

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 534 575**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **82 17663**

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 67/03, 69/44.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 19 octobre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 20 avril 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'esters linéaires par carbonylation de composés monooléfiniques.

⑤7 La présente invention a trait à un procédé de préparation d'esters linéaires par carbonylation de composés monooléfiniques.

Selon le présent procédé, on fait réagir 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, dans un solvant choisi parmi les composés hétérocycliques renfermant un seul hétérocycle; ledit hétérocycle, formé de 5 ou 6 chaînons, contient de 1 à 3 hétéroatomes non-adjacents, identiques ou différents et, choisis parmi l'oxygène et le soufre divalent et peut comporter, le cas échéant, une ou deux doubles liaisons carbone-carbone; un cycle à 5 chaînons pouvant comporter en outre un hétéroatome d'azote, séparé d'un hétéroatome d'oxygène ou de soufre par au moins un atome de carbone du cycle et relié à l'un des atomes de carbone adjacent par une double liaison.

Le procédé convient notamment pour la préparation d'adipates d'alkyles par carbonylation de penténoates d'alkyles.

FR 2 534 575 - A1

D

PROCEDE DE PREPARATION D'ESTERS LINEAIRES PAR CARBONYLATION
DE COMPOSES MONOOLEFINIQUES

La présente invention a pour objet un procédé de préparation
05 d'esters linéaires 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
d'adipates d'alkyles par carbonylation des penténoates d'alkyles.

10 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
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
15 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
compromis, non seulement par la faible efficacité du système catalytique,
mais aussi par la proportion notable de pentanoate d'alkyle formée, bien
20 que la réaction soit effectuée en l'absence d'hydrogène.

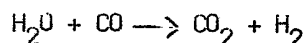
Il est par ailleurs bien connu des spécialistes de ce domaine
que la présence de faibles quantités d'hydrogène dans le milieu
réactionnel tend à augmenter l'efficacité des catalyseurs à base de
cobalt, dans les procédés de synthèse d'esters par réaction d'un alcool
25 et du monoxyde de carbone sur un 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, est accompagné par une influence négative sur la sélectivité
en esters linéaires, produits spécifiquement visés.

30 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
proportion d'ester linéaire parmi les esters formés.

Cet effet négatif grève lourdement l'économie de ces procédés
35 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
05 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 :



10 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
15 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
20 une liaison oléfinique unique, en présence de cobalt, d'une base azotée tertiaire à condition de conduire la réaction dans un solvant choisi parmi les composés hétérocycliques renfermant un seul hétérocycle ; ledit hétérocycle, formé de 5 ou 6 chaînons, contient de 1 à 3 hétéroatomes non-adjacents, identiques ou différents et, choisis parmi l'oxygène et le
25 soufre divalent et peut comporter, le cas échéant, une ou deux doubles liaisons carbone-carbone ; un cycle à 5 chaînons pouvant comporter en outre un hétéroatome d'azote, séparé d'un hétéroatome d'oxygène ou de soufre par au moins un atome de carbone du cycle et relié à l'un des
atomes de carbone adjacent par une double liaison.

30 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,
35 pouvant être substitué par 1 ou 2 atomes de chlore ou groupes alcoxy

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
 05 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
 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
 10 alkyle ayant au maximum 4 atomes de carbone, q étant un entier compris
 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
 15 ayant de 7 à 12 atomes de carbone ou un radical phényle.

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.

20 Par la mise en oeuvre du présent procédé on obtient des esters
 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
 25 chaîne principale de la matière de départ.

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
 30 10 atomes de carbone, ou bien forment ensemble un radical unique bivalent
 $-(CH_2)_q-$ 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.

35 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
05 $-(CH_2)_p-COOR_3$, 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
10 adipates d'alkyles, intermédiaires de l'acide adipique.

Le présent procédé nécessite la mise en oeuvre d'un alcool de
formule ROH, 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
15 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
20 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.

25 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
30 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.

35 Le rapport molaire entre le composé monooléfinique et le

cobalt 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
05 et 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
10 éventuellement 2 ou 3 doubles liaisons, et pouvant, par ailleurs, le cas 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
15 présent procédé les hétérocycles azotés à 6 chaînons, de pK_a compris 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
20 bonne mise en oeuvre de l'invention la demanderesse préconise de fixer ce rapport à une valeur comprise entre 2 et 25.

