

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE
S,S'-DIALKYLDITHIOCARBONATE À PARTIR DE DISULFURE
DE DIALKYLE**

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un S,S'-dialkyldithiocarbonate à partir d'un disulfure de dialkyle et d'un catalyseur métallique particulier, en présence de monoxyde de carbone.

10

La présente invention porte également sur l'utilisation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate en tant que réactif pour la préparation de polycarbonates, de composés de type urée et/ou isocyanate ou de composés comprenant au moins une fonction thioalkyle.

15

Le dichlorure de carbonyle, ou phosgène, est un composé couramment utilisé par l'industrie chimique, notamment pour la synthèse des isocyanates et des polycarbonates.

20

Malgré ses propriétés chimiques intéressantes, l'utilisation du phosgène reste limitée en raison de sa haute toxicité. Gazeux à température ambiante et létal, même à faibles doses, son usage est aujourd'hui fortement réglementé. De nombreuses études cherchent donc à substituer le phosgène par d'autres composés moins toxiques et plus faciles à utiliser dans les procédés industriels.

25

Récemment, les S,S'-dialkyldithiocarbonates ont été étudiés pour leur capacité à pouvoir substituer le phosgène dans des procédés de préparation de dérivés urée. En effet, ce composé présente l'avantage d'être moins toxique et moins volatil que le phosgène. Cependant, la synthèse des S,S'-dialkyldithiocarbonates est particulièrement complexe.

30

Plusieurs publications scientifiques japonaises, en particulier Arisawa *et al.*, Tetrahedron Letters, (2008), **49**(12), 1975-78, ont notamment décrit un procédé de synthèse de S,S'-dialkyldithiocarbonates, à partir d'un disulfure de dialkyle et d'un catalyseur à base de sélénium ou de rhodium.

Cependant, le sélénium est un catalyseur très toxique et les catalyseurs à base de rhodium possèdent un coût très élevé.

Ainsi, il existe donc un réel besoin de développer un procédé de préparation de S,S'-dialkyldithiocarbonate moins toxique pour
5 l'homme et l'environnement, facilement industrialisable, et éventuellement moins coûteux par rapport aux procédés utilisant le rhodium.

Ces buts sont atteints en totalité ou au moins en partie avec la présente invention, qui a notamment pour objet un procédé de
10 préparation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate comprenant l'étape (a) suivante :

- (a) faire réagir en présence de monoxyde de carbone :
 - au moins un disulfure de dialkyle,
 - au moins un catalyseur comprenant au moins un métal
15 choisi parmi le nickel, le palladium, le platine, et
 - éventuellement en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants.

La Demanderesse a notamment constaté que le procédé selon l'invention permet d'obtenir du S,S'-dialkyldithiocarbonate par
20 carbonylation d'au moins un disulfure de dialkyle, avec un rendement meilleur que les procédés de l'art antérieur.

Il a également été constaté que le procédé selon l'invention met en œuvre des catalyseurs moins toxiques et pouvant être également moins coûteux, que ceux utilisés dans les procédés de l'art antérieur.

25 D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b
30 (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Tout au long du texte, les pressions sont exprimées en Mégapascals (MPa) absolus.

Disulfure de dialkyle

L'étape (a) du procédé de préparation selon l'invention fait réagir au moins un disulfure de dialkyle.

5 Selon l'invention, le ou les disulfures de dialkyles peuvent être symétriques ou dissymétriques. Autrement dit, les deux radicaux alkyles d'un disulfure de dialkyle peuvent être identiques ou différents.

De préférence, le ou les disulfures de dialkyles sont choisis parmi les disulfures de dialkyles de formule (I) suivante, et leurs
10 mélanges :



dans laquelle :

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, en C_1-C_{12} , plus
15 préférentiellement en C_1-C_8 , plus préférentiellement encore en C_1-C_4 ; contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents, de préférence choisis parmi O, N, et/ou S.

De préférence, R_1 et R_2 sont identiques.

Plus préférentiellement, R_1 et R_2 sont identiques et
20 représentent une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_4 , telle qu'un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, sec-butyle, iso-butyle, ou tert-butyle.

Par « identiques », on entend de même nombre d'atomes de carbone, et dans la même configuration stéréochimique.

