



⑫ FASCICULE DU BREVET A5



615 899

⑳ Numéro de la demande: 15954/76

㉓ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

㉒ Date de dépôt: 17.12.1976

㉐ Priorité(s): 19.12.1975 FR 75 39783

㉒ Inventeur(s):
Michel Costantini, Lyon (FR)
Adrien Dromard, Paris (FR)
Michel Jouffret, Francheville-le-Bas (FR)

㉔ Brevet délivré le: 29.02.1980

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 29.02.1980

㉔ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

㉔ Procédé de préparation de triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4.

㉕ On prépare la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 par oxydation de la β -isophorone en phase liquide, à l'aide d'oxygène moléculaire ou d'un gaz qui en contient, en présence d'une base et de noir de carbone comme catalyseur.

La triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 est un intermédiaire dans la synthèse de la vitamine E.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 par oxydation en phase liquide de la β -isophorone au moyen d'oxygène moléculaire ou d'un gaz qui en contient, en présence d'une base, caractérisé en ce que l'on opère en présence de noir de carbone comme catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le noir de carbone a une surface spécifique comprise entre 20 et 2000 m²/g.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de noir de carbone représente de 0,001 à 20% en poids de la masse réactionnelle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la base est choisie dans le groupe des hydroxydes alcalins, des hydroxydes d'ammonium quaternaire, des amines, des bases azotées hétérocycliques.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise une amine aliphatique dans laquelle chaque radical hydrocarboné comporte de 1 à 8 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'amine aliphatique est une alcoylamine secondaire ou tertiaire.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'amine utilisée est choisie dans le groupe de la triméthylamine, triéthylamine, diéthylamine, diisopropylamine, diisobutylamine.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de base exprimée en moles par mole de β -isophorone est d'au moins 0,01 et, de préférence, d'au moins 0,1.

9. Procédé selon l'une des revendication 1 à 8, caractérisé en ce que la température est comprise entre 0 et 100° C et la pression partielle d'oxygène entre 0,1 et 50 bars.

La présente invention a trait à un procédé de préparation de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 à partir de la β -isophorone [triméthyl-3,5,5 cyclohexène-3 one-1].

L'intérêt pratique de cette dicétone réside dans la possibilité de l'aromatiser en triméthylhydroquinone, qui est un produit intermédiaire important dans la synthèse de la vitamine E. Le passage de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 à la triméthylhydroquinone peut être réalisé, selon le procédé décrit dans la demande de brevet allemand N° 2149159, par action d'un agent d'acylation en présence d'un acide protonique de pKa < 3, ou d'un acide de Lewis, puis hydrolyse du diester résultant.

Pour la préparation de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4, on a proposé diverses voies qui partent soit de l' α -isophorone (triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1), soit de la β -isophorone qui est obtenue aisément par isomérisation de l' α -isophorone en soumettant celle-là à une distillation lente en présence d'un acide sulfonique (cf. brevet français N° 1446246). Ainsi, selon le brevet français N° 2213264, on peut effectuer l'oxydation de l' α -isophorone au moyen de chromate ou de bichromate d'un métal alcalin ou d'anhydride chromique dans un mélange d'acide et d'anhydride acétique. Ce procédé exige la mise en œuvre d'un gros excès d'agent oxydant par rapport à la cétone de départ pour obtenir des rendements voisins de 50% par rapport à l' α -isophorone engagée. Par ailleurs, le traitement décrit en vue d'isoler le composé dicétonique qui consiste, après avoir versé le mélange réactionnel sur de la glace, à extraire la phase organique à l'aide d'éther s'est révélé laborieux du fait de la présence de l'acide acétique. Il y a lieu de noter encore que la manipulation et la mise en œuvre pour l'oxydation de solutions de composés du chrome tels que ceux précités dans des mélanges acide/anhydride acétique sont des opérations qui peuvent présenter des risques d'explosion

[Cf. J.C. Dawber, «Chemistry and Industry», p. 973 (1964)], et que l'excès d'agent d'oxydation est difficilement récupérable. Pour les raisons qui viennent d'être évoquées, ce procédé est difficilement applicable à l'échelle industrielle.

