

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 00668

(54) Procédé pour la fabrication de 2-hydroxybenzophénones substituées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 49/84.

(22) Date de dépôt..... 11 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : SOLVAY & CIE SA, résidant en Belgique.

(72) Invention de : André Paucot, Pierre Malfroid et Julien Mulders.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

- 1 -

Procédé pour la fabrication de 2-hydroxy-
benzophénones substituées

L'invention concerne un procédé pour la fabrication de 2-hydroxybenzophénones substituées, telles que les 2-hydroxy-4-alkoxybenzophénones, au départ de trichlorométhylbenzène, de m-dihydroxybenzène et d'alcools.

5 Il est connu, par le brevet Etats-Unis 3 639 483 déposé le 8 juillet 1968 et cédé à FURUKAWA ELECTRIC Co Ltd, de fabriquer des 2-hydroxy-4-alkoxybenzophénones par deux réactions successives faisant intervenir du trichlorométhylbenzène, de m-dihydroxybenzène, de l'eau, des alcools et des halogénures d'alkyle. La première
10 réaction vise à obtenir la 2,4-dihydroxybenzophénone en faisant réagir du trichlorométhylbenzène avec le m-dihydroxybenzène dans un milieu solvant constitué d'eau et d'un alcool contenant moins de quatre atomes de carbone, et de préférence du méthanol. La 2,4-dihydroxybenzophénone est ensuite mise à réagir dans un autre
15 milieu solvant, constitué d'une cétone aliphatique cyclique, avec un halogénure d'alkyle en présence d'un carbonate alcalin de façon à former la 2-hydroxy-4-alkoxybenzophénone souhaitée.

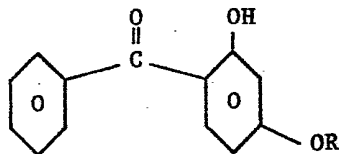
Dans le brevet belge 795 782 déposé le 22 février 1973 au nom de BAYER AG, on décrit un procédé analogue dans lequel on
20 opère également en deux étapes avec des solvants différents. A la première étape, le solvant est constitué d'un composé organique

non miscible à l'eau et d'un alcool aliphatique inférieur contenant moins de six atomes de carbone dans sa molécule qui est de préférence l'éthanol ou le méthanol. L'emploi de ce solvant permettrait notamment d'éviter les inconvénients provenant de la formation d'acide benzoïque résultant de la réaction entre le trichlorométhylbenzène et l'eau. A la deuxième étape, on met en oeuvre des solvants, tels que les cétones, différents de ceux utilisés à la première étape.

Ces procédés connus de fabrication des 2-hydroxy-4-alkoxybenzophénones sont difficiles à mettre en oeuvre. En effet, l'emploi de solvants différents à la première et à la deuxième étape, implique une série d'opérations de séparation des produits, de séchage et de distillation entre les deux étapes qui entraînent une perte en rendement et en énergie.

La présente invention vise à éviter ces inconvénients des procédés connus et à fournir un procédé qui permette la fabrication de 2-hydroxy-4-alkoxybenzophénones, à partir de trichlorométhylbenzène et de m-dihydroxybenzène, dans un milieu réactionnel unique. En outre, le procédé selon l'invention ne requiert plus la mise en oeuvre d'un halogénure d'alkyle.

L'invention concerne à cet effet un procédé pour la fabrication de 2-hydroxybenzophénones substituées de formule



où R est un radical aliphatique, pouvant être substitué, à partir de trichlorométhylbenzène et de m-dihydroxybenzène et en présence d'un solvant, dans lequel le solvant contient un composé de formule ROH.

Généralement le radical R est choisi parmi les radicaux aliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone. Il peut être substitué par des groupements fonctionnels tels que -OH, -Cl, -Br, -S-, -N= et -P=. De préférence, le radical R n'est substitué que par des fonctions -OH. De préférence, on travaille avec des

composés ROH dont le radical R est constitué d'une chaîne aliphatique linéaire non substituée, saturée, contenant de 3 à 15 atomes de carbone. Les composés ROH tout particulièrement préférés sont les alcanols primaires contenant de 5 à 12 atomes de carbone
5 tels que le n-pentanol, le n-hexanol, le n-heptanol, le n-octanol, le n-nonanol, le n-décanol et leurs mélanges. De très bons résultats ont été obtenus avec les alcools primaires contenant de 7 à 10 atomes de carbone et tout particulièrement avec le n-octanol.

