



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 891.076

Classif. Internat.: C.7C

Mis en lecture le: 10-05-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 10 novembre 1981 à 15 h. 30**au Service de la Propriété Industrielle ;***ARRÊTE :****Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ANIC S.P.A.**

Via M. Stabile 216, I - Palermo (Italie)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

*un brevet d'invention pour: Procédé pour la préparation d'éthers
monoalkyliques de l'hydroquinone et de ses dérivés**(Inv. : F. Rivetti, U. Romano, N. Di Muzio)**qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées en Italie le 13 novembre 1980, n°s 25933A/80 et
25934A/80 au nom de Assoreni dont elle est l'ayant cause***Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.***Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 10 mai 1982.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

BREVET D'INVENTION

AB/LF - 1055/81

Société dite : ANIC S.p.A.

"Procédé pour la préparation d'éthers monoalkyliques de l'hydroquinone et de ses dérivés"

Inventeurs: Franco RIVETTI

Ugo ROMANO

Nicola DI MUZIO

Priorité de deux demandes de brevet déposées en Italie.
le 13 Novembre 1980 sous le n° 25933A/80
le 13 Novembre 1980 sous le n° 25934A/80
au nom de Assoreni.

d.

Procédé pour la préparation d'éthers monoalkyliques de l'hydroquinone et de ses dérivés.

La présente invention concerne un procédé pour la
5 préparation d'éthers monoalkyliques de l'hydroquinone et d'
hydroquinones substituées, de formule générale



dans laquelle R est un groupe alkyle, et R₁ est H ou un
groupe alkyle.

15 On sait synthétiser les éthers d'hydroquinone en
utilisant des alkylsulphates ou des halogénures aliphatiques
en présence de bases.

En dehors de l'utilisation d'agents d'alkylation
relativement coûteux et souvent extrêmement toxiques tels
20 que le diméthyl-sulfate, les inconvénients de ces procédés
comprennent le problème de l'élimination de sous-produits,
tels que Na₂SO₄ et NaCl, et la formation de mélanges de mono-
éthers correspondants qui constituent généralement les pro-
duits recherchés et de diéthers.

25 On sait également que les hydroquinones peuvent
être étherifiés par des alcools en présence d'acides forts en
phase liquide ou par des catalyseurs acides en phase vapeur.

Ces réactions ont généralement plutôt de faibles
rendements, et nécessitent des températures élevées qui favo-
30 risent la formation de résidus goudronneux et empêchent d'attein-
dre une bonne sélectivité des produits recherchés.

L'éthérification des hydroquinones par des mélanges
méthanol/acétate de méthyle en présence de triéthylamine, à
200 - 250°C, a été décrite récemment (brevet U.S. 3 911 022).
35 Toutefois la réaction conduit à la formation de mélanges de
monoéthers et de diéthers.

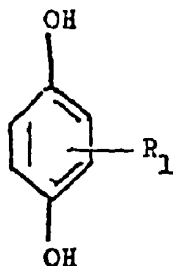
Finalement la préparation sélective de monoéthers
d'hydroquinone a été revendiquée (brevet britannique
n° 1 557 237) en faisant réagir des mélanges d'hydroquinones

2

et de quinones correspondantes avec du méthanol en présence d'agents déshydratants. Les éthers monoalkyliques de l'hydroquinone sont largement utilisés dans l'industrie chimique. Par exemple l'éther monométhyllique de l'hydroquinone (p-méthoxyphénol) est utilisé dans la fabrication d'antioxydants, de produits pharmaceutiques, de plastifiant et de colorants, comme stabilisant pour des hydrocarbures chlorés et l'éthylcellulose et comme inhibiteur pour les monomères acryliques, etc.

L'éther monométhyllique de la tert-butyl-hydroquinone (3-tert-butyl-4-hydroxy-anisole) est largement utilisé comme antioxydant, particulièrement dans le domaine des aliments (BHA).

