



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 45/48, 49/395, 67/347, 69/738, 51/09, 57/03, 51/14, 55/02</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 95/09830</p> <p>(43) Date de publication internationale: 13 avril 1995 (13.04.95)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01157</p> <p>(22) Date de dépôt international: 4 octobre 1994 (04.10.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/12153 7 octobre 1993 (07.10.93) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre- Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUFORN, Albert [FR/FR]; 5, rue de Champagneux, F-69008 Lyon (FR). CLAVEL, Jean-Louis [FR/FR]; La Brosse, F-69420 La Brosse (FR). CROCHEMORE, Michel [FR/FR]; 3, rue des Lilas, F-69630 Chaponost (FR).</p> <p>(74) Représentant commun: RHONE POULENC AGROCHIMIE; Boîte Postale 9163, F-69263 Lyon Cédex 09 (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, RU, SI, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING OF MONO OR DI-2-SUBSTITUTED CYCLOPENTANONE</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE CYCLOPENTANONE MONO- OU DI-SUBSTITUEE EN POSITION 2</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Method for the preparation of mono or di₂-substituted cyclopentanone characterized in that it consists in performing in sequence four stages (a) to (d) which can be successively carried out, if desired, in the same reactor: (a) addition of alkyl acetoacetate to 1,3-butadiene, optionally 2-substituted; (b) the addition product formed is subjected to deacylation, following by an alkaline hydrolysis reaction and acidification to produce a carboxylic monacid having 6 carbon atoms in its main chain; (c) said monacid is subjected to hydroxycarbonylation to produce an α,ω-carboxylic diacid having 6 carbon atoms in its main chain; and (d) said diacid is subjected to cyclizing decarboxylation. The invention is especially intended for the preparation of 2,2-dimethylcyclopentanone.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente invention concerne un procédé de préparation de cyclopentanone mono- ou di-substituée en position 2. Le procédé de préparation de l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser successivement les 4 étapes (a) à (d) suivantes qui peuvent être enchaînées au besoin dans le même réacteur: (a) est une étape d'addition d'un acétoacétate d'alkyle sur du 1,3-butadiène, éventuellement substitué en position 2; (b) est une étape de déacylation du produit d'addition formé, suivie d'une réaction d'hydrolyse alcaline et d'une acidification en vue de produire un monoacide carboxylique ayant 6 atomes de carbone dans sa chaîne principale; (c) est une étape d'hydroxycarbonylation dudit monoacide en vue de produire un α,ω-diacide carboxylique ayant 6 atomes de carbone dans sa chaîne principale; et (d) est une étape de décarboxylation cyclisante dudit diacide. L'invention vise plus particulièrement la préparation de 2,2-diméthylcyclopentanone.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE PREPARATION DE CYCLOPENTANONE MONO- OU DI-
SUBSTITUEE EN POSITION 2

La présente invention concerne un procédé de préparation de cyclopentanone
5 mono- ou di-substituée en position 2 . L'invention vise plus particulièrement la
préparation de 2,2-diméthylcyclopentanone .

Contexte technique de l'invention

10 Les cycloalcanones, comme par exemple les cyclopentanones mono- ou
disubstituées en position 2, peuvent servir avantageusement de composés intermédiaires
dans la synthèse de fongicides appartenant à la famille des benzyldène-
azolylméthylcycloalcanes qui est décrite notamment dans le document EP-A 0 378 953 .

15 But de la présente invention

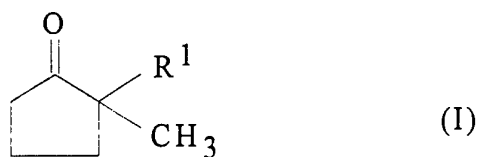
Quoique de nombreuses méthodes de préparation de cyclopentanones mono- ou
disubstituées en position 2 aient été rapportées dans la littérature [cf. notamment : J.
Am. Chem. Soc., 60, 2416-2419 (1938) ; Bull. acad. sci. URSS, Classe sci. chim., (29-
20 40), 489-493 (1947) et CA 42 4536d ; J. Org. Chem., 25, 1841-1844 (1960) ; J. Am.
Chem. Soc., 102(1), 190-197 (1980) ; Organometallics, 7(4), 936-945 (1988)], il y a un
réel besoin de pouvoir disposer d'un procédé permettant, au départ de matières
premières facilement accessibles et peu onéreuses, d'offrir une excellente productivité en
25 cyclopentanone, tout en étant aisément mis en oeuvre à l'échelle industrielle sans faire
appel à un appareillage sophistiqué .

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente
invention, un procédé qui répond à la satisfaction de cet objectif .

Description de la présente invention

30

La présente invention concerne un procédé de préparation de cyclopentanone
mono- ou di-substituée en position 2 de formule :



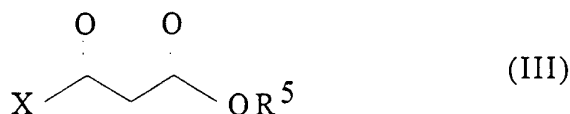
- dans laquelle le symbole R^1 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical de formule $(R^2)_p$ --phényl-- $(-CR^3R^4)_q$ -- où R^2 est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone, R^3 et R^4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone et p et q sont des nombres entiers, qui peuvent être identiques ou différents, allant de 0 à 3 ;
- 10 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser successivement les 4 étapes (a) à (d) suivantes qui peuvent être enchaînées au besoin dans le même réacteur :

- étape (a) qui consiste:

