

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.01.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 13.07.94 Bulletin 94/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Costantini Michel, Manaut Daniel et  
Michelet Daniel.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Dutruc-Rosset Marie-Claude Rhône-  
Poulenc Chimie.

⑤4 Procédé d'hydroxylation de composés phénoliques.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé d'hydro-  
xylation de composés phénoliques en vue d'obtenir des  
composés aromatiques dihydroxylés. L'invention vise plus  
particulièrement, un procédé d'hydroxylation de phénols et  
d'éthers de phénol, par le peroxyde d'hydrogène.

L'invention concerne un procédé d'hydroxylation de com-  
posés phénoliques, au moyen de peroxyde d'hydrogène,  
en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant ca-  
ractérisé par le fait que la réaction est conduite en pré-  
sence d'une quantité efficace d'une fuchsone.

FR 2 700 332 - A1



## PROCEDE D'HYDROXYLATION DE COMPOSES PHENOLIQUES

La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxylation de composés phénoliques en vue d'obtenir des composés aromatiques dihydroxylés.

5 L'invention vise plus particulièrement, un procédé d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénol, par le peroxyde d'hydrogène.

De nombreux procédés d'hydroxylation des phénols sont décrits dans l'état de la technique.

10 Citons, entre autres, le brevet FR-A 2 071 464 qui concerne un procédé industriel très important d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénols.

Ledit procédé consiste à réaliser l'hydroxylation, par l'eau oxygénée, en présence d'un acide fort. Parmi ces acides forts, l'acide sulfurique, l'acide paratoluène-sulfonique, l'acide perchlorique sont les plus utilisés.

15 L'hydroxylation du phénol effectuée dans les conditions décrites conduit à un mélange d'hydroquinone et de pyrocatechine, avec prédominance de celle-ci puisque le rapport hydroquinone/pyrocatechine varie le plus souvent entre 0,3 et 0,7.

On a proposé, selon FR-A 2 266 683, un perfectionnement à ce procédé qui consiste à effectuer l'hydroxylation, en présence d'une cétone. Il en résulte une amélioration du rendement de la réaction en hydroquinone et pyrocatechine. Toutefois, tous les exemples décrits conduisent à une quantité plus importante de pyrocatechine par rapport à celle d'hydroquinone.

Les procédés connus conduisent donc principalement à la pyrocatechine.

25 Il s'avère que pour répondre à la demande du marché qui est fluctuante, il est important, de disposer d'un procédé industriel permettant d'augmenter la production d'hydroquinone formée par rapport à la quantité de pyrocatechine.

Afin d'apporter une solution à ce problème technique, la demanderesse a proposé dans FR-A 2 667 598, un procédé permettant d'accroître la quantité d'hydroquinone formée par rapport à la quantité de pyrocatechine et d'obtenir dans sa variante préférentielle, plus d'hydroquinone que de pyrocatechine.

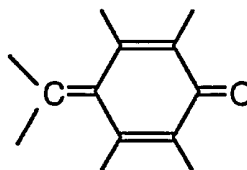
Ledit procédé consiste à effectuer l'hydroxylation du phénol en présence d'une quantité efficace d'un acide fort, ledit procédé étant caractérisé par le fait que la réaction est conduite en présence d'un composé cétonique choisi parmi la benzophénone et les benzophénones dont les atomes d'hydrogène du noyau aromatique peuvent être substitués par un groupe électro-donneur.

Conformément au procédé décrit dans FR-A 2 667 598, la présence du composé cétonique tel que sélectionné, lors de l'hydroxylation du phénol joue sur la régiosélectivité de la réaction et des rapports hydroquinone /pyrocatéchine variant entre 1,0 et 1,13 sont avantageusement obtenus.

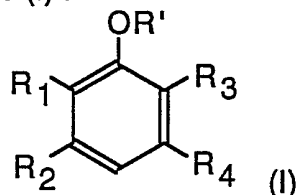
- 5 Poursuivant ses recherches, la demanderesse a perfectionné l'invention et propose un procédé permettant d'obtenir des rapports hydroquinone/pyrocatéchine encore plus élevés.

10 Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'hydroxylation d'un composé phénolique présentant un atome d'hydrogène en position para, par réaction du composé phénolique de départ avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'une quantité efficace d'un acide fort, ledit procédé étant caractérisé par le fait que la réaction est conduite en présence d'une

- 15 Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "fuchsone", tout composé chimique comportant le motif méthylène-1,4 quinone suivant



La présente invention s'applique tout particulièrement au composé phénolique de formule générale (I) :



20

dans ladite formule (I) :

- la position en para est libre,
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant quelconque,
- 25 - deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 4 à 7 atomes de carbone,
- R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical carbocyclique éventuellement substitué
- 30 qui peut être un radical cycloalkyle ayant de 5 à 12 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, un radical aralkyle ayant de 7 à 14 atomes de carbone.

Le procédé de l'invention s'applique à tout composé phénolique répondant à la formule générale (I) et, plus particulièrement, aux composés phénoliques de formule (I) dans laquelle :

- le radical R' représente l'un des groupes suivants :

- 5 . un atome d'hydrogène
- . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical cyclohexyle,
- . un radical phényle,
- . un radical benzyle,

10 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent R<sub>0</sub>, l'un des groupes suivants :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle,
- 15 isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy,
- 20 éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
- . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un radical de formule :

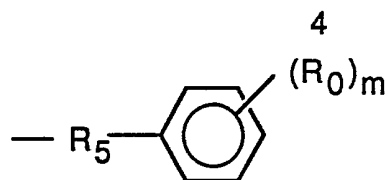
- R<sub>5</sub>-OH
- R<sub>5</sub>-COOR<sub>6</sub>
- 25 -R<sub>5</sub>-X
- R<sub>5</sub>-CF<sub>3</sub>

dans lesdites formules, R<sub>5</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène,

30 isopropylène, isopropylidène ; R<sub>6</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent R<sub>7</sub>, l'un des radicaux plus complexes suivants :

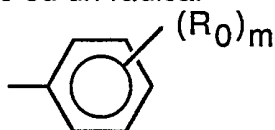
- 35 . un radical cyclohexyle,
- . un radical de formule



dans lequel R<sub>5</sub> représente un lien

valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène et R<sub>0</sub> ayant la

- 5 . un radical - R<sub>5</sub> - A - R<sub>8</sub> dans lequel R<sub>5</sub> a la signification donnée précédemment, R<sub>8</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical



- 10 et A symbolise l'un des groupes suivants :  
 - O - , - COO - , - OCOO - , - SO<sub>2</sub> - , - CO - N - ,  
 |  
 R<sub>9</sub>

dans ces formules, R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical

- 15 alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle,  
 - deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant 6 atomes de carbone,

- 20 Le composé phénolique de formule (I) peut être porteur d'un ou plusieurs substituants. Des exemples de substituants sont donnés ci-dessus mais cette liste ne présente aucun caractère limitatif. N'importe quel substituant peut être présent sur le cycle dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit désiré.

