

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 23665

⑤④ Procédé d'époxydation des oléfines par les hypochlorites de métaux alcalins.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 303/02.

②② Date de dépôt..... 18 décembre 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° 25 du 24-6-1983.

⑦① Déposant : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN. — FR.

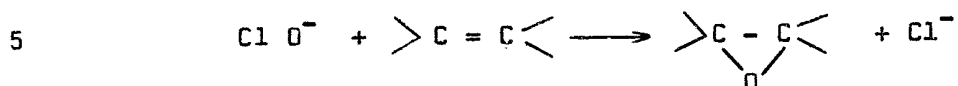
⑦② Invention de : Elisabeth Guilmet et Bernard Meunier.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Edouard Grimaud, PCUK Produits Chimiques UGINE Kuhlmann,
Tour Manhattan, Cedex 21, 92087 Paris La Défense 2.

- 1 -

La présente invention concerne un procédé perfectionné d'époxydation des oléfines en milieu biphasique au moyen d'un hypochlorite de métal alcalin et en présence d'un catalyseur à base de manganèse, selon la réaction :



Les oxydes d'oléfinés ou oxiranes sont des composés chimiques d'une importance industrielle considérable, qui trouvent de nombreuses applications comme intermédiaires dans la fabrication de glycols, d'agents tensio-actifs, de
10 plastifiants, de polyuréthanes et de multiples autres produits.

Ces oxydes d'oléfinés sont généralement fabriqués industriellement, soit par oxydation directe de l'oléfine au moyen de gaz contenant de l'oxygène sur des catalyseurs à
15 base d'argent, dans le cas de l'oxyde d'éthylène, soit par oxydation indirecte au moyen du peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxydes d'alkyle ou de peracides carboxyliques, dans le cas des oxydes d'oléfinés supérieures.

Un autre procédé industriel encore très répandu,
20 dit "procédé à la chlorhydrine" consiste à faire réagir une oléfine avec le chlore en milieu alcalin, pour former dans un premier temps une chlorhydrine, qui est ensuite déchlorhydratée en oxyde d'oléfine à l'aide d'une base telle que la chaux ou la soude.

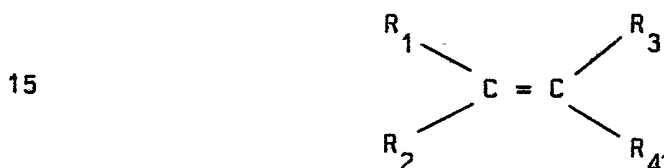
25 Dans une publication récente (Tetrahedron Letters, 21, 4449 - 4450, 1980), E. GUILMET et B. MEUNIER ont proposé une nouvelle voie catalytique d'époxydation du styrène par l'hypochlorite de sodium activé par des complexes d'un métal de transition, en présence d'un agent de transfert de phase.
30 Cette réaction originale présente le défaut majeur d'être lente et de ne donner que des rendements moyens en oxyde d'oléfine.

- 2 -

La présente invention a pour objet de fournir un moyen améliorant la sélectivité de cette réaction tout en l'accélégrant. Ce résultat est atteint grâce à l'addition au milieu réactionnel de petites quantités d'une amine tertiaire hétérocyclique, de la famille de la pyridine.

Le procédé selon l'invention consiste donc à époxyder une oléfine en la mettant en contact, en phase liquide, avec une solution aqueuse d'un hypochlorite de métal alcalin, en présence d'une quantité catalytique d'un complexe organo-métallique du manganèse, d'un agent de transfert de phase et d'une amine tertiaire de la famille de la pyridine.

Les oléfines qui peuvent être époxydées par le procédé conforme à l'invention répondent à la formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être identiques ou différents et représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone, soit un radical cycloalkyle porteur ou non d'une chaîne alkyle et comportant de 3 à 12 atomes de carbone, soit un radical hydrocarboné comportant de 6 à 12 atomes de carbone et comprenant un cycle benzénique substitué ou non par des groupements alkyles. R_1 et R_2 ensemble ou R_3 et R_4 ensemble peuvent aussi représenter un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 11 atomes de carbone. De même R_1 et R_3 ensemble ou R_2 et R_4 ensemble peuvent représenter un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Ces radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent éventuellement être substitués par des groupements fonctionnels stables dans le milieu réactionnel, tels que par exemple les groupements

hydroxy, chloro, fluoro, bromo, iodo, nitro, méthoxy, alkoxy, amino, carbonyle, carboxyle, ester, amide, nitrile. Ils peuvent aussi être insaturés, c'est-à-dire que les polyoléfines telles que les diènes, triènes et autres composés contenant plus d'une double liaison éthylénique entrent également dans le cadre de la présente invention, qu'ils soient conjugués ou non.

