

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 529 885

②1 N° d'enregistrement national :

82 12231

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 57/02, 51/14.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 juillet 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : Jean Jenck.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Monique Varnière-Grange.

⑤4 Procédé de préparation d'acides carboxyliques β,γ -insaturés.

⑤7 Procédé de préparation d'acides carboxyliques β,γ -insaturés par carbonylation d'un diène conjugué, en présence d'eau, d'un hydracide halogéné, d'un catalyseur au palladium et d'un sel d'onium quaternaire d'un élément du groupe VB choisi parmi l'azote, le phosphore et l'arsenic, ledit élément étant quadricoordiné à des atomes de carbone et ledit sel présentant un anion choisi parmi les bases « dures » ou « intermédiaires ».

Ledit procédé convient plus particulièrement à la préparation d'acide pentène-3 oïque par carbonylation du butadiène.

FR 2 529 885 - A1

PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES β, γ - INSATURES

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acides carboxyliques β, γ - insaturés, par réaction de diènes conjugués
05 et du monoxyde de carbone en présence d'eau.

Il est connu d'après le brevet français 1 406 194 de préparer l'acide pentène-3 oïque par réaction entre le butadiène, le monoxyde de carbone et l'eau, en présence de dichlorure de bis-triphénylphosphine-palladium et d'acide chlorhydrique à une température de l'ordre de 120 à
10 140 °C et sous une pression de l'ordre de 700 bars.

Néanmoins, malgré les hautes pressions utilisées, ce procédé est peu efficace et la sélectivité en acide recherché n'est pas satisfaisante.

Il est par ailleurs connu d'après le brevet français 1 476 301 de préparer l'acide pentène-3 oïque par réaction entre le butadiène, le
15 monoxyde de carbone et l'eau, en présence de palladium, d'acide chlorhydrique et d'oxygène à une température de 100 °C et sous une pression de l'ordre de 700 bars. Si dans ces conditions on obtient une quantité appréciable d'acide pentène-3 oïque, cette méthode n'est pas satisfaisante, notamment en raison de l'utilisation d'un mélange de
20 monoxyde de carbone et d'oxygène, dangereux et de l'accroissement des risques de corrosion lié à la présence simultanée dans le milieu réactionnel d'eau, d'acide chlorhydrique et d'un oxydant. Par ailleurs, malgré les hautes pressions mises en oeuvre, ce procédé reste peu efficace et la sélectivité en acide recherché n'est pas satisfaisante.

25 La réaction précitée (carbonylation de diènes conjugués en présence d'eau) est par ailleurs décrite dans le brevet américain 3 509 209. Cette réaction est conduite en présence de palladium et d'acide chlorhydrique et, le cas échéant, de composés du fer. Toutefois cette technique n'est pas satisfaisante en raison, notamment du faible
30 taux de conversion du diène observé et de la faible sélectivité en acide recherché.

La Demanderesse a par ailleurs constaté que lorsque l'on fait réagir du butadiène, du monoxyde de carbone et de l'eau, en présence de chlorure de palladium (II) et d'acide chlorhydrique, le complexe
35 catalytique n'est pas stable : il se dégrade en granules de palladium

métallique inactif.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé de préparation d'acides carboxyliques β, γ -insaturés par carbonylation de diènes conjugués en présence d'eau permettant d'obvier aux inconvénients
05 précités et notamment de carbonyler efficacement et sélectivement les diènes conjugués en acides recherchés, dans des conditions de température et de pression relativement douces, le complexe catalytique ayant par ailleurs une stabilité satisfaisante.

La présente invention a donc pour objet un procédé de
10 préparation d'acides carboxyliques β, γ -insaturés, par carbonylation d'un diène conjugué en présence d'eau, d'un hydracide halogéné et d'un catalyseur au palladium, à une température supérieure à 60 °C et sous une pression totale (en température) supérieure à 50 bars, caractérisé en ce que :

- 15 - a) l'opération de carbonylation est réalisée en outre en présence d'un sel d'onium quaternaire d'un élément du groupe VB choisi parmi l'azote, le phosphore et l'arsenic, ledit élément étant quadricoordiné à des atomes de carbone et ledit sel présentant un anion choisi parmi les bases "dures" ou "intermédiaires",
20 - b) le catalyseur au palladium est constitué par :
 - du palladium métallique éventuellement déposé sur un support,
 - un oxyde de palladium,
 ou - un sel ou complexe de palladium
25 dont l'anion coordonné au cation palladium est une base "dure" ou "intermédiaire".

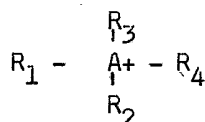
Par base "dure" ou "intermédiaire", on entend tout anion répondant à la définition classique donnée par R. PEARSON dans J. Chem. Ed., 45, 581-7 (1968), les termes "dure" et "intermédiaire"
30 ayant respectivement la signification de "hard" et de "borderline" utilisés dans cette référence.

Par cation onium quaternaire dont l'élément du groupe VB est quadricoordiné à des atomes de carbone, on entend des cations formés à partir d'azote, de phosphore ou d'arsenic et de quatre groupements
35 hydrocarbonés monovalents, identiques ou différents, dont la valence

libre est portée par un atome de carbone, chaque groupement étant relié à l'élément précité par ladite valence libre, deux quelconques de ces groupements pouvant par ailleurs former ensemble un radical unique divalent.

