférés sont le fer et le cuivre. Le zinc peut également être utilisé. Les catalyseurs très avantageusement employés pour la mise en œuvre du procédé de préparation selon l'invention sont l'acétate de fer(II) ($\text{Fe}(\text{OAc})_2$) et l'acétate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{OAc})_3$), l'acétate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), l'acétylacétonate de fer (II) ($\text{Fe}(\text{acac})_2$) et l'acétylacétonate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), l'acétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et l'acétylacétonate de cuivre (III) ($\text{Cu}(\text{acac})_3$) et leurs mélanges. Le glyoxylate et les triflates sont également avantageusement employés comme ligands oxygénés.

Le catalyseur peut être un complexe constitué d'un métal de transition, de préférence le fer ou le cuivre, et d'au moins un ligand glyoxylate. Ce complexe peut être formé in situ, lorsque le catalyseur à base d'un métal de transition est mis en contact avec le milieu réactionnel contenant l'acide glyoxylique. Alternativement, ce complexe peut être préparé préalablement à la réaction de condensation. Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape préalable à la réaction de condensation qui consiste à mélanger un composé à base de métaux de transition avec l'acide glyoxylique. Ce mélange est

ensuite mis en contact avec au moins un composé aromatique dans la réaction de condensation selon l'invention.

De façon générale, le composé catalytique peut être formé in situ lors de la réaction de condensation. De ce fait, le terme catalyseur peut comprendre aussi de façon large les
5 précurseurs de ces composés catalytiques.

Selon le procédé de préparation de l'invention, la réaction de condensation est conduite substantiellement en l'absence de tout acide et de toute base autre que ceux constitués par les réactifs et le catalyseur, c'est-à-dire qu'aucun acide ni aucune base n'est
10 substantiellement introduit au milieu réactionnel autre que les acides et bases constitués par les réactifs et le catalyseur. Par substantiellement, pour ce qui concerne l'introduction de la base, il convient d'entendre que le rapport $\text{base}/\sum(\text{acides présents dans le milieu réactionnel})$, est inférieur à 10% molaire, de préférence inférieur à 5% molaire. Par substantiellement, pour ce qui concerne l'introduction de l'acide, il convient
15 d'entendre que le rapport $\sum \text{acide(s)}/\text{réactifs}$, en particulier le rapport $\sum \text{acide(s)}/(\text{composé aromatique} + \text{acide glyoxylique ou ses dérivés})$ est inférieur à 10% molaire, de préférence inférieur à 5% molaire. De manière préférée, la réaction de condensation est conduite en l'absence de tout acide et de toute base autre que ceux constitués par les réactifs et le catalyseur, c'est-à-dire qu'aucun acide ni aucune base n'est introduit au
20 milieu réactionnel autre que les acides et bases constitués par les réactifs et le catalyseur. De préférence, le milieu réactionnel ne contient pas de base minérale ou de base organique, et de préférence le milieu réactionnel ne contient pas de NaOH, de KOH, ou d'hydroxyde d'ammonium.

25 Conformément au procédé de préparation de composé aromatique portant au moins un groupement mandélique selon l'invention, on effectue la réaction de condensation en phase liquide ou en phase liquide-solide. Ladite réaction est mise en œuvre en présence ou en l'absence de solvant.

30 Selon un mode de réalisation, la réaction est mise en œuvre en l'absence de solvant. Dans ce cas, l'acide glyoxylique monohydrate peut être utilisé comme réactif. L'eau pouvant être libérée par l'acide glyoxylique monohydrate ne peut pas être considéré comme un solvant dans la mesure où sa quantité est négligeable. L'acide glyoxylique monohydrate est solide jusqu'à environ 50°C. La température de la réaction de
35 condensation peut avantageusement être entre 30°C et 80°C, de façon préférée entre 40°C et 60°C, et de façon encore plus préférée entre 45°C et 50°C, et le milieu

réactionnel est préférentiellement placé sous agitation durant toute la durée de la réaction pour assurer une homogénéisation suffisante du milieu.

