

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 04481

(54) Procédé de préparation, catalysée par un superacide, du résorcinol à partir du méta-diisopropylbenzène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 39/08, 37/08.

(22) Date de dépôt..... 6 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 14 mars 1980, n° 130.401.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

(71) Déposant : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : George Andrew Olah.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Edouard Grimaud, PCUK Produits Chimiques UGINE Kuhlman,
Tour Manhattan, 92087 Paris-La Défense 2 Cedex 21.

On prépare le résorcinol avec un rendement élevé et une grande pureté par un procédé amélioré comportant une réaction de coupure-réarrangement, catalysée par un superacide (par exemple un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de un à dix-huit atomes de carbone ou une résine sulfonique perfluorée polymère, sous forme acide telle que le "Nafion-H"), du méta-bis(hydroperoxy-2-propyl-2)-benzène (dihydroperoxyde de méta-diisopropylbenzène). Le procédé comporte la préparation du méta-diisopropylbenzène nécessaire, avec une grande pureté, (98 à 100 %), pratiquement exempt d'autres isomères, par traitement d'un mélange quelconque d'isomères du diisopropylbenzène par un excès d'acide fluorhydrique anhydre ou par un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de un à six atomes de carbone et par un fluorure d'acide de Lewis, ou bien par alkylation (transalkylation) du cumène par un agent de propylation, en faisant appel au superacide susmentionné.

Le résorcinol (méta-dihydroxybenzène) est un produit chimique industriel très utile. Sa préparation se fait habituellement par fusion alcaline à haute température (300°C environ) de l'acide méta-benzènedisulfonique. Pour des raisons chimiques, énergétiques, ainsi que pour des raisons d'environnement, ce procédé est désavantageux. Des efforts ont été faits pour appliquer la réaction de Hock de préparation du phénol à partir de l'isopropylbenzène, à celle du résorcinol à partir du méta-diisopropylbenzène par l'intermédiaire dudit hydroperoxyde du méta-diisopropylbenzène (voir par exemple les brevets U.S. n° 2 736 753 et 2 862 857 ; les demandes de brevet allemand publiées sous les n° 2 646 032 et 2 737 302 ; les "Kokai" japonais n° 78 02 434, 78 02 436, 78 53 626 et 79 03 22 ; les brevets britanniques n° 819 450, 857 113, 873 676 et 982 514 ; et le brevet néerlandais n° 64 00 270). Cependant, la présence de deux groupements hydroperoxy existant simultanément dans le dihydroperoxyde intermédiaire peut conduire, dans les conditions habituelles de la réaction de

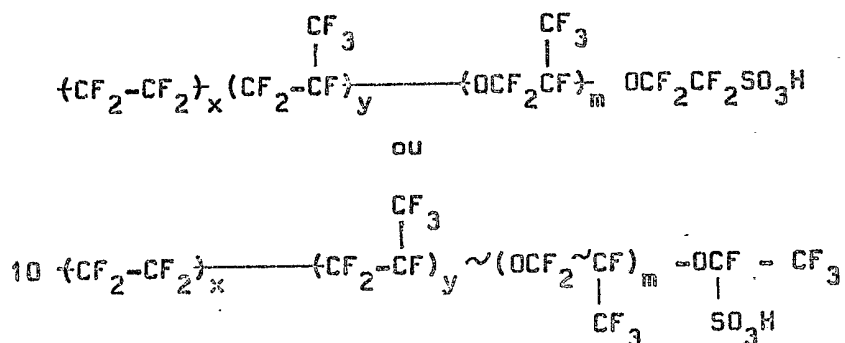
Hock faisant appel à des catalyseurs à base d'acide sulfurique ou de silice-alumine (oxyde de titane), à la formation d'un nombre considérablement accru de sous-produits, et ainsi, à des rendements plus faibles que dans le cas de l'hydroperoxyde de cumène (voir Weissermel and Arpe, "Industrial Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (Allemagne), New York, 1978, pages 317-318).