- 25 Parmi les composés de formule (I), on met en oeuvre plus particulièrement ceux répondant à la formule (I) dans laquelle :

- le radical R' représente l'un des groupes suivants :

- 30 . un atome d'hydrogène  
 . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,  
 . un radical cyclohexyle,  
 . un radical phényle,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :

- . un atome d'hydrogène,  
 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,.

- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- . un groupe hydroxyle,
- . un atome d'halogène,
- . un groupe -CF<sub>3</sub>

- 5       . un radical cyclohexyle,  
           . un radical phényle,

- deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.

- 10       Encore plus préférentiellement, on choisit les composés de formule (I) dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène et R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy et R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un atome d'hydrogène.

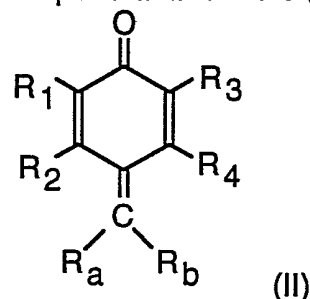
- 15       A titre illustratif de composés phénoliques de formule (I) susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut mentionner plus particulièrement :

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un atome d'hydrogène, tels que le phénol ou l'anisole,
- ceux répondant à la formule (I) avec un substituant sur le cycle benzénique, tels que l'ortho-crésol, le métacrésol, le méthoxy-2 phénol, l'éthyl-2 phénol, l'éthyl-3 phénol, le propyl-2 phénol, le sec-butyl-2 phénol, le tert-butyl-2 phénol, le tert-butyl-3 phénol, le méthoxy-2 phénol, le méthoxy-3 phénol, le salicylate de méthyle, le chloro-2 phénol, le chloro-3 phénol,
- ceux répondant à la formule (I) avec deux substituants sur le cycle benzénique, tels que le diméthyl-2,3 phénol, le diméthyl-2,5 phénol, le diméthyl-2,6 phénol, le diméthyl-3,5 phénol, le dichloro-2,3 phénol, le dichloro-2,5 phénol, le dichloro-2,6 phénol, le dichloro-3,5 phénol,
- ceux répondant à la formule (I) avec trois substituants sur le cycle benzénique, tels que le triméthyl-2,3,5 phénol, le triméthyl-2,3,6 phénol, le ditert-butyl-2,6 phénol, le ditert-butyl-3,5 phénol, le trichloro-2,3,5 phénol, le trichloro-2,3,6 phénol,
- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment un cycle benzénique, tels que l'hydroxy-1 naphthalène,
- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical de type R<sub>7</sub>, tels que le phénoxy-2 phénol, le phénoxy-3 phénol.

Parmi les composés phénoliques de formule (I) qui pourront être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer à titre non limitatif, le phénol, l'anisole, l'orthocrésol, le métacrésol.

Comme mentionné précédemment, la caractéristique du procédé de l'invention consiste à mettre en oeuvre une fuchsone, à titre de catalyseur.

Plus spécifiquement, elle répond à la formule (II) suivante :



5 . dans ladite formules (II), les différents symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_a$  et  $R_b$  ont la signification suivante :

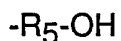
- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant quelconque,
- les deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de
- 10 carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 4 à 7 atomes de carbone,
- $R_a$  et  $R_b$ , identiques ou différents sont des radicaux hydrocarbonés ayant
- 15 chacun de 3 à 30 atomes de carbone ; les atomes de carbone de chaque radical  $R_a$  et  $R_b$  en position  $\alpha$  par rapport à l'atome de carbone qui les porte, étant des carbones tertiaires.

Parmi les composés de formule (II), on met en oeuvre plus particulièrement ceux répondant à la formule (II) dans laquelle :

-  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent  $R_0$ , l'un des groupes

20 suivants :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de
- préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle,
- isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 25 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de
- préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy,
- éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
- 30 . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un radical de formule :



-R<sub>5</sub>-X

-R<sub>5</sub>-CF<sub>3</sub>

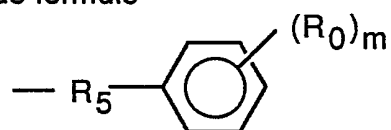
5 dans lesdites formules, R<sub>5</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; R<sub>6</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent R<sub>7</sub>, l'un des radicaux

10 plus complexes suivants :

. un radical cyclohexyle,

. un radical de formule

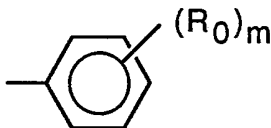


dans lequel R<sub>5</sub> représente un lien

15 valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène et R<sub>0</sub> ayant la signification donnée précédemment et m est un nombre entier de 0 à 4,

. un radical - R<sub>5</sub> - A - R<sub>8</sub> dans lequel R<sub>5</sub> a la signification donnée précédemment, R<sub>8</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de

20 1 à 6 atomes de carbone ou un radical



et A symbolise l'un des groupes suivants :

- O - , - COO - , - OCOO - , - SO<sub>2</sub> - , - CO - N - ,

25

I  
R<sub>9</sub>

dans ces formules, R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical

alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle,

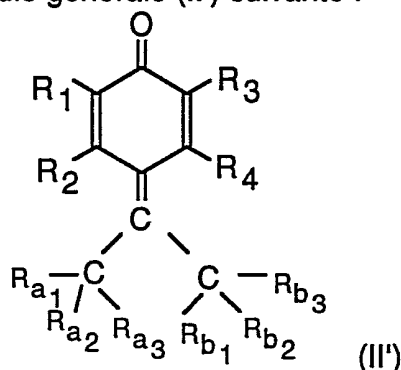
. dans ladite formule (II), les deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant 6 atomes de carbone,

30

A titre d'exemples de radicaux R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub> convenant bien à la présente invention, on peut citer entre autres, les radicaux alkyle ramifiés ayant au moins 3 atomes de carbone et les radicaux aryle ayant au moins 6 atomes de carbone et

plus particulièrement les radicaux tert-butyle, tert-pentyle, tert-hexyle ou phényle éventuellement substitué.