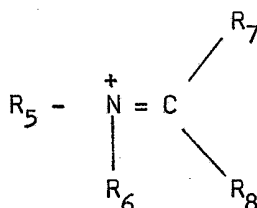
05 Pour une bonne réalisation du procédé de l'invention, le sel d'onium quaternaire présente un cation onium quaternaire répondant à l'une des formules I à III suivantes :

(I)



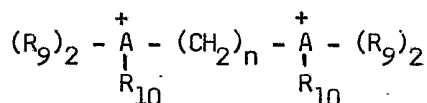
10

(II)



15

(III)



20

dans lesquelles :

- A représente un atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic,
- R_1, R_2, R_3, R_4 sont identiques ou différents et

25 représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 16 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe phényle, hydroxy, halogéno, nitro, alcoxy ou alcoxycarbonyle, le groupement alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone ;

30 - un radical alcényle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, et tout particulièrement un radical alcényle dérivé du diène conjugué mis en oeuvre ;

35 - un radical aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou des radicaux alkyles contenant de 1 à

4 atomes de carbone, alcoxy, alcoxycarbonyle, le groupement alcoxy renfermant au maximum 4 atomes de carbone ou halogéno ;

- deux desdits radicaux R_1 à R_4 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié, 05 contenant de 3 à 6 atomes de carbone ;

- R_5 , R_6 , R_7 , R_8 sont identiques ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

10 - les radicaux R_7 et R_8 pouvant former ensemble un radical alkylène contenant de 3 à 6 atomes de carbone ;

- les radicaux R_6 et R_7 ou R_6 et R_8 pouvant former ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, contenant 4 atomes de carbone et constituant avec l'atome d'azote un hétérocycle 15 azoté ;

- R_9 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle ;

- R_{10} représente :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 20 atomes de carbone, semblable ou différent de R_9 ;

- un radical alcényle linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, et tout particulièrement un radical alcényle dérivé du diène conjugué à carbonyler ;

25 - n représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 10 et de préférence inférieur ou égal à 6.

Parmi les bases "dures" ou "intermédiaires" pouvant constituer l'anion desdits sels d'onium, on peut citer les ions : F^- , ClO_4^- ,

PF_6^- , BF_4^- , $B(Ph)_4^-$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 30 $CH_3SO_3^-$, $Ph-SO_3^-$, HSO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- ,

Ph représentant un radical phényle, ainsi que tous les autres anions répondant à la définition de base "dure" ou "intermédiaire" de PEARSON.

Pour des raisons de commodité de mise en oeuvre, lesdits anions pourront être choisis parmi : PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$,

35 $CH_3SO_3^-$, $Ph-SO_3^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} , PF_6^- , Cl^- , Br^- ,

Ph ayant la signification précédente. On recourra avantageusement aux anions Cl^- et Br^- et plus particulièrement à l'anion Cl^- .

A titre d'exemple de cations onium quaternaire répondant à la formule (I) on peut citer les cations :

- 05 - tétraméthylammonium,
- triéthylméthylammonium,
- tributylméthylammonium,
- triméthylpropylammonium,
- tétraéthylammonium,
- 10 - tétrabutylammonium,
- dodécyltriméthylammonium,
- méthyltrioctylammonium,
- heptyltributylammonium,
- tétrapropylammonium,
- 15 - tétrapentylammonium,
- tétrahexylammonium,
- tétraheptylammonium,
- tétraoctylammonium,
- tétradécylammonium,
- 20 - butyltripropylammonium,
- méthyltributylammonium,
- pentyltributylammonium,
- méthyl-diéthylpropylammonium,
- éthyl-diméthylpropylammonium,
- 25 - tétradodécylammonium,
- tétraoctadécylammonium,
- hexadécyltriméthylammonium,
- benzyltriméthylammonium,
- benzyl-diméthylpropylammonium,
- 30 - benzyl-diméthyl-octylammonium,
- benzyltributylammonium,
- benzyltriéthylammonium,
- phényltriméthylammonium,
- benzyl-diméthyl-tétradécylammonium,
- 35 - benzyl-diméthyl-hexadécylammonium,

- diméthylidiphénylammonium,
- méthyltriphénylammonium,
- butène-2 yltiéthylammonium,
- N,N-diméthyl-tétraméthylènammonium,
- 05 - N,N-diéthyl-tétraméthylènammonium,
- tétraméthylphosphonium,
- tétrabutylphosphonium,
- éthyltriméthylphosphonium,
- triméthylpentylphosphonium,
- 10 - octyltriméthylphosphonium,
- dodécyltriméthylphosphonium,
- triméthylphénylphosphonium,
- diéthyl diméthylphosphonium,
- dicyclohexyl diméthylphosphonium,
- 15 - diméthylidiphénylphosphonium,
- cyclohexyltriméthylphosphonium,
- triéthylméthylphosphonium,
- méthyltri(isopropyl)phosphonium,
- méthyltri(n-propyl)phosphonium,
- 20 - méthyltri(n-butyl)phosphonium,
- méthyltri(méthyl-2 propyl)phosphonium,
- méthyltricyclohexylphosphonium,
- méthyltriphénylphosphonium,
- méthyltribenzylphosphonium,
- 25 - méthyltri(méthyl-4 phényl)phosphonium,
- méthyltrixylylphosphonium,
- diéthylméthylphénylphosphonium,
- dibenzylméthylphénylphosphonium,
- éthyltriphénylphosphonium,
- 30 - tétraéthylphosphonium,
- éthyltri(n-propyl)phosphonium,
- triéthylpentylphosphonium,
- hexadécyltributylphosphonium,
- éthyltriphénylphosphonium,
- 35 - n-butyltri(n-propyl)phosphonium,

