

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001721A3

NUMERO DE DEPOT : 8700235

Classif. Internat.: C07C

Date de délivrance : 20 Février 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 11 Mars 1987 à 14h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT
Weissfrauenstrasse 9, 6000 FRANKFURT/M. 1(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN MICHEL, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA
SAUVENIERE 85/042 - 4000 LIEGE.

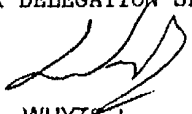
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE TRIHYDROXYBENZENES.

INVENTEUR(S) : Prescher Günter, Liesingstrasse 2, 6450 Hanau 9 (DE); Ritter Gebhard, Fürstenbergstrasse 2, 6450 Hanau 9 (DE); Sauerstein Holger, Goethestrasse 1, 6451 Grosskrotzenburg (DE)

Priorité(s) 11.03.86 DE DEA 3607924

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

Bruxelles, le 20 Février 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur

Procédé de préparation de trihydroxybenzènes.

L'invention concerne la préparation du 1,2,3-trihydroxybenzène (pyrogallol) et du 1,2,4-trihydroxybenzène (hydroxyhydroquinone).

5 Ces deux substances sont connues comme agents réducteurs puissants et, par conséquent, elles sont utilisées dans l'industrie : le pyrogallol est utilisé en photographie et en lithographie, en galvanotechnique et pour des préparations cosmétiques,
10 ainsi que pour certains insecticides ; l'hydroxyhydroquinone est utilisée comme stabilisant, comme anti-oxydant et comme inhibiteur de polymérisation et, par suite de sa plus faible toxicité comparativement au pyrogallol, elle est également utilisée dans
15 l'industrie cosmétique (ULLMANN, 4e édition, volume 18, page 223).

Jusqu'à présent, la méthode d'obtention industrielle la plus importante pour le pyrogallol a été la décarboxylation de l'acide gallique obtenu
20 naturellement dont la quantité est toutefois limitée et qui est même très coûteux.

En conséquence, depuis longtemps déjà, il s'est avéré nécessaire de pouvoir préparer le pyrogallol également par synthèse. Déjà depuis
25 presque 100 ans, on a porté de l'intérêt à une réaction entre le résorcinol et le peroxyde d'hydrogène

sans pour autant aboutir à un résultat.

En 1887, Wurster n'a obtenu absolument aucun produit, mais il a indiqué que le résorcinol serait presque détruit rapidement par le peroxyde d'hydrogène (B, 20, 1887, page 2938). Par la suite, 5 en 1912, H.v. Liebig a décrit la formation d'un vernis brun foncé répondant à la formule $C_{18}H_{14}O_8$ auquel on a donné le nom de "Resorcinbraun" (= brun de résorcinol).

10 Il a admis que, conformément au lacmoïde ou au bleu de résorcinol obtenu à partir de résorcinol, de peroxyde d'hydrogène et d'ammoniac, il était également polymoléculaire (J. Pr. [2] 85, page 258). Toutefois, R. Hettinger a alors démontré que 15 le produit lacmoïde n'était pas homogène (Biochem. Z. 65, page 177 ((1914))).

Etant donné que la réaction effectuée sans catalyseur n'a pas conduit à un produit défini, elle a été effectuée en présence de catalyseurs tels que, 20 par exemple, le ferrosulfate et, en l'occurrence, on n'a constaté qu'une luminescence ; des indications complémentaires ont fait défaut (Z. anorg. Ch. 199, pages 400/403, 1931).

Lorsqu'on a utilisé l'acide tungstique 25 comme catalyseur, on a obtenu l'acide maléique et l'anhydride carbonique (J. Indian Chem. Soc. 19, ((1942)) page 499) et, en présence d'hydroxyde de sodium aqueux, avec le peroxydisulfate de potassium, on n'a obtenu que l'anhydride carbonique (Atti X 30 Congr. int. Chim. Rom, 1938, volume 3, pages 682 et suivantes).