Les fuchsones convenant à la présente invention peuvent être représentées plus précisément par la formule générale (II') suivante :

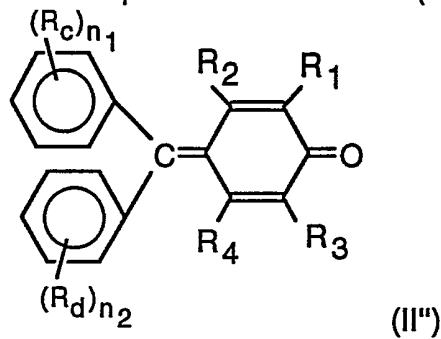


dans ladite formule (II') :

- $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  et  $R_{b1}$ ,  $R_{b2}$ ,  $R_{b3}$  identiques ou différents, représentent des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, des radicaux cyclohexyle, phényle ou naphthyle éventuellement substitués,
- $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  d'une part et  $R_{b1}$ ,  $R_{b2}$ ,  $R_{b3}$ , d'autre part peuvent former ensemble et l'atome de carbone qui les porte un cycle benzénique ou naphthalénique éventuellement substitué ; éventuellement les deux groupes  $R_{a1}$  et  $R_{b1}$  peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe  $-CH_2-$  formant ainsi un cycle qui peut être saturé ou insaturé.
- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - . un groupe hydroxyle,
  - . un atome d'halogène,
  - . un groupe  $-CF_3$
  - . un radical cyclohexyle,
  - . un radical phényle,
- deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.

Encore plus préférentiellement, on choisit les composés de formule (II') dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy et  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène.

Parmi toutes les fuchsones répondant à la formule (II), on fait appel tout particulièrement aux fuchsones répondant à la formule (II'') suivante :



dans ladite formule (II'') :

- 5 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone,.
  - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - 10 . un groupe hydroxyle,
  - . un atome d'halogène,
  - . un groupe -CF<sub>3</sub>
  - . un radical cyclohexyle,
  - . un radical phényle,
  - 15 - deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.
  - R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
  - 20 - n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> identiques ou différents est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3,
  - éventuellement les atomes de carbone de R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub> situés en position β par rapport à l'atome de carbone qui les porte, peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe - CH<sub>2</sub> - formant ainsi un cycle qui peut être saturé mais aussi insaturé.
  - 25 On entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).
  - Le groupe électro-donneur est choisi de telle sorte qu'il ne réagisse pas dans les conditions d'acidité de l'invention.
  - 30 Des exemples de groupes électro-donneurs convenant bien à l'invention sont les suivants :
    - les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- le radical phényle,
- les radicaux alkoxy  $R_{10} - O$  dans lesquels  $R_{10}$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou le radical phényle,
- le groupe hydroxyle,
- l'atome de fluor.

5

Comme exemples de fuchsones particulièrement adaptées à l'invention, on peut citer tout particulièrement les fuchsones répondant à la formule générale (II') dans laquelle  $R_c$  et  $R_d$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur ;  $R_c$  et  $R_d$  étant de préférence en position 4,4' et  $n_1, n_2$  identiques ou différents sont égaux à 0 ou 1.

10

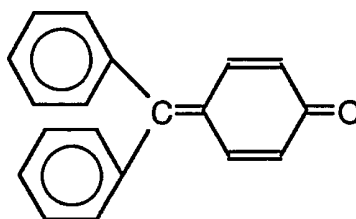
On fait appel préférentiellement aux fuchsones répondant à la formule (II') dans laquelle  $R_c$  et  $R_d$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, tert-butyle, phényle ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un groupe hydroxyle ;  $R_c$  et  $R_d$  étant de préférence en position 3,3'

15

ou 4,4'.

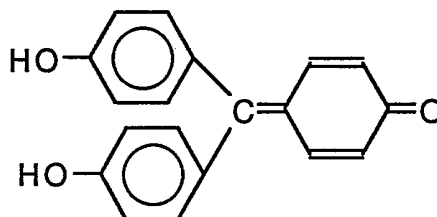
Comme exemples spécifiques de fuchsones qui peuvent être utilisées dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- la diphenylfuchsone :

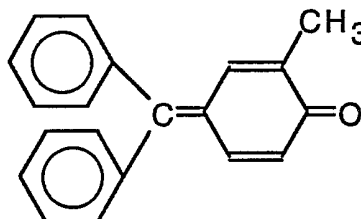


20

- l'acide rosolique



- la diphenylméthylfuchsone



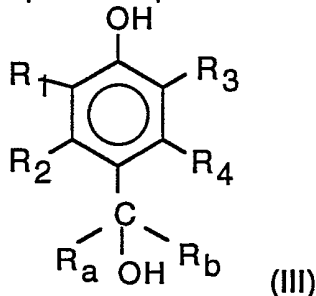
25

On peut faire appel dans le procédé de l'invention à toute fuchsone et notamment celles qui sont décrites dans la littérature par I. S. IOFFE et al [J. Gen. Chem. URSS, 19, p.917-28 (1949)] et H. BURTON et al [J. Chem. Soc., 3089-3090 (1955)].

5 En ce qui concerne le choix du catalyseur, il y a lieu de choisir la nature de la fuchsone de telle sorte qu'elle libère un composé aromatique dihydroxylé de même nature que celui que l'on souhaite préparer par hydroxylation ultérieure du composé phénolique de départ.

On ne sortira pas du cadre de la présente invention, à remplacer la  
10 fuchsone de départ symbolisée par la formule (II) par le carbinol correspondant : celui-ci se déshydratant dans les conditions de l'invention, il conduit à la formule précitée.

Ledit carbinol peut être représenté par la formule suivante (III) :



15 . dans ladite formule (III), les différents symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_a$  et  $R_b$  ont les significations données précédemment.

Conformément au procédé de l'invention, la présence de fuchsone au cours  
20 du procédé d'hydroxylation du composé phénolique de formule (I), joue sur la régiosélectivité de l'invention.

Ledit composé est mis en oeuvre en quantité catalytique.

Généralement, la quantité de fuchsone de formule (II) exprimée en moles  
25 par mole de peroxyde d'hydrogène est inférieure à 1,0 mole par mole de peroxyde d'hydrogène. Elle est comprise entre  $1 \cdot 10^{-3}$  mole et 1,0, de préférence entre 0,05 et 0,5.

Le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre selon l'invention peut être sous forme de solution aqueuse ou de solution organique.

Les solutions aqueuses étant commercialement plus facilement disponibles  
30 sont utilisées, de préférence.