25 Plus préférentiellement encore, R_1 et R_2 représentent chacun un groupement méthyle.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les disulfures de dialkyles sont choisis parmi le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de dipropyle, le disulfure de
30 dibutyle, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le disulfure de diméthyle.

À titre d'exemple, le ou les disulfures de dialkyles utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être un mélange de

disulfures organiques ou DSO (« DiSulfide Oils » en langue anglaise) provenant notamment des champs d'extraction de gaz ou de pétrole.

Plus précisément, les DSO (« DiSulfide Oils » en langue anglaise) sont des mélanges de disulfures organiques produits lors du traitement des mercaptans contenus dans des coupes pétrolières ou des gaz liquéfiés par des procédés de type « Merox » (voir par exemple Catal. Review – Sci. Eng., 35(4), (1993), 571-609).

Catalyseurs

L'étape (a) du procédé de préparation selon l'invention fait réagir au moins un catalyseur comprenant un moins un métal de transition choisi parmi le nickel, le palladium, le platine.

Selon l'invention, le ou les catalyseurs sont sous forme de métal pur ou sous forme de complexe organométallique.

De préférence, le ou les catalyseurs sont sous forme de complexe organométallique.

Lorsque le ou les catalyseurs sont sous forme de complexe organométallique, le ou les métaux de transition sont liés de façon covalente avec un ou plusieurs ligands.

De préférence, le ou lesdits ligands sont choisis parmi la triphénylphosphine, le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (ou « dppe »), le 1,5-bis(diphénylphosphino)pentane (ou « dpppentane »), le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (ou « dppf »), le tétrafluoroborate de 1,3-diisopropylimidazolium (ou « IiPr⁺.BF₄⁻ »), la 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (ou « dppb »), le monoxyde de carbone, et leurs mélanges.

Eventuellement, le ou lesdits ligands de type phosphine utilisables selon l'invention, notamment ceux choisis parmi la triphénylphosphine, le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (ou « dppe »), le 1,5-bis(diphénylphosphino)pentane (ou « dpppentane »), le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (ou « dppf »), la 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (ou « dppb »), subissent une réaction de sulfonation. Le ou lesdits ligands de type phosphine traités par sulfonation comprennent au moins une fonction sulfonate.

Les catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être solubles ou insolubles dans le ou les disulfures de dialkyles utilisés.

5 Les catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent également être sous forme solide supportés par un support poreux choisi parmi du SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ZrO_2 , des zéolites, des matériaux carbonés, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont solubles dans le ou les disulfures de dialkyles
10 utilisés.

De préférence, le catalyseur comprenant au moins un atome de nickel est le tétracarbonyle de nickel.

De préférence, le catalyseur comprenant au moins un atome de palladium est le tétrakis(triphénylphosphine)palladium.

15 De préférence, le ou les catalyseurs comprenant au moins un atome de platine sont choisis parmi le platine sous forme de métal pur, le tétrakis(triphénylphosphine)platine, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont choisis
20 parmi le tétracarbonyle de nickel, le tétrakis(triphénylphosphine)palladium, le platine sous forme de métal pur, le tétrakis(triphénylphosphine)platine, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le catalyseur comprend du palladium; plus
25 préférentiellement le catalyseur est le tétrakis(triphénylphosphine)palladium.

De préférence, le ou les catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention ont un degré d'oxydation 0, ou un degré d'oxydation +2 ou (II).

30 De préférence, le nombre de mole en catalyseur(s) introduit dans la réaction de l'étape (a) est compris entre 0,1 et 3% molaire, plus préférentiellement entre 0,5 et 2,5% molaire, plus préférentiellement encore entre 0,5 et 2% molaire, par rapport au

nombre de mole total de disulfure(s) de dialkyle(s) introduit dans la réaction de l'étape (a).

Le nombre de mole de catalyseur est calculé en divisant la masse du catalyseur mesurée par pesée par la masse molaire du catalyseur.

Monoxyde de carbone

L'étape (a) du procédé de préparation selon l'invention est mise en œuvre en présence de monoxyde de carbone.

De préférence, la réaction selon l'étape (a) du procédé selon l'invention est réalisée sous une pression totale de monoxyde de carbone comprise entre 1 et 20 MPa, plus préférentiellement entre 3 et 15 MPa, plus préférentiellement encore entre 4 et 8 MPa.