En 1963, lors de l'examen des produits d'autoxydation du résorcinol en solution ammoniacale, examen qu'il a également effectué avec du peroxyde 35 d'hydrogène, Musso a admis des composés condensés

(phénoxazones) comme produits finals (B, 96, pages 1579 et suivantes ((1963))).

5 Lors d'un examen cinétique ultérieur de la réaction entre le résorcinol et le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions Cu(II) et à des pH de 10,7 à 12,7, comme produit final, on a indiqué expérimentalement une dihydroxytriquinone. En outre, on a constaté qu'à un pH de 9 seulement, la réaction se déroulait de manière extraordinairement
10 lente (Inorg. Chim. Acta, volume 99, 1985, pages 217 et suivantes). L'essai entrepris en vue d'effectuer l'hydroxylation du résorcinol et du peroxyde d'hydrogène avec les fluorocétones hautement toxiques comme catalyseurs, a conduit, en fait, à une très
15 faible formation de trihydroxybenzènes mais, malgré ces catalyseurs, au moins 90% du peroxyde d'hydrogène ayant réagi n'ont pas permis d'effectuer la réaction pour aboutir aux produits désirés (JP-PS 50-151-832 [1975]).

20 Selon ces publications parues entre 1887 et 1985 concernant la réaction entre le résorcinol et le peroxyde d'hydrogène, les spécialistes ont dû, par conséquent, admettre qu'en l'occurrence, il s'était formé de nombreux composés qui, en majeure
25 partie, n'étaient pas déterminés nettement et que cette réaction était appropriée pour la préparation (et déjà même non pas à l'échelle industrielle) du pyrogallol et de l'hydroxyhydroquinone.

En conséquence, les spécialistes sont
30 également passés à des méthodes tout à fait différentes pour préparer le pyrogallol, par exemple, par chauffage de diaminophénols déterminés dans des conditions acides (DE-OS 24 45 336), par désalkylation de pyrogalloléthers préparés de manière coûteuse à
35 l'intervention d'éthers aromatiques plusieurs

fois halogénés (DE-OS 26 27 874), au moyen de dérivés tétrahalogénés de la cyclohexanone et par leur hydrolyse catalysée par une base (DE-OS 26 53 446). On a également décrit l'oxydation d'un hydroxyaldéhyde

5 aromatique monovalent ou bivalent que l'on a tout d'abord dû préparer de manière spéciale, dans des conditions basiques, notamment avec du peroxyde d'hydrogène (EU-PS 0 025 659).

Malgré les dépenses consenties pour ces

10 procédés en partie à plusieurs étapes, les rendements en pyrogallol et en hydroxyhydroquinone ont laissé fortement à désirer et aucun de ces procédés n'était techniquement approprié pour la préparation des deux substances.

Or, l'invention a pour objet la préparation

15 du pyrogallol et de l'hydroxyhydroquinone sans devoir consentir des dépenses, par oxydation de résorcinol avec du peroxyde d'hydrogène.

A présent, on a trouvé que l'on pouvait

20 réaliser cet objet en mettant du résorcinol en contact avec du peroxyde d'hydrogène aqueux à une température d'au moins 60°C, la quantité d'eau initiale du mélange se situant, avant le début de la réaction, entre 0,1 et 36% en poids, rapporté au mélange.

Il est favorable de mettre le résorcinol

25 en contact avec le peroxyde d'hydrogène aqueux à une température d'au moins 80°C. Dès le début, on peut même adopter des températures allant jusqu'à 150°C. Lorsqu'on utilise des températures plus

30 élevées encore, on doit toutefois procéder à un chauffage supplémentaire. Lors de la mise en contact du résorcinol et du peroxyde d'hydrogène aqueux, il s'est avéré particulièrement favorable d'adopter des températures initiales se situant dans l'intervalle compris

35 entre 110 et 120°C. Les températures plus élevées

devant être adoptées selon l'invention ont apparemment orienté la réaction vers la formation de trihydroxybenzènes. Toutefois, les quantités d'eau présentes avant le début de la réaction exercent également une influence sur cette dernière.