- butyltriphénylphosphonium,
- benzyltriphénylphosphonium,
- (β -phényléthyl)diméthylphénylphosphonium,
- tétraphénylphosphonium,
- 05 - triphényl(méthyl-4 phényl)phosphonium,
- tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium,
- tétrakis(hydroxy-2 éthyl)phosphonium,
- tétraphénylarsonium.

Parmi les cations répondant à la formule (II), on peut citer les
10 cations :

- N-méthylpyridinium,
- N-éthylpyridinium,
- N-hexadécylpyridinium,
- N-méthylpicolinium.

15 Parmi les cations répondant à la formule (III), on peut citer les cations :

- bis(butène-2 yldiméthylammonium)-1,3 propane,
- bis(triméthylammonium)-1,2 éthane,
- bis(triméthylammonium)-1,3 propane,
- 20 - bis(triméthylammonium)-1,4 butane,
- bis(triméthylammonium)-1,3 butane.

Il peut être intéressant lorsque le sel d'onium choisi contient comme anion Cl^- ou Br^- , et comme cation un cation de formule (I) ou (III) dans laquelle un des radicaux R_1 à R_4 ou le radical R_{10} est
25 un radical alcényle dérivant du diène conjugué mis en oeuvre, de préparer le sel d'onium "in situ" au lieu de le préparer préalablement à l'opération de carbonylation.

En effet il est particulièrement aisé de préparer ce type de produit par action d'une amine tertiaire par exemple sur le ou les
30 produits de la réaction du diène conjugué mis en oeuvre et de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

Ainsi lorsque le diène conjugué à carbonyler est du butadiène-1,3 on pourra utiliser comme sel d'onium quaternaire du chlorure ou du bromure de butényl-trialkylammonium, qu'il sera possible
35 d'obtenir "in situ" dans le milieu de carbonylation, par action d'une

alkylamine tertiaire sur du chloro-1 ou bromo-1 butène-2 ou sur du chloro-3 ou bromo-3 butène-1 ; si l'amine tertiaire est la triéthylamine par exemple, on pourra ainsi préparer "in situ" un chlorure ou un bromure de butényltriéthylammonium.

- 05 Parmi les catalyseurs au palladium pouvant être mis en oeuvre pour réaliser le procédé faisant l'objet de l'invention, on peut citer :
- le palladium métallique déposé sur un support, tel que le charbon, l'alumine, la silice
 - les oxydes de palladium,
 - 10 - les sels ou les complexes π -allyliques de palladium, dont l'anion coordonné au cation palladium est choisi parmi les anions suivants : carboxylates tels que formiate, acétate, propionate, benzoate ; SO_4^{2-} , NO_3^- , acétylacétionate, halogénures tels Cl^- , et Br^- et, de préférence, Cl^- ;
 - 15 - ou les complexes de palladium zéro comprenant des ligands organiques ne contenant pas d'éléments du groupe VB, complexes tels que le bis(dibenzalacétone) palladium ou le bis(cyclooctadiène-1,5) palladium.

Le procédé faisant l'objet de l'invention est tout particulièrement intéressant pour la préparation d'acides carboxyliques β, γ -insaturés dérivés des diènes conjugués présentant dans leur molécule le squelette butadiène-1,3:

Parmi les diènes conjugués présentant dans leur molécule le squelette butadiène-1,3, on peut citer :

- les diènes aliphatiques linéaires ou ramifiés, contenant de 4 à 12 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 8 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupes inertes tels que : phényle, cyclohexyle, nitro et oxo ;
- les diènes cycliques contenant de 6 à 8 atomes de carbone.

Comme exemples concrets de diènes conjugués, on peut citer : le butadiène-1,3, l'isoprène, le pipérylène, l'hexadiène-1,3, l'hexadiène-2,4, le chloroprène, le cyclohexyl-1 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, l'octadiène-2,4, le méthyl-3 pentadiène-1,3, le méthyl-2 pentadiène-2,4, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,3.

L'opération de carbonylation est favorablement réalisée en présence d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et tout particulièrement

en présence d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique peut être introduit dans le milieu de carbonylation sous forme gazeuse, sous forme d'une solution aqueuse ou sous forme d'un composé organique susceptible de libérer de l'acide
05 chlorhydrique dans le milieu, par exemple sous forme de chloro-1 butène-2 ou de chloro-3 butène-1 dans le cas de carbonylation du butadiène. Le choix parmi ces méthodes d'introduction sera avant tout guidé par des considérations d'ordre pratique.