Ligand additionnel

L'étape (a) du procédé de préparation selon l'invention peut éventuellement comprendre l'ajout au milieu réactionnel, d'au moins un ligand additionnel.

Au sens de la présente invention, un ligand additionnel est une molécule organique qui, une fois introduite dans le milieu réactionnel de la réaction de l'étape (a), peut éventuellement se lier de façon covalente à un métal ou à un complexe organométallique.

Il est entendu, au sens de l'invention, que la structure chimique du ou des ligands additionnels peuvent être identiques à la structure chimique du ou des ligands du ou des catalyseurs. Il est également entendu, au sens de l'invention, que le ou les ligands additionnels sont ajoutés au milieu réactionnel en tant que réactifs, distincts du ou des catalyseurs.

De préférence, le ou les ligands additionnels sont choisis parmi la triphénylphosphine, le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (ou « dppe »), le 1,5-bis(diphénylphosphino)pentane (ou « dpppentane »), le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (ou « dppf »), le tétrafluoroborate de 1,3-diisopropylimidazolium (ou « IiPr⁺.BF₄⁻ »), la 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (ou « dppb »), le monoxyde de carbone, et leurs mélanges.

De préférence, lorsque le ou les ligands additionnels sont mis en réaction dans l'étape (a) du procédé selon l'invention, le nombre de mole en ligand(s) additionnel(s) introduit est compris entre 0,1 et 6% molaire, plus préférentiellement entre 0,3 et 5% molaire, plus
5 préférentiellement encore entre 0,5 et 4% molaire, par rapport au nombre de mole total de disulfure(s) de dialkyle(s) introduit dans la réaction de l'étape (a).

Solvants

Un solvant ou un mélange de solvants peut éventuellement être
10 utilisé dans la réaction selon l'étape (a).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la réaction selon l'étape (a) peut être menée dans le ou les disulfures de dialkyle, tel que le diméthyl-disulfure (DMDS), qui joueront à la fois le rôle de solvant de la réaction et de réactif.

15 A titre d'exemple, le ou les solvants peuvent être choisis parmi les solvants aprotiques et/ou les solvants protiques.

Selon un autre mode particulier de l'invention, l'étape (a) du procédé selon l'invention utilise le toluène ou l'acétate de 2-éthylhexyle comme solvant de la réaction.

Conditions de réaction

L'étape (a) selon l'invention peut s'effectuer à une température allant de 70 à 200°C, de préférence de 90 à 180°C, plus préférentiellement de 100 à 170°C, plus préférentiellement encore de 100 à 160°C.

25 De préférence, la durée de l'étape (a) varie de quelques minutes à plusieurs heures, préférentiellement de 5 minutes à 72 heures, plus préférentiellement de 10 minutes à 60 heures, encore plus préférentiellement encore de 10 minutes à 45 heures.

30 A titre d'exemple, la réaction peut se dérouler dans des réacteurs à lit fixe tubulaire, multitubulaire, à micro-canaux à paroi catalytique ou à lit fluidisé.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par un procédé tel que décrit précédemment, en tant que réactif pour la préparation de

polycarbonates ou de composés comprenant au moins une fonction urée et/ou isocyanate.

De préférence, l'invention concerne l'utilisation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par un procédé tel que décrit précédemment, en tant que réactif pour la préparation de polycarbonates ou de composés comprenant au moins une fonction urée et/ou isocyanate.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par un procédé tel que décrit précédemment, en tant que réactif pour la préparation de composés comprenant au moins une fonction thioalkyle (i.e. une fonction -S-alkyle, de préférence en C₁-C₆), plus préférentiellement une fonction thiométhyle (i.e. une fonction -S-CH₃).

La préparation de polycarbonates ou de composés comprenant au moins une fonction urée et/ou isocyanate selon l'invention comprend :

- 1) une première étape de préparation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate selon le procédé de l'invention tel que décrit précédemment, et
- 2) une deuxième étape de préparation de polycarbonates ou de composés comprenant au moins une fonction urée et/ou isocyanate, à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par l'étape 1) de préparation.