Des quantités d'eau préférées avant le début de la réaction se situent entre 0,5 et 1,5% en poids, rapporté au mélange de résorcinol et de peroxyde d'hydrogène, des quantités d'eau particulièrement préférées se situant entre 0,8 et 10% en poids et des quantités d'eau tout particulièrement préférées se situant entre 0,8 et 6% en poids.

Selon cette méthode, l'utilisation d'une masse fondue de résorcinol était particulièrement efficace. De même, dans l'intervalle de températures mentionné, on a pu utiliser des solutions aqueuses saturées de résorcinol (par exemple, saturées à 80 ou 100°C). Toutefois, les temps de réaction s'élèvent généralement à mesure que la teneur en eau augmente (voir, par exemple, les exemples 2 et 6).

De même, les rendements sont influencés par la teneur en eau. En fait, cette influence n'entre pas en considération lorsqu'on utilise une masse fondue de résorcinol (voir exemples 2 à 4) mais, lorsqu'on utilise une solution saturée, on observe nettement une réduction du rendement (voir exemples 6 et 7).

Dans les cas mentionnés, on a utilisé le même rapport molaire entre le résorcinol et le peroxyde d'hydrogène (à 100%), notamment 10:1. Ce rapport se situe normalement à 5 à 20:1 ; un rapport de 10 à 20:1 est préféré. Toutefois, étant donné qu'à un rapport molaire de 10:1, on obtient de très bons résultats, pour une réalisation à l'échelle industrielle, ce rapport molaire est préféré, car ainsi

la quantité de résorcinol devant être mis en circulation n'est pas exagérément grande.

On utilise le peroxyde d'hydrogène aqueux dans des solutions habituelles à 20-85% en poids, de préférence, à 30-85% en poids de peroxyde d'hydrogène.

Grâce au procédé selon l'invention, pour la première fois, il est devenu possible de préparer directement (c'est-à-dire sans utiliser un catalyseur), à partir de résorcinol et de peroxyde d'hydrogène aqueux, les 1,2,3- et 1,2,4-trihydroxybenzènes et ce, avec de très bons rendements, uniquement en adoptant des températures plus élevées et une faible teneur en eau avant le début de la réaction. Un tel résultat n'était nullement prévisible d'après les insuccès selon l'état de la technique au cours des 100 dernières années.

Les exemples ci-après ont pour but d'illustrer davantage l'invention. Ces exemples font également ressortir nettement l'influence de la température et de la teneur en eau sur la réaction.

Exemple 1

On chauffe 110 g (1 mole) de résorcinol à 110°C. A cette masse fondue, tout en agitant, on ajoute 2,52 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. Ensuite, la température régnant dans la solution réactionnelle s'élève à 133°C. Au terme de la réaction exothermique, après 10 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 97,8%. Le mélange réactionnel contient alors 5,5 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 0,85 g de pyrogallol, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 99,2%, rapporté au peroxyde d'hydrogène ayant réagi.

Le rapport entre l'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est de 6,4:1.

Exemple 2

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 110°C. A cette masse fondue, tout en agitant, on ajoute 2,43 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. Dans ce cas, la température régnant dans la solution réactionnelle s'élève à 162°C. Au terme de la réaction exothermique, après 10 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 99,8%. Le mélange réactionnel contient alors 4,8 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 0,95 g de pyrogallol, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 91,1%, rapporté au peroxyde d'hydrogène ayant réagi.

Le rapport entre l'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est de 5,0:1.

Exemple 3

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 110°C. A cette masse fondue agitée, on ajoute 2 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 85%. La température régnant dans la solution réactionnelle s'élève ensuite à 135°C. Au terme de la réaction exothermique, après 10 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 98%. Le mélange réactionnel contient alors 4,65 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 1,1 g de pyrogallol, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 93%, rapporté au peroxyde d'hydrogène ayant réagi.

Le rapport entre l'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est de 4,2:1.