La concentration de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène bien que non critique en soi est choisie de façon à introduire le moins d'eau possible dans le milieu réactionnel. On utilise généralement une solution aqueuse de peroxyde

d'hydrogène à au moins 20 % en poids de  $H_2O_2$  et, de préférence, aux environs de 70 %.

La quantité de peroxyde d'hydrogène peut aller jusqu'à 1 mole de  $H_2O_2$  pour 1 mole de composé phénolique de formule (I).

- 5 Il est cependant préférable pour obtenir un rendement industriellement acceptable d'utiliser un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/ composé phénolique de formule (I) de 0,01 à 0,3 et, de préférence, de 0,05 à 0,10.

Afin d'avoir une vitesse de réaction suffisante, on limite la teneur initiale du milieu en eau à 20 % en poids et, de préférence, à 10 % en poids.

- 10 Les teneurs pondérales indiquées sont exprimées par rapport au mélange composé phénolique de formule (I)/peroxyde d'hydrogène/eau.

Cette eau initiale correspond à l'eau introduite avec les réactifs et notamment avec le peroxyde d'hydrogène.

- Intervient dans le procédé de l'invention, un acide fort. Par acide fort, on désigne dans la présente invention, un acide présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence, inférieur à - 1,0.

Le pKa est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base, lorsque l'eau est utilisée comme solvant.

- Parmi les acides répondant à cette définition, il est préférable d'utiliser ceux qui sont stables vis-à-vis de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

- On peut citer plus particulièrement les oxyacides halogénés ou non tels que l'acide sulfurique, l'acide pyrosulfurique, l'acide perchlorique, les acides halogénosulfoniques tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide éthanedisulfonique, l'acide benzènesulfonique, les acides benzènedisulfoniques, les acides toluènesulfoniques, les acides naphtalènesulfoniques et les acides naphtalènedisulfoniques.

- Parmi ces acides, on utilisera de préférence l'acide perchlorique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide chlorosulfonique, l'acide fluorosulfonique, l'acide méthanesulfonique.

On choisit, tout particulièrement, l'acide perchlorique ou l'acide trifluorométhanesulfonique.

- La quantité d'acide exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de peroxyde d'hydrogène peut varier entre environ  $1.10^{-4}$  et environ 1,0.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à choisir un rapport  $H^+/H_2O_2$  compris entre  $1.10^{-3}$  et 0,1.

Conformément au procédé de l'invention, il est possible selon une variante de l'invention de mettre en oeuvre un solvant organique aprotique polaire présentant certaines caractéristiques de polarité et de basicité ; la présence dudit solvant pouvant améliorer la régio-sélectivité de la réaction.

5 Une première variante du procédé de l'invention consiste à faire appel à un solvant organique polaire et peu basique c'est-à-dire présentant une polarité telle que sa constante diélectrique est supérieure ou égale à 20 et une basicité telle qu'il possède un "nombre donneur" inférieur à 25.

10 Une deuxième variante du procédé de l'invention consiste à faire appel à un solvant organique peu polaire mais basique c'est-à-dire présentant une polarité telle que sa constante diélectrique est inférieure à environ 20 et une basicité telle qu'il possède un "nombre donneur" supérieur ou égal à 15 et inférieur à 25.

Plusieurs impératifs président au choix du solvant organique.

15 Une première caractéristique du solvant organique est qu'il soit aprotique et stable dans le milieu réactionnel.

On entend par solvant aprotique, un solvant qui, dans la théorie de Lewis n'a pas de protons à libérer.

20 Sont exclus de la présente invention, les solvants qui ne sont pas stables dans le milieu réactionnel et qui se dégradent soit par oxydation, soit par hydrolyse. A titre d'exemples de solvants réactionnels ne convenant pas à l'invention, on peut citer les solvants de type ester dérivés des acides carboxyliques tels que notamment l'acétate de méthyle ou d'éthyle, le phtalate de méthyle ou d'éthyle, le benzoate de méthyle etc...

25 Les solvants organiques convenant pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, doivent répondre à certaines exigences au niveau de leur polarité et de leur basicité qui est caractérisée par le nombre donneur.

Une première classe de solvants organiques convenant tout à fait bien à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, sont les solvants organiques polaires et peu basiques.

30 On choisit, conformément à l'invention, un solvant organique qui présente une constante diélectrique supérieure ou égale à 20. La borne supérieure ne présente aucun caractère critique. On préfère faire appel à un solvant organique ayant une constante diélectrique élevée, de préférence comprise entre 25 et 75.

35 Le solvant organique présentant les caractéristiques de polarité précitées doit également satisfaire à certaines conditions de basicité. En effet, ledit solvant ne doit pas être trop basique. Pour déterminer si un solvant satisfait à cette exigence, on apprécie sa basicité en se référant au "nombre donneur". On choisit un solvant organique polaire présentant un nombre donneur inférieur à 25, de

préférence inférieur ou égal à 20. La borne inférieure ne présente aucun caractère critique. On choisit, de préférence, un solvant organique ayant un nombre donneur compris entre 2 et 17.

En ce qui concerne l'autre classe de solvants revendiqués, les caractéristiques desdits solvants sont définies ci-après.

Les solvants appartenant à cette catégorie sont des solvants organiques peu polaires mais basiques.

On choisit, conformément à l'invention, un solvant organique qui présente une constante diélectrique inférieure à environ 20. La borne inférieure ne présente aucun caractère critique. On préfère faire appel à un solvant organique ayant une constante diélectrique faible, de préférence comprise entre 2 et 15.

En ce qui concerne sa basicité, elle doit être telle qu'il possède un "nombre donneur" supérieur ou égal à 15 et inférieur à 25. On choisit, de préférence, un solvant organique ayant un nombre donneur compris entre 15 et 25.

Afin de déterminer si le solvant organique répond aux conditions de constante diélectrique énoncées ci-dessus, on peut se reporter, entre autres, aux tables de l'ouvrage : Techniques of Chemistry, II - Organic solvents - p. 536 et suivantes, 3<sup>ème</sup> édition (1970).

Pour ce qui des exigences concernant la basicité du solvant organique à mettre en oeuvre, on rappellera que le "nombre donneur" ou "donor number" désigné de manière abrégée DN, donne une indication sur le caractère nucléophile du solvant et révèle son aptitude à donner son doublet.

Dans l'ouvrage de Christian REINHARDT, [Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH p.19 (1988)], on trouve la définition du "donor number" qui est défini comme le négatif ( $-\Delta H$ ) de l'enthalpie (Kcal/mol) de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine, dans une solution diluée de dichloroéthane.