Les quantités de réactifs à utiliser pour réaliser le procédé
10 faisant l'objet de la présente invention peuvent varier entre des limites très larges ; il est évident que lesdites quantités seront choisies de manière à favoriser l'économie globale du procédé.

Ainsi, bien qu'il soit possible d'utiliser de 0,1 à 5 fois la quantité d'eau stoechiométriquement nécessaire, il est préférable afin
15 d'éviter tout risque de précipitation du palladium sous forme de granules métalliques (précipitation due à une trop forte concentration en eau), de mettre en oeuvre le procédé avec un rapport molaire eau/diène conjugué compris entre 0,5 et 2 environ et, de manière avantageuse, avec un rapport molaire eau/diène conjugué inférieur ou égal à 1.

20 De même, la bonne activité des catalyseurs au palladium permet l'emploi desdits catalyseurs en quantité très faible (correspondant à un rapport molaire diène conjugué/palladium de l'ordre de 2 500) ; l'emploi d'une quantité élevée de catalyseur (correspondant à un rapport molaire diène conjugué/palladium de l'ordre de 100) n'est pas nuisible ; le but
25 recherché étant de réaliser une opération de carbonylation suffisamment rapide et sélective, sans dépenser trop de catalyseur, un rapport diène conjugué/palladium compris entre environ 150 et 2 000 et en particulier entre environ 200 et 1 500 est généralement préférable ; il a été constaté qu'un rapport molaire compris entre environ 500 et 700 conduit
30 généralement à de bons résultats.

Il a été constaté que l'effet bénéfique apporté par la présence dans le milieu de carbonylation d'un sel d'onium quaternaire correspondant à la définition donnée ci-dessus est sensible à partir d'un rapport molaire cation onium/palladium de 15 ; notamment un effet
35 particulièrement intéressant a été constaté lorsque ledit rapport est

compris entre 20 et 300, un rapport plus élevé, n'étant toutefois pas nocif pour la réaction de carbonylation.

Pour une bonne réalisation du procédé de carbonylation il sera préférable pour le choix du rapport cation onium/palladium de tenir
05 compte de la concentration en palladium du milieu et notamment du rapport molaire diène conjugué/palladium ; ainsi plus le rapport diène conjugué/palladium est élevé, plus il y a intérêt à utiliser un rapport cation onium/palladium élevé.

La quantité minimale d'hydracide halogéné à utiliser dépend pour
10 une large mesure de la nature de l'anion du sel d'onium quaternaire défini précédemment.

En effet lorsque l'anion du sel d'onium quaternaire est choisi parmi Cl^- et Br^- , la quantité d'hydracide halogéné à utiliser correspond à un rapport molaire hydracide halogéné/palladium d'au
15 moins 5. Toutefois, afin d'éviter tout risque de précipitation du palladium sous forme de granules métalliques (précipitation due à une concentration trop faible en hydracide du milieu) ou de réaction parasite entre l'hydracide et les produits de la réaction de carbonylation (due à une concentration trop importante du milieu en hydracide), un rapport
20 molaire hydracide halogéné/palladium compris entre 10 et 150, et de préférence entre 20 et 100, pourra être favorablement choisi.

Par contre, lorsque l'anion du sel d'onium quaternaire utilisé est différent de Cl^- et de Br^- , il convient d'utiliser une quantité supplémentaire d'hydracide halogéné qui correspond à la quantité de
25 cations onium quaternaire ainsi introduite.

Toutefois, pour simplifier l'exposé de ce qui suit, dans le rapport molaire hydracide halogéné/palladium cette quantité supplémentaire n'est pas prise en compte mais elle est supposée avoir été ajoutée dans le cas où elle est nécessaire.

30 Les entités élémentaires correspondant aux termes "moles" sont les suivantes :

- eau	: molécule-gramme
- diène conjugué	: molécule-gramme
- hydracide halogéné	: molécule-gramme
35 - palladium	: atome-gramme

11.

- cation onium quaternaire : ion-gramme.

L'opération de carbonylation pourra généralement être réalisée à une température comprise entre 60 et 170 °C, de préférence entre 90 et 140 °C, sous une pression d'oxyde de carbone comprise entre 50 et 05 500 bars et, de préférence, comprise entre 80 et 300 bars.

La température et la pression sont choisies en fonction de l'activité et/ou de la sélectivité recherchée pour un catalyseur donné, de manière à obtenir les meilleurs résultats possibles. En effet, il est connu que si la température diminue, la vitesse de conversion du diène 10 diminue mais la sélectivité en monoacide recherchée augmente. Il a également été constaté que si la pression d'oxyde de carbone augmente, la sélectivité en monoacide recherchée augmente.

Le procédé faisant l'objet de l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu ; on a constaté qu'on pouvait obtenir un taux de 15 conversion du butadiène-1,3 acceptable en opérant en discontinu pendant 2 à 5 heures. Si ledit procédé est peu sensible à la présence de gaz inertes tels que azote, argon ou gaz carbonique qui peuvent être présents à côté de l'oxyde de carbone, il conviendra, toutefois, de veiller à ce que l'hydrogène susceptible d'être présent dans le monoxyde de carbone de 20 qualité technique n'excède pas de 3 à 5 % en volume afin de limiter la réaction d'hydrogénation du diène conjugué.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois en limiter le domaine ou l'esprit.