Exemple 4

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 110°C. A cette masse fondue agitée, on ajoute

5,7 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 30%.

La température régnant dans la solution réactionnelle s'élève ensuite à 137°C. Au terme de la réaction

exothermique, après 10 minutes, on détermine un taux

5 de transformation de peroxyde d'hydrogène de 99%.

Le mélange réactionnel contient alors 4,68 g de

1,2,4-trihydroxybenzène et 1,35 g de pyrogallol,

ce qui correspond à un rendement global en trihydroxy-

benzènes de 96%, rapporté au peroxyde d'hydrogène

10 ayant réagi.

Le rapport entre l'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est de 3,4:1.

Exemple 5

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol

15 à 110°C sous une atmosphère de N₂. A cette masse

fondue agitée, on ajoute 4,86 g (0,1 mole) de peroxyde

d'hydrogène à 70%. La température régnant dans la

solution réactionnelle s'élève ensuite à 175°C.

Après 10 minutes, on détermine un taux de transfor-

20 mation de peroxyde d'hydrogène de 100%. Le mélange

réactionnel contient alors 7,93 g de 1,2,4-trihydroxy-

benzène et 2,52 g de pyrogallol, ce qui correspond

à un rendement global en trihydroxybenzènes de 83%,

rapporté au peroxyde d'hydrogène utilisé. Le rapport

25 entre l'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est

de 3,1:1.

Exemple 6

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol

à 100°C et on ajoute 6 g d'eau. A cette solution

30 saturée, tout en agitant vigoureusement, on ajoute

2,52 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%.

La température régnant dans la solution réactionnelle

s'élève ensuite à 112°C. Après 20 minutes, on

détermine un taux de transformation de peroxyde

35 d'hydrogène de 100%. Le mélange réactionnel contient

alors 3,54 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 1,06 g de pyrogallol, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 70,3%, rapporté au peroxyde d'hydrogène utilisé. Le rapport entre
5 1'hydroxyhydroquinone et le pyrogallol est de 3,3:1.

Exemple 7

On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 100°C et on ajoute 6 g d'eau. A cette solution saturée de résorcinol dans l'eau, tout en agitant
10 vigoureusement, on ajoute 5,67 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 30%. La température régnant dans la solution s'élève ensuite à 106°C. Après 20 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 100%. Le mélange réactionnel contient alors 2,7 g de 1,2,4-trihydroxy-
15 benzène et 1,55 g de 1,2,3-trihydroxybenzène, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 66,8%, rapporté au peroxyde d'hydrogène utilisé. Le rapport entre 1'hydroxyhydroquinone
20 et le pyrogallol est de 1,74:1.

Exemple 8

A 30°C, on dissout 11 g (0,1 mole) de résorcinol dans 20 g d'eau et on ajoute 4,86 g (0,1 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. Après
25 un temps de réaction de 3 heures à 30°C, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 60%, cependant qu'il ne s'est formé aucune quantité décelable de trihydroxybenzènes. Au terme de cette période, on élève la température à 80°C. Après un
30 temps de réaction d'une heure, le peroxyde d'hydrogène a alors complètement réagi en formant une faible quantité de trihydroxybenzènes (< 10%).

Exemple 9

A 80°C, on dissout 11 g (0,1 mole) de
35 résorcinol dans 20 g d'eau et on ajoute 4,86 g

(0,1 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. Au cours de la phase de chauffage, on observe déjà une coloration brune. La température régnant dans la solution réactionnelle s'élève ensuite à 90°C.

5 Après 10 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 100%. Le mélange réactionnel contient des quantités extrêmement faibles ($< 10\%$) de trihydroxybenzènes.

Exemple 10

10 On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 80°C et on les dissout avec 8 g d'eau. A cette solution saturée, tout en agitant vigoureusement, on ajoute 2,43 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. La température ne s'élève pas au cours de
15 toute la réaction.