Selon la présente invention un composé d'hydroquinone de formule générale



$R_1 = \text{H, groupe alkyle}$

est mis à réagir avec un alcool de formule $R-OH$ ($R =$ groupe alkyle) en présence de sels de métaux de transition, de préférence des sels de fer ou de cuivre, soit en présence soit en l'absence d'oxygène ou d'air. Quand on opère en l'absence d'oxygène, les sels de cuivre bivalent ou les sels de fer bivalent sont utilisés.

L'alcool est utilisé de préférence aussi bien comme milieu d'alkylation que comme solvant pour le système réactionnel mais la réaction peut aussi comprendre l'utilisation d'un solvant approprié. La concentration du substrat hydroquinone dans le système réactionnel n'est pas critique et est limitée en pratique seulement par la solubilité mais il faut un excès molaire de l'alcool en question.

Si la réaction est effectuée en l'absence d'air ou d'oxygène, le sel minéral est utilisé dans un rapport pondéral qui varie de préférence entre 1 : 50 et 1 : 1 par rapport au substrat hydroquinone.

Des exemples de sels minéraux qui peuvent être utilisés pour l'objet de la réaction sont des chlorures

et sulfates de cuivre bivalent et de fer trivalent. La réaction est effectuée de préférence à une température comprise entre 25 et 150°C. Une fois terminée, le produit peut être séparé en distillant sous pression réduite et en l'extrayant avec un solvant. La réaction présente d'importants avantages sur l'art connu du fait qu'elle produit sélectivement le monoéther du substrat hydroquinone (on n'observe pas de formation du diéther) avec des rendements élevés, en utilisant particulièrement des conditions douces et sans exiger des réactifs coûteux ou toxiques, et de plus elle ne donne pas naissance à la formation de sous-produits qui sont difficiles à éliminer.

Si la réaction est effectuée en présence d'air ou d'oxygène, le sel minéral est utilisé dans un rapport pondéral qui varie de préférence entre 1 : 1000 et 1 : 2 par rapport au substrat hydroquinone. Des exemples de sels minéraux qui peuvent être utilisés pour la réaction sont les chlorures et les sulfates de cuivre dans les états de valence 1 et 2 et les chlorures et sulfates de fer dans les états de valence 2 et 3.

Lesdits sels peuvent être utilisés soit tels quels soit supportés sur des matières appropriées par exemple au moyen d'échange d'ions sur des résines^{de}/styrène sulfoné. Ceci facilite la séparation de la matière minérale d'avec le mélange à la fin de la réaction et sa récupération pour une réutilisation dans une réaction ultérieure.

L'oxygène ou l'air peuvent être apportés au système réactionnel en formant une atmosphère à la pression atmosphérique ou supérieure à la pression atmosphérique, ou en le faisant barboter dans la phase liquide. La réaction est effectuée de préférence à une température comprise entre 25 et 150°C. Une fois terminée, le produit peut être séparé soit en distillant sous pression réduite soit en l'extrayant avec un solvant.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

di

EXEMPLE 1

5 g d'hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 0,5 g de chlorure cuivrique sont alimentés dans un autoclave, garni de téflon, ayant une capacité de 100 cm³. L'autoclave est purgé avec de l'azote et est maintenu pendant 4 heures à 105°C. Une fois la réaction terminée, une analyse du mélange indique la formation de 2,6 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 55%, sélectivité 87%).

EXEMPLE 2

On répète la réaction décrite dans l'exemple 1 en utilisant 1 g de chlorure cuivrique et en maintenant l'autoclave à 105°C pendant 2 heures et demie. On obtient 4,1 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 85%, sélectivité 87%).

EXEMPLE 3

5 g d'hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 1 g de trichlorure de fer anhydre sont alimentés dans l'autoclave. L'autoclave est purgé avec de l'azote et maintenu à 105°C pendant 4 heures.

Une fois la réaction terminée, on obtient 2,9 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 55%, sélectivité 96%).