L'une des caractéristiques essentielles du présent procédé réside dans l'utilisation d'un solvant choisi parmi les composés hétérocycliques renfermant un seul hétérocycle ; ledit hétérocycle,
25 formé de 5 ou 6 chaînons, contient de 1 à 3 hétéroatomes non-adjacents, identiques ou différents et, choisis parmi l'oxygène et le soufre divalent et peut comporter, le cas échéant, une ou deux doubles liaisons carbone-carbone ; un cycle à 5 chaînons pouvant comporter en outre un hétéroatome d'azote, séparé d'un hétéroatome d'oxygène ou de soufre par
30 au moins un atome de carbone du cycle et relié à l'un des atomes de carbone adjacent par une double liaison.

Bien entendu, l'hétérocycle peut comporter de 1 à 4, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone substitués par 1 ou 2 groupements qui n'interfèrent pas avec les autres composants du milieu réactionnel
35 et dont la dimension est suffisamment faible pour ne pas trop encombrer

stériquement le (ou les) hétéroatome(s) du cycle. Des substituants admissibles répondent à la formule R'-Y- dans laquelle Y représente le lien valentiel, un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe carbonyle et R représente un radical alkyle, aralkyle ou aryle
05 comportant au maximum 10 atomes de carbone.

De même une ou deux paires d'atomes de carbone adjacents de l'hétérocycle peuvent être incluses chacune dans un noyau benzénique ou naphthénique accolé à l'hétérocycle.

A titres d'exemples de composés hétérocycliques susceptibles
10 de convenir à la mise en oeuvre de la présente invention on peut citer :
le tétrahydrofurane, le méthyl-2 tétrahydrofurane, l'éthyl-2
tétrahydrofurane, le phényl-2 tétrahydrofurane, le dihydro-2,3
benzofurane, le furane, le méthyl-2 furane, l'éthyl-2 furane, le
phényl-2 furane, le benzofurane, le dibenzofurane, le
15 tétrahydrothiophène, le méthyl-2 tétrahydrothiophène, le phényl-2
tétrahydrothiophène, le dihydro-2,3 benzothiophène, le thiophène, le
méthyl-2 thiophène, le phényl-2 thiophène, le benzothiophène, le
naphthothiophène, le dibenzothiophène, le benzodioxole, le
benzodithiolanne-1,3, le benzoxathiolanne-1,3, l'oxazole, le
20 diméthyl-2,5 oxazole, le diphényl-2,5 oxazole, le benzoxazole, le
thiazole, le diphényl-2,4 thiazole, le benzothiazole, le
tétrahydropyranne, le chromane, l'isochromane, le xanthène, le
dioxanne-1,3, le dioxanne-1,4, le benzodioxanne-1,4, le trioxanne-1,3,5,
le triméthyl-2,4,6 trioxanne-1,3,5, le thianne, le dithianne-1,3, le
25 dithianne-1,4, le benzodithianne-1,4, le thianthrène, l'oxa-1 thianne-3,
l'oxa-1 thianne-4, la phenoxathiine et le trithianne-1,3,5.

De préférence, on fera appel à un composé hétérocyclique non substitué, dans la mesure où l'influence bénéfique observée semble diminuer avec le degré d'encombrement du (ou des) hétéroatome(s) du
30 cycle.

Une première catégorie de composés hétérocycliques convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les composés hétérocycliques qui renferment exclusivement un (ou plusieurs) hétéroatome(s) de soufre.

35 Une seconde catégorie de composés hétérocycliques convenant

particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé est constituée par les composés hétérocycliques qui comportent 6 chaînons et au moins 2 hétéroatomes, de même nature et choisis parmi l'oxygène et le soufre divalent.

05 Pour une bonne mise en oeuvre de la présente invention le composé hétérocyclique (solvant de la réaction) sera choisi dans le groupe constitué par le thiophène, le tétrahydrothiophène, le furanne, le tétrahydrofuranne, le dioxanne-1,4, le dithiane-1,4 et le trithiane.

10 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, elle sera comprise entre 30 et 60 % (en poids) dudit mélange.

15 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 teneur en hydrogène représentera de 0,2 à 2 % (en volume) du monoxyde de carbone.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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
05 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 avantagement 4 atomes de carbone du maximum. De bons résultats sont obtenus au départ de l'un ou l'autre des couples de réactifs suivants :
10 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
15 limiter le domaine ou l'esprit.

EXEMPLES

Les conventions suivantes sont utilisées ci-après.

20 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 de départ.

