

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 82 08120

⑤④ Procédé de préparation d'esters par carbonylation de composés mono-oléfiniques.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 67/38, 69/44.

②② Date de dépôt..... 7 mai 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 10-11-1983.

⑦① Déposant : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. — FR.

⑦② Invention de : Jean Jenck.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Monique Varnière-Grange, Rhône-Poulenc Recherches, service brevets,
Centre de Recherches de Saint-Fons, BP 62, 69190 Saint-Fons.

PROCEDE DE PREPARATION D'ESTERS PAR CARBONYLATION
DE COMPOSES MONOLEFINIQUES

La présente invention a pour objet un procédé de préparation
05 d'esters par carbonylation de composés monooléfiniques, c'est-à-dire par
réaction du monoxyde de carbone et d'un alcool sur des composés
renfermant une liaison oléfinique unique.

L'invention a plus spécifiquement pour objet, la préparation de
diesters à partir de penténoates d'alkyles. Un objet particulier de la
10 présente invention est la synthèse d'adipates d'alkyles par carbonylation
des penténoates d'alkyles.

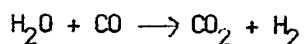
Il est bien connu, d'après le "Bulletin of the Chemical Society
of Japan, vol. 46, 1973, pages 526 et 527", qu'on obtient un mélange
renfermant des diesters d'alkyle et notamment, un adipate d'alkyle, en
15 faisant réagir du monoxyde de carbone et un alcool sur un pentène-3 oate
d'alkyle, sous haute pression et à température élevée, en présence de
cobalt carbonyle et d'une base azotée hétérocyclique et aromatique.
Cependant le développement à l'échelle industrielle d'une telle
technique, dont l'intérêt de principe n'est pas contesté, est largement
20 compromis, non seulement par la faible efficacité du système catalytique,
mais aussi par la proportion notable de pentanoate d'alkyle formée, bien
que la réaction soit effectuée en l'absence d'hydrogène.

Il est par ailleurs bien connu des spécialistes de ce domaine
que la présence de faibles quantités d'hydrogène dans le milieu
25 réactionnel tend à augmenter l'efficacité des catalyseurs à base de
cobalt, dans les procédés de synthèse d'esters par réaction d'un alcool
et du monoxyde de carbone sur un composé oléfinique.

La Demanderesse a néanmoins constaté que dans la plupart des cas
cet effet favorable, lié à la présence de faibles quantités d'hydrogène,
30 est accompagné par une influence négative sur la sélectivité en esters
linéaires, produits spécifiquement visés.

En effet, on observe que la présence d'hydrogène non seulement
tend à augmenter la proportion de produits d'hydrogénation dans le
mélange réactionnel, mais aussi elle est susceptible de diminuer la
35 proportion d'ester linéaire parmi les esters formés.

Cet effet négatif grève lourdement l'économie de ces procédés dans la mesure où la valorisation des esters branchés et des produits d'hydrogénation est aléatoire, voire inexistante. Tel est notamment le cas des diesters branchés et des pentanoates d'alkyles produits lors de la carbonylation de pentanoates d'alkyles. En effet ces produits étant en pratique détruits, leur formation correspond, en d'autres termes, à une perte intolérable de matière première. Par ailleurs de l'hydrogène peut être formé in-situ à partir des traces d'eau susceptibles d'être contenues par des réactifs de qualité technique, selon la réaction bien connue :



Il serait souhaitable, pour des raisons économiques évidentes, de pouvoir utiliser du monoxyde de carbone de qualité technique renfermant de l'hydrogène, sans que cela se produise au détriment de la sélectivité en esters linéaires, esters visés. Il serait également souhaitable, pour les mêmes raisons, de pouvoir utiliser des réactifs renfermant des traces d'eau, sans que cela conduise à une perte de matière première.

Il a maintenant été trouvé de manière tout à fait surprenante qu'il est possible de préparer sélectivement des esters linéaires par réaction d'un alcool et du monoxyde de carbone sur un composé renfermant une liaison oléfinique unique, en présence de cobalt, d'une base azotée tertiaire à condition de conduire la réaction dans un hydrocarbure aromatique qui comporte de 1 à 3 substituants choisis parmi le groupement cyano et les radicaux de formule R-Y- dans laquelle Y représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle ou un groupe carbonyloxy (-CO-O-), le radical R étant rattaché à l'atome d'oxygène de (-CO-O-), R représente un radical alkyle, aralkyle ou aryle ; ledit radical, qui peut comporter éventuellement un substituant cyano ou une entité divalente -O- ; -CO- ou -CO-O- intercalée dans la chaîne carbonée principale, renferme au maximum 20 atomes de carbone ; au moins un des substituants est choisi parmi le groupe cyano et les radicaux R-Y, dans lesquels Y est différent du lien de valence.

