

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 81 17734**

---

⑤④ Procédé de préparation de cétones à partir d'oléfines.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 49/04, 45/69.

②② Date de dépôt..... 17 septembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 18-3-1983.

---

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

⑦② Invention de : Jacques Garapon, Serge Gonzalez, Pierre Giuliani et Bernard Sillion.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de cétones par addition de l'acétone sur les oléfines.

L'addition radicalaire de l'acétone aux oléfines sous l'influence  
5 d'initiateurs conventionnels de type peroxyde est bien connue (Z. Chem.  
4, 177, 1964 ; J. Chem. Soc. 1918, 1965). Le produit majoritaire formé  
est une cétone linéaire du fait de la direction "anti Markovnikov" des  
additions radicalaires en général. Ce procédé nécessite l'emploi d'un  
gros excès d'acétone par rapport à l'oléfine afin de minimiser la for-  
10 mation de télomères.

D'autres initiateurs tels que l'acétate de manganèse III ou de cerium  
IV ont été utilisés avec quelques succès en présence d'acide acétique  
(J. Am. Chem. Soc. 93, 524, 1971 ; /Akad. Nank. SSSR Ser. Khim. 1, 200,  
15 1971 ; Zh. Org. Khim. 8, 2467, 1972).

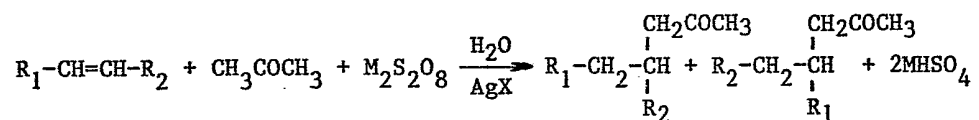
Cette méthode requiert l'usage d'une quantité au moins stoechiométrique  
d'initiateur", et des réactions d'oxydation ultérieure diminuent  
la sélectivité en cétone saturée. Le brevet allemand 2741632 décrit  
20 l'utilisation de cette technique par l'addition d'acétone sur des olé-  
fines fonctionnelles.

La meilleure efficacité dans l'initiation de l'addition radicalaire de  
l'acétone aux oléfines par des dérivés métalliques est obtenue avec  
25 des oxydes de métaux lourds (par exemple Ag, Pb, Mn) en milieu non  
aqueux (Tet. Lett. 3193, 1974; Synth. 315, 1976; Izv. Akad. Nank SSSR  
Ser. Khim. 12, 2721, 1976 ; brevet tchèque 173870). Cependant, bien  
que l'oxyde puisse agir comme un véritable initiateur radicalaire, un  
très gros excès d'acétone est nécessaire pour minimiser les réactions  
30 secondaires.

Il a maintenant été trouvé que le système radicalaire ion peroxydi-  
sulfate /ion argent monovalent, par ailleurs bien connu (Chem. Rev. 62,  
185, 1962; J. Org. Chem. 43, 3266, 1978), permettait de réaliser l'ad-  
35 dition de l'acétone sur les oléfines.

Comparée à l'art antérieur, la présente technique opère avec un excès d'acétone par mole d'oléfine beaucoup plus faible et une quantité de persulfate inférieure à la stoechiométrie, bien qu'elle soit plus grande que les quantités de peroxyde classique utilisée dans les techniques 5 décrites plus haut. Par ailleurs, la solution oxydante contenant l'ion argent catalyseur est facilement séparable des produits de réaction et peut être réutilisée.

Selon la présente invention, on fait réagir une oléfine, l'acétone, un 10 sel de l'acide peroxydisulfurique et un sel d'argent en présence d'eau pour obtenir une cétone saturée selon le schéma réactionnel suivant :



dans lequel  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle saturé, linéaire ou ramifié, renfermant de 1 à 30 at- 15 mes de carbone ; les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  pouvant aussi être reliés entre eux sous forme d'un radical alcoylène renfermant de 3 à 20 atomes de carbone ; M est un atome de métal alcalin ou l'ion ammonium, qui est préféré ; AgX représente un sel d'argent suffisamment soluble dans l'eau ; le nitrate ou l'acétate conviennent bien.