- 25 - 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.
- Y (%) désigne le nombre de moles d'adipate d'alkyle pour
30 100 moles de produits formés.
- Z (%) désigne le nombre de moles de pentanoate d'alkyle pour 100 moles de produits formés.

- EXEMPLES 1 à 18 - Essais témoins (a) à (k) :

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

05 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.

10 L'autoclave est alors purgé par un courant de monoxyde de carbone renfermant, le cas échéant, de l'hydrogène. On porte ensuite 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
15 par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions particulières ainsi que le résultats obtenus figurent respectivement dans les tableaux I(A) 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
20 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) :

THP désigne le tétrahydropyranne
THT désigne le tétrahydrothiophène
25 THF désigne le tétrahydrofuranne
Me-2F désigne le méthyl-2 furanne
DBF désigne le dibenzofuranne.

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

Les exemples 1 à 18 montrent que la présence simultanée d'un solvant selon l'invention et d'hydrogène permet d'obtenir sélectivement et efficacement l'adipate de diméthyle.

- EXEMPLE 19 :

Dans l'autoclavé et selon le mode opératoire, décrits ci-avant on a réalisé un essai sur une charge constituée par :

- 05 - 50 mmol de pentène-2 oate de méthyle (P_2)
 - 100 mmol de méthanol ($MeOH/P_2 = 2$)
 - 0,42 mmol de dicobaltoctacarbonyle ($P_2/Co = 59,5$)
 - 6,28 mmol d'isoquinoléïne ($N/Co = 7,5$)
 - 14,4 g de dioxanne-1,4 (59 % en poids).

10 Les résultats obtenus en deux heures de réaction à 160 °C sous 130 bars, en utilisant du monoxyde de carbone renfermant environ 2 % en volume d'hydrogène, sont les suivants :

- A = 5,16
 - X (%) = 94,4
 15 - Y (%) = 79,0
 - Z (%) = 3,8

- Essai témoin (m) :

20 On reproduit l'exemple 19 en omettant de charger le dioxanne-1,4. Toutes conditions égales par ailleurs, les résultats obtenus sont les suivants :

- A = 17,8
 - X (%) = 87,8
 25 - Y (%) = 63,1
 - Z (%) = 8,6

- EXEMPLES 20 ET 21 :

30 On reproduit l'exemple 1 ci-avant en ne faisant varier que la quantité de dioxanne-1,4 chargée. Les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

		Dioxanne-1,4	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
05	Exemple	(g)	% (poids)			
10	20	20,8	67,5	1,55	96,8	82,7
	1	10,3	50,7	3,88	96,7	83,3
15	21	4,1	29	4,59	96,2	80,9

- EXEMPLE 22 :

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

- 50,4 mmol de pentène-3 oate de méthyle
- 102 mmol de méthanol ($\text{MeOH}/\text{P}_3 = 2,02$)
- 2,01 mmol de dicobaltoctacarbonyle ($\text{P}_3/\text{Co} = 12,5$)
- 25 - 16,1 mmol de lutidine-3,4 ($\text{N}/\text{Co} = 4,0$)
- 10,3 g de dioxanne-1,4 (46 % poids).

En deux heures de réaction à 160 °C sous 130 bars, en utilisant du monoxyde de carbone renfermant environ 0,8 % en volume d'hydrogène on a obtenu les résultats suivants :

- 30 - A = 2,21
- X (%) = 97
- Y (%) = 76,6
- Z (%) = 2,7

35

- ESSAIS 23 à 25 - essai témoin (n)

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

- 05 Dans un autoclave de 300 cm³ en acier inoxydable muni d'une agitation centrale à entraînement magnétique, chauffé et régulé électriquement on introduit :
- 300 mmol de pentène-3 oate de méthyle
 - 600 mmol de méthanol (MeOH/P₃ = 2)
 - 10 - 48 mmol de picoline-4
 - 6 mmol de dicobaltoctacarbonyle (P₃/Co = 2,5 ; N/Co = 4)
- et un solvant dont la nature et la quantité sont précisées dans le tableau III ci-après.

On chauffe sous balayage d'un mélange de monoxyde de carbone, 15 d'hydrogène et d'azote (H₂ = 0,22 % en volume ; N₂ = 5 % en volume) jusqu'à 160 °C. La pression dans l'autoclave est maintenue à 130 bars et le débit du mélange gazeux précité est de 40 l/h (CNTP).

On effectue périodiquement des prélèvements de la masse réactionnelle que l'on analyse.