Comme exemples de solvants organiques aprotiques, polaires répondant aux caractéristiques de basicité précitées, susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- les composés nitrés tels que le nitrométhane, le nitroéthane, le nitro-1 propane, le nitro-2 propane ou leurs mélanges, le nitrobenzène,
- les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le cyanure de benzyle,
- la tétraméthylène sulfone (sulfolane),
- le carbonate de propylène.

On peut également utiliser un mélange de solvants.

Parmi les solvants précités, on met en oeuvre, préférentiellement, l'acétonitrile.

En ce qui concerne l'autre classe de solvants revendiqués, on donne, ci-après, des exemples de solvants aprotiques peu polaires et basiques susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention :

- les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou diméthoxy-1,2 éthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou diméthoxy-1,5 oxa-3 pentane), le dioxane, le tétrahydrofurane,
- les esters neutres phosphoriques tels que, notamment, le phosphate de triméthyle, le phosphate de triéthyle, le phosphate de butyle, le phosphate de triisobutyle, le phosphate de tripentyle,
- le carbonate d'éthylène.

On peut également utiliser un mélange de solvants.

La quantité de solvant organique à mettre en oeuvre est déterminée en fonction de la nature du solvant organique choisi.

Ainsi, lors de la mise en oeuvre d'un solvant organique polaire mais peu basique, elle est déterminée de telle sorte que le rapport molaire entre le nombre de moles de solvant organique et le nombre de moles de composé phénolique de formule (I) varie entre 0,1 et 2,0, de préférence, entre 0,25 et 1,0.

Si l'on fait appel à un solvant organique peu polaire et basique, la quantité mise en oeuvre est déterminée de telle sorte que le rapport molaire entre le nombre de moles de solvant organique et le nombre de moles de composé phénolique de formule (I) varie entre 0,01 et 0,25, de préférence, entre 0,025 et 0,15.

En ce qui concerne les conditions de mise en oeuvre du peroxyde d'hydrogène et de la fuchsone répondant à la formule (II), celles-ci correspondent à ce qui est décrit précédemment.

Conformément au procédé de l'invention, on réalise l'hydroxylation du composé phénolique de formule (I) à une température qui peut être comprise entre 45°C et 150°C.

Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à choisir la température entre 60°C et 110°C.

La réaction est conduite avantageusement sous pression atmosphérique.

D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en oeuvre de façon continue ou discontinue.

Les différents réactifs peuvent être introduits dans n'importe quel ordre. D'une manière préférée, on choisit l'ordre des réactifs suivants : on introduit le composé phénolique de formule (I), la fuchsone de formule (II) et le catalyseur acide.

5 On porte le milieu réactionnel à la température désirée puis l'on ajoute la solution de peroxyde d'hydrogène, de manière progressive.

En fin de réaction, le composé phénolique non transformé, et la cétone formée sont séparés des produits d'hydroxylation par les moyens usuels, notamment, par distillation.

10

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

Les exemples qui suivent, illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples, les abréviations suivantes signifient :

15 
$$TT = \frac{\text{nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées}}{\text{nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites}} \%$$

20 
$$RT_{HQ} = \frac{\text{nombre de moles d'hydroquinone formées}}{\text{nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées}} \%$$

25 
$$RT_{PC} = \frac{\text{nombre de moles de pyrocatechine formées}}{\text{nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées}} \%$$

## EXEMPLES

30 On donne, ci-après, le protocole opératoire qui va être suivi dans tous les exemples.

Dans un ballon en verre de 100 ml muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, on charge :

- 47 g (0,50 mol) de phénol,
- 35 - x g d'une fuchsone de formule (II).

On introduit ensuite y g d'acide fort (acide perchlorique) et éventuellement z g de solvant aprotique.

Les différentes quantités (x, y et z) peuvent être déterminées à partir des indications données dans les tableaux récapitulatifs.

On porte le mélange réactionnel à la température réactionnelle choisie 75°C (sauf indication contraire), tout en le maintenant sous agitation à 1200 tours/mn.

On introduit par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée, en 2 minutes, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 70,5 % en poids en une quantité également précisée dans les tableaux suivants.

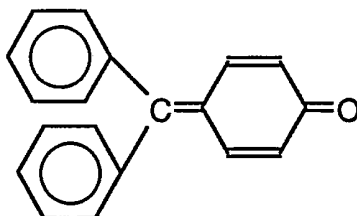
On maintient le mélange réactionnel sous agitation, à 75°C, pendant la durée mentionnée dans les tableaux suivants.

On refroidit alors le mélange réactionnel et l'on effectue le dosage des produits de réaction : le peroxyde d'hydrogène résiduel est dosé par iodométrie et les diphénols formés sont dosés par chromatographie liquide, haute performance.

#### Exemples 1 à 4

Dans ces quatre exemples, on réalise l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'acide perchlorique et en l'absence de solvant organique.

La fuchsone mise en oeuvre est la diphénylfuchsone répondant à la formule suivante :



Les essais sont conduits selon le protocole opératoire précédemment défini.

Toutes les conditions et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (I) suivant :

Tableau I

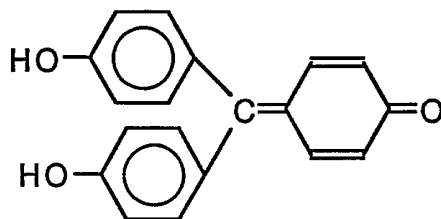
Hydroxylation du phénol par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Acide perchlorique/Diphénylfuchstone

| Réf. | Fuchstone de formule<br>(II)<br>[Rapport molaire<br>fuchstone /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] | Solvant organique<br>[rapport molaire<br>solvant organique/<br>phénol] | Rapport<br>molaire<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /phénol | Rapport<br>molaire<br>H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Durée | TT  | RT <sub>HQ</sub> | RT <sub>PC</sub> | Rapport<br>HQ/PC |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------|-----|------------------|------------------|------------------|
| 1    | Diphénylfuchstone<br>0,240                                                                     | sans                                                                   | 5,2.10 <sup>-2</sup>                                        | 1,1.10 <sup>-2</sup>                                                | 30 mn | 100 | 46,0             | 31,5             | 1,46             |
| 1    | Diphénylfuchstone<br>0,240                                                                     | sans                                                                   | 5,2.10 <sup>-2</sup>                                        | 1,1.10 <sup>-2</sup>                                                | 30 mn | 100 | 46,0             | 31,5             | 1,46             |
| 3    | Diphénylfuchstone<br>0,199                                                                     | sans                                                                   | 5,25.10 <sup>-2</sup>                                       | 0,79.10 <sup>-2</sup>                                               | 60 mn | 100 | 47,5             | 34,5             | 1,37             |
| 4    | Diphénylfuchstone<br>0,100                                                                     | sans                                                                   | 5,01.10 <sup>-2</sup>                                       | 0,84.10 <sup>-2</sup>                                               | 60 mn | 100 | 42,5             | 40,0             | 1,06             |

Exemples 5 et 6

Dans cette série d'exemples, on conduit l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'acide perchlorique et en l'absence de solvant organique.

