



NUMERO DE PUBLICATION : 1003840A3

NUMERO DE DEPOT : 9100501

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C07C C07D

Date de délivrance : 23 Juin 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 24 Mai 1991 à 15h50
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.
Via Ruggero Settimo 55, PALERMO(ITALIE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Avenue Antoine Depage,
13 - B 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'OXYDATION DES ETHERS.

INVENTEUR(S) : Maspero Federico, via Jannozzi 18, San Donato Milanese (Milan) (IT); Romano Ugo, via Fermi 12, Vimercate (Milan) (IT).

Priorité(s) 25.05.90 IT ITA 2043190

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

Bruxelles, le 23 Juin 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

PROCEDE D'OXYDATION DES ETHERS

La présente invention concerne un procédé pour l'oxydation des éthers par l'eau oxygénée, qui consiste à faire réagir le substrat traité par de l'eau oxygénée en présence d'une zéolite synthétique.

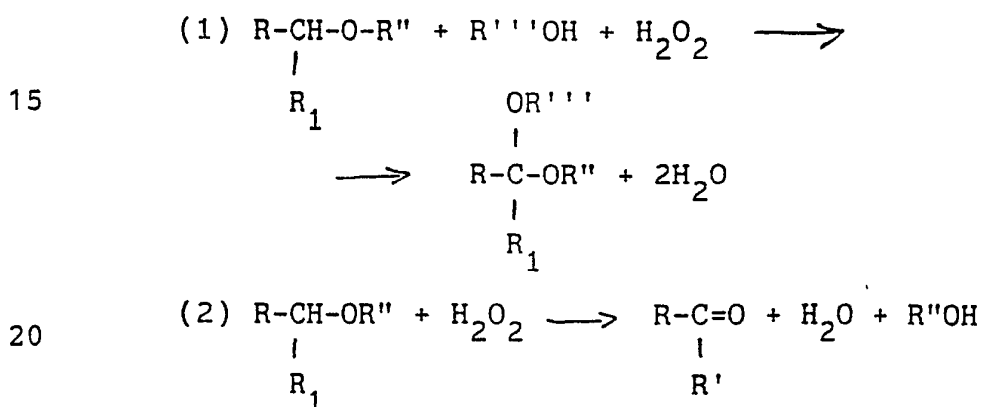
5 On sait déjà que l'eau oxygénée est un excellent agent oxydant qui permet d'effectuer des réactions d'oxyhydratation sur des substrats aromatiques ou des réactions d'oxydation permettant d'obtenir des aldéhydes ou des cétones à partir des alcools.

10 A titre d'exemple, la demande de brevet italienne n° 22607 A/82, présentée par la même requérante, décrit un procédé pour l'oxydation des alcools primaires ou secondaires en dérivés carbonylés correspondants par réaction de ces alcools avec des solutions aqueuses d'eau
15 oxygénée en présence de zéolites synthétiques. D'autre part, la demande italienne n° 24547 A/80, toujours au nom de la même requérante, décrit un procédé pour l'oxyhydratation des hydrocarbures aromatiques par l'eau oxygénée, toujours en présence de zéolites synthétiques.

20 On a découvert à présent qu'il est possible d'effectuer l'oxydation des éthers par l'eau oxygénée en utilisant un catalyseur constitué d'une zéolite synthétique afin d'obtenir, en fonction du milieu dans lequel s'effectue la réaction, l'aldéhyde ou l'acétal
25 correspondant à l'éther de départ : le résultat est

surprenant en soi vu la stabilité bien connue des éthers (on connaît leurs divisions dans les milieux fortement acides ou la formation de peroxydes par l'action de l'oxygène), et ceci est encore plus significatif lorsqu'on 5 tient compte de la spécificité que présente le procédé décrit, qui peut être contrôlé afin d'atteindre deux objectifs bien distincts.

D'une manière schématique, les réactions qui permettent le procédé d'oxydation selon la présente invention peuvent être représentées par les relations
10 suivantes :



25 qui mettent en évidence le fait que l'utilisation d'un solvant alcoolique guide la réaction vers la formation d'un acétal, tandis que l'absence de ce solvant provoque la formation d'un dérivé carbonyle.

Il est évident que l'acétal obtenu selon le schéma (I) permet d'obtenir successivement le composé carbonylique par hydrolyse effectuée suivant les méthodes traditionnelles, et cette méthode de réalisation constitue une méthode de synthèse particulièrement sélective pour ces derniers composés.