 Après 20 ou 60 minutes, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 92,9% ou de 100%. Le mélange réactionnel contient alors 4,33 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 1,0 g
20 de 1,2,3-trihydroxybenzène, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes de 84%, rapporté au peroxyde d'hydrogène utilisé.

Exemple 11

25 On chauffe 55 g (0,5 mole) de résorcinol à 60°C et on ajoute 13 g d'eau. A cette solution saturée, tout en agitant vigoureusement, on ajoute 2,43 g (0,05 mole) de peroxyde d'hydrogène à 70%. La température régnant dans la solution réactionnelle ne s'élève pas après l'addition. Après une période
30 totale de 4 heures, on détermine un taux de transformation de peroxyde d'hydrogène de 98,2%. Le mélange réactionnel contient alors 2,26 g de 1,2,4-trihydroxybenzène et 0,6 g de 1,2,3-trihydroxybenzène, ce qui correspond à un rendement global en trihydroxybenzènes
35 de 45%, rapporté au peroxyde d'hydrogène utilisé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de 1,2,3-
et 1,2,4-trihydroxybenzènes par hydroxylation de
résorcinol avec du peroxyde d'hydrogène, caractérisé
5 en ce que, à des températures d'au moins 60°C, on
met du résorcinol en contact avec du peroxyde d'hy-
drogène aqueux, la quantité initiale d'eau du mélange
de résorcinol et de peroxyde d'hydrogène se situant,
avant le début de la réaction, entre 0,1 et 36% en
10 poids, rapporté au mélange.
2. Procédé selon la revendication 1, ca-
ractérisé en ce qu'on met le résorcinol et le peroxyde
d'hydrogène en contact l'un avec l'autre à une
température d'au moins 80°C.
- 15 3. Procédé selon les revendications 1
et 2, caractérisé en ce qu'on met le résorcinol en
contact avec le peroxyde d'hydrogène à une tempéra-
ture de 110 à 120°C.
4. Procédé selon les revendications 1
20 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise le résorcinol
sous forme de sa masse fondue.
5. Procédé selon les revendications 1
à 4, caractérisé en ce que les quantités d'eau avant
le début de la réaction se situent entre 0,5 et 15%
25 en poids, rapporté au mélange de résorcinol et de

peroxyde d'hydrogène.

- 5 6. Procédé selon les revendications 1
à 5, caractérisé en ce que les quantités d'eau se
situent entre 0,8 et 10% en poids, de préférence,
entre 0,8 et 6% en poids, rapporté au mélange de
résorcinol et de peroxyde d'hydrogène.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BE 8700235
B0 106

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 138 735 (HAARMANN & REIMER) * Revendication 1; exemple 1 *	1	C 07 C 37/60 C 07 C 39/10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 106, 30 juillet 1980, page 149 C 20; & JP-A-55 69 529 (KOGYO GIJUTSUIN (JAPAN)) 26-05-1980	1	
A	US-A-4 387 252 (JUPE et al.) * Revendication 1; colonne 1, lignes 5-12 *	1	
A	US-A-3 959 388 (DE HEIJ et al.) * Revendication 1 *	1	
A	EP-A-0 122 374 (DEGUSSA) * Revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 07 C 37/00 C 07 C 39/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18-07-1989		KLAG M.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 8700235,
B0 106

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25/07/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 2138735	01-03-73	FR-A- 2148253	11-03-73
US-A- 4387252	07-06-83	DE-A- 2942366	30-04-81
		EP-A, B 0027593	29-04-81
		JP-A- 56065837	03-06-81
US-A- 3959388	25-05-76	GB-A- 1451317	29-09-76
		CA-A- 1009256	26-04-77
		DE-A, B, C 2362694	20-06-74
		FR-A, B 2210597	12-07-74
		JP-A- 49094637	09-09-74
		NL-A- 7317137	20-06-74
EP-A- 0122374	24-10-84	DE-A, C 3308769	13-09-84
		CA-A- 1201449	04-03-86
		DE-A- 3466384	29-10-87
		JP-A- 59170026	26-09-84
		US-A- 4533766	06-08-85