On a décrit plusieurs procédés de préparation de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 par oxydation de la β -isophorone. Dans le brevet français N° 1446246, on a proposé d'oxyder cette cétone à l'aide d'oxygène en opérant en milieu alcoolique en présence d'un sel de cuivre-II, de pyridine et d'une amine tertiaire; la méthode possède cependant le désavantage de ne donner le composé dicétonique qu'avec un mauvais rendement de l'ordre de 30%.

Dans la demande de brevet français publiée sous le N° 2253730, on a décrit un procédé d'oxydation de la β -isophorone en triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 par l'oxygène moléculaire ou un gaz qui en contient, comme l'air, en présence d'un catalyseur consistant en un dérivé d'un métal de transition (oxyde, sel ou complexe) tel que le vanadium, le chrome, le cuivre, le manganèse, le fer, le cobalt ou le nickel, lequel dérivé peut être utilisé seul ou déposé sur les supports usuels, et notamment la silice, le charbon, les carbonates ou les bicarbonates de calcium ou de magnésium ou la terre de diatomées. Les meilleurs résultats sont obtenus en phase homogène, c'est-à-dire lorsqu'on utilise comme catalyseur un dérivé métallique soluble dans le milieu réactionnel tel que les sels métalliques d'acides carboxyliques (acétates) ou les acétylacétonates. Cependant, même dans ces conditions revendiquées comme étant les meilleures, les rendements restent médiocres puisqu'ils ne dépassent pas 55% rapportés à la β -isophorone soumise à l'oxydation, malgré des durées de réaction si longues que ce procédé perd tout intérêt industriel. On peut également passer de la β -isophorone à la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 de manière indirecte, par exemple en procédant au traitement de la cétone de départ avec un peracide organique, puis à l'hydrolyse alcaline du produit résultant, et en oxydant ensuite l'hydroxy-4 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 formée précédemment au moyen d'anhydride chromique [cf. brevet anglais N° 791953 et J.N. Marx et coll., «Tetrahedron», 22, suppl. 8, p. 1 (1966)]. Le passage de la β -isophorone à la dicétone exige, dans ce cas, la mise en œuvre de plusieurs étapes de la consommation de nombreux réactifs, ce qui limite l'intérêt industriel du procédé proposé.

En définitive, aucun des procédés précités ne se prête à la production industrielle de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 et l'industrie est encore à la recherche d'un procédé permettant de passer de la β -isophorone à cette cyclohexènedione avec, à la fois, de bons taux de transformation, de bons rendements en dicétone par rapport à la β -isophorone transformée et des durées de réaction relativement courtes. L'objet de la présente invention réside précisément dans un procédé ayant ces divers avantages.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé de préparation de la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 par oxydation en phase liquide de la β -isophorone au moyen d'oxygène moléculaire ou d'un gaz qui en contient, en présence d'une base, caractérisée en ce que l'on opère en présence de noir de carbone comme catalyseur.

Comme noir de carbone, on peut utiliser des charbons d'origine organique (végétale ou animale) ou minérale, tels que ceux couramment utilisés comme supports catalytiques, comme agents de décoloration des liquides organiques ou des solutions aqueuses de solutés divers ou bien encore comme agents adsorbants pour la purification de gaz. Ces différentes variétés de noir de carbone peuvent éventuellement avoir subi les traitements usuels d'activation tels que la calcination, les traitements par des acides, par la vapeur d'eau ou par l'oxygène. La surface spécifique des noirs de carbone utilisés dans le procédé de l'invention peut varier dans de larges limites; ainsi, on peut faire appel à des noirs ayant une surface spécifique comprise entre 20 et 2000 m²/g, et de préférence

entre 50 et 2000 m²/g. La dimension particulaire moyenne du catalyseur n'est pas critique et l'on peut utiliser aussi bien des poudres fines que des granulés ou des fibres; il en est de même de la porosité.