Selon un autre mode de réalisation, la réaction est mise en œuvre en présence d'un solvant. Lorsqu'elle est mise en œuvre en présence d'un solvant, ledit solvant est par exemple l'eau, un alcool notamment l'éthanol, un hydrocarbure aromatique tel que le xylène, ou encore un mélange eau-alcool, par exemple un mélange eau-éthanol, ou bien encore un liquide ionique, par exemple un liquide ionique choisi parmi les sels d'ammonium quaternaire (par exemple les sels de tétrabutylammonium), les sels de phosphonium (par exemple les sels de tétrabutylphosphonium), les sels d'imidazolium (par exemple les sels de 1-alkyl-2,3-diméthylimidazolium, les sels de 1-alkyl-3-méthylimidazolium) et les sels de pyridinium (par exemple les sels de 1-alkylpyridinium).

La réaction de condensation consiste à faire réagir l'acide glyoxylique ou ses dérivés avec au moins un composé aromatique tel que défini ci-dessus. Le rapport molaire entre le composé aromatique et l'acide glyoxylique ou ses dérivés varie préférentiellement entre 0,1 et 4,0, plus préférentiellement entre 0,5 et 2 et de manière encore plus préférée il est voisin de 1 (c'est-à-dire compris entre 0,9 et 1,1) de sorte que le ratio équimolaire entre ledit composé aromatique et l'acide glyoxylique ou ses dérivés évite le recyclage de l'un ou l'autre desdits réactifs.

Lorsque la réaction de condensation est opérée par catalyse homogène, la quantité de catalyseur mise en œuvre exprimée par le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles d'acide glyoxylique (ou ses dérivés) ou de composé aromatique (celui introduit en quantité plus faible, *i.e* le réactif limitant), est choisie avantageusement entre 0,5 et 30 %, très avantageusement entre 0,5 et 10%, de préférence entre 1 et 3%.

Lorsque la réaction de condensation est opérée par catalyse hétérogène, la quantité de catalyseur mise en œuvre exprimée par le rapport massique entre la masse de catalyseur et la masse du milieu réactionnel est choisie avantageusement entre 0,5 et 10 %, de préférence entre 1 et 3% poids.

La température de la réaction de condensation est choisie avantageusement entre 0°C et 100°C, et de préférence entre 15°C et 80°C.

La durée de la réaction de condensation est comprise entre 1 minute et 24 heures. Le milieu réactionnel est préférentiellement placé sous agitation durant toute la durée de la réaction.

La réaction de condensation est conduite sous pression ou à pression atmosphérique, sous air ou sous atmosphère contrôlée de gaz inertes, de préférence d'azote ou éventuellement de gaz rares, en particulier l'argon. On choisit préférentiellement l'air.

Le procédé de préparation de composé aromatique portant au moins un groupement mandélique selon l'invention peut être mis en œuvre en discontinu, semi-continu ou en continu.

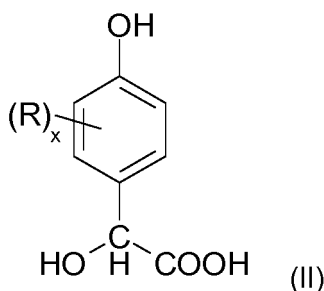
La réaction de condensation peut être conduite dans différents types de réacteurs, par exemple dans un réacteur tubulaire (réacteur à écoulement piston) ou encore dans une cascade de réacteurs parfaitement agités.

Un mode préféré du procédé de préparation de composé aromatique portant au moins un groupement mandélique consiste à mettre en œuvre la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol ou la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le guétol ou encore la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol et le guétol. Dans les deux premiers cas, la réaction de condensation conduit à la production d'un acide p-hydroxymandélique substitué en ortho du groupe hydroxyl respectivement par un groupe méthoxy (condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol) et par un groupe éthoxy (condensation de l'acide glyoxylique avec le guétol). Dans le troisième cas, la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol et le guétol conduit à la co-production d'un acide p-hydroxymandélique substitué en ortho du groupe hydroxyl par un groupe méthoxy et d'un acide p-hydroxymandélique substitué en ortho du groupe hydroxyl par un groupe éthoxy.