20

La mise en oeuvre du présent procédé nécessite la présence d'une quantité catalytique d'argent en solution. Des considérations économiques, d'une part, et un volume minimum pour la vitesse de réaction d'autre part, limitent la teneur en argent. Celle-ci peut varier par exemple 25 entre 0,01 et 10 at.g., de préférence entre 0,3 et 2 at.g., pour 100 moles de persulfate utilisé.

Le procédé selon la présente invention requiert en outre la mise en solution simultanée de composés organiques et minéraux. Ceci peut être 30 réalisé par l'emploi d'un mélange eau-acétone, dont les proportions en volume peuvent varier entre 0,1 : 1 et 10 : 1, de préférence entre 0,4 : 1 et 2,3 : 1. Dans la plupart des cas, la proportion 1 : 1 est préférée ; cependant, lorsqu'on veut mettre à profit l'insolubilité de la cétone produite dans le milieu de la réaction, pour la séparer, on peut

avoir avantage à opérer avec un milieu plus riche en eau.

La présente invention utilise comme oxydant auxiliaire un peroxydisulfate de métal alcalin ou d'ammonium, employé en quantité inférieure à la  
5 valeur de une demie mole par mole d'oléfine requise par la stoechiométrie. L'ion ammonium est préférée en raison de sa grande solubilité dans l'eau ainsi que sa plus forte teneur en persulfate par unité de  
10 masse. L'oxydant peut être mis en oeuvre de deux manières : soit être ajouté en sa totalité au départ de la réaction, soit être ajouté progressivement tout au long de la réaction. On aura soin d'éviter le contact de la solution persulfurique avec un métal réducteur et d'opérer la réaction sous une atmosphère strictement débarrassée d'oxygène.  
L'effet complexe, souvent néfaste, des métaux lourds et de l'oxygène sur l'avancement des réactions radicalaires est en effet bien connu de  
15 l'homme de l'art.

La réaction peut être mise en oeuvre à une température de 20 à 100 °C ou davantage, de préférence environ 55 °C. On opère avantageusement  
20 comme suit : l'oléfine, l'acétone, l'eau et le sel d'argent sont introduits dans un réacteur, le mélange est porté à la température d'ébullition et un courant de gaz inerte est introduit au sein même de la solution jusqu'à élimination efficace de l'oxygène. Une solution concentrée de persulfate, elle-même débarrassée de l'oxygène dissout, est ajoutée de manière continue ou périodique. Le mélange est utilement  
25 conservé à la température de reflux pendant quelque temps après la fin de l'injection de persulfate, par exemple pendant 1 heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est neutralisé, par exemple par la soude. La phase organique est décantée ; elle renferme la cétone cherchée et peut être purifiée par distillation ou tout autre moyen conventionnel.

30

#### Exemple 1

Dans un réacteur en verre de 10 l. puissamment agité, on charge 3150 ml d'eau, 3150 ml d'acétone, 1,06 g (6,2 m Atg) de nitrate d'argent, 980 ml  
35 (6,25 moles) d'octène-1 et 71,4 g (0,31 mole) de persulfate d'ammonium. Le mélange est dégazé par bullage d'argon pendant 1 heure puis porté à

reflux pendant 26 heures. La phase aqueuse est neutralisée par 21,5 g de soude en pastilles, la phase organique est décantée et analysée par chromatographie gazeuse. On obtient 241 g (63 %) de méthylnonylcétone pour une conversion d'octène de 36 % (rendement par rapport au persulfate 232 %).

#### Exemple 2

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, on charge 3150 ml d'eau, 3150 ml d'acétone, 3,2 g (19 mAtg) de nitrate d'argent, 980 ml (6,25 moles) d'octène-1 et 214 g (0,94 mole) de persulfate d'ammonium. Après dégazage à l'argon et chauffage à reflux pendant 25 heures, on obtient 363 g (60 %) de méthylnonylcétone pour une conversion d'octène de 57 % (rendement par rapport au persulfate 114 %).