35 Dans les formules générales précitées, R , R' , R'' et R''' peuvent être égaux ou différents entre eux

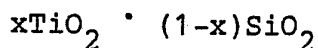
et peuvent avoir l'une des significations suivantes :
hydrogène, radical alkyle avec nombre d'atomes de carbone
jusqu'à 10, radical cycloalkyle avec nombre d'atomes
de carbone jusqu'à 16, radical aryle avec nombre d'atomes
5 de carbone compris entre 6 et 18, ou bien les radicaux
R et R' peuvent être bivalents de façon à se refermer
en anneau pour former avec le -CH- un cycle aliphatique
ou aromatique ou, s'ils comprennent un ou plusieurs atomes
qui ne sont pas du carbone, un hétérocycle: dans ce cas,
10 les hétéroatomes sont de préférence O, N, S.

Comme exemples d'éthers qui peuvent donner lieu
à la réaction d'oxydation selon la présente invention
selon l'un des deux schémas précités on peut citer les
éthers cycliques tels que le tétrahydrofuranne, le
15 tétrahydropyranne, le dioxane, les éthers aliphatiques
tels que l'éther méthylisopropylique, l'éther méthyl-
butylique, l'éther méthylisobutylique, les éthers mixtes
aromatiques aliphatiques tels que les éthers phényl-
butyliques, l'éther phénylisopropylique. Comme déjà
20 indiqué, le procédé d'oxydation de la présente invention
est mis en oeuvre en présence d'eau oxygénée et d'un
catalyseur constitué d'une zéolite synthétique.

Les matériaux zéolitiques pouvant être utilisés
pour le procédé de la présente invention peuvent être
25 choisis dans une vaste gamme de compositions. On peut
donc utiliser ceux décrits dans la demande de brevet
italienne n° 28844 A/78, qui décrit un matériau
synthétique constitué de silice cristalline modifiée
par la présence des éléments qui pénètrent dans le réseau
30 cristallin de la silice afin de remplacer certains atomes
de silicium : ces éléments modificateurs sont Cr, Be,
Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Rh, Ag, Sn, Sb, B.

Parmi les zéolites modifiées, les plus
particulièrement significatives sont les titanosilica-
35 lites (selon la demande italienne 22607 A/82) qui

répondent à la formule générale

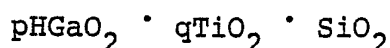


dans laquelle x est compris entre 0,0005 et 0,04.

D'autres matériaux zéolitiques utilisables

5 pour le procédé d'oxydation selon la présente invention sont également ceux décrits dans les demandes de brevet italiennes n° 22070 A/86 et 22075 A/86.

La demande n° 22070 A/86 décrit un matériau synthétique cristallin poreux de nature zéolitique
10 contenant des oxydes du silicium, du titane et du gallium qui correspondent, à l'état calciné et anhydre, à la formule suivante :



dans laquelle p a une valeur supérieure à zéro et
15 inférieure ou égale à 0,050, et q a une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,025, tandis que le H^+ de HGao_2 peut être partiellement remplacé par des cations.

D'autre part, la demande n° 22075 A/86 concerne
20 des zéolites ayant un diamètre des pores allant de 5 à 12 Å liées par de la silice oligomère amorphe obtenue avant la dispersion de celle-ci dans une solution aqueuse de silice et d'hydroxyde d'alkylammonium, suivie de séchage rapide de la suspension ainsi obtenue.

25 La réaction d'oxydation en présence de l'une des zéolites précitées est réalisée à une température comprise dans l'intervalle de 20 à 100°C; comme indiqué, selon le composé final souhaité elle peut être effectuée en présence ou en l'absence d'alcool : dans le premier
30 cas, les alcools utilisables sont par exemple le méthanol et l'alcool butylique tertiaire.

EXEMPLE N° 1.

On ajoute à la solution de tétrahydrofuranne (100 g) dans le méthanol (1 litre) de la titanosilicalite (20 g) et on y ajoute avec agitation du H_2O_2 à 60% (80g) en une demi-heure à température ambiante. Le mélange est maintenu à réagir sous agitation à température ambiante pendant encore 2 heures; ensuite, on filtre le catalyseur, qui peut être réutilisé.

La solution contient du-2-méthoxytétrahydrofuranne (115 g). Ce produit peut être transformé quantitativement en 2-hydroxytétrahydrofuranne(4-hydroxy-butyraldéhyde) par hydrolyse acide selon les méthodes classiques.

EXEMPLE n° 2.

On ajoute à la solution de tétrahydrofuranne (100 g) dans l'alcool butylique tertiaire(1l) de la titanosilicalite (20 g) et du H_2O_2 à 60% (80 g) selon le procédé décrit à l'exemple 1, et on obtient ainsi du 2-butoxy tertiaire tétrahydrofuranne (160 g).

EXEMPLE n° 3.

On ajoute à la solution de tétrahydrofuranne (100 g) dans le méthanol (1 l) de la titanosilicalite (20 et du H_2O_2 à 60% (70 g) selon le procédé décrit à l'exemple 1. On obtient du 2-méthoxytétrahydropyranne (120 g).