A titre d'exemples non limitatifs on peut citer, parmi les composés éthyléniques qui peuvent être époxydés par le procédé selon l'invention, l'éthylène, le propylène, les butènes, le butadiène, les pentènes, l'isoprène, l'hexène-1, l'hexène-3, l'heptène-1, l'octène-1, le diisobutylène, le nonène-1, le limonène, le pinène, le myrcène, le camphène, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, le tétradécène-1, le pentadécène-1, l'hexadécène-1, l'heptadécène-1, l'octadécène-1, le nonadécène-1, l'eicosène-1, les trimères et tétramères du propylène, les polybutadiènes, les polyisoprènes, le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, l'indène, le stilbène, le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène, le cyclooctène, le cyclooctadiène, le cyclododécène, le cyclododécatriène, le dicyclopentadiène, le méthylènegcyclopropane, le méthylènegcyclopentane, le méthylènegcyclohexane, le vinylcyclohexène, la méthylallylcétone, le chlorure d'allyle, le bromure d'allyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide vinylacétique, le chlorure de crotyle, le chlorure de méthallyle, les dichlorobutènes, l'alcool allylique, le carbonate d'allyle, l'acétate d'allyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle, le maléate de diallyle, le phtalate de diallyle, les huiles insaturées telles que l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile de coton, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de foie de morue, l'huile d'arachide, le tall-oil, l'huile de suif, l'huile de lin, les acides gras insaturés, tels que les acides oléique, linoléique, linoléique, balidique, érucique, oléostéarique, myristoléique, palmitoléique,

licanique, ricinoléique, arachidonique, ainsi que leurs esters.

Le catalyseur mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est un complexe organo-métallique du manganèse, et plus spécialement une mangano-porphyrine. A titre d'exemples non limitatifs des catalyseurs utilisables on peut citer les complexes du manganèse avec la mésotétraphénylporphyrine, les mésotétra-(o, m et p-tolyl) porphyrines, la tétrabromo-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine, la tétracyano-5,10,15,20-tétraphénylporphyrine, la méso-tétra(paraméthoxycarbonyl phényl)-porphyrine, la méso-tétra(parabenzoyloxycarbonyl phényl)-porphyrine, la méso-tétra(paraaminophényl)-porphyrine, l'octaéthylporphyrine, la protoporphyrine IX.

L'agent de transfert de phase utilisé est un sel d'ammonium quaternaire, tel qu'un sel de benzyltriméthylammonium, benzyltriéthylammonium, tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrabutylammonium, lauryldiméthylbenzylammonium, méthyltricaprylammonium, dodécényltriéthylammonium, diméthylidilaurylammonium.

L'amine tertiaire mise en oeuvre selon l'invention peut être choisie parmi les amines tertiaires hétérocycliques de la famille de la pyridine. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer la pyridine, les picolines, les lutidines, les collidines, les ditertiobutylpyridines, les halogéno-pyridines, les cyano-pyridines et les bipyridines-2,2' ou 4,4'.

La présence d'un solvant organique dans la phase organique n'est pas indispensable. Un tel solvant peut cependant avantageusement être utilisé pour dissoudre en particulier les oléfines solides. Ce solvant est choisi parmi les solvants organiques insolubles dans l'eau et inertes vis-à-vis du milieu réactionnel. Les solvants chlorés, tels que le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le dichloréthane-1,2, le dichloropropane-1,2, conviennent particulièrement.

Le mode opératoire préféré pour époxyder les com-

posés oléfiniques selon le procédé de l'invention consiste à mélanger, sous atmosphère inerte, telle qu'une atmosphère d'azote ou d'argon, le catalyseur, l'agent de transfert de phase, l'amine tertiaire pyridinique, l'oléfine et éventuellement le solvant organique. On ajoute alors progressivement sous agitation la solution aqueuse d'hypochlorite de métal alcalin. La réaction est conduite à une température comprise entre 0°C et 120°C, de préférence entre 20°C et 40°C. Selon la température choisie et le système réactionnel mis en oeuvre (oléfine et solvant), la réaction sera effectuée à pression atmosphérique ou sous une pression comprise entre 1 et 100 bars.

La durée de la réaction dépend de la nature du catalyseur, de la nature de l'oléfine et de l'amine tertiaire pyridinique. Elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures. L'oléfine et l'hypochlorite de métal alcalin peuvent être engagés en quantités équimoléculaires, mais on peut utiliser un excès molaire de l'un ou l'autre des réactifs. A titre indicatif, on peut utiliser de 0,1 à 50 moles d'oléfine par mole d'hypochlorite engagé. On travaille préférentiellement entre 1 et 10 moles d'oléfine par mole d'hypochlorite.

Le catalyseur est utilisé à raison de 0,0001 à 1 atome-gramme de manganèse par mole d'hypochlorite engagé. Un rapport molaire compris entre 0,001 et 0,1 est cependant préféré.

L'amine tertiaire pyridinique est utilisée à raison de 0,01 à 1 mole par mole d'oléfine engagée, mais on préfère un rapport molaire compris entre 0,1 et 0,3.