Selon le présent procédé on fait donc réagir du monoxyde de carbone et un alcool R'-OH sur un composé de formule $\text{R}_1\text{CH} = \text{CHR}_2$,

dans laquelle :

- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle ayant au maximum 20 atomes de carbone, pouvant être substitué par 1 ou 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy
05 renfermant au maximum 4 atomes de carbone,

- R_1 pouvant en outre représenter un radical $-(CH_2)_p-COOH$, $-(CH_2)_p-COOR_3$ ou $-(CH_2)_p-CN$ dans lequel p est un entier au plus égal à 6 pouvant être nul, R_3 représente un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone, un à deux groupements méthylène pouvant
10 en outre comporter un substituant alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone,

R_1 et R_2 pouvant en outre former ensemble un radical unique bivalent $-(CH_2)_q-$, comportant le cas échéant un ou deux substituants alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone, q étant un entier compris
15 entre 3 et 6 inclus,

et R' est un radical alkyle comportant au maximum 12 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes hydroxyles, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 7 atomes de carbone, un radical aralkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle.

20 Les matières de départ susceptibles d'être carbonylées selon le présent procédé sont donc des composés renfermant une liaison oléfinique unique interne ou terminale ; ces composés comportent plus spécifiquement de 3 à 20 atomes de carbone.

Par la mise en oeuvre du présent procédé on obtient des esters
25 saturés, c'est-à-dire des composés qui renferment d'une part un groupement carboxylate ($-COOR'$) et, d'autre part un atome d'hydrogène de plus que la matière de départ. Parmi ces esters prédomine le composé dont le groupement carboxylate ($-COOR'$) est situé en position terminale sur la chaîne principale de la matière de départ.

30 Une première catégorie de matières de départ plus particulièrement adaptées a pour formule :

$R_1CH = CHR_2$ dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical alkyle ayant au maximum 10 atomes de carbone, ou bien forment ensemble un radical unique bivalent
35 $-(CH_2)_q-$ q ayant la signification précédente, ledit radical

pouvant comporter le cas échéant 1 ou 2 substituants méthyle. A titre d'exemples de tels composés on peut citer le propylène, le butène-1, le butène-2, les hexènes, les octènes et le dodécène-1.

Une seconde catégorie de matières de départ plus particulièrement appropriées est constituée par les composés de formule :

$R_1CH = CHR_2$ dans laquelle R_1 représente un radical $-(CH_2)_p-COOR_3$, p et R_3 ayant la signification précédente, un à deux groupements méthylène pouvant comporter un substituant alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone,

et R_2 représente l'hydrogène ou un radical alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone.

Parmi les composés de ce type les penténoates d'alkyles revêtent un intérêt tout particulier, car ils permettent d'accéder aux adipates d'alkyles, intermédiaires de l'acide adipique.

Le présent procédé nécessite la mise en oeuvre d'un alcool de formule $R'OH$, R' ayant la signification donnée précédemment.

A titre d'exemples d'alcools utilisables dans le cadre du présent procédé on peut citer le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le tertio butanol, le n-hexanol, le cyclohexanol, l'éthyl-2 hexanol-1, le dodécanol-1, l'éthylène glycol, l'hexanediol-1,6, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique et le phénol.

On utilise de préférence un alcanol ayant au maximum 4 atomes de carbone ; le méthanol et l'éthanol conviennent bien à la mise en oeuvre du présent procédé.

On peut engager l'alcool et le composé monooléfinique en quantités stoechiométriques. Cependant on utilise de préférence un excès d'alcool, dans la proportion de 1 à 10, ou encore mieux, de 2 à 5 moles d'alcool par mole de composé monooléfinique.

La réaction est conduite en présence de cobalt. N'importe quelle source de cobalt susceptible de réagir avec le monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel pour donner in-situ des complexes carbonyles du cobalt peut être utilisée dans le cadre du présent procédé.