Par hydrolyse acide, on obtient du 2-hydroxy-tétrahydropyranne (5-hydroxyvalérianalaldéhyde).

EXEMPLE n° 4.

On ajoute à la solution du dioxane (100 g) dans le méthanol (1 l) de la titanosilicalite et ensuite, avec agitation, du H_2O_2 à 60% (70 g) en une heure à 40°C; on continue ensuite l'agitation à 40°C pendant 2 heures. On filtre le catalyseur, qui peut être réutilisé. La solution contient du 2-méthoxydioxane (105 g).

10 EXEMPLE n° 5.

On ajoute à la solution d'éther méthylisobutylique (100 g) dans le méthanol (1 l) de la titanosilicalite (20 g) et du H_2O_2 60 % (75 g). On porte à la température de 60°C pendant 2 heures; on filtre ensuite le catalyseur, on évapore le solvant et on hydrolyse le résidu avec de l'eau (300 ml) contenant H_2SO_4 (3 g). Après neutralisation, on fait une extraction à l'éther, on évapore le solvant et on obtient, par distillation du résidu, de l'aldéhyde isobutyrique (60 g).

EXEMPLE n° 6.

On ajoute à la solution d'éther phénylbutylique (100 g) dans le méthanol (1 l) de la titanosilicalite (20 g) et du H_2O_2 60% (50 g). On porte à la température de 60°C pendant 2 heures; on filtre ensuite le catalyseur, on évapore le solvant et on hydrolyse le résidu à l'eau (500 ml) contenant H_2SO_4 (10 g). Après neutralisation, on extrait à l'éther, on évapore le solvant et on obtient, par distillation du résidu, du n-butyraldéhyde (37 g) et du phénol (40 g).

R E V E N D I C A T I O N S

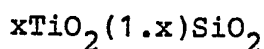
1. Procédé pour l'oxydation des éthers,
consistant à faire réagir l'éther a v e c l'e a u
5 oxygénée en présence de zéolites synthétiques contenant
des hétéroatomes remplacés ou échangés.

2. Procédé pour l'oxydation des éthers selon
la revendication précédente, caractérisé par le fait
que la réaction est effectuée en présence d'un alcool.

10 3. Procédé pour l'oxydation des éthers selon
la revendication précédente, caractérisé par le fait
que la réaction est effectuée en présence d'un alcool
qui est choisi, de préférence, parmi l'alcool méthylique
et l'alcool t-butylique.

15 4. Procédé pour l'oxydation des éthers selon
la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que
la réaction est effectuée en présence d'une zéolite
synthétique constituée de silice cristalline modifiée
par la présence d'au moins un élément dans le réseau
20 cristallin qui remplace des atomes de silicium, cet
élément étant choisi parmi Cr, Be, Ti, V, Mn, Fe, Co,
Zn, Zr, Rh, Ag, Sn, Sb et B.

5. Procédé pour l'oxydation des éthers selon
la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que
25 la réaction est effectuée en présence d'une zéolite
synthétique constituée d'une titanosilicalite répondant
à la formule générale



dans laquelle x est compris entre 0,0005 et 0,04.

30 6. Procédé pour l'oxydation des éthers selon
la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que
la réaction est effectuée en présence d'une zéolite
synthétique correspondant, à l'état calciné et anhydre,
à la formule



dans laquelle p a une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,050 et q a une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,025, le H^+ de $HGaO_2$ pouvant être partiellement remplacé par des cations.

5 7. Procédé pour l'oxydation des éthers selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en présence d'une zéolite dont le diamètre des pores va de 5 à 12 Å, liée par de la silice oligomère amorphe.

10 8. Procédé pour l'oxydation des éthers selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la réaction est effectuée à une température comprise dans l'intervalle de 20 à 100°C.

15



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100501
BO 2892

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 100 118 (ANIC S.P.A.) * revendications * ---	1-5	C07C45/27 C07C41/50 C07D307/20
A	EP-A-0 266 825 (ENIRICERCHÉ S.P.A.) * page 1, ligne 8 - ligne 19; exemples 10,11 * ---	1-6	C07D319/12 C07D309/12
A	US-A-3 139 443 (G.SOSNOVSKY) * le document en entier * ---	1	
A	TETRAHEDRON LETTERS, no. 33, 1970, OXFORD GB pages 2885 - 2888; K. KARIYONE ET AL.: 'Oxidative Cleavage of Beta, Gamma-Unsaturated Ether.' * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE		BONNEVALLE E. I.	
04 DECEMBRE 1991			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100501
BO 2892

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 04/12/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0100118	08-02-84	CA-A- 1194039	24-09-85
		JP-B- 3021533	22-03-91
		JP-A- 59042334	08-03-84
		US-A- 4476327	09-10-84

EP-A-0266825	11-05-88	JP-A- 63112412	17-05-88

US-A-3139443		Aucun	