25 EXEMPLES 1 A 16 ; Essais témoins (a) et (b) :

PREPARATION DE L'ACIDE PENTENE- 3 OIQUE A PARTIR DU BUTADIENE :

Dans les exemples 1 à 16 et les tableaux ci-après, les 30 conventions suivantes sont utilisées :

- Réf. : référence de l'exemple (ou de l'essai comparatif),
- mmol : millimole,
- BD : butadiène-1,3,
- 35 - H⁺ : hydracide halogéné c'est-à-dire

- HCl engagé sous forme d'une solution aqueuse pour l'exemple 6,
- HBr engagé sous forme de bromo-1 butène-3 dans l'exemple 9,
- 05 - HCl engagé sous forme de chloro-1 butène-3 dans tous les autres exemples ou essais comparatifs,
- Pd : catalyseur au palladium engagé sous forme
 - de bis[chloro π -allylpalladium (II)] dans
 - 10 les exemples 6 et 10,
 - de bis(dibenzylacétone)palladium dans l'exemple 9,
 - de PdCl_2 dans tous les autres exemples et essais témoins,
- 15 - $\text{H}_2\text{O}/\text{BD}$: rapport molaire de l'eau au butadiène,
- BD/Pd : rapport molaire du butadiène au palladium,
- H^+/Pd : rapport molaire de l'hydracide halogéné au palladium,
- Additif : en principe, un sel d'onium dont la nature
- 20 est précisée par recours à des formules "condensées" dans lesquelles
 - Me désigne un radical méthyle,
 - Bu désigne un radical n-butyle,
 - Hex désigne un radical n-hexyle,
 - 25 - Hep désigne un radical n-heptyle,
 - Oct désigne un radical n-octyle,
- Additif/Pd : rapport molaire du sel d'onium au palladium,
- T : température en °C,
- $\text{P}(\text{CO})$: pression du monoxyde de carbone en bars
- 30 - la présence du signe = devant la valeur de cette pression signifie que l'opération est réalisée à pression constante,
- l'absence de ce signe signifie que l'opération de carbonylation est réalisée à
- 35 pression non constante,

(ces deux modes opératoires sont précisés dans ce qui suit),

- t : durée de l'essai en température exprimée en heure,
- 05 - Stb : stabilité du palladium basée sur l'observation :
 - d'une absence de précipitation du palladium notée par le signe +,
 - d'une précipitation importante du palladium notée par le signe 0,
- 10 - TT : taux de conversion global du butadiène (en %),
- RT : nombre de moles du produit considéré pour 100 moles de butadiène transformées,
- A : activité du catalyseur exprimée en nombre de moles d'acide pentène-3 oïque obtenues par mole de palladium et par heure,
- 15 - P₃ : acide pentène-3 oïque,
- P' : acide méthyl-2 butène-3 oïque,
- PA : acides pentanoïque et méthyl-2 butanoïque,
- 20 - AC9 : acide nonadiène-3,8 oïque,
- DC6 : diacides à 6 atomes de carbone (majoritairement, l'acide méthyl-2 pentanedioïque-1,5),
- C4 : butènes,
- 25 - VCH : vinylcyclohexène,
- tr : traces.

- Mode opératoire général :

30 Dans un autoclave de 125 cm³ en alliage nickel-molybdène de marque HASTELLOY B2, muni d'une tête amovible et d'une vanne, on introduit sous courant d'argon :

- le catalyseur au palladium,
- de l'eau dans laquelle on a, le cas échéant, solubilisé du
- 35 gaz chlorhydrique,

- le cas échéant, du chloro-1 butène-3 ou du bromo-1 butène-3,
- le cas échéant, un additif.

La tête de l'autoclave est alors vissée ; on introduit alors
05 dans l'autoclave, par l'intermédiaire de la vanne précitée, du butadiène.
Du monoxyde de carbone est ensuite introduit. Cette introduction est
effectuée différemment selon que l'opération est réalisée à pression
constante ou à pression non constante.

- Carbonylation à pression constante de CO :

10 L'autoclave agité par secousses est porté à la température
(T) avec alimentation à pression constante [P(CO)] de monoxyde de carbone
gazeux de qualité technique contenant environ 0,8 % en volume
d'hydrogène. On laisse la réaction se dérouler pendant le temps (t) à
cette température.

15 - Carbonylation à pression non constante de CO :

On charge du monoxyde de carbone de qualité technique,
contenant environ 0,8 % en volume d'hydrogène, - par exemple 120 bars
(CNT), dans l'exemple 1 - et l'on porte l'autoclave à la température (T).
La pression dans l'autoclave atteint la valeur indiquée par [P(CO)], par
20 exemple 145 bars, dans l'exemple 1. On laisse la réaction se dérouler
pendant le temps (t) à la température indiquée, en laissant baisser, peu
à peu, la pression à l'intérieur de l'autoclave.

Après un temps (t) à la température indiquée, à pression
constante ou non, l'autoclave est refroidi à 15 °C et dégazé lentement.
25 La masse réactionnelle résultante est estérifiée à l'aide d'acétals en
milieu acide, puis analysée par chromatographie en phase gazeuse. Les
différents acides contenus par la masse réactionnelle sont donc analysés
sous forme de leurs esters.