La quantité de noir de carbone exprimée par le poids de catalyseur rapporté à 100 g de masse réactionnelle peut varier dans de larges limites; ainsi, on peut utiliser de 0,001 à 20% en poids de catalyseur par rapport à la masse réactionnelle. De préférence, on utilise des quantités de noir représentant de 0,5 à 20% en poids. Cette limite de 20% pourrait d'ailleurs être dépassée sans que l'on sorte pour autant du cadre de la présente invention, mais sans que cela apporte un avantage particulier.

La température de la réaction peut varier de façon très importante. D'une manière générale, une température comprise entre 0 et 100°C convient bien; toutefois, des températures allant de 10 à 80°C, et plus particulièrement de 20 à 50°C, sont suffisantes pour obtenir de bons rendements en cyclohexènedione avec des durées de réaction relativement courtes. On peut faire varier la pression partielle d'oxygène entre 0,1 et 50 bars. Des pressions partielles comprises entre 0,5 et 25 bars conviennent bien. L'oxygène moléculaire peut être utilisé seul ou sous forme de ses mélanges avec les gaz inertes tels que l'azote ou l'argon; on peut, par exemple, utiliser de l'air éventuellement enrichi ou appauvri en oxygène.

La base utilisée pour mettre en œuvre le procédé selon la présente invention peut être une base organique ou minérale. Parmi ces dernières, on peut citer la soude, la potasse, les carbonates ou alcoolates alcalins (méthylate ou éthylate de sodium). Comme bases organiques, on peut utiliser des hydroxydes d'ammonium quaternaire (par exemple l'hydroxyde de tétraméthylammonium; l'hydroxyde de triméthylhexylammonium; l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium) ou leurs sels dérivés d'acides faibles (carbonates, acétates, par exemple). Les amines, les polyamines et les bases azotées hétérocycliques constituent une classe préférée de bases propres à la mise en œuvre du procédé selon l'invention. On peut citer des amines aliphatiques telles que la méthylamine; l'éthylamine; la propylamine; la n-butylamine; l'isobutylamine; la t-butylamine; les pentylamines; la n-hexylamine; l'éthyl-2 hexylamine; la n-décylamine; la diméthylamine; la triméthylamine; la diéthylamine; la triéthylamine; la diisobutylamine; la méthyldiéthylamine; la méthyldiisobutylamine; la tri-n-propylamine; la tri-n-butylamine; des amines cycloaliphatiques telles que la cyclohexylamine; la N-méthylcyclohexylamine; la N,N-diéthylcyclohexylamine; des amines aromatiques comme l'aniline; la diphenylamine, des amines arylaliphatiques comme la benzylamine ou la dibenzylamine. Parmi les bases hétérocycliques utilisables, on peut citer la pyridine; la pipéridine ou les N-alcoylpipéridines. Bien que de nombreuses amines et polyamines autres que celles citées précédemment à titre d'exemples non limitatifs puissent être utilisées, on fait appel de préférence à des alcoylamines dans lesquelles le ou les radicaux hydrocarbonés comprennent séparément de 1 à 8 atomes de carbone et, plus préférentiellement encore, de 1 à 4 atomes de carbone; parmi ces dernières, les amines secondaires et tertiaires conviennent tout particulièrement bien.

La quantité de base mise en œuvre peut varier dans de larges limites. En général, on utilise au moins 0,01 mole et de préférence au moins 0,1 mole de base par mole de β -isophorone. La quantité maximale de base mise en œuvre dépend dans une large mesure de sa nature. En effet, lorsqu'on utilise une amine comme base, cette dernière peut constituer le milieu de réaction, de sorte qu'il n'y a pas à proprement parler de valeur supérieure limite du rapport molaire base/ β -isophorone dans ce cas. Cette valeur dépend alors essentiellement de considérations pratiques. Dans le cas où on opère en présence d'une base minérale, ou en présence d'une base organique et d'un solvant organique, il n'est pas nécessaire que le rapport molaire base/isophorone ait une valeur supérieure à 10;

en général, une quantité de base telle que la limite supérieure de ce rapport ne dépasse pas 4 est suffisante.