Outre les alcools précités, le solvant peut éventuellement
10 contenir d'autres composés tels que de l'eau ou des composés organiques aliphatiques ou aromatiques tels que les hydrocarbures cycliques ou acycliques contenant de 5 à 12 atomes de carbone, comme le décane ou le cyclohexane, les hydrocarbures halogénés contenant de 1 à 10 atomes de carbone comme le 1,2-dichloroéthane
15 et les hydrocarbures aromatiques, substitués ou non tels que le toluène ou l'isopropylbenzène. On préfère toutefois travailler avec un solvant qui est constitué à raison d'au moins 75 % en poids d'un composé ROH tel que défini ci-avant. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des solvants constitués exclusivement de tels composés ROH.
20

La quantité de solvant mise en oeuvre pour réaliser le procédé selon l'invention, peut varier dans de larges limites, qui sont les mêmes que celles préconisées dans les procédés connus et qui se situent généralement entre 1 à 10 parties en
25 poids par rapport au trichlorométhylbenzène mis en oeuvre. Les quantités de composé ROH mises en oeuvre ne sont pas critiques en elles-mêmes. Il est cependant préféré que le composé ROH soit présent dans des quantités au moins équimoléculaires par rapport à la quantité de trichlorométhylbenzène mise en oeuvre ou à
30 celles de m-dihydroxybenzène si celui-ci n'est pas mis en oeuvre en quantité au moins stoechiométrique. De bons résultats ont été obtenus lorsque ce composé ROH est présent dans des quantités molaires égale à au moins 1,5 fois la quantité molaire de l'un ou l'autre de ces réactifs.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement être réalisé en deux stades : dans un premier stade, tout le trichlorométhylbenzène et le m-dihydroxybenzène sont mis à réagir sans addition de catalyseur et selon un schéma réactionnel connu en soi, par les publications antérieures, dans le milieu réactionnel, de façon à former le 2,4-dihydroxybenzophénone. A ce stade, tout le solvant et tous les réactifs peuvent se trouver dans le milieu réactionnel dès le début de la réaction ou peuvent y être introduits au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Les quantités des réactifs mises en oeuvre ne sont pas critiques en elles-mêmes et leur rapport molaire varie en général dans l'intervalle de 1:9 et 9:1. Habituellement on travaille toutefois avec un léger excès de trichlorométhylbenzène de sorte que le mélange réactionnel contienne de 1 à 1,5 mole du trichlorométhylbenzène par mole de m-dihydroxybenzène.

Les autres paramètres tels que l'ordre d'introduction des réactifs et la température de réaction ne sont pas critiques en eux-mêmes non plus. La température de réaction est choisie en général entre 50 et 180°C. Habituellement, on préfère travailler à une température située aux environs du point d'ébullition du mélange réactionnel ou légèrement en-dessous de celui-ci.

Pour déclencher le deuxième stade de la réaction, dans lequel on réalise l'alcoylation de la 2,4-dihydroxybenzophénone, il suffit d'ajouter au milieu réactionnel un agent basique sans qu'il soit nécessaire de séparer les réactifs du solvant utilisé au premier stade et sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un quelconque autre réactif supplémentaire tel qu'un halogénure d'alkyle.

La nature de l'agent basique n'est pas critique en elle-même. Habituellement, on utilise une base alcaline telle que l'hydroxyde de sodium ou un sel alcalin basique tel que le carbonate ou le bicarbonate de sodium ou de potassium. L'agent basique préféré est le bicarbonate de sodium. L'adjonction de l'agent basique est en général accompagnée de l'addition de quantités catalytiques de sels alcalins halogénés de type iodure ou bromure de sodium.

La quantité d'agent basique ajouté à ce stade, est la même que celles préconisées dans les procédés connus. Habituellement, on ajoute 1,0 à 1,5 mole par mole de 2,4-dihydroxybenzophénone que contient théoriquement le milieu après le premier stade de la réaction.

L'agent basique et les quantités catalytiques de sels alcalins halogénés peuvent être ajoutés en une fois, en plusieurs fois, ou encore en continu, suivant l'allure que l'on désire imposer au deuxième stade de la réaction.

L'agent basique peut être ajouté au mélange réactionnel à tout moment après que la 2,4-dihydroxybenzophénone a commencé à se former. On préfère toutefois pour des raisons de cinétique, de technologie et de rendement n'ajouter ce catalyseur qu'après que la réaction de formation de la 2,4-dihydroxybenzophénone soit terminée.

La température à laquelle on réalise le deuxième stade de la réaction est généralement située entre les mêmes limites que celles du premier stade. Avantageusement, ce deuxième stade se fait également à des températures situées aux environs du point d'ébullition.

Après que la réaction est terminée, la 2-hydroxybenzophénone substituée peut être séparée du mélange réactionnel par tout moyen utilisé habituellement à cet effet. Une façon avantageuse de procéder, consiste à traiter d'abord le mélange réactionnel avec une solution aqueuse chaude de façon à extraire les sels présents qui sont solubles dans l'eau. La phase organique résiduaire peut ensuite être soumise à une opération de distillation ce qui permet de récupérer les différents composants du solvant, ainsi que la 2-hydroxybenzophénone substituée.