20 Dans le tableau III ci-après on a rassemblé les résultats obtenus dans chaque essai au bout de respectivement 1 heure, 2 heures et 6 heures de réaction à la température indiquée.

Les conventions utilisées sont les mêmes que pour les exemples 1 à 22 ci-avant ; par TT (%) on entend le taux de transformation du 25 pentène-3 oate de méthyle en produits ne résultant pas de la seule isomérisation de position de la double liaison oléfinique.

30

35

TABLEAU I(A)

	: Réf:	: P3	: MeOH	: DCOC	: MeOH/	: P3/Co	: N/Co	: H ₂	: P	: T
	: mmol	: mmol	: mmol	: P3				: (% vol)	: bars	: °C
05	: a	: 50,1	: 109	: 1,02	: 2,17	: 24,6	: 4	: 0	: 130	: 160
	: b	: 49,7	: 99	: 0,88	: 1,99	: 28,5	: 4,5	: 0,7	: "	: "
	: c	: 99,8	: 198	: 2,00	: 1,98	: 25,0	: 12	: 0,9	: "	: "
10	: d	: "	: 200	: 2,01	: 2,00	: 24,8	: "	: 2,6	: "	: "
	: e	: 50,3	: 104	: 1,00	: 2,07	: 25,2	: 3,9	: 0,8	: "	: "
	: 1	: 50,0	: 102	: 1,00	: 2,04	: 25,0	: 4,0	: 0,8	: "	: "
	: 2	: 50,5	: 101	: 1,00	: 2,00	: 25,3	: 4,0	: "	: "	: "
	: 3	: 50,0	: 102	: 0,99	: 2,04	: 25,2	: 4,3	: "	: "	: "
15	: 4	: 50,2	: 101	: 1,00	: 2,01	: 25,1	: 4,0	: "	: "	: "
	: 5	: 50,0	: 102	: 1,01	: 2,04	: 24,8	: 3,9	: "	: "	: "
	: 6	: 50,3	: 100	: 0,99	: 1,99	: 25,4	: 4,0	: 0,9	: "	: "
	: 7	: 50,2	: 100	: 1,00	: 1,99	: 25,1	: 4,0	: 1,0	: "	: "
	: 8	: 50,3	: 101	: 1,01	: 2,01	: 24,9	: 4,0	: "	: "	: "
20	: 9	: 50,2	: 98	: 1,01	: 1,95	: 24,8	: 3,9	: 0,9	: "	: "
	:10	: 50,2	: 100	: 1,00	: 1,99	: 24,8	: 4,0	: "	: "	: "
	:11	: 50,5	: 101	: 1,00	: 2,00	: 25,3	: 3,8	: "	: "	: "
	:12	: 50	: 101	: 1,00	: 2,02	: 25,0	: 4,0	: "	: "	: "
	: f	: 49,6	: 104	: 0,98	: 2,09	: 25,0	: 20,6	: 0,8	: "	: "
25	:13	: 49,7	: 102	: 1,00	: 2,05	: 25,0	: 20,0	: "	: "	: "
	: g	: 100	: 198	: 1,98	: 1,98	: 25,4	: 0,53	: "	: "	: "
	:14	: 100	: 202	: 2,00	: 2,02	: 25,1	: 0,54	: "	: "	: "
	: h	: 49,7	: 100	: 1,03	: 2,01	: 24,1	: 3,8	: "	: "	: 140
	:15	: 50,1	: 101	: 0,98	: 2,01	: 25,5	: 4,1	: "	: "	: "
30	: i	: 100	: 198	: 3,90	: 1,98	: 12,7	: 4,0	: "	: "	: 160
	:16	: 50	: 102	: 2,01	: 2,04	: 12,4	: "	: "	: "	: "
	: j	: 100	: 200	: 2	: 2	: 25	: 2	: 0,4	: 80	: "
	:17	: 50	: 100	: 1	: "	: "	: "	: "	: "	: "
	: h	: 100	: 200	: 2	: "	: "	: 12	: 1	: 200	: "
35	:18	: 50	: 100	: 1	: "	: "	: "	: "	: "	: "

TABLEAU I(B)