À titre d'exemples, la deuxième étape décrite ci-dessus de préparation de composés comprenant au moins une fonction urée à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate peut être identique aux préparations décrites dans les demandes de brevet ITMI20042402, JP2007/191471 et WO2006/004200 à la différence que ces préparations antérieures sont réalisées à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par un procédé différent du procédé selon l'invention.

La préparation de composés comprenant au moins une fonction thioalkyle, de préférence thiométhyle, selon l'invention comprend:

1) une première étape de préparation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate selon le procédé de l'invention tel que décrit précédemment, et

2) une deuxième étape de préparation de composés comprenant au moins une fonction thioalkyle, de préférence thiométhyle, à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par l'étape 1) de préparation.

À titre d'exemple, la deuxième étape décrite ci-dessus de préparation de composés comprenant au moins une fonction thioalkyle à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate peut être identique à la préparation décrite dans la demande de brevet EP 0 063 327, à la différence que cette préparation antérieure est réalisée à partir de S,S'-dialkyldithiocarbonate obtenu par un procédé différent du procédé selon l'invention. Ainsi, il est possible d'obtenir des mercaptotriazines, utiles par exemple en tant qu'herbicides, pesticides, dans les teintures, en tant qu'intermédiaires pharmaceutiques, inhibiteurs d'oxydation ou additifs pour les lubrifiants.

Le ou lesdits S,S'-dialkyldithiocarbonates utilisés en tant que réactif, peuvent être préparés selon le procédé de préparation d'au moins un S,S'-dialkyldithiocarbonate tel que décrit ci-avant.

La présente invention va être maintenant décrite dans les exemples ci-dessous, de tels exemples étant donnés à but uniquement illustratif, et bien évidemment non limitatif.

EXEMPLES :

Évaluation des catalyseurs

Les catalyseurs comprenant au moins un métal de transition sont évalués dans une réaction de préparation de diméthyldithiocarbonate à partir de disulfure de diméthyle dans un réacteur et dans les conditions suivantes :

- Température : 160°C,
- Pression en monoxyde de carbone: 4 MPa.

Exemple 1 :

Une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ; 250 mmol) a été diluée dans du toluène anhydre (500 mL). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant 40 heures.

Exemple 2 :

À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ; 250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le chlorotris(triphénylphosphine)rhodium (ou « $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ ») de degré d'oxydation (I) (2,813 g ; 3,0 mmol) et la triphénylphosphine (1,732g ; 6,6mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant 40 heures.

Exemple 3 :

À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ; 250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le chlorotris(triphénylphosphine)cobalt (ou « $\text{CoCl(PPh}_3)_3$ ») de degré d'oxydation (I) (3,689 g ; 4,2 mmol) et la triphénylphosphine (1,732 g ; 6,6mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant 40 heures.

Exemple 4 :

À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ; 250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le tétrakis(triphénylphosphine)palladium (ou « $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ») de degré d'oxydation (0) (3,513 g ; 3,0 mmol) et la triphénylphosphine (1,732 g ; 6,6 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et

mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant 40 heures.

Le rendement du diméthyledithiocarbonate produit a été déterminé, pour chaque exemple après 3 heures, 20 heures et 40 heures de réaction, par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne Agilent DB1-ms de 0,32 mm x 60 m x 5 µm. Le gradient de température appliqué est de 50°C pendant 3 minutes, puis 10°C par minute jusqu'à 240°C, et 240°C pendant 8 minutes. La détection a été effectuée par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

10

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Evaluation des catalyseurs

Exemples	Catalyseur	Rendement à 3 h	Rendement à 20 h	Rendement à 40 h
1 (Témoin)	-	0 %	0 %	0 %
2 (Comparatif)	RhCl(PPh ₃) ₃	3,8 %	3,9 %	3,9 %
3 (Comparatif)	CoCl(PPh ₃) ₃	3,5 %	3,7 %	3,9 %
4 (Invention)	Pd(PPh ₃) ₄	3,9 %	5,0 %	5,4 %

15

Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que le rendement de la réaction de carbonylation du disulfure de diméthyle est amélioré, lorsque le catalyseur est le tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0).

20

Evaluation des ligands additionnels

Les ligands additionnels 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (ou « dppe »), 1,5-bis(diphénylphosphino)pentane (ou « dpppentane »), et 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (ou « dppf ») sont évalués dans

une réaction de préparation de diméthyledithiocarbonate à partir de disulfure de diméthyle et de tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0) dans un réacteur et dans les conditions suivantes :

- 5 - Température : 160°C,
 - Pression en monoxyde de carbone: 4 MPa.