(On vérifie que la méthode est fiable, d'une part en
30 s'assurant, par potentiométrie, qu'au moins 95 % des fonctions acides
-COOH sont estérifiées et d'autre part, en soumettant, au préalable, à
l'analyse des échantillons obtenus par estérification de chaque acide en
cause et de mélanges connus des divers produits de la réaction).

On a en outre, lors du dégazage de l'autoclave, piégé les
35 gaz dans de l'éthanol à - 78 °C puis dosé par chromatographie en phase

gazeuse les butènes (produits d'hydrogénation du butadiène).

La nature et la quantité d'additif, ainsi que les quantités de réactifs et de catalyseur sont indiquées dans le tableau I ci-après. Les conditions particulières figurent également dans ce tableau.

05 Les résultats obtenus figurent dans le tableau II ci-après, dans lequel on a également rappelé la nature de l'additif utilisé.

- L'essai témoin (a) réalisé en l'absence d'additif, démontre qu'en l'absence d'additif, le catalyseur du palladium n'est pas stable, le rendement (RT) en acide pentène-3 oïque est très faible et la
10 quantité de butènes formés est très importante.

- L'essai témoin (b) réalisé en présence d'un chlorure minéral (qui n'est pas un additif rentrant dans le cadre de la présente invention) démontre qu'en présence d'un chlorure minéral, le catalyseur au palladium n'est pas stable, le rendement (RT) en acide pentène-3 oïque
15 n'est pas très bon (64,5 %).

- L'exemple 16 réalisé en présence d'un additif selon l'invention démontre l'intérêt de ce type d'additif puisqu'en la présence d'un tel additif le catalyseur au palladium est stable et le rendement (RT) en acide pentène-3 oïque atteint 82 %.

20 - Les exemples 1 à 4 illustrent la mise en oeuvre de divers chlorures d'onium quaternaire. Le catalyseur au palladium est stable ; le rendement en acide pentène-3 oïque est de l'ordre de 75 à 85 %.

- Les exemples 5 à 8 illustrent la mise en oeuvre du chlorure de tétrabutylphosphonium dans diverses conditions.

25 - L'exemple 9 montre que les bromures d'onium quaternaire sont moins actifs que les chlorures correspondants mais les bromures en cause permettent aussi de stabiliser le catalyseur au palladium et d'obtenir un rendement satisfaisant en acide recherché.

- Les exemples 10 à 13 illustrent diverses variations des
30 conditions opératoires.

- Les exemples 14 et 15 montrent l'intérêt d'utiliser un faible rapport molaire H_2O/BD .

Dans l'ensemble de ces exemples, on détecte des traces de divers composés non mentionnés dans le tableau II à savoir :

35 - produits d'hydroformylation du butadiène (penténals,

pentanals),

- produits de lactonisation des acides insaturés (γ et δ -valérolactones, -méthylbutyrolactone),
 - acide chloropentanoïque : (RT) 7,2 % dans l'exemple 6,
- 05 4,9 % dans l'exemple 14 et moins de 3 % dans l'ensemble des autres exemples.

EXEMPLE 17 :

10 - PRÉPARATION DE L'ACIDE METHYL-4 PENTENE-3 OÏQUE A PARTIR DE L'ISOPRENE :

Dans l'autoclave et selon le mode opératoire décrit précédemment, on réalise un essai sur une charge constituée par :

- 278 mmol d'isoprène,
 - 278 mmol d'eau,
 - 15 - 0,423 mmol de PdCl_2 ,
 - 21,2 mmol de chloro-1 butène-3,
 - 24,4 mmol de chlorure de tétrabutylphosphonium
- ($\text{Bu}_4 \text{P}^+ \text{Cl}^-$).

Les rapports molaires sont les suivants :

- 20 - eau/isoprène : 1,00
- isoprène/Pd : 657
- HCl (provenant du chlorobutène)/Pd : 50
- $\text{Bu}_4 \text{P}^+ \text{Cl}^-$ /Pd : 57,7.

Après deux heures de réaction à 100 °C sous 145 bars

- 25 (pression non constante) le mélange réactionnel est analysé comme indiqué pour les exemples précédents.

Il renferme notamment les produits suivants :

- 135,5 mmol d'acide méthyl-4 pentène-3 oïque,
- 9,2 mmol d'acide diméthyl-2,3 butène-3 oïque,
- 30 - 29,3 mmol de produits d'hydrogénation des doubles liaisons C = C des acides ci-dessus (acide méthyl-4 pentanoïque et acide diméthyl-2,3 butanoïque).