Les 2-hydroxybenzophénones substituées obtenues selon l'invention peuvent être utilisées dans les différents domaines d'application qui leur sont propres sans autre opération d'épuration.

Une utilisation particulièrement intéressante de ces produits réside dans l'exploitation de leurs propriétés d'absorption de la lumière ultraviolette pour stabiliser des matières plastiques

diverses obtenues par polycondensation ou par polymérisation radicalaire en chaîne telles que le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène et le polypropylène.

Les exemples ci-après sont donnés pour illustrer l'invention.

5 Exemple 1

Cet exemple est donné à titre de comparaison.

Etape 1 - Fabrication de la 2,4-dihydroxybenzophénone

Dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on dissout
10 50,87 g de trichlorométhylbenzène, pur à 98 %, dans 180 cm³ de toluène pur pour analyses. Le tout est chauffé à 60°C et on ajoute goutte à goutte et en 1 heure, une solution de 22,07 g de 2,4-dihydroxybenzène, pur à 98 %, dissous dans un mélange constitué de 14 g de méthanol et de 20 cm³ de toluène, tout en maintenant
15 la température à 60°C. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 6 heures à cette même température. On laisse ensuite refroidir le mélange à température ambiante et reposer pendant une nuit.

Après filtration sur filtre G-4 et séchage sous vide on
20 récupère ensuite 32,6 g de 2,4-dihydroxybenzophénone, ce qui constitue un rendement de 87 % par rapport à la valeur théorique de la quantité de 2,4-dihydroxybenzène mise en oeuvre.

Etape 2 - Fabrication de la 2-hydroxy-4-octoxybenzophénone

Dans un ballon de 250 cm³ à trois tubulures muni d'un agita-
25 teur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 100 cm³ de cyclohexanone p.p.a., 11,87 g de la 2,4-dihydroxybenzophénone synthétisé à l'étape 1 et 9,11 g de chlorure d'octyle pur à 99 %, 7,2 g de bicarbonate de soude et 0,83 g de KI. Après 5 heures de réaction dans des conditions de reflux et pendant lesquelles la
30 température varie entre 142°C et 135°C, on sépare l'insoluble par filtration avec succion sur filtre G-4. Le filtrat est ensuite recristallisé dans 40 cm³ de méthanol sec et l'on obtient finalement 14,85 g de 2-hydroxy-4-octyloxybenzophénone pur ce qui représente un rendement de 82 % par rapport à la valeur théorique
35 prévue.

Le rendement total par rapport à la quantité de 2,4-dihydroxybenzène mise en oeuvre à l'étape 1 est donc d'environ 70 %.

Exemple 2

5 Dans un autoclave de 2 m³, on introduit 600 kg de n-octanol dans lesquels on dissout 250 kg (2,27 kmol) de 2,4-dihydroxybenzène. La température est portée à 120°C et on ajoute en 4 heures et sous agitation tout en maintenant la température initiale, 555 kg (2,84 kmol) de trichlorométhylbenzène.

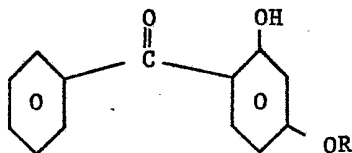
10 Au mélange réactionnel ainsi obtenu, on ajoute ensuite 348 kg de n-octanol, 17 kg d'iodure de potassium et 100 kg de bicarbonate de sodium. La température est ensuite portée en 5 heures, pendant lesquelles on rajoute encore 150 kg de bicarbonate de sodium, à 160°C.

15 Après lavage à l'eau et évaporation de la phase organique liquide on obtient finalement un produit solide contenant 530 kg de 2-hydroxy-4-octyloxybenzophénone ce qui correspond à un rendement molaire par rapport au 2,4-dihydroxybenzène mis en oeuvre qui est également d'environ 70 %.

20 Il ressort de la comparaison des exemples 1 et 2 que le procédé selon l'invention permet d'atteindre des performances égales à celles des procédés connus sans qu'il soit nécessaire d'isoler un produit intermédiaire et sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre un composé halogéné supplémentaire à la deuxième étape de fabrication.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la fabrication de 2-hydroxybenzophénones substituées de formule



5 où R est un radical aliphatique pouvant être substitué à partir de trichlorométhylbenzène et de m-dihydroxybenzène en présence d'un solvant, caractérisé en ce que le solvant contient un composé de formule ROH.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R est un radical aliphatique substitué par des groupes -OH, -Cl, -Br, -S-, -N= ou -P=.

10 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R est constitué d'une chaîne aliphatique linéaire, non substituée, saturée, contenant de 3 à 15 atomes de carbone.

15 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé ROH est un alcool primaire choisi parmi le n-pentanol, le n-hexanol, le n-heptanol, le n-octanol, le n-nonanol, le n-décanol, et leurs mélanges.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alcool primaire est le n-octanol.

20 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant est constitué exclusivement de composé de formule ROH.