Les sources typiques de cobalt sont par exemple le cobalt métallique finement divisé, des sels inorganiques tels que le nitrate ou le carbonate de cobalt, des sels organiques en particulier des

carboxylates. Peuvent également être employés les cobalt-carbonyles ou hydrocarbonyles ; le dicobaltoctacarbonyle convient bien à la mise en oeuvre du présent procédé.

Le rapport molaire entre le composé monocoléfinique et le cobalt
05 est en général compris entre 10 et 1000. Ce rapport est avantageusement fixé à une valeur comprise entre 20 et 300.

Le procédé selon la présente invention nécessite également la présence d'une base azotée tertiaire dont le pK_a est compris entre 3 et 10.

10 La demanderesse préconise l'utilisation d'hétérocycles azotés formés de 5 à 6 chaînons, pouvant comporter un ou deux substituants choisis parmi les groupes alkyles ou alcoxy ayant au maximum 4 atomes de carbone, le groupe hydroxy et les atomes d'halogène, renfermant éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas
15 échéant être soudés à un noyau benzénique, sous réserve que les maillons adjacents à l'hétéroatome d'azote ne soient ni substitués, ni communs à deux cycles.

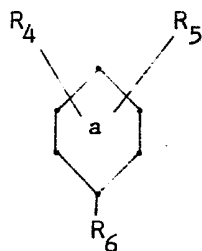
Conviennent plus particulièrement à la mise en oeuvre du présent procédé les hétérocycles azotés à 6 chaînons, de pK_a compris
20 entre 4 et 7, notamment la pyridine, la picoline-4, l'isoquinoléine et la lutidine-3,5.

La quantité de base azotée tertiaire utilisée est en général telle que le rapport molaire N/Co soit compris entre 1 et 50. Pour une bonne mise en oeuvre de l'invention la demanderesse préconise de fixer
25 ce rapport à une valeur comprise entre 2 et 25.

L'une des caractéristiques essentielles du présent procédé réside dans l'utilisation à titre de solvant d'un hydrocarbure aromatique qui comporte de 1 à 3 substituants choisis parmi le groupement cyano et les radicaux de formule R-Y- dans laquelle Y
30 représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle ou un groupe carbonyloxy (-CO-O-), le radical R étant rattaché à l'atome d'oxygène de (-CO-O-), R représente un radical alkyle, aralkyle ou aryle ; ledit radical qui peut comporter éventuellement un substituant cyano ou une entité divalente -O- ; -CO-
35 ou -CO-O- intercalée dans la chaîne carbonée principale, renferme au

maximum 20 atomes de carbone ; au moins un des substituants est choisi parmi le groupe cyano et les radicaux R-Y, dans lesquels Y est différent du lien de valence.

05 Plus spécifiquement, on fait appel à des solvants pouvant être représentés par la formule :



dans laquelle a est un noyau benzénique ou naphthalénique, R₄ représente un groupement cyano ou un radical R-Y, R et Y ayant la signification précédente, Y étant différent du lien valentiel, R₅ et R₆ identiques
15 ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement cyano ou un radical R-Y, R et Y ayant la signification précédente, Y pouvant représenter le lien valentiel. De préférence, l'un des radicaux R₅ et R₆ représente l'hydrogène ou un radical R-Y dans lequel Y est le lien valentiel et R est un radical alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone.

20 Lorsque Y représente un atome d'oxygène, un atome de soufre, ou un groupe carbonyle, R est plus particulièrement choisi parmi les radicaux alkyles, aralkyles ou aryles, comportant au maximum 10 atomes de carbone, et de préférence, R est un radical alkyle qui contient au maximum 4 atomes de carbone.

25 Lorsque Y représente un groupe carboxyloxy (-CO-O-) R est identique au radical R' de l'alcool utilisé comme matière de départ.

Lorsque Y représente le lien valentiel, R est plus particulièrement choisi parmi les radicaux alkyles ou aralkyles qui ont au maximum 10 atomes de carbone et qui peuvent comporter une entité
30 divalente -O-, -CO- ou -CO-O- intercalée dans la chaîne carbonée, sous réserve de choisir R identique à R' lorsqu'une entité carboxyloxy est intercalée dans la chaîne ; R peut aussi être un radical phényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyles ayant au maximum 4 atomes de carbone.

35 De préférence, a est un noyau benzénique. R₄ est

avantageusement un radical R-Y- dans lequel Y représente un atome d'oxygène ou de soufre et R est un radical alkyle qui comporte au maximum 4 atomes de carbone ou un radical phényle. R₅ et R₆ représentent de préférence un atome d'hydrogène.