La présente invention concerne un procédé amélioré, catalysé par un superacide, de préparation du résorcinol à partir du méta-diisopropylbenzène, par l'intermédiaire de son dihydroperoxyde, ainsi que la préparation du méta-diisopropylbenzène nécessaire avec une grande pureté, pratiquement exempt d'autres isomères.

Il a été découvert que le dihydroperoxyde de méta-diisopropylbenzène, préparé par des procédés connus, par exemple par oxydation en phase liquide du méta-diisopropylbenzène par l'oxygène ou l'air en présence de sel de cuivre, de manganèse, ou de cobalt, d'acide bromhydrique ou de bromhydrate de pyridine (ou encore d'un autre bromhydrate d'amine tertiaire), ou d'un catalyseur similaire, pouvait être transformé proprement et avec un rendement élevé (plus de 90 %), par sa réaction de Hock, en résorcinol, en le traitant par un catalyseur à base de superacide, par exemple un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de un à dix-huit atomes de carbone, ou une résine sulfonique perfluorée polymère apparentée, telle que le "Nafion-H" acidifié, ou un superacide similaire. On mène généralement la réaction dans un solvant, tel que le benzène, le toluène, le cumène, le méta-diisopropylbenzène, l'acétone, le sulfolane, etc..., ou un mélange de ces solvants, à une température comprise entre 50 et 150°C, le catalyseur superacide étant dissous ou dispersé dans le solvant.

On peut préparer les résines sulfoniques perfluorées

acides ("Nafion-H") à partir de la résine échangeuse d'ions "Nafion-K" (DuPont), disponible dans le commerce, par acidification. Cette résine sulfonique perfluorée acide comprend un polymère fluoré contenant des groupements acide sulfonique 5 à raison d'environ 0,01 à 5 milliéquivalents par gramme de catalyseur. Le catalyseur polymère contient une structure répétitive ou motif qui peut être représentée par l'une des formules suivantes :



où le rapport de x et y varie de 2 environ à 50 environ, et m est égal à 1 ou 2. Cette structure de polymère est disponible dans le commerce sous la marque déposée de résine "Nafion" de la Société du Pont de Nemours. Les catalyseurs polymères 15 ayant l'une des structures ci-dessus peuvent être préparés de diverses façons. L'un des procédés, décrit dans les brevets des E.U.A. N° 3 282 875 et 3 882 093, consiste à polymériser les composés vinyliques perfluorés correspondants. Il est également possible de préparer le polymère catalyseur selon 20 le brevet des E.U.A. N° 4 041 090 en copolymérisant les éthers vinyliques perfluorés correspondants, avec du perfluoréthylène et/ou des perfluoro-alpha-oléfines. Le motif fluoré spécifique qui est représenté ci-dessus n'a pas une importance cruciale mais on préfère un motif perfluoré. Les résines échangeuses 25 d'ions "Nafion" peuvent être acidifiées de diverses manières connues telles que celle qui est indiquée dans l'exemple 2 ci-après.

On peut également réaliser avantageusement la transformation in situ en faisant réagir le méta-bis-2-(hydroxy-2-propyl)-benzène correspondant avec le peroxyde d'hydrogène sur un catalyseur formé par un acide alcanesulfonique perfluoré ou une résine sulfonique perfluorée, tout en éliminant du mélange réactionnel, par distillation azéotropique, l'eau et l'acétone formées.

Sans limiter en aucune manière le champ d'application de l'invention ni spéculer sur l'efficacité des catalyseurs superacides, on peut dire que ces catalyseurs sont capables d'accélérer substantiellement la vitesse de la réaction de coupure-réarrangement du dihydroperoxyde de méta-diisopropylbenzène, qui sinon serait nettement plus lente que celle de la réaction apparentée de l'hydroperoxyde de cumène ou du dihydroperoxyde de para-diisopropylbenzène, conduisant à la formation d'une quantité nettement accrue de sous-produits, ce qui tend à diminuer le rendement de la transformation.

Les superacides sont les acides dont la fonction d'acidité est au-dessous de $H_o = -11$ sur l'échelle logarithmique de fonction d'acidité H_o de Hammett. Par exemple, l'acide sulfurique à 100 % a une fonction $H_o = -11$ tandis que les superacides ont des fonctions H_o de -14, -20, etc...