TABLEAU I

Ref	BD mmol	H ₂ O mmol	H ⁺ mmol	Pd mmol	H ₂ O BD	BD Pd	H ⁺ Pd	ADDITIF	mmol	Additif Pd	T	P(CO) t
1	278	278	21,2	0,43	1,00	657	50	:Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	48,8	115	100	145
2	"	"	"	"	"	"	"	:MeBu ₃ N ⁺ Cl ⁻	"	"	"	"
3	269	"	"	"	1,03	634	"	:MeOct ₃ N ⁺ Cl ⁻	"	"	"	"
4	278	"	"	"	1,00	657	"	:Hex ₄ N ⁺ Cl ⁻	24,4	58	"	=145
5	250	"	50,0	1,00	0,90	250	"	:Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	50,0	50	90	145
6	278	"	64,0	0,43	1,00	657	150	"	21,2	50	120	120
7	"	"	21,2	"	"	"	50	"	24,4	58	100	=200
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	= 80
9	315	"	"	"	0,88	745	"	:Hep ₄ N ⁺ Br ⁻	16,3	38	"	145
10	278	"	"	"	1,00	657	"	:Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	48,8	115	"	145
11	"	"	"	"	"	"	"	:Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	24,4	58	120	=145
12	"	"	"	0,22	"	1264	100	"	"	115	100	=145
13	"	"	"	1,27	"	219	17	"	"	20	"	=145
14	"	139	"	0,43	0,50	657	50	"	48,8	115	"	=145
15	"	555	"	"	2,00	"	"	:Me ₄ N ⁺ Cl ⁻	127,3	300	120	=145
16	343	329	26,7	0,535	0,96	641	"	:Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	10,7	20	90	=145
a	315	328	"	"	1,04	588	"	-	0	0	"	=145
b	352	329	"	"	0,94	658	"	:Cs ⁺ Cl ⁻	10,7	20	"	=145

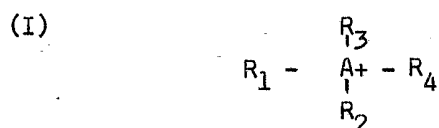
TABLEAU II

Réf	ADDITIF (nature)	Stb	TT	A	P3	P1	PA	AC9	DC6	C4	VCH
1	Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	+	60,4	153	77,2	0,8	3,7	tr	4,5	13,5	tr
2	MeBu ₃ N ⁺ Cl ⁻	+	23,5	59	76,1	tr	2,3	"	5,7	15,3	"
3	MeOct ₃ N ⁺ Cl ⁻	+	70,3	163	72,8	1,3	2,9	3,2	13,0	3,3	2,7
4	Hex ₄ N ⁺ Cl ⁻	+	59,6	165	84,5	1,6	1,3	1,9	3,8	5,9	tr
5	Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	+	34,8	32	72,5	0,1	7,4	0,2	10,8	7	"
6	"	+	29,4	41	42,5	0,3	8,4	7,2	1,9	18,9	6,8
7	"	+	47,9	136	86,5	1,4	1,6	0,2	3,5	5,0	0,6
8	"	+	19,1	49	78,0	1,6	0,6	3,2	1,9	7,5	2,7
9	Hep ₄ N ⁺ Br ⁻	+	9,4	29	82,7	1,7	5,1	tr	4,4	tr	6,1
10	Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	+	67,5	179	80,6	0,8	3,4	1,2	7,6	5,6	tr
11	Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	+	54,4	113	63,0	0,5	6,6	0,5	4	20,5	"
12	"	+	26,1	104	62,7	0,9	0,4	tr	1,8	31,2	0,6
13	"	+	56,6	38	61,0	0,7	11,0	0,4	8,6	15,0	tr
14	"	+	53,2	135	77,0	0,8	1,6	0,9	3,3	10,2	1,4
15	Me ₄ N ⁺ Cl ⁻	+	24,7	19	58,8	0,5	2,3	11,1	0,9	10,5	11,5
16	Bu ₄ P ⁺ Cl ⁻	+	29,4	52	82,2	1,8	0,3	3,2	1,3	8,4	1,6
a	-	0	15,5	3	5,8	0,6	1,6	0,2	tr	89	2,9
b	Cs ⁺ Cl ⁻	0	18	25	64,5	"	0,4	19,9	0,4	9	2,2

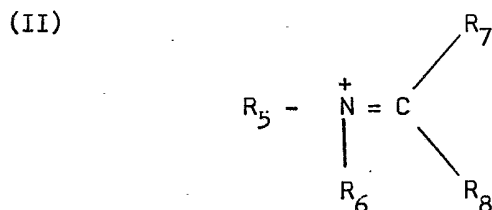
REVENDICATIONS

1. - Procédé de préparation d'acides carboxyliques β , γ -insaturés, par carbonylation d'un diène conjugué en présence d'eau, d'un hydracide halogéné et d'un catalyseur au palladium, à une
- 05 température supérieure à 60 °C et sous une pression totale (en température) supérieure à 50 bars, caractérisé en ce que :
- a) l'opération de carbonylation est réalisée en outre en présence d'un sel d'onium quaternaire d'un élément du groupe VB choisi parmi l'azote, le phosphore et l'arsenic, ledit élément étant
 - 10 quadricoordiné à des atomes de carbone et ledit sel présentant un anion choisi parmi les bases "dures" ou "intermédiaires",
 - b) le catalyseur au palladium est constitué par :
 - du palladium métallique éventuellement déposé sur un support,
 - 15 - un oxyde de palladium,
 - ou - un sel ou complexe de palladium
- dont l'anion coordonné au cation palladium est une base "dure" ou "intermédiaire".