EXEMPLE 4

5 g d'hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 0,5 g de sulfate ferrique sont alimentés dans l'autoclave. L'autoclave est purgé avec de l'azote et maintenu à 105°C pendant 3 heures.

On obtient 1,3 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 25% sélectivité 97%).

EXEMPLE 4A (comparatif)

5 g d'hydroquinone et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave. Celui-ci est mis sous pression à 5 bars avec de l'oxygène et maintenu à 125°C pendant 3 heures. Une fois la réaction terminée l'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique l'absence de formation d'éther monométhylque d'hydroquinone.

EXEMPLE 5

5 g de tert-butyl-hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 1 g de chlorure cuivrique sont placés dans l'autoclave. L'autoclave est purgé avec de l'azote et maintenu à 105°C pendant 2 heures et demie. Une fois la réaction terminée, l'analyse du mélange indique la formation de 4,4 g d'éther monométhylque de tert-butyl-hydroquinone (BHA) (conversion 100%, sélectivité 82%). Les deux isomères du BHA (3-tert-butyl-4-hydroxyanisole et 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole) sont formés dans un rapport pondéral de 99:1.

EXEMPLE 5A (comparatif)

4 g d'hydroquinone, 1 g de p-quinone et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave.

Après 2 heures à 125°C, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel indique la formation de 0,20 g (3%) d'éther monométhylque d'hydroquinone.

EXEMPLE 6

5 g d'hydroquinone, 0,20 g de FeSO₄·7H₂O et 40 cm³ de méthanol sont placés dans un autoclave de 100 cm³ de capacité garni intérieurement de téflon.

L'autoclave est ^{mis} sous pression de 5 bars avec de l'oxygène et chauffé à 125°C pendant 3 heures. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange, une fois la réaction terminée, indique la formation de 3,8 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 95%, sélectivité 71%).

EXEMPLE 7

La réaction décrite dans l'exemple 1 est répétée en utilisant 0,04 g de FeSO₄·7H₂O et en mettant l'autoclave sous pression de 2 bars avec l'oxygène.

2,4 g d'éther monométhylque d'hydroquinone sont formés après 3 heures à 125°C (conversion 60%, sélectivité 71%).

EXEMPLE 8

5 g d'hydroquinone, 0,04 g de Cu Cl et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave. L'autoclave est mis sous pression de 5 bars avec l'oxygène et est maintenu à

125°C pendant 2 heures.

Une fois la réaction terminée, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange indique la formation de 3,1 g d'éther monométhylrique d'hydroquinone (conversion 90%, sélectivité 61%).

EXEMPLE 9

5 g de tert-butyl-hydroquinone, 0,20g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave.

Celui-ci est mis sous pression de 5 bars avec l'oxygène et maintenu à 125°C pendant 3 heures. On obtient 2,6 g d'éther monométhylrique de tert-butyl-hydroquinone (BHA) (conversion 80%, sélectivité 60%). Les deux isomères du BHA (3-tert-butyl-4-hydroxyanisole et 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole) sont formés dans un rapport pondéral de 98:2.

EXEMPLE 10

250 g d'hydroquinone, 5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 2 litres de méthanol sont placés dans un autoclave de 3 litres garni intérieurement de matière céramique.

L'autoclave est chauffé à 125°C et un courant d'air de 35 Nl/heure est alimenté par un tube plongeur tout en maintenant la pression totale du système à 20 bars et en maintenant le système sous agitation. Après 3 heures, l'autoclave est refroidi et son contenu est déchargé. Par distillation sous pression réduite, on obtient 150 g (53%) d'éther monométhylrique d'hydroquinone.

EXEMPLE 11

5 g d'hydroquinone, 0,26 g de CuCl_2 et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave.

L'autoclave est mis sous pression de 3 bars avec l'oxygène et maintenu à 85°C pendant 1 heure et demie.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel indique la formation de 3,9 g d'éther monométhylrique d'hydroquinone (conversion 95%, sélectivité 73%).