Un mode de réalisation du procédé de préparation selon l'invention consiste avantageusement à introduire l'acide glyoxylique et le catalyseur au(x)dit(s) composé(s) aromatique(s). Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant une durée et à une température choisies dans les intervalles précités. Le milieu réactionnel obtenu à l'issue de la réaction de condensation contient le(s) composé(s) aromatique(s) mandélique(s) sous forme acide ou sous forme d'ester mandélique lorsqu'un ester de l'acide glyoxylique est employé en tant que réactif. Ledit milieu réactionnel est substantiellement dépourvu de sel, de préférence entièrement dépourvu de sel.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on opère une séparation des produits obtenus à l'issue de la condensation. En fin de réaction de condensation, on sépare le(s) composé(s) aromatique(s) mandélique(s) obtenu(s), préférentiellement un acide p-hydroxymandélique, du mélange réactionnel selon les techniques classiques de séparation, notamment par cristallisation ou par extraction à l'aide d'un solvant organique approprié.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention consistant à employer au moins un phénol substitué de formule (I) dont la position en para est libre (c'est-à-dire non substituée) en tant que composé aromatique pour la mise en œuvre de ladite réaction de condensation, le(s) composé(s) hydroxymandélique(s) substitué(s) obtenu(s) à l'issue de ladite réaction de condensation peuvent être représentés par la formule (II) suivante :



dans ladite formule (II), R et x ayant la signification donnée dans la formule (I).

Les composés aromatiques portant au moins un groupement mandélique préparés selon le procédé de l'invention sont particulièrement intéressants car ce sont des produits intermédiaires permettant entre autres, d'obtenir par réduction, des acides arylacétiques, préférentiellement des acides hydroxyarylacétiques, ou par oxydation, des acides arylglyoxyliques (= aryl α -oxoacétiques), préférentiellement des acides hydroxyarylglyoxyliques (= hydroxyaryl α -oxoacétiques) ou des aldéhydes aromatiques, préférentiellement des aldéhydes hydroxyaromatiques.

Un autre objet de l'invention est donc un procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) comprenant la réaction de condensation telle que décrite ci-dessus dans la présente description conduisant à la préparation de composé(s) mandélique(s) suivie d'une réaction d'oxydation du(es)dit(s) composé(s) mandélique(s). De manière plus préférée, lorsque ledit composé aromatique employé dans ladite réaction de condensation est un phénol substitué de formule (I) dont la position en para est libre, l'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de préparation d'aldéhyde 4-hydroxyaromatique. De manière plus spécifique, l'invention a pour objet un procédé de préparation de vanilline (VA ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) et/ou d'éthylvanilline (EVA ou 3-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde).

Le terme oxydation s'entend ici comme une oxydation décarboxylative dans la mesure où elle comprend le départ d'un groupe carboxylate, formant du dioxyde de carbone.

La réaction d'oxydation mise en œuvre pour la conduite du procédé de préparation d'aldéhyde aromatique selon l'invention est réalisée avantageusement en présence d'oxygène ou d'air. Ladite réaction d'oxydation est conduite à pression atmosphérique ou sous pression. Elle est mise en œuvre soit avec ajout d'agent alcalin soit sans ajout d'agent alcalin. De manière préférée, elle est mise en œuvre sans ajout d'agent alcalin, c'est-à-dire qu'aucune base n'est introduite dans le milieu réactionnel soumis à la réaction d'oxydation. Ladite réaction d'oxydation est généralement mise en œuvre en présence d'un solvant, lequel peut être organique ou aqueux. On utilise avantageusement l'eau en tant que solvant. On peut encore utiliser un liquide ionique en tant que solvant. Des liquides ioniques préférés sont ceux déjà cités ci-dessus pour la mise en œuvre de la réaction de condensation. Toutefois, la présence d'un solvant n'est pas nécessaire. Elle est conduite à une température préférentiellement comprise entre 10 et 200°C. A l'issue de ladite réaction d'oxydation, on récupère généralement un milieu brut réactionnel aqueux contenant le(s)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s).