- 5 La fuchsone mise en oeuvre est l'acide rosolique répondant à la formule suivante :



Les essais sont conduits selon le protocole opératoire précédemment défini.

Toutes les conditions et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau

- 10 (II) suivant :

Tableau II

Hydroxylation du phénol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Acide perchlorique/Acide rosolique

| Réf. | Fuchsone de<br>formule(II)<br>[Rapport molaire<br>Fuchsone/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] | Solvant organique<br>[rapport molaire<br>solvant organique/<br>phénol] | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ /phénol | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ | Durée     | TT   | RT <sub>HQ</sub> | RT <sub>PC</sub> | Rapport<br>HQ/PC |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------|------|------------------|------------------|------------------|
| 5    | Acide rosolique (0,25)                                                               | sans                                                                   | 5,0                                                  | 0,47                                                    | 180<br>mn | 99,5 | 40,0             | 31,5             | 1,27             |
| 6    | Acide rosolique (0,25)                                                               | sans                                                                   | 5,0                                                  | 1,15                                                    | 30 mn     | 100  | 38,0             | 31,0             | 1,22             |

**Exemple 7**

Dans cet exemple, on réalise l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'acide perchlorique et d'un solvant organique polaire et peu basique tel que l'acétonitrile.

- 5 La fuchsone mise en oeuvre est la diphénylfuchsone définie dans l'exemple 1.

L'essai est conduit selon le protocole opératoire précédemment défini.

Toutes les conditions et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III) suivant :

Tableau III

Hydroxylation du phénol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Acide perchlorique/Diphénylfuchsone

| Réf. | Fuchsone de<br>formule(II)<br>[Rapport molaire<br>fuchsone/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] | Solvant organique<br>[rapport molaire<br>solvant organique/<br>phénol] | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ /phénol | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ | Durée     | TT   | RT <sub>HQ</sub> | RT <sub>PC</sub> | Rapport<br>HQ/PC |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------|------|------------------|------------------|------------------|
| 7    | Diphénylfuchsone<br>(0,25)                                                           | Acétonitrile (0,50)                                                    | 5,1.10 <sup>-2</sup>                                 | 1,3.10 <sup>-2</sup>                                    | 180<br>mn | 98,5 | 56,0             | 28,5             | 2,0              |

**Exemple 8**

Dans cet exemple, on conduit l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'acide perchlorique et d'un solvant organique peu polaire et basique tel que l'oxyde de diisopropyle.

5        La fuchsone mise en oeuvre est la diphénylfuchsone définie dans l'exemple 1.

L'essai est conduit selon le protocole opératoire précédemment défini.

Toutes les conditions et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV) suivant :

10

Tableau IV

Hydroxylation du phénol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Acide perchlorique/Diphénylfuchsone

| Réf. | Fuchsone de formule<br>(II)<br>[Rapport molaire<br>Fuchsone/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] | Solvant organique<br>[rapport molaire<br>solvant organique/<br>phénol] | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ /phénol | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ | Durée     | TT   | RT <sub>HQ</sub> | RT <sub>PC</sub> | Rapport<br>HQ/PC |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------|------|------------------|------------------|------------------|
| 8    | Diphénylfuchsone<br>(0,25)                                                            | Oxyde de<br>diisopropyle (0,51)                                        | $5,0 \cdot 10^{-2}$                                  | $1,25 \cdot 10^{-2}$                                    | 180<br>mn | 99,5 | 39,0             | 25,0             | 1,6              |

**Exemple 9**

Dans cet exemple, on conduit opère comme dans les exemples 1 à 4 mais en remplaçant la diphénylfuchsone par le carbinol correspondant.

Toutes les conditions et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau  
5 (V) suivant :

Tableau V

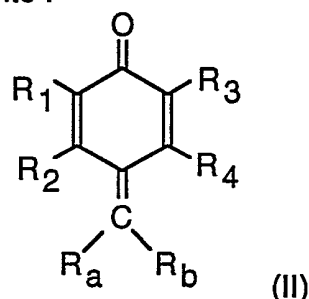
Hydroxylation du phénol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Acide perchlorique/Carbinol de diphenylfuchstone

| Réf. | Carbinol de formule (III)<br>[Rapport molaire<br>Carbinol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] | Solvant organique<br>[rapport molaire<br>solvant organique/<br>phénol] | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ /phénol | Rapport<br>molaire<br>$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ | Durée     | TT   | RT <sub>HQ</sub> | RT <sub>PC</sub> | Rapport<br>HQ/PC |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------|------|------------------|------------------|------------------|
| 9    | Carbinol de<br>diphenylfuchstone<br>(0,245)                                         | sans                                                                   | $5,2 \cdot 10^{-2}$                                  | $0,37 \cdot 10^{-2}$                                    | 100<br>mn | 99,0 | 47,0             | 30,0             | 1,57             |

REVENDECATIONS

1 - Procédé d'hydroxylation d'un composé phénolique présentant un atome  
 d'hydrogène en position para, par réaction du composé phénolique de départ  
 5 avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'une quantité efficace d'un acide  
 fort, ledit procédé étant caractérisé par le fait que la réaction est conduite en  
 présence d'une quantité efficace d'une fuchsone.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la fuchsone  
 10 répond à la formule (II) suivante :



. dans ladite formules (II), les différents symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_a$  et  $R_b$  ont la  
 signification suivante :

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent un atome  
 15 d'hydrogène ou un substituant quelconque,
- les deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de  
 carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone  
 qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 4 à 7  
 atomes de carbone,
- 20 -  $R_a$  et  $R_b$ , identiques ou différents sont des radicaux hydrocarbonés ayant  
 chacun de 3 à 30 atomes de carbone ; les atomes de carbone de chaque  
 radical  $R_a$  et  $R_b$  en position  $\alpha$  par rapport à l'atome de carbone qui les  
 porte, étant des carbones tertiaires.