15

#### Exemple 3

Dans un réacteur en verre de 10 l on charge : 3150 ml d'eau, 3150 ml d'acétone, 3,2 g (19 m Atg) de nitrate d'argent et 980 ml (6,25 moles) d'octène-1. Le mélange est dégazé à l'argon pendant 30 minutes. 278,3 g (1,22 mole) de persulfate d'ammonium sont ajoutés en solution dans 440 ml d'eau, en deux fois, pendant une durée de 5 heures chacune, avec une interruption de 10 heures entre les deux additions. Après refroidissement et neutralisation par 95 g de soude, la phase organique qui a décanté est analysée. On obtient 680 g (68 %) de méthylnonylcétone pour une conversion d'octène de 94 % (rendement par rapport au persulfate 163 %).

25

#### Exemples 4-6

30

On a réalisé trois essais en recyclant la phase aqueuse et en complétant à chaque fois les proportions de réactifs consommés dans les prélèvements.

Dans un réacteur de 2 l on charge : 630 ml d'eau, 630 ml d'acétone, 0,213 g (25 mAtg) de nitrate d'argent, 196 ml d'octène-1 (1,25 mole) et 14,3 g (0,062 mole) de persulfate d'ammonium.

35

Le mélange est porté à reflux pendant 5 heures trente. La phase organique est décantée et traitée par distillation. Le processus est recommencé avec une nouvelle charge d'octène et de persulfate, les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous ; les rendements étant exprimés par rapport à l'oléfine convertie, et par rapport au persulfate.

Exemple	Conversion octène-1	Me nonylcétone isolée	résidu lourd de distillation	Rendement persulfate
4	45 %	36 g, 37 %	10,8 g	169 %
10 5	38 %	45 g, 57 %	12,1 g	215 %
6	42 %	32 g, 35,5 %	12,5 g	150 %

#### Exemple 7

15 Suivant l'exemple 3, on charge 630 ml d'eau, 630 ml d'acétone, 0,64 g (3,8 mAtg) de nitrate d'argent et 196 ml d'octène-2 (1,25 mole). Le persulfate, 59 g (0,24 mole) est additionné dans 88 ml d'eau pendant 6 heures. Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures. On isole 40 g (40 %) de cétones saturées isomères pour une conversion d'octène-2 de  
20 47 % (rendement par rapport au persulfate 49 %).

#### Exemple 8

On répète l'exemple 7 remplaçant l'octène-2 par 127 ml de cyclohexène  
25 (1,25 mole), le persulfate étant ajouté sur une période de 11 heures. On isole 46 g (31 %) d'acétonyl cyclohexane pour une conversion de 86 % du cyclohexène (rendement par rapport au persulfate 68 %).

#### Exemple 9

30

On répète l'exemple 7 en remplaçant l'octène-2 par 237 ml de décène-1 (1,25 mole), le persulfate étant ajouté en 10 heures. On isole 119 g (73 %) de tridécanone-2 pour une conversion d'oléfine de 65 % (rendement par rapport au persulfate 125 %).

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de cétones saturées par addition de l'acéto-  
ne sur un composé oléfinique répondant à la formule générale
- 5  $R_1-CH = CH-R_2$  dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome  
d'hydrogène ou un radical alcoyle saturé renfermant de 1 à 30 atomes  
de carbone,  $R_1$  et  $R_2$  pouvant en outre être reliés entre eux sous  
forme d'un radical alcoylène renfermant de 3 à 20 atomes de carbone.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on utilise  
10 le couple ion persulfate-ion argent comme système initiateur.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que  
l'on opère dans un mélange acétone-eau.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  
l'on opère à une température de 40 à 60 °C.
- 15 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que  
l'initiateur persulfate est ajouté lentement au sein du mélange  
réactionnel.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que  
la réaction est conduite à l'abri de l'oxygène.
- 20 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que  
l'on évite que le mélange réactionnel et la solution d'initiateur  
soit au contact d'une surface métallique.
- 8 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le persul-  
fate utilisé est le persulfate d'ammonium industriel.