La réaction peut être conduite en absence de tout solvant organique inerte ou en présence d'un tel composé. Dans ce dernier cas, on peut faire appel à un hydrocarbure aliphatique (pentane, hexane, heptane), cycloaliphatique (cyclohexane), aromatique (benzène, toluène, xylènes) ou à des hydrocarbures halogénés (chloroforme, dichloroéthanés, chlorobenzène); à des alcools (éthanol, isopropanol, t-butanol); à des éthers tels que les éthers de glycols (diméthoxy-1,2 éthane); le diglyme, le dioxanne, le tétrahydrofurane; à des cétones comme l'acétone; la cyclohexanone; l' α -isophorone; la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4 ou, comme cela a déjà été indiqué, à une base organique, et en particulier une amine. La possibilité de pouvoir utiliser l' α -isophorone comme solvant de réaction est particulièrement avantageuse, car elle permet de faire appel à des mélanges d' α - et de β -isophorone tels que ceux obtenus lors de l'isomérisation partielle de l' α -isophorone. La concentration de la β -isophorone dans le solvant mis en œuvre n'est pas critique et on la détermine de façon à assurer une productivité aussi élevée que possible de la réaction.

Sur le plan pratique, le noir de carbone peut être séparé de la masse réactionnelle par simple filtration, puis recyclé pour une nouvelle opération d'oxydation; le filtrat peut ensuite être distillé ou être soumis à un entraînement à la vapeur d'eau pour isoler la triméthylcyclohexènedione. La β -isophorone non transformée peut être, le cas échéant, réutilisée. Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement bien à une mise en œuvre continue.

Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

Exemple 1:

Dans un ballon à trois tubulures de 100 cm³ équipé d'un système d'agitation, d'un thermomètre, d'une arrivée de gaz reliée à une réserve d'oxygène, on charge:

3,5 g de β -isophorone à 96,3% en poids
25 cm³ d'acétone
1,4 cm³ de triéthylamine.

On purge l'appareil par un courant d'oxygène, puis on charge 0,9 g d'un noir de carbone actif vendu sous la dénomination commerciale Spheron 6 ayant une surface spécifique mesurée suivant la méthode d'absorption d'azote de 103 m²/g. On maintient le contenu du ballon à 20°C sous agitation et sous atmosphère d'oxygène pur; on suit en fonction du temps le volume d'oxygène absorbé. Après 3¼ h, on constate que 87% du volume théorique d'oxygène a été absorbé. La masse réactionnelle est filtrée pour séparer le noir de carbone.

Les produits présents dans le filtrat sont identifiés et dosés par chromatographie gaz-liquide; on obtient les résultats suivants:

β -isophorone non transformée: 0,51 g, soit un taux de transformation de 84,9%
 α -isophorone: 0,07 g
triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 dione-1,4: 2,7 g, soit un rendement de 85,3% par rapport à la β -isophorone transformée
triméthyl-3,5,5 hydroxy-4 cyclohexène-2 one-1: 0,15 g.

Exemple 2:

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1 on charge:

3,5 g de β -isophorone à 96,3%
25 cm³ d'acétone
1 g de triéthylamine

puis on opère selon le procédé décrit précédemment en remplaçant le noir Spheron 6 par 0,9 g de noir de carbone actif de dénomination commerciale Acticarbone 2S ayant une surface spécifique de 1100 m²/g (granulométrie 60-100 μ), 55% des pores de diamètre inférieur ou égal à 13 Å. Après 2 h 10 mn de contact, on

615 899

4

a absorbé le volume théorique d'oxygène. Après séparation du charbon actif par filtration et lavage trois fois par 15 cm³ d'acétone, on dose dans le filtrat :

β -isophorone non transformée: néant (taux de transformation: 100%)

triméthylcyclohexènedione: 2,2 g (rendement: 75,5%)

On répète l'essai précédent en réutilisant le charbon actif récupéré à la fin de la réaction; la β -isophorone est totalement transformée et on dose 2,77 g de cyclohexènedione, ce qui correspond à un rendement de 74%.