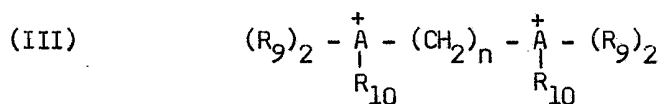
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
- 20 sel d'onium quaternaire présente un cation onium quaternaire répondant à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



25



30



35

dans lesquelles :

- A représente un atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic,

- R_1, R_2, R_3, R_4 sont identiques ou différents et
représentent :

05 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 16
atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe phényle,
hydroxy, halogéno, nitro, alcoxy ou alcoxycarbonyle, le groupement alcoxy
renfermant au maximum 4 atomes de carbone ;

10 - un radical alcényle linéaire ou ramifié contenant de 2 à
12 atomes de carbone ;

 - un radical aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone,
éventuellement substitué par un ou des radicaux alkyles contenant de 1 à
4 atomes de carbone, alcoxy, alcoxycarbonyle, le groupement alcoxy
renfermant au maximum 4 atomes de carbone ou halogéno ;

15 - deux desdits radicaux R_1 à R_4 pouvant former ensemble
un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, linéaire ou ramifié,
contenant de 3 à 6 atomes de carbone ;

 - R_5, R_6, R_7, R_8 sont identiques ou différents et
représentent :

20 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4
atomes de carbone ;

 - les radicaux R_7 et R_8 pouvant former ensemble un
radical alkylène contenant de 3 à 6 atomes de carbone ;

25 - les radicaux R_6 et R_7 ou R_6 et R_8 pouvant former
ensemble un radical alkylène, alcénylène ou alcadiénylène, contenant 4
atomes de carbone et constituant avec l'atome d'azote un hétérocycle
azoté ;

 - R_9 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié
contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle ;

30 - R_{10} représente :

 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4
atomes de carbone, semblable ou différent de R_9 ;

 - un radical alcényle linéaire ou ramifié, contenant de 2 à
12 atomes de carbone ;

35 - n représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 et

inférieur ou égal à 10.

3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lorsqu'ils représentent des radicaux alcényles, les groupes R_2 , et R_{10} contiennent de 4 à 8 atomes de carbone.

05 4. - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les radicaux R_2 et R_{10} sont des radicaux alcényles dérivés du diène conjugué mis en oeuvre.

5. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que n est un nombre entier inférieur ou égal à 6.

10 6. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion dudit sel d'onium est un anion PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $CH_3SO_3^-$, $Ph-SO_3^-$, (Ph représentant un radical phényle), NO_3^- , SO_4^{2-} , PF_6^- , Cl^- , ou Br^- .

7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, 15 caractérisé en ce que ledit cation est un cation :

- tétraméthylammonium,
- tétrabutylammonium,
- tétrahexylammonium,
- tétraheptylammonium,
- 20 - méthyltributylammonium,
- méthyltrioctylammonium,

ou - tétrabutylphosphonium.

8. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur au palladium est un sel de palladium ou un complexe π -ally- 25 lique de palladium dont l'anion coordonné au cation palladium est un anion carboxylate, SO_4^{2-} , NO_3^- , acétylacétionate, chlorure ou bromure ou un complexe de palladium zéro comprenant des ligands organiques ne contenant pas d'éléments du groupe VB.

9. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 30 l'opération de carbonylation est réalisée en présence de quantités de réactifs correspondant aux rapports molaires suivants :

- | | |
|-----------------------------------|-------------------|
| - eau/diène conjugué | : de 0,1 à 5, |
| - diène conjugué/palladium | : de 100 à 2 500, |
| - cation onium/palladium | : au moins 15 |
| 35 - hydracide halogéné/palladium | : au moins 5. |

10. - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdits rapports molaires sont les suivants :

- eau/diène conjugué : de 0,5 à 2,
- diène conjugué/palladium : de 200 à 1 500,
- 05 - cation onium/palladium : de 20 à 300,
- hydracide halogéné/palladium : de 10 à 150.

11. - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport molaire hydracide halogéné/palladium est compris entre 20 et 100.

- 10 12. - Procédé de préparation de l'acide pentène-3 oïque par carbonylation du butadiène en présence d'eau, d'acide chlorhydrique et d'un catalyseur au palladium, à une température comprise entre 60 et 170 °C et sous une pression d'oxyde de carbone de 50 à 500 bars, caractérisé en ce que :

- 15 - a) le milieu de carbonylation contient en outre un sel d'onium quaternaire d'un élément du groupe VB choisi parmi l'azote, le phosphore et l'arsenic, ledit élément étant quadricoordiné à des atomes de carbone et ledit sel présentant un anion choisi parmi les bases "dures" ou "intermédiaires".

- 20 - b) le catalyseur au palladium est du chlorure de palladium II ou du bis[chlorure de π -allyl-palladium (II)],

- c) les différents réactifs sont mis en oeuvre selon les rapports molaires suivants :

- eau/butadiène : de 0,5 à 2,)
- 25 - butadiène/palladium : de 200 à 1 500,)
- cation onium/palladium : de 20 à 300,)
- acide chlorhydrique/palladium : de 10 à 150)

13. - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 90 et 140 °C et la pression
- 30 d'oxyde de carbone est comprise entre 80 et 300 bars.