05 Bien entendu, on peut utiliser des mélanges de plusieurs de ces composés aromatiques.

A titre d'exemples de solvants convenant à la mise en oeuvre du présent procédé on peut citer : le méthoxybenzène (anisole), le benzonitrile, le méthylthiobenzène (thioanisole), l'éthoxybenzène
10 (phénétole), l'oxyde de diphenyle, le sulfure de diphenyle, l'oxyde de phényle et de benzyle, le sulfure de phényle et de benzyle, l'acétophénone, la propiophénone, la n-butylphénylcétone, le benzoate de méthyle, le benzoate de n-butyle, le benzoate de phényle, le p-tolunitrile, le méthoxy-2 toluène, l'éthoxy-2 toluène, la
15 p-méthylacétophénone, le p-toluato de méthyle, le diméthoxy-1,2 benzène (vératrole), le diéthoxy-1,3 benzène, le diméthoxy-1,4 benzène, le téréphtalate de diméthyle, le p-méthoxybenzoate de méthyle, le p-éthylthiobenzoate de méthyle, la diméthyl-3,5 acétophénone et ses isomères, le triméthoxy-1,3,5 benzène ...

20 L'anisole et le thioanisole conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention.

La quantité de solvant qui a une influence sur la sélectivité de la réaction sera en général supérieure à 20 % (en poids) du mélange réactionnel initial et, pour une bonne mise en oeuvre du présent procédé,
25 elle sera comprise entre 30 et 60 % (en poids) dudit mélange.

Selon une variante avantageuse du présent procédé, la réaction est également conduite en présence d'hydrogène. Dans le cadre de cette variante, l'hydrogène représentera au moins 0,1 % (en volume) du monoxyde de carbone, sans dépasser toutefois 3 % (en volume). De préférence, la
30 teneur en hydrogène représentera de 0,5 à 2 % (en volume) du monoxyde de carbone.

Bien entendu, si l'hydrogène peut être introduit dans le milieu réactionnel, de manière commode, sous forme d'un mélange avec le monoxyde de carbone, il peut être aussi alimenté séparément.

35 La réaction est conduite en phase liquide à une température

supérieure à 120 °C, sans qu'il soit utile de dépasser 200 °C, sous une pression de monoxyde de carbone d'au moins 50 bars et pouvant atteindre 1 000 bars. On préfère opérer à une température de l'ordre de 130 à 180 °C et sous une pression de monoxyde de carbone de l'ordre de 100 à 300 bars.

Bien entendu, les conditions de pression et de température optimales seront d'autant plus sévères que la matière de départ sera moins réactive, ce qui se produit, notamment, lorsque le degré de protection stérique de la double liaison augmente.

Le monoxyde de carbone utilisé peut renfermer, en plus de l'hydrogène, des impuretés telles que du dioxyde de carbone, du méthane et de l'azote.

Comme cela a été indiqué en tête du présent mémoire, le procédé selon la présente invention trouve une application plus particulièrement intéressante dans la synthèse de diesters à partir de penténoates d'alkyles. En général, on met en oeuvre un pentène-3 oate d'alkyle, bien que les pentène-2 oates, les pentène-4 oates et des mélanges de penténoates d'alkyles puissent être utilisés. Dans le cadre de cette application, il s'avère préférable de choisir l'alcool (coréactif) correspondant au reste alkyle de l'ester de départ, le reste alkyle ayant avantageusement 4 atomes de carbone du maximum. De bons résultats sont obtenus au départ de l'un ou l'autre des couples de réactifs suivants : penténoate de méthyle et méthanol, penténoate d'éthyle et éthanol.

En fin de réaction, ou lorsque la conversion souhaitée est atteinte on récupère l'ester linéaire recherché par tout moyen approprié, par exemple, par distillation ou extraction liquide-liquide.

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

30

35

PREPARATION D'ADIPATE D'ALKYLEEXEMPLES 1 à 27 - Essais témoins (a) à (i) :

- 05 Les conventions suivantes sont utilisées ci-après.
Dans les produits formés ne sont pas inclus les composés résultant de l'isomérisation de position de la double liaison oléfinique.
Les produits formés sont essentiellement les diesters et le pentanoate d'alkyle, ce dernier résultant de l'hydrogénation de l'ester
- 10 de départ.
- A désigne l'activité exprimée en moles de produits formés par heure et par atome-gramme de cobalt.
 - X (%) désigne le nombre de moles de diesters pour 100 moles de produits formés.
 - 15 - Y (%) désigne le nombre de moles d'adipate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.
 - Z (%) désigne le nombre de moles de pentanoate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.