Ladite réaction d'oxydation est conduite en présence d'un catalyseur choisi avantageusement parmi les dérivés du chrome, cobalt, cuivre, vanadium, manganèse, fer, nickel et osmium. Préférentiellement, on choisit les dérivés du vanadium et du cuivre et de manière préférée, le catalyseur employé pour la mise en œuvre de ladite réaction d'oxydation est le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) ou l'oxyde de vanadium V_2O_5 .

La réaction d'oxydation peut être mise en œuvre en discontinu, semi-continu ou en continu. Elle peut être conduite dans différents types de réacteurs, par exemple dans un réacteur tubulaire (réacteur à écoulement piston) ou encore dans une cascade de réacteurs parfaitement agités.

Un mode de réalisation préféré du procédé de préparation d'aldéhyde aromatique selon la présente invention consiste à introduire de l'eau dans le milieu réactionnel issu de ladite réaction de condensation, ledit milieu réactionnel ayant ou non été préalablement séparé, à chauffer le milieu aqueux résultant à une température comprise entre 10 et 200°C, à y introduire le catalyseur d'oxydation et à faire buller de l'oxygène ou de l'air dans ledit milieu à pression atmosphérique ou sous pression.

Un autre mode de réalisation préféré du procédé de préparation d'aldéhyde aromatique selon la présente invention consiste à effectuer « one pot », c'est-à-dire dans un même réacteur, les réactions de condensation et d'oxydation. Un premier mode de réalisation « one pot » consiste à réaliser ladite réaction de condensation puis à ajouter le

catalyseur d'oxydation au milieu réactionnel une fois que ladite réaction de condensation a été effectuée. Un deuxième mode de réalisation « one pot » consiste à mettre le(s)dit(s) composé(s) aromatique(s) avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés en contact dans un milieu réactionnel comprenant au moins un catalyseur assurant la catalyse des
5 réactions de condensation et d'oxydation, par exemple un catalyseur de condensation et un catalyseur d'oxydation, lesdits catalyseurs de condensation et d'oxydation étant avantageusement choisis parmi ceux détaillés ci-dessus dans la présente description. Ledit deuxième mode peut encore être mis en œuvre en présence d'un seul catalyseur qui assure à la fois la catalyse de la réaction de condensation puis celle de la réaction
10 d'oxydation.

A l'issue de ladite réaction d'oxydation, on obtient le(s) aldéhyde(s) aromatique(s) en milieu aqueux avec diverses impuretés. Pour séparer le(s) aldéhyde(s) aromatique(s) du mélange brut réactionnel aqueux issu de ladite réaction d'oxydation, on procède
15 avantageusement à une extraction du(es)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s) à l'aide d'un solvant organique. Ledit solvant organique solubilise le(s)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s) présent(s) dans le milieu aqueux. On fait avantageusement appel à un solvant organique qui soit inerte par rapport à(ux) aldéhyde(s) aromatique(s). Comme solvants susceptibles d'être utilisés, on peut citer notamment les hydrocarbures
20 aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, halogènes ou non ; les alcools ; les éthers, les cétones et les nitriles. On mentionne plus particulièrement comme hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le benzène, le toluène ; comme hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques halogènes, le dichlorométhane, le trichlorométhane, le
25 dichloroéthane, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes ; comme alcools, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol ; comme éthers, le diéthyléther, le diisopropyléther, le méthyltertobutyléther, comme cétones, l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone ; comme nitriles, l'acétonitrile. On peut mettre en œuvre un mélange desdits solvants. L'opération
30 d'extraction est effectuée à une température qui dépend de la nature du solvant. Pour isoler le(s) aldéhyde(s) aromatique(s) du solvant d'extraction, on peut réaliser une séparation par recristallisation mais de préférence on effectue une distillation dudit mélange permettant d'obtenir par exemple en tête de distillation le solvant d'extraction (s'il est le composé le plus volatil du mélange), et par exemple en pied de distillation,
35 le(s)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s), à savoir un mélange comprenant essentiellement le(s)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s), associé à des impuretés lourdes et à de faibles quantités d'impuretés légères. On fait référence pour cette étape en particulier au