EXEMPLE 12

La réaction décrite dans l'exemple 8 est répétée avec l'autoclave mis sous pression à 3 bars avec de l'air. Après 5 heures à 85°C, 4 g d'éther monométhylrique d'hydro-

quinone sont formés (conversion 80%, sélectivité 89%).

L'autoclave est refroidi, le gaz est purgé et l'autoclave est encore mis sous une pression d'air de 3 bars. Après encore 1 heure et demie à 85°C, on trouve 4,4 g d'éther monométhyllique d'hydroquinone dans le mélange réactionnel (conversion 95%, sélectivité 82%).

EXEMPLE 13

5 g d'hydroquinone, 0,5 g de Cu Cl_2 et 40 cm³ de méthanol sont placés dans l'autoclave.

Le mélange est maintenu à 105°C pendant 2 heures sous azote.

Au bout de cette période, l'analyse indique la présence de 2,2 g d'éther monométhyllique d'hydroquinone (conversion 45%, sélectivité 88%).

A ce moment, l'autoclave est refroidi à 60° et mis sous pression de 2 bars avec l'oxygène.

Quand la pression tombe à 1 bar (environ au bout de 15 minutes) le gaz résiduel est remplacé par une atmosphère d'azote et l'autoclave est encore chauffé à 105°C pendant 2 heures. A la fin de cette période, l'analyse indique la présence de 4,1 g d'éther monométhyllique d'hydroquinone (conversion 90%, sélectivité 81%).

EXEMPLE 14

5 g d'hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 0,25 g de CuCl_2 sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un compte bulles d'alimentation d'air.

Le système est maintenu sous reflux pendant 8 heures, durant lequel on fait barboter un violent courant d'air dans le liquide.

Une fois l'essai terminé, l'analyse indique la formation de 3,9 g d'éther monométhyllique d'hydroquinone (conversion 75%, sélectivité 90%).

EXEMPLE 15

On prépare un catalyseur par percolation d'une solution méthanolique de CuCl_2 à travers un lit de résine de styrène sulfoné (Amberlyst 15) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'acidité dans le liquide élué.

2,25 g de la résine soumise de cette façon à l'échange d'ions puis séchée sont placés dans l'autoclave avec 5 g d'hydroquinone et 40 cm³ de méthanol. On met l'autoclave sous pression de 3 bars avec l'oxygène et on le maintient à 105°C pendant 3 heures. On obtient 3,7 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 80%, sélectivité 82%).

Le catalyseur est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol et séché sous vide. Un essai identique au précédent est effectué en utilisant ce catalyseur² récupéré pour obtenir 3,6 g d'éther monométhylque d'hydroquinone. Dans un troisième essai de recyclage du catalyseur dans les mêmes conditions, on obtient encore 3,6 g d'éther monométhylque d'hydroquinone.

EXEMPLE 16

On prépare un catalyseur en traitant 10 g de résine de styrène sulfoné (Amberlyst 15) avec 50 cm³ d'une solution méthanolique de CuCl₂ à 0,20 mole.

La résine une fois filtrée et séchée contient 0,7 x 10⁻³ équivalent de cuivre par gramme de résine.

2 g du catalyseur préparé de cette façon sont placés dans l'autoclave avec 5 g d'hydroquinone et 40 cm³ de méthanol.

L'autoclave est mis sous pression de 5 bars avec l'oxygène et maintenu à 105°C pendant 4 heures. On obtient 3,4 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 75%, sélectivité 81%).

Le catalyseur est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol et séché, et utilisé dans un^{essai} identique au précédent. On obtient 3,9 g d'éther monométhylque hydroquinone (conversion 85%, sélectivité 81%).

EXEMPLE 16A

2 g du catalyseur préparé comme dans l'essai précédent sont placés dans l'autoclave avec 5 g d'hydroquinone et 40 cm³ de méthanol. L'autoclave est maintenu à 105°C pendant 4 heures sous azote. On obtient 0,25 g d'éther monométhylque d'hydroquinone.