25 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que la  
 fuchsone est une fuchsone répondant à la formule (II) dans laquelle :

-  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent  $R_0$ , l'un des groupes  
 suivants :

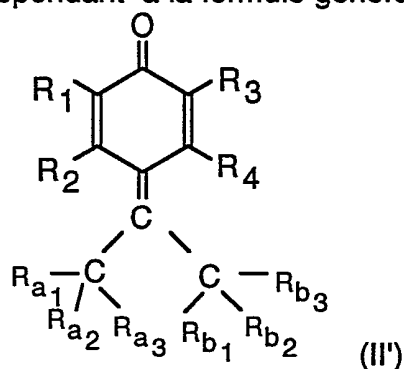
- . un atome d'hydrogène,
- 30 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de  
 préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle,  
 isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,



dans ces formules,  $R_g$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle, dans ladite formule (II), les deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant 6 atomes de carbone,

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule (II) dans laquelle  $R_a$  et  $R_b$  représente un radical alkyle ramifié ayant au moins 3 atomes de carbone ou un radical aryle ayant au moins 6 atomes de carbone, de préférence un radical tert-butyle, tert-pentyle, tert-hexyle ou phényle éventuellement substitué.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule générale (II') suivante :



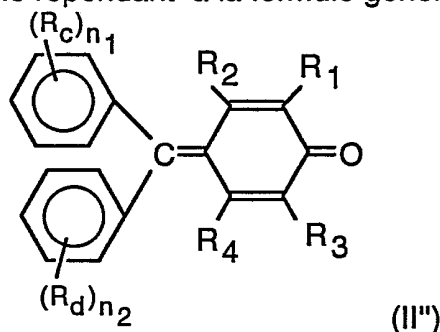
dans ladite formule (II') :

- $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  et  $R_{b1}$ ,  $R_{b2}$ ,  $R_{b3}$  identiques ou différents, représentent des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, des radicaux cyclohexyle, phényle ou naphthyle éventuellement substitués,
- $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  d'une part et  $R_{b1}$ ,  $R_{b2}$ ,  $R_{b3}$ , d'autre part peuvent former ensemble et l'atome de carbone qui les porte un cycle benzénique ou naphthalénique éventuellement substitué ; éventuellement les deux groupes  $R_{a1}$  et  $R_{b1}$  peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe  $-CH_2-$  formant ainsi un cycle qui peut être saturé ou insaturé.
- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,.
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- . un groupe hydroxyle,

- . un atome d'halogène,
  - . un groupe  $-\text{CF}_3$
  - . un radical cyclohexyle,
  - . un radical phényle,
- 5 - deux groupes  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  et/ou  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule (II) dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy et  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent un atome d'hydrogène.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule générale (II'') suivante :



dans ladite formule (II'') :

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :
- . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone,,
  - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - . un groupe hydroxyle,
  - . un atome d'halogène,
  - . un groupe  $-\text{CF}_3$
  - . un radical cyclohexyle,
  - . un radical phényle,
- deux groupes  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  et/ou  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.
- $\text{R}_c$  et  $\text{R}_d$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,

- $n_1, n_2$  identiques ou différents est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3,
- éventuellement les atomes de carbone de  $R_C$  et  $R_D$  situés en position  $\beta$  par rapport à l'atome de carbone qui les porte, peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe -  $CH_2$  - formant ainsi un cycle qui peut être saturé

5 mais aussi insaturé.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule générale (II') dans laquelle  $R_C$  et  $R_D$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe  
10 électro-donneur ;  $R_C$  et  $R_D$  étant de préférence en position 4,4' et  $n_1, n_2$  identiques ou différents sont égaux à 0 ou 1.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que la fuchsone est une fuchsone répondant à la formule générale (II') dans laquelle  $R_C$   
15 et  $R_D$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, tert-butyle, phényle ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un groupe hydroxyle ;  $R_C$  et  $R_D$  étant de préférence en position 3,3' ou 4,4'.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que la fuchsone répondant à la formule générale (II') est :

- la diphenylfuchsone
- l'acide rosolique
- la diphenylméthylfuchsone

25 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé par le fait que la quantité de fuchsone de formule (II) exprimée en moles par mole de peroxyde d'hydrogène est inférieure à 1,0 mole par mole de peroxyde d'hydrogène, de préférence entre 0,05 et 0,5.

30 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que l'acide fort est un acide présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence, inférieur à - 1,0.

35 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que l'acide fort est un oxyacide halogéné ou non tel que l'acide sulfurique, l'acide pyrosulfurique, l'acide perchlorique, un acide halogénosulfonique tel que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique,

l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide éthanedisulfonique, l'acide benzènesulfonique, les acides benzènedisulfoniques, les acides toluènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques et les acides naphthalènedisulfoniques.

5

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que l'acide fort est l'acide perchlorique ou l'acide trifluorométhanesulfonique.

10 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait que la quantité d'acide est telle que le rapport  $H^+/H_2O_2$  est compris entre environ  $1.10^{-4}$  et environ 1,0, de préférence, entre  $1.10^{-3}$  et 0,1.

15 16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé par le fait que le rapport molaire  $H_2O_2$ /composé phénolique de formule (I) est compris entre 0,01 et 0,3, de préférence entre 0,05 et 0,10.

20 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que la réaction est conduite en présence d'un solvant organique, aprotique, polaire, présentant une polarité telle que sa constante diélectrique est supérieure ou égale à 20 et une basicité telle qu'il possède un "nombre donneur" inférieur à 25.

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire a une constante diélectrique comprise entre 25 et 75.

25 19 - Procédé selon l'une des revendications 17 et 18 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire a un nombre donneur inférieur ou égal à 20, de préférence, compris entre 2 et 17.

30 20 - Procédé selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire est choisi parmi les composés nitrés, les nitriles aliphatiques ou aromatiques, la tétraméthylène sulfone, le carbonate de propylène.

35 21 - Procédé selon l'une des revendications 17 à 20 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire est choisi parmi les solvants suivants : le nitrométhane, le nitroéthane, le nitro-1 propane, le nitro-2 propane ou leurs mélanges, le nitrobenzène, l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le

benzonitrile, le cyanure de benzyle, la tétraméthylène sulfone (sulfolane), le carbonate de propylène.

5 22 - Procédé selon l'une des revendications 17 à 21 caractérisé par le fait que la quantité de solvant mis en oeuvre est telle que le rapport molaire entre le nombre de moles de solvant organique et le nombre de moles de composé phénolique de formule (I) varie entre 0,1 et 2,0, de préférence, entre 0,25 et 1,0.