procédé décrit dans la demande de brevet WO 2010/007161. Le solvant organique utilisé est avantageusement recyclé.

Eventuellement le(s) aldéhyde(s) aromatique(s) peu(ven)t être traité(s) pour le conditionner sous forme solide. De préférence le(s) aldéhyde(s) aromatique(s) purifié(s),
5 de préférence par distillation, suivie d'une cristallisation (par utilisation d'un ou plusieurs solvants ou par technique d'écaillage) , par exemple selon les étapes suivantes :

- dissolution du(es)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s) dans un mélange eau-alcool (par exemple méthanol ou éthanol) ;
- cristallisation sous vide ;
- 10 – essorage en discontinu ;
- séchage du(es)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s) à une température de 25°C à une température inférieure à la température de fusion du(es)dit(s) aldéhyde(s) aromatique(s), de préférence sous gaz inerte (azote typiquement).

On peut envisager plusieurs variantes de cristallisation : par exemple cristallisation
15 discontinue (batch) par exemple par refroidissement, ou cristallisation continue, par exemple sous vide.

Un autre objet de la présente invention, indépendant des autres objets décrits précédemment dans la présente description, est un procédé de préparation
20 d'aldéhyde(s) aromatique(s) par oxydation du(es) dérivé(s) mandélique(s) correspondant(s), ladite réaction d'oxydation étant conduite en présence d'au moins un agent oxydant et d'au moins un catalyseur et substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel soumis à ladite réaction d'oxydation.

Conformément au procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) par oxydation selon l'invention, on entend par « dérivé mandélique » un composé aromatique dont au moins un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est substitué par un groupe glycolique de formule $-CHOH-COOH$. De manière plus particulière, on entend par « dérivé mandélique » un composé aromatique dont au moins deux atomes
30 d'hydrogène directement liés au noyau aromatique sont substitués l'un, par un groupe hydroxyle et l'autre, par un groupe glycolique de formule $-CHOH-COOH$. Le(s)dit(s) dérivé(s) mandélique(s) présente(nt) avantageusement la formule (II) explicitée plus haut dans la présente description. Il(s) est(sont) obtenu(s) par condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés. Ledit composé
35 aromatique est avantageusement choisis parmi ceux décrits plus haut dans la présente description. Ladite réaction de condensation est mise en œuvre en présence d'acide ou

de base ou substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel. Par substantiellement, on entend la même quantité maximale d'acide ou de base précisée plus haut dans la présente description. Ladite réaction d'oxydation est conduite en présence d'un catalyseur choisi avantageusement parmi les dérivés du chrome, cobalt, cuivre, vanadium, manganèse, fer, nickel et osmium. Préférentiellement, on choisit les dérivés du vanadium et du cuivre et de manière préférée, le catalyseur employé pour la mise en œuvre de ladite réaction d'oxydation est le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) ou l'oxyde de vanadium V_2O_5 . De façon générale, le composé catalytique peut être formé in situ lors de la réaction. De ce fait, le terme catalyseur peut comprendre aussi de façon large les précurseurs de ces composés catalytiques. Les conditions opératoires pour la mise en œuvre de ladite réaction d'oxydation sont notamment celles décrites dans la demande de brevet WO 2008/148760.