Un aspect important de l'invention est représenté par l'obtention de la matière première nécessaire, c'est-à-dire le méta-diisopropylbenzène, avec une grande pureté en cet isomère. Les procédés pratiques connus pour la préparation de ce composé consistent en une isopropylation du cumène, donnant des mélanges d'isomères dans lesquels les isomères ortho et para prédominent. L'isomérisation ultérieure, catalysée par un acide, en utilisant les conditions habituelles de Friedel-Crafts ou des catalyseurs acides solides, augmente la quantité d'isomères méta à concurrence de 60 % environ du mélange, mais

nécessite encore la séparation des isomères, qui, en raison de leurs points d'ébullition très rapprochés, ne peut généralement pas être effectuée uniquement par une simple distillation ; ainsi la séparation des isomères est difficile et
5 coûteuse à réaliser.

Le mélange thermodynamique des diisopropylbenzènes isomères ne contient qu'environ 66 % de l'isomère méta. L'isomérisation de Friedel-Crafts des diisopropylbenzènes, catalysée par le chlorure d'aluminium, a été étudiée par
10 Olah, Meyer et Overchuck (J. Org. Chem. 29, 2315 (1964) et il a été montré qu'elle donnait une composition d'équilibre contenant 66 % d'isomères méta et 34 % d'isomères para, et qu'elle s'accompagnait également d'une dismutation importante donnant du cumène et des triisopropylbenzènes.

15 Il a maintenant été découvert que, lorsqu'on réalise l'isomérisation du mélange des diisopropylbenzènes en présence d'un excès d'acide fluorhydrique anhydre, ou en présence d'un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et d'un fluorure d'acide de Lewis, tel que le tri-
20 fluorure de bore, le pentafluorure de phosphore, le pentafluorure d'antimoine, le pentafluorure d'arsenic, le pentafluorure de tantale, le pentafluorure de niobium, ou un fluorure d'acide similaire, à une température comprise entre -50 et +200°C, de préférence entre 0° et 50°C, cette isomérisation conduit à la formation de méta-diisopropylbenzène pra-
25 tiquement pur (99 à 100 %). Cette isomérisation s'accompagne d'une dismutation en cumène et en tri-isopropylbenzène (principalement l'isomère 1,3,5). On peut cependant supprimer cette dernière réaction en ajoutant (recyclant) le 1,3,5-
30 triisopropylbenzène au transalkylat de cumène. On peut même utiliser cette réaction de transalkylation pour préparer le méta-diisopropylbenzène avec une grande pureté (99 % et

plus) en mettant en oeuvre le procédé, par exemple, dans un mélange d'acide fluorhydrique et de trifluorure de bore, entre -20°C et 0°C .

Les compositions de superacide forment des complexes protonés avec les produits aromatiques, c'est-à-dire des ions arénium. Dans le cas des diisopropylbenzènes, c'est le complexe formé à partir de l'isomère méta qui est le plus stable. Ainsi, les compositions de superacides tendent à extraire sélectivement l'isomère méta et à permettre une transformation sélective de tous les isomères en isomères méta. Une telle isomérisation, déplacée au-delà de l'équilibre thermodynamique des isomères hydrocarbonés neutres, n'était déjà connue que pour les méthylbenzènes [McCaulay et Lien, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6246 (1952)] mais pas pour les isopropylbenzènes. Les méthylbenzènes s'isomérisent intramoléculairement alors que les isopropylbenzènes tendent à s'isomériser par un procédé inter-moléculaire. Aussi aucune extrapolation n'est-elle possible des méthylbenzènes aux isopropylbenzènes, dont on s'attend également à ce qu'ils se dismutent de manière appréciable, pas plus que des résultats quelconques n'étaient prévisibles ou attendus concernant le traitement des diisopropylbenzènes dans des superacides.