20 - EXEMPLES 1 à 19 - Essais témoins (a) à (i) :

On a réalisé une série d'essais selon le mode opératoire suivant :

25 Dans un autoclave de 125 ml en acier inoxydable, purgé sous argon on introduit du pentène-3 oate de méthyle (P3), du méthanol, du dicobaltoctacarbonyle (DCOC), de l'isoquinoléïne, et le cas échéant un solvant.

L'autoclave est alors purgé par un courant de monoxyde de carbone renfermant, le cas échéant, de l'hydrogène. On porte ensuite

30 l'autoclave à la température (T), sous une pression (P). Après un temps de réaction (désigné par t et exprimé en heures), à cette température, l'autoclave est refroidi et dégazé. Le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions particulières ainsi que le résultats obtenus figurent respectivement dans les tableaux I(A)

35 et I(B) ci-après :

Dans le tableau I(A) les rapports MeOH/P3, P3/Co et N/Co désignent respectivement le rapport molaire du méthanol au pentène-3 oate, le rapport du nombre de moles de pentène-3 oate au nombre d'atomes-grammes de cobalt, et le rapport du nombre de moles d'isoquinoléïne au nombre d'atomes-grammes de cobalt.

Dans le tableau I(B), DMMB signifie le diméthyl-3,5 méthoxybenzène et BM, le benzoate de méthyle.

Les essais témoins (a) à (d) montrent clairement qu'en l'absence de solvant, la présence d'hydrogène se traduit par une augmentation de l'efficacité du catalyseur à base de cobalt et par une baisse notable de la sélectivité en adipate de diméthyle.

Les exemples 1 à 19 montrent que la présence simultanée d'un solvant selon l'invention et d'hydrogène permet d'obtenir sélectivement et efficacement l'adipate de diméthyle.

15

- EXEMPLES 20 à 27 :

Dans l'autoclave et selon le mode opératoire, décrits ci-avant on a réalisé une série d'essais sur une charge renfermant 50 mmol de pentène-3 oate de méthyle (exemples 20 à 22, 24 à 26) ou de pentène-2 oate de méthyle (P2, exemples 23 et 27), 100 mmol de méthanol, 1 mmol de dicobaltoctacarbonyle, 8 mmol d'isoquinoléïne et un solvant.

(P3 ou P2/Co = 25 ; MeOH/P3 ou P2 = 2 ; N/Co = 4)

Les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus à 160 °C sous 130 bars sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

30

35

TABLEAU II

	Réf	(% vol)	t	nature	(% pds)	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
05		H ₂		SOLVANT					
10	20	0,8	2	anisole	9	6,5	92,9	78,6	6,6
	21	"	"	"	22	5,0	94,2	79,3	5,4
15	1	"	1,5	"	49	4,7	95,0	81,1	4,6
	22	"	4	"	49	3,4	96,2	81,8	3,8
	23	0,7	2	"	49	8,4	95,1	79,3	4,4
20	24	0,9	"	thioani- sole	32	5,2	96,0	82,3	3,6
	25	"	"	"	50	3,1	96,5	83,5	3,0
25	26	"	4	"	66	1,1	97,4	84,4	2,5
	27	"	2	"	50	6,2	95,9	82,8	3,9

30

PREPARATION DU PIMELATE DE DIMETHYLEEXEMPLE 28 :

35 Dans l'autoclave défini ci-avant et selon un mode opératoire analogue à celui décrit précédemment on réalise un essai sur une charge

constituée de :

- 44 mmol d'hexène-2 oate de méthyle
- 100 mmol de méthanol
- 1,02 mmol de dicobaltoctacarbonyle
- 05 - 7,98 mmol d'isoquinoléine
- 10,4 g de thioanisole (50 % en poids)

En deux heures de réaction à 160 °C, la pression totale en température étant maintenue constante et égale à 130 bars par des recharges périodiques de monoxyde de carbone renfermant 0,8 % (en volume) d'hydrogène, on obtient les résultats suivants :

10 Le taux de transformation (TT) de l'hexène-2 oate de méthyle en produits de carbonylation et d'hydrogénation (à l'exclusion des produits d'isomérisation de la double liaison) est de : 34,3 %.