EXEMPLE 16B

5 g d'hydroquinone, 40 cm³ de méthanol et 1 g de résine^{de} styrène sulfoné (Amberlyst 15) sont placés dans

1

l'autoclave. L'autoclave est mis sous pression de 5 bars avec l'oxygène et maintenu à 105°C pendant 4 heures. On obtient 1,04 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (18%).

EXEMPLE 17

- 5 L'essai décrit dans l'exemple précédent est répété en ajoutant 0,200 g de CuCl . On obtient 4,7 g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 95%, sélectivité 88%).

EXEMPLE 18

- 10 On prépare un catalyseur en traitant 10 g de résine de styrène sulfoné (Amberlyst 15) avec 50 cm^3 d'une solution à 0,13 mole de FeCl_3 anhydre dans le méthanol.

- Après l'avoir filtrée, lavée avec du méthanol et séchée, la résine contient 1,0 milliéquivalent de fer par gramme de résine. 2g du catalyseur préparé de cette façon sont placés
15 dans l'autoclave en même temps que 5 g d'hydroquinone et 40 cm^3 de méthanol. L'autoclave est mis sous pression de 5 bars avec de l'oxygène et maintenu à 105°C pendant 4 heures et demie. On obtient 4,1g d'éther monométhylque d'hydroquinone (conversion 80%, sélectivité 91%).

20 EXEMPLE 19

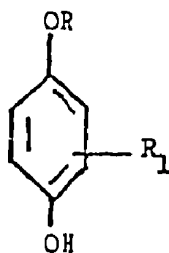
- Le catalyseur est récupéré de l'essai précédent par filtration, lavé avec du méthanol et séché sous vide, et est de nouveau placé dans l'autoclave en même temps que 5 g de tert-butyl-hydroquinone et 40 cm^3 de méthanol. L'autoclave
25 est mis sous pression de 5 bars avec l'oxygène et maintenu à 105°C pendant 4 heures. On obtient 3,4 g d'éther monométhylque de tert-butyl-hydroquinone (BHA) (conversion 100%, sélectivité 63%).

- Les deux isomères BHA (3-tert-butyl-4-hydroxyanisole
30 et 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole) sont formés dans un rapport pondéral de 96:4.

REVENDICATIONS

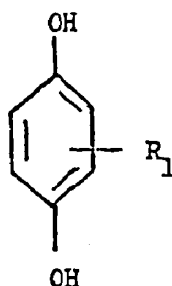
1. Procédé pour la préparation d'éthersmonoalkyliques d'hydroquinone et d'hydroquinones substituées de formule générale

5



10 dans laquelle R est un groupe alkyle et R_1 est de l'hydrogène ou un groupe alkyle, caractérisé par le fait qu'un composé hydroquinone de formule générale

15



est mis à réagir avec un alcool de formule R-OH en présence de sels de métaux de transition.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en présence d'air ou d'oxygène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée à une température comprise entre 25 et 150°C.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les sels de métaux de transition sont les chlorures et les sulfates de cuivre bivalent et de fer trivalent.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le sel de métal de transition est utilisé dans un rapport pondéral compris entre 1:50 et 1:1 par rapport au substrat hydroquinone.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'air ou l'oxygène est fourni au système réactionnel à la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique ou en le faisant barboter dans le système réactionnel.

6

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé
par le fait que les sels de métaux de transition sont les
chlorures et les sulfates de cuivre à l'état de valence 1 et
2 et les chlorures et sulfates de fer à l'état de valence
5 2 et 3, utilisés soit tels quels soit supportés sur des résines
échangeuses d'ions.

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé
par le fait que le sel de métal de transition est utilisé dans
un rapport pondéral compris entre 1:1000 et 1:2 par rapport
10 au substrat hydroquinone.

En fait le 10 novembre 1981

P. Fon. de Anic S.p.A.

P. Fon. de Bureau GEVER

REVUE GEVER