10 23 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que la réaction est conduite en présence d'un solvant organique, aprotique, polaire, présentant une polarité telle que sa constante diélectrique est inférieure à environ 20 et une basicité telle qu'il possède un "nombre donneur" supérieur ou égal à 15 et inférieur à 25.

15 24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire a une constante diélectrique comprise entre 2 et 15.

20 25 - Procédé selon l'une des revendications 23 et 24 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire a un nombre donneur compris entre 15 et 25.

25 26 - Procédé selon l'une des revendications 23 à 25 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire est choisi parmi les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les esters neutres phosphoriques, le carbonate d'éthylène.

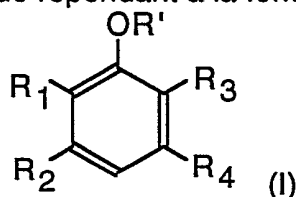
30 27 - Procédé selon l'une des revendications 23 à 26 caractérisé par le fait que le solvant organique polaire est choisi parmi les solvants suivants : l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou diméthoxy-1,2 éthane), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou diméthoxy-1,5 oxa-3 pentane), le dioxane, le tétrahydrofuranne, le phosphate de triméthyle, le phosphate de triéthyle, le phosphate de butyle, le phosphate de triisobutyle, le phosphate de tripentyle, le carbonate d'éthylène.

35 28 - Procédé selon l'une des revendications 23 à 27 caractérisé par le fait que la quantité de solvant mis en oeuvre est telle que le rapport molaire entre le nombre

de moles de solvant organique et le nombre de moles de composé phénolique de formule (I) varie entre 0,01 et 0,25, de préférence, entre 0,025 et 0,15.

29 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 28 caractérisé par le fait que l'on opère à une température comprise entre 45°C et 150°C, de préférence, entre 60°C et 110°C.

30 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 29 caractérisé par le fait que le composé phénolique présentant au moins un atome d'hydrogène en position para est un composé phénolique répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- la position en para est libre,
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant quelconque,
- deux groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et/ou R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 4 à 7 atomes de carbone,
- R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical carbocyclique éventuellement substitué qui peut être un radical cycloalkyle ayant de 5 à 12 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, un radical aralkyle ayant de 7 à 14 atomes de carbone.

31 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 30 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule générale (I) dans laquelle :

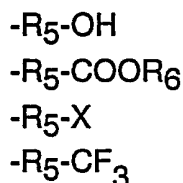
- le radical R' représente l'un des groupes suivants :

- . un atome d'hydrogène
- . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical cyclohexyle,
- . un radical phényle,
- . un radical benzyle,

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents représentent R<sub>0</sub>, l'un des groupes suivants :

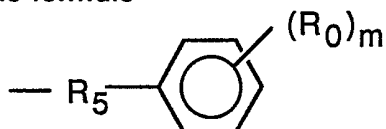
- . un atome d'hydrogène,

- 5 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 5 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- 5 . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
- 10 . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- 10 . un radical de formule :

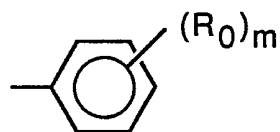


- 15 dans lesdites formules,  $R_5$  représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ;  $R_6$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.
- 20 -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent  $R_7$ , l'un des radicaux plus complexes suivants :

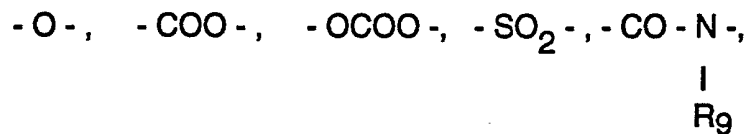
- . un radical cyclohexyle,
- . un radical de formule



- 25 dans lequel  $R_5$  représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène et  $R_0$  ayant la signification donnée précédemment et m est un nombre entier de 0 à 4,
- 30 . un radical -  $R_5$  - A -  $R_8$  dans lequel  $R_5$  a la signification donnée précédemment,  $R_8$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical



et A symbolise l'un des groupes suivants :



- dans ces formules,  $R_9$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical cyclohexyle ou phényle.
- 5 - deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant 6 atomes de carbone,
- 10 32 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 31 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule générale (I) dans laquelle :
- le radical  $R'$  représente l'un des groupes suivants :
    - . un atome d'hydrogène
    - . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
    - 15 . un radical cyclohexyle,
    - . un radical phényle,
    - $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents représentent l'un des groupes suivants :
      - . un atome d'hydrogène,
      - 20 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,.
      - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
      - . un groupe hydroxyle,
      - . un atome d'halogène,
      - . un groupe  $-CF_3$
      - 25 . un radical cyclohexyle,
      - . un radical phényle,
      - deux groupes  $R_1$  et  $R_2$  et/ou  $R_3$  et  $R_4$  placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique.
- 30 33 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 32 caractérisé par le fait que le composé phénolique répond à la formule générale (I) dans laquelle  $R'$  représente un atome d'hydrogène et  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy et  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent
- 35 un atome d'hydrogène.
- 34 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 33 caractérisé par le fait que le composé phénolique est le phénol, l'anisole, l'ortho-crésol, le métacrésol.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9300119  
FA 480039

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                             | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                          |                                                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | FR-A-2 336 364 (RHONE-POULENC)<br><br>* exemples 8,9 *<br>---                                                                                                                                               | 1, 11, 12,<br>13, 14,<br>15, 16,<br>29, 30,<br>31, 32,<br>33, 34 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 3,<br>16 Juillet 1990, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 23364n,<br>page 606 ;colonne 2 ;<br>* abrégé *<br>& JP-A-2 078 641 (MITSUI PETROCHEMICAL<br>INDUSTRIES)<br>--- | 1-34                                                             |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP-A-0 480 800 (RHONE-POULENC CHIMIE)<br>* le document en entier *<br>---                                                                                                                                   | 1-34                                                             |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | FR-A-2 071 464 (RHONE-POULENC)<br>* le document en entier *<br>---                                                                                                                                          | 1-34                                                             |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | FR-A-2 266 683 (UBE INDUSTRIES)<br>* le document en entier *<br>-----                                                                                                                                       | 1-34                                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                             | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5)                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                             | C07C                                                             |
| Date d'achèvement de la recherche<br>26 AOUT 1993                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                             | Examinateur<br>HEYWOOD C.J.                                      |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication<br>ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br><br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                                                                                             |                                                                  |