Un autre objet de la présente invention, indépendant des autres objets décrits précédemment dans la présente description, est l'utilisation d'un catalyseur choisi parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés, les composés à base de terres rares, les zéolithes, les argiles, le phosphate de lanthane, les oxydes de métaux et les hydroxydes de métaux dans la mise en œuvre d'une réaction de condensation dans laquelle un composé organique et un composé carbonylé sont mis en contact substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel, ladite réaction de condensation ne générant pas la co-production de molécule simple.

Conformément à l'utilisation selon l'invention, ledit composé organique est un composé aromatique choisi parmi les benzènes substitués, le phénol et les phénols substitués, les composés aromatiques hétérocycliques, les composés aromatiques polycycliques. Lesdits composés aromatiques décrits plus haut dans la présente description sont appropriés pour ladite utilisation. Ledit composé carbonylé comprend généralement soit une fonction aldéhyde soit une fonction cétone. Lesdits complexes de métaux sont utilisés soit en étant supportés soit en étant non supportée. Les différents complexes métalliques cités plus haut dans la présente description sont appropriés pour catalyser ladite réaction de condensation.

Ladite réaction de condensation mise en œuvre pour l'utilisation selon l'invention s'apparente à une réaction d'addition dudit composé organique sur ledit composé carbonylé. Ladite réaction conduit à l'obtention dudit produit d'addition sans co-

production d'une molécule simple telle que l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, le méthanol ou le sulfure d'hydrogène.

- 5 L'invention sera expliquée plus en détail au moyen des exemples ci-après donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES

- 10 Exemple 1 : préparation de composés aromatiques portant au moins un groupement mandélique par une réaction de condensation de l'acide glyoxylique sur un composé aromatique.

- 15 Dans un réacteur de 50 ml muni d'une sonde de température et d'une agitation mécanique, on introduit une quantité d'un composé aromatique lequel est chauffé à la température figurant dans le tableau 1. Lorsque la température désirée est atteinte dans le réacteur, on introduit une quantité d'acide glyoxylique monohydrate sous forme solide et une quantité catalytique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, c'est-à-dire une quantité représentant 2,5% molaire par rapport au réactif limitant. Dans cet exemple, compte tenu que ledit composé
- 20 aromatique et l'acide glyoxylique sont employés selon un rapport équimolaire, la quantité de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est telle qu'elle représente indifféremment 2,5% molaire par rapport à l'un ou l'autre desdits deux réactifs.

- On maintient le mélange réactionnel sous agitation magnétique à la température désirée pendant une durée variant entre 1 et 22 heures (cf tableau 1). En fin de réaction, on
- 25 dose les produits de la réaction de condensation par chromatographie liquide haute performance. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Composé aromatique	Phénol*	Gaiacol	guétol	o-crésol	Vératrole	1,2,3-triméthoxybenzène	Benzo-furane
Ratio molaire Composé aromatique / acide glyoxylique	1	1	1	1	1	1	1
T (°C)	45	45	45	45	45	45	80
Durée (heure)	20	3	5	1	22	22	20
Conversion du composé aromatique (%)	87	85	85	85	35	75	75
Rendement en composé mandélique (%)	75	60	50	62	19	37	70

* : La réaction de condensation réalisée au moyen de phénol comme composé aromatique a été mise en œuvre en présence d'eau comme solvant selon un rapport massique acide glyoxylique/eau = 50/50.

- 5 La conversion du composé aromatique correspond au rapport entre le nombre de moles de composé aromatique consommées et le nombre de moles de composé aromatique engagées.

Le rendement en composé mandélique correspond au rapport entre le nombre de moles de composé mandélique formées et le nombre de moles de l'un ou l'autre de réactifs.

10

Exemple 2 :

- 15 Dans un réacteur de 25 ml muni d'une sonde de température et d'une agitation mécanique et chauffé à 50°C au bain-marie, on introduit 1,5 mmol de gaiacol et 1,5 mmol d'acide glyoxylique monohydrate. Dans cet essai, aucun catalyseur n'est ajouté. On maintient le mélange réactionnel sous agitation magnétique à 60°C pendant 1 heure.