L'alkylation (transalkylation) du cumène avec le propylène, les halogénures d'isopropyle ou l'alcool isopropylique, dans un milieu contenant de l'acide fluorhydrique anhydre ou un acide perfluoralkanesulfonique, en présence des catalyseurs susmentionnés à base de fluorure d'acide de Lewis, conduit également à la formation exclusive de méta-diisopropylbenzène.

On peut également obtenir le méta-diisopropylbenzène (avec une pureté pratiquement de 100 %) en réalisant l'isopropylation du cumène par transalkylation avec du triisopropyl-

benzène dans les mêmes compositions de superacides. Ces conditions tendent également à réduire au minimum la dismutation des méta-diisopropylbenzènes formés.

On va mieux expliciter le champ d'application de l'invention en décrivant les exemples suivants qui ne sont donnés qu'à titre d'illustration et ne doivent pas être considérés comme limitant le champ d'application de l'invention d'une façon quelconque.

EXEMPLE 1

On dissout (disperse) 5 g d'acide perfluorodécane-sulfonique (PDSA) dans un mélange de 100 ml d'acétone et de 100 ml de toluène, on chauffe au reflux, et on ajoute ensuite sans interruption, en agitant bien, 23 g (0,1 mole) de dihydroperoxyde de méta-diisopropylbenzène (pur ou sous la forme d'une solution dans du diisopropylbenzène). Une fois l'addition terminée, on continue l'agitation pendant une heure. On extrait le résorcinol du mélange réactionnel à l'aide d'un solvant approprié, tel que l'éther diisopropyl-lique, ou bien on le sépare par distillation sous vide, et on obtient ainsi 9,3 g (85 %) de résorcinol avec une pureté de 97 %.

EXEMPLE 2

On mène la réaction comme dans l'exemple 1, mais en utilisant comme catalyseur 3 g de "Nafion-H" dispersé dans 150 ml de sulfolane, servant de solvant, à une température de 130 à 150°C. Le Nafion-H est préparé à partir d'un sel de potassium du commerce de la résine "Nafion-K" (du Pont de Nemours) par acidification avec de l'acide nitrique à 20-30 %, agitation à 20-50°C pendant 4 heures, filtration de la résine sous sa forme acide, lavage à l'eau jusqu'à élimination de

l'acide, puis séchage dans une étuve à vide à 105-110°C pendant 8 heures. On obtient un rendement de 87 % en résorcinol à la pureté de 96 %.

EXEMPLE 3

5 On dissout 3 g d'acide trifluorométhanesulfonique dans 100 g de sulfolane. On chauffe la solution aux alentours de 100°C, et on ajoute sans interruption à la solution agitée, une solution à 30 % environ de 12 g (0,1 mole) de dihydro-
10 peroxyde de méta-diisopropylbenzène, dans du méta-diisopropylbenzène, tout en éliminant du mélange réactionnel, par distillation, l'acétone formée. On procède à la séparation du résorcinol comme dans l'exemple 1. On obtient un rendement de 92 % en résorcinol à la pureté 98 %.

EXEMPLE 4

15 On dissout 19,4 g (0,1 mole) de méta-bis-(hydroxy-2-propyl-2)-benzène dans 150 ml de dioxanne, on ajoute au mélange agité 5 g de catalyseur "Nafion-H" (préparé comme dans l'exemple 2), et on chauffe au reflux. On ajoute ensuite lentement une solution de 8 g (0,2 mole) de peroxyde d'hydro-
20 gène à 90 % dans 50 ml de dioxanne, en deux heures, tout en continuant l'agitation. On élimine continuellement par distillation, pendant la réaction l'eau et l'acétone formées. L'élaboration et la séparation du résorcinol, après filtration des catalyseurs superacides solides, se font comme dans
25 l'exemple 1. Rendement 56 %, pureté 98 %.