		SOLVANT						
05	Réf.	nature	(% pds)	t	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
	a	-	0	1	3,7	95,1	79,4	4,9
	b	-	0	"	10,4	89,0	74,6	10,4
	c	-	0	"	1,9	94,7	75,5	4,9
10	d	-	0	"	3,3	92,5	74,7	6,8
	e	-	0	2	7,9	92,3	76,4	7,0
	1	dioxanne-1,4	50	2	3,9	96,7	83,3	2,8
	2	dithianne-1,4	50	5	2,5	95,2	83,6	4,4
	3	trithianne-1,3,5	50	2	2,9	94,1	80,2	5,9
15	4	trioxanne-1,3,5	50	"	3,8	95,9	79,2	3,7
	5	THP	50	"	4,8	93,8	80,7	5,4
	6	thianthrène	50	"	7,7	94,2	79,4	5,2
	7	THT	50	"	4,2	95,7	84,0	3,6
	8	benzothiazole	50	"	1,9	95,0	80,7	4,8
20	9	THF	50	"	4,1	95,2	81,2	4,4
	10	thiophène	54	"	2,0	94,7	82,2	4,6
	11	Me-2F	50	"	4,8	94,7	82,1	4,6
	12	DBF	50	"	5,6	95,3	80,6	4,1
	f	-	0	"	1,1	90,1	73,7	8,8
25	13	dioxanne-1,4	43	"	3,1	94,2	77,0	5,8
	g	-	0	"	3,2	92,8	73,2	5,6
	14	dioxanne-1,4	37	"	1,9	92,4	74	5,4
	h	-	0	"	3,4	94,0	70,3	5,6
	15	dioxanne-1,4	50	"	1,1	95,8	75,8	3,5
30	i	-	0	"	3,9	91,3	73,1	8,4
	16	dioxanne-1,4	50	"	2,0	92,6	78,2	6,8
	j	-	0	"	3,4	84,2	70,2	15,3
	17	THT	50	"	1,1	91,9	78,4	7,5
	k	-	0	"	2,4	96,0	68	3,4
35	18	THT	50	"	2,9	97,1	80,6	2,5

TABLEAU (II)

Réf	SOLVANT	Durée en heure	TT (%)	X (%)	Y (%)	Z (%)
n	méthylisobutylcétone 60 ml (44,6 % poids)	1	29,8	92,5	78,2	7,0
		2	53,3	92,6	"	6,9
		6	97,1	92,2	77,8	7,4
23	dioxanne-1,4 60 ml (50 % poids)	1	23,2	92,8	79,0	6,8
		2 heures 20 mn	47,4	93,1	79,8	6,4
		6	93,6	92,2	79,2	6,7
24	thiphène 60 ml (51 % poids)	1	16,6	93,9	80,8	5,8
		2 heures 10 mn	31,3	94,2	81,2	5,3
		6	72,5	94,1	80,6	5,4
25	tétrahydrothiophène 60 ml (49 % poids)	1	18,8	95,3	83,9	4,3
		2	36,1	95,2	83,5	4,4
		6	84,7	95,1	83,3	4,4

05

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de préparation d'esters linéaires par réaction
d'un alcool et du monoxyde de carbone sur un composé renfermant une
05 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 solvant choisi parmi les composés
hétérocycliques renfermant un seul hétérocycle ; ledit hétérocycle,
formé de 5 ou 6 chaînons, contient de 1 à 3 hétéroatomes non-adjacents,
10 identiques ou différents et, choisis parmi l'oxygène et le soufre
divalent et peut comporter, le cas échéant, une ou deux doubles liaisons
carbone-carbone ; un cycle à 5 chaînons pouvant comporter en outre un
hétéroatome d'azote, séparé d'un hétéroatome d'oxygène ou de soufre par
au moins un atome de carbone du cycle et relié à l'un des atomes de
15 carbone adjacent par une double liaison.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le solvant est choisi parmi lesdits composés hétérocycliques qui
renferment exclusivement un (ou plusieurs) hétéroatome(s) de soufre.

3. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
20 le solvant est choisi parmi lesdits composés hétérocycliques qui
comportent 6 chaînons et au moins 2 hétéroatomes de même nature et
choisis parmi l'oxygène et le soufre divalent.

4. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le solvant est choisi dans le groupe constitué par le thiophène, le
25 tétrahydrothiophène, le furanne, le tétrahydrofuranne, le dioxanne-1,4,
le dithiane-1,4 et le trithiane.

5. - Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le solvant représente au moins 20 %
en poids du mélange réactionnel initial.

30 6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que
le solvant représente de 30 à 60 % en poids du mélange réactionnel
initial.

7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'hydrogène représente au maximum 3 %
35 (en volume) du monoxyde de carbone.

8. - 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.

05 9. - 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.

10. - 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.

10 11. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé renfermant une liaison oléfinique unique est un penténoate d'alkyle.