- 20 En fin de réaction, on dose les produits de la réaction de condensation par chromatographie liquide haute performance. La conversion en gaiacol est de 52% et le rendement en composé mandélique est de 30%.

Exemple 3 :

- Dans un réacteur de 25 ml muni d'une sonde de température et d'une agitation mécanique et chauffé à 50°C au bain-marie, on introduit 1,5 mmol de gaïacol, 1,5 mmol d'acide glyoxylique monohydrate et 1% molaire d'un catalyseur. On maintient le mélange réactionnel sous agitation magnétique à la température désirée pendant 1 heure.
- En fin de réaction, on dose les produits de la réaction de condensation par chromatographie liquide haute performance. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Catalyseur	Fe(acac) ₃	Fe(acac) ₃	Cu(OAc) ₂	Cu(OAc) ₂
Température	50°C	60°C	50°C	60°C
Conversion du composé aromatique (%)	43	80	12	80
Rendement en composé mandélique (%)	35	56	11	26

Exemple 4 :

- De l'acide vanillylmandélique (1 mol/L) est introduit dans un vial ouvert de 8 mL agité magnétiquement contenant un catalyseur et un solvant. La concentration en catalyseur est de 1% molaire, par rapport au nombre de moles d'acide vanillylmandélique. La réaction est conduite à 80°C pendant 15 heures.
- Les rendements en vanilline obtenus, en fonction du catalyseur et du solvant utilisé, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Catalyseur	eau	isopropanol
V ₂ O ₅	28	55
NH ₄ VO ₃	20	68
VO(acac) ₂	61	18
Cu-(OAc) ₂	5	86

Exemple 5 :

De l'acide vanillylmandélique (0,1 mol/L) est introduit dans un réacteur agité sous pression de O₂ contenant un catalyseur (NH₄VO₃) et un solvant (eau). La concentration
5 en catalyseur est de 2,5% molaire, par rapport au nombre de moles d'acide vanillylmandélique. La réaction est conduite à 80°C sous 7 bars pendant 180 minutes.
Le taux de transformation de l'acide vanillylmandélique est de 100% et le rendement en vanilline est de 93%.

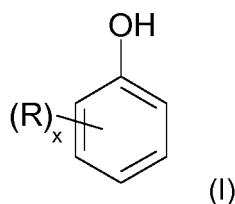
REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un
 5 groupement mandélique –CHOH-COOH comprenant une réaction de condensation d'au
 moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de
 condensation étant mise en œuvre substantiellement en l'absence de tout acide ou toute
 base ajouté(e) au milieu réactionnel.

10 2. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 1 dans
 lequel ledit composé aromatique employé en tant que réactif dans la réaction de
 condensation est choisi parmi les benzènes substitués, le phénol et les phénols
 substitués, les composés aromatiques hétérocycliques, les composés aromatiques
 polycycliques.

15

3. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 2 dans
 lequel lesdits phénols substitués répondent à la formule suivante (I) :



dans ladite formule,

20

- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- x, nombre de substituants sur un cycle, est un nombre entier compris entre 1 et 4,
- lorsque x est supérieur à 1, deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent
- 25 un cycle saturé, insaturé ou aromatique, ayant de 5 à 7 atomes et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

30

4. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 3 dans lequel la position en para du groupe hydroxyle est non substituée.

5. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 3 ou la revendication 4 dans lequel les phénols substitués sont : l'o-crésol, le m-crésol, le 3-éthylphénol, le 2-tert-butylphénol, le gaïacol, le guétol.

6. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'acide glyoxylique est utilisé sous forme monohydrate ($\text{CHO-CO}_2\text{H}$, H_2O).

5

7. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite réaction de condensation est mise en œuvre en présence d'au moins un catalyseur ajouté audit milieu réactionnel en quantité catalytique.