Parmi les hypochlorites de métaux alcalins utilisables, on préfère l'hypochlorite de sodium, qui peut être mis en oeuvre sous forme de solutions aqueuses concentrées, telles qu'on les trouve dans le commerce.

Les exemples suivants, donnés à titre non limita-

tif, illustrent divers modes de réalisation du procédé selon l'invention.

EXEMPLES 1 à 8

Dans un tube de Schlenk de 70 ml on introduit
5 18 mg (0,025 millimole) d'acétate de mésotétraphénylporphyrine-
manganèse $[Mn(TPP)OAc]$ et 18 mg (0,05 millimole) de chlorure
de benzyldiméthyltétradécylammonium, ainsi qu'un barreau
aimanté. Le tube, fermé à l'aide d'un bouchon à jupe rabatta-
ble, est successivement mis sous vide et sous azote afin de
10 chasser l'air contenu à l'intérieur. Il est maintenu sous
azote pendant le reste de la manipulation. A l'aide d'une
seringue on introduit à travers le bouchon 10 ml de dichloro-
méthane, préalablement désaéré par barbotage d'azote. On in-
troduit de même à l'aide d'une seringue 460 μ l (4 millimoles)
15 de styrène, préalablement déperoxydé par passage sur une
colonne d'alumine.

Dans les exemples 2 à 8, on introduit de même
0,6 millimole d'une amine tertiaire. La solution est alors
agitée au moyen d'un agitateur magnétique et l'on injecte à
20 travers le bouchon 20 ml d'une solution aqueuse 0,35 M
d'hypochlorite de sodium, désoxygénée par barbotage d'azote.

Les résultats observés sont consignés dans le
tableau ci-dessous.

TABLEAU

Exemple	Amine utilisée	Durée	Taux de conversion	Sélectivité en époxyde	Rendement en époxyde
5	1 Pas d'amine	5 h	95 %	78 %	74 %
	2 Pyridine	30 mn	100 %	80 %	80 %
	3 Lutidine-2,6	2 h	100 %	75 %	75 %
	4 Ditertiobutyl-2,6-pyridine	4 h	96 %	80 %	77 %
10	5 Lutidine-3,5	30 mn	100 %	80 %	80 %
	6 Méthyl-4-pyridine	15 mn	100 %	80 %	80 %
	7 Cyano-4-pyridine	1 h 30	95 %	80 %	75 %
	8 Triéthylamine	4 h	55 %	78 %	43 %

15 Les résultats obtenus montrent que l'utilisation d'une amine tertiaire pyridinique (exemples 2 à 7) accélère considérablement la réaction et améliore la sélectivité en époxyde. Au contraire l'utilisation d'une amine tertiaire aliphatique (exemple 8) ralentit plutôt la réaction, sans
20 affecter la sélectivité.

EXEMPLES 9 et 10

Dans un réacteur en acier inoxydable résistant à la pression, d'un volume de 100 ml, on introduit sous courant d'azote 18 mg (0,025 millimole) de Mn(TPP)OAc et 20 mg
25 (0,05 millimole) de chlorure de méthyltricaprylammonium ainsi qu'un barreau aimanté. On ajoute ensuite 10 ml de dichlorométhane préalablement désaéré par barbotage d'azote et 50 µl (0,6 millimole) de pyridine. Le réacteur est fermé sous pression d'azote et pressurisé à environ 7 bars avec
30 10 g (0,24 mole) de propylène. On introduit alors 30 ml

d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 1,15 molaire, désaérée par barbotage d'azote, et agite le réacteur à l'aide d'un agitateur magnétique.

Au bout de quatre heures de réaction, l'analyse de
5 la phase organique montre qu'il s'est formé 50 millimoles d'oxyde de propylène par millimole de catalyseur.

Un essai comparatif, conduit dans les mêmes conditions mais en l'absence de pyridine, ne donne que 2 millimoles d'oxyde de propylène par millimole de catalyseur.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé d'époxydation des oléfines par une solution aqueuse d'un hypochlorite de métal alcalin, en milieu biphasique, sous atmosphère inerte, et en présence d'un agent de transfert de phase et d'un catalyseur constitué par un composé organo-métallique du manganèse, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'au moins une amine tertiaire hétérocyclique de la famille de la pyridine, utilisée à raison de 0,01 à 1 mole par mole d'oléfine.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine tertiaire hétérocyclique est choisie dans le groupe constitué par la pyridine, les picolines, les lutidines, les collidines, les ditertiobutylpyridines, les halogéno-pyridines, les cyano-pyridines et les bipyridines.
- 15 3 - Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'hypochlorite de métal alcalin utilisé est l'hypochlorite de sodium.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent de transfert de phase est un sel d'ammonium quaternaire.
- 20 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe du manganèse avec une porphyrine.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la phase organique contient un solvant organique non-miscible à l'eau, capable de dissoudre l'oléfine, et inerte vis-à-vis du milieu réactionnel.
- 25