Exemple 5 :

10 À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ;
250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le
tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0)
(3,513 g ; 3,0 mmol) et le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
(3,076 g ; 7,0 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe
à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et
15 mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant
40 heures.

Exemple 6 :

20 À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ;
250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le
tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0)
(3,513 g ; 3,0 mmol) et le 1,5-bis(diphénylphosphino)pentane
(2,782 g ; 7,0 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe
à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et
25 mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant
40 heures.

Exemple 7 :

30 À une solution de disulfure de diméthyle (22,43 mL ;
250 mmol) diluée dans du toluène anhydre (500 mL), on a dilué le
tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0)
(3,513 g ; 3,0 mmol) et le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
(3,871 g ; 7,0 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe
à vide, le mélange a été agité à 200 tours/minute, porté à 160°C et

mis sous pression de monoxyde de carbone (4 MPa) pendant 40 heures.

Le rendement du diméthyldithiocarbonate produit a été déterminé, pour chaque exemple après 3 heures, 20 heures et 40 heures de réaction, par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne Agilent DB1-ms de 0,32 mm x 60 m x 5 µm. Le gradient de température appliqué est de 50°C pendant 3 minutes, puis 10°C par minute jusqu'à 240°C, et 240°C pendant 8 minutes. La détection a été effectuée par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Evaluation des ligands additionnels

Exemples	Ligand additionnel	Rendement à 3 h	Rendement à 20 h	Rendement à 40 h
5 (Invention)	dppe	7,5 %	7,8 %	8,0 %
6 (Invention)	dpppentane	7,3 %	7,8 %	8,2 %
7 (Invention)	dppf	8,2 %	8,6 %	9,0 %

Evaluation de la concentration initiale en disulfure de diméthyle

La concentration initiale en disulfure de diméthyle est évaluée dans une réaction de préparation de diméthyldithiocarbonate et en présence de tétrakis(triphénylphosphine)palladium de degré d'oxydation (0) et du 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène, dans du toluène anhydre. La réaction a lieu dans un réacteur et dans les conditions suivantes :

- Température : 130°C,
- Pression en monoxyde de carbone: 15 MPa.

Exemple 8 :

À une solution de disulfure de diméthyle (26,7 mL ; 300 mmol) diluée dans du toluène anhydre (complété à 60 mL), on a dilué le tétrakis(triphénylphosphine)palladium (ou «Pd(PPh₃)₄») de degré d'oxydation (0) (0,35 g ; 0,31 mmol) et le 1,1'-bis(diphénylphosphino)-ferrocène (0,5 g ; 0,90 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 1200 tours/minutes, porté à 130°C, et mis sous une pression de monoxyde de carbone (15 MPa) pendant 70 heures.

Exemple 9:

À une solution de disulfure de diméthyle (2,67 mL ; 30 mmol) diluée dans du toluène anhydre (complété à 60 mL), on a dilué le tétrakis(triphénylphosphine)palladium (ou «Pd(PPh₃)₄») de degré d'oxydation (0) (0,35 g ; 0,31 mmol) et le 1,1'-bis(diphénylphosphino)-ferrocène (0,5 g ; 0,90 mmol). Après élimination de l'air à l'aide d'une pompe à vide, le mélange a été agité à 1200 tours/minutes, porté à 130°C, et mis sous une pression de monoxyde de carbone (15 MPa) pendant 70 heures.

Pour ces exemples 8 et 9, les rendements en diméthyldithiocarbonate ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne Agilent DB1-ms de 0,32 mm x 60 m x 5 µm au bout de 24, 42 et 70h. Le gradient de température appliqué est de 50°C pendant 3 minutes, puis 10°C par minute jusqu'à 240°C, et 240°C pendant 8 minutes. La détection a été effectuée par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3 : Evaluation de la concentration initiale en disulfure de diméthyle

Exemples	Rendement à 24 h	Rendement à 42 h	Rendement à 70 h
8 (Invention)	21,7 %	23,3 %	24,1 %
9 (Invention)	57,1 %	65,3 %	71,9 %