10 8. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 7 dans lequel ledit catalyseur est un catalyseur à base de métaux de transition choisi parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés.

15 9. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 7 ou la revendication 8 dans lequel ledit catalyseur est choisi parmi l'acétate de fer(II) ($\text{Fe}(\text{OAc})_2$) et l'acétate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{OAc})_3$), l'acétate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), l'acétylacétonate de fer (II) ($\text{Fe}(\text{acac})_2$) et l'acétylacétonate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), l'acétylacétonate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et l'acétylacétonate de cuivre (III) ($\text{Cu}(\text{acac})_3$).

20 10. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon la revendication 7 ou la revendication 8 dans lequel ledit catalyseur est un complexe constitué d'un métal de transition, de préférence le fer ou le cuivre, et d'au moins un ligand glyoxylate, ce complexe étant formé in situ ou préparé préalablement à la réaction de condensation.

25 11. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ladite réaction de condensation est mise en œuvre en présence d'un solvant choisi parmi l'eau, un hydrocarbure aromatique, un alcool, un mélange eau-alcool.

30 12. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ladite réaction de condensation est mise en œuvre en l'absence d'un solvant.

35 13. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le rapport molaire entre le composé aromatique et l'acide glyoxylique ou ses dérivés est voisin de 1.

14. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 1 à 13 tel qu'il consiste à mettre en œuvre la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol ou la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le guétol ou encore la réaction de condensation de l'acide glyoxylique avec le gaïacol et le guétol.
15. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) comprenant la réaction de condensation mise en œuvre selon le procédé de l'une des revendications 1 à 14 suivie d'une réaction d'oxydation du(es)dit(s) composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique –CHOH-COOH.
16. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) selon la revendication 15 dans lequel ladite réaction d'oxydation est mise en œuvre sans ajout d'agent alcalin.
17. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) selon la revendication 15 ou la revendication 16 dans lequel ladite réaction d'oxydation est mise en œuvre en présence d'eau en tant que solvant.
18. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 15 à 17 dans lequel ladite réaction d'oxydation est conduite en présence d'un catalyseur choisi parmi les dérivés du chrome, cobalt, cuivre, vanadium, manganèse, fer, nickel et osmium.
19. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) selon l'une des revendications 15 à 18 tel qu'il consiste à préparer de la vanilline et/ou de l'éthylvanilline.
20. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) par oxydation du(es) dérivé(s) mandélique(s) correspondant(s), ladite réaction d'oxydation étant conduite en présence d'au moins un agent oxydant et d'au moins un catalyseur et substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel soumis à ladite réaction d'oxydation.
21. Procédé de préparation d'aldéhyde(s) aromatique(s) par oxydation selon la revendication 20 dans lequel le(s)dit(s) dérivé(s) mandélique(s) est(sont) obtenu(s) par condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre en présence d'acide ou de

base ou substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) audit milieu réactionnel.

22. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un
5 groupement mandélique $-\text{CHOH}-\text{COOH}$ comprenant une réaction de condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre en l'absence de solvant et l'acide glyoxylique étant de l'acide glyoxylique monohydrate.
- 10 23. Procédé de préparation de composé(s) aromatique(s) portant au moins un groupement mandélique $-\text{CHOH}-\text{COOH}$ comprenant une réaction de condensation d'au moins un composé aromatique avec l'acide glyoxylique ou ses dérivés, ladite réaction de condensation étant mise en œuvre en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés.
- 15 24. Utilisation d'un catalyseur choisi parmi les complexes de métaux de transition comportant des ligands oxygénés, les composés à base de terres rares, les zéolithes, les argiles, le phosphate de lanthane, les oxydes de métaux et les hydroxydes de métaux dans la mise en œuvre d'une réaction de condensation dans laquelle un
20 composé organique et un composé carbonyle sont mis en contact substantiellement en l'absence de tout acide ou toute base ajouté(e) au milieu réactionnel, ladite réaction de condensation ne générant pas la co-production de molécule simple.