EXEMPLE 5

On dissout dans 150 ml d'acide fluorhydrique anhydre, un mélange commercial de 16 g (0,1 mole) de diisopropylbenzène contenant 60 % environ de l'isomère para et

40 % environ de l'isomère ortho. On refroidit le mélange réactionnel entre -20 et 0°C et on le sature, tout en agitant, de trifluorure de bore. Après avoir agité à cette température pendant 30 minutes, on élève la température et on chasse par
5 distillation l'acide fluorhydrique et le trifluorure de bore, (qui peuvent être réutilisés). Après lavage, neutralisation et séchage, on sépare la couche organique, on la distille et on l'analyse par chromatographie gaz-liquide. La fraction diisopropylbenzène se compose de 99 % de méta-diisopropylbenzène
10 et de 1 % de para-diisopropylbenzène. Il se forme également du cumène et du triisopropyl-1,3,5-benzène, comme produits de dismutation, dans une proportion de 20 % environ.

EXEMPLE 6

On dissout 12 g (0,1 mole) de cumène et 10 g
15 (0,05 mole) de triisopropylbenzène dans 150 ml d'acide fluorhydrique anhydre, à une température comprise entre -20° et 0°C. Tout en agitant le mélange réactionnel à cette température, on le sature de trifluorure de bore, et on continue l'agitation pendant deux heures. Après élaboration,
20 comme dans l'exemple 5, on obtient 36 % de diisopropylbenzène, comprenant 99,2 % de l'isomère méta et 0,8 % de l'isomère para.

EXEMPLE 7

On dissout 12 g (0,1 mole) de cumène dans 150 ml
25 d'acide fluorhydrique anhydre, et, tout en maintenant la solution agitée entre -20°C et 0°C, on introduit 0,05 mole de propylène et on continue l'agitation pendant 15 minutes. On sature ensuite le mélange réactionnel de trifluorure de bore et on continue l'agitation pendant encore 15 minutes.
30 Après élaboration, on obtient 41 % de diisopropylbenzène, comprenant 99,6 % de l'isomère méta et 0,4 % de l'isomère

para, ainsi que 15 % environ de triisopropyl-1,3,5-benzène, que l'on peut recycler dans les conditions de l'exemple 6 pour obtenir davantage de méta-diisopropylbenzène.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation du résorcinol, de manière sélective et avec un rendement élevé, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le dihydroperoxyde de métadiisopropylbenzène
5 avec un catalyseur de coupure-réarrangement qui est un superacide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit catalyseur superacide est un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou une résine
10 sulfonique perfluorée sous forme acide.

3 - Procédé de préparation du résorcinol, de manière sélective et avec un rendement élevé, à partir du dihydroperoxyde de métadiisopropylbenzène, in situ, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le méta-bis-(hydroxy-2-propyl-2)-
15 benzène avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur qui est un superacide tel que défini dans la revendication 2, avec élimination azéotropique de l'eau et de l'acétone formées pendant la réaction.

4 - Procédé de préparation de méta-diisopropylbenzène pratiquement pur, caractérisé en ce qu'il consiste à isomériser
20 un mélange d'isomères du diisopropylbenzène, qui ne se compose pas de méta-diisopropylbenzène sensiblement pur, avec un excès d'acide fluorhydrique ou un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de un à six atomes de carbone, et un fluorure
25 d'acide de Lewis.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fluorure d'acide de Lewis est le trifluorure de bore, le pentafluorure de phosphore, le pentafluorure d'arsenic, le

pentafluorure d'antimoine, le pentafluorure de tantale ou le pentafluorure de niobium.

6 - Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction d'isomérisation à une température comprise entre -50 et +150°C environ.

7 - Procédé de préparation de méta-diisopropylbenzène pratiquement pur, caractérisé en ce qu'il consiste à alkyler le cumène à l'aide d'un agent de propylation en présence d'acide fluorhydrique ou d'un acide alcanesulfonique perfluoré ayant de un à six atomes de carbone, et d'un fluorure d'acide de Lewis.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent de propylation est le propylène, un halogénure d'isopropyle, l'alcool isopropylique, ou le triisopropylbenzène.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le fluorure d'acide de Lewis est le trifluorure de bore, le pentafluorure de phosphore, le pentafluorure d'arsenic, le pentafluorure d'antimoine, le pentafluorure de tantale ou le pentafluorure de niobium.