La sélectivité (RT) des divers produits obtenus est respectivement :

- pimélate de diméthyle : 74 %
- autres diesters en C₇ : 18,5 %
- hexanoate de méthyle : 7,5 %

20

PREPARATION DU NONANOATE DE METHYLE

EXEMPLE 29 - - essai témoin (j) :

Dans l'autoclave défini ci-avant et selon un mode opératoire analogue à celui décrit précédemment, on réalise deux essais sur une charge comprenant :

- 50 mmol d'octène-2
- 100 mmol de méthanol
- 1 mmol de dicobaltoctacarbonyle
- 8 mmol d'isoquinoléine

30 La charge de l'exemple 29 comprend en outre 10,4 g de thioanisole (50 % en poids).

Les résultats obtenus respectivement dans l'exemple 29 et dans l'essai témoin (j), en deux heures de réaction à 160 °C, sous une pression totale en température de 130 bars, maintenue constante par des recharges périodiques de monoxyde de carbone renfermant 0,8 % (en volume)

35

d'hydrogène sont indiqués dans le tableau III ci-après, dans lequel RT et TT ont une signification analogue à celle donnée dans l'exemple 28.

TABLEAU III

05

10

15

20

25

30

35

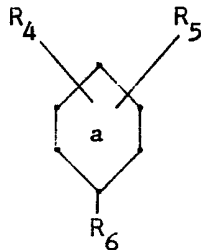
:	:	:	:
:	Référence	: 29	: j
:	-----	-----	-----
:	TT (%)	: 29,3	: 63
:	-----	-----	-----
:	RT (%) nonanoate de méthyle	: 84,4	: 81,7
:	RT (%) autres esters en C ₉	: 15,1	: 18,0
:	RT (%) octane	: ≤0,5	: ≤0,3
:	-----	-----	-----

REVENDICATIONS

1. - Procédé de préparation d'esters linéaires par réaction d'un alcool et du monoxyde de carbone sur un composé renfermant une liaison oléfinique unique, en présence de cobalt, d'une base azotée tertiaire et, le cas échéant d'hydrogène, caractérisé en ce que la réaction est conduite dans un hydrocarbure aromatique qui comporte de 1 à 3 substituants choisis parmi le groupement cyano et les radicaux de formule R-Y- dans laquelle Y représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle ou un groupe carboxyloxy (-CO-O-), le radical R étant rattaché à l'atome d'oxygène de (-CO-O-), R représente un radical alkyle, aralkyle ou aryle ; ledit radical, qui peut comporter éventuellement un substituant cyano ou une entité divalente -O- , -CO- ou -CO-O- intercalée dans la chaîne carbonée principale, renferme au maximum 20 atomes de carbone ; au moins un des substituants est choisi parmi le groupe cyano et les radicaux R-Y, dans lesquels Y est différent du lien valentiel.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure a pour formule :

20



25

dans laquelle a est un noyau benzénique ou naphthalénique, R₄ représente un groupe cyano ou un radical R-Y, R et Y ayant la signification donnée dans la revendication 1, Y étant différent du lien valentiel, R₅ et R₆ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement cyano ou un radical R-Y, R et Y ayant la signification donnée dans la revendication 1, Y pouvant représenter le lien valentiel.

30

3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'un des radicaux R₅ et R₆ représente l'hydrogène ou un radical R-Y dans lequel Y est le lien valentiel et R est un radical alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone.

35

4. - Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que a est un noyau benzénique.
5. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que R_4 est un radical R-Y- dans lequel Y représente un atome d'oxygène ou de soufre et R est un radical alkyle qui comporte au maximum 4 atomes de carbone.
6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène.
7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique représente au moins 20 % en poids du mélange réactionnel initial.
8. - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique représente de 30 à 60 % en poids du mélange réactionnel initial.
9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrogène représente au maximum 3 % (en volume) du monoxyde de carbone.
10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport atomique N/Co est compris entre 1 et 50 et, de préférence entre 2 et 25.
11. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 120 et 200 °C, de préférence, entre 130 et 180 °C.
12. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 50 et 1 000 bars et, de préférence, entre 100 et 300 bars.
13. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé renfermant une liaison oléfinique unique est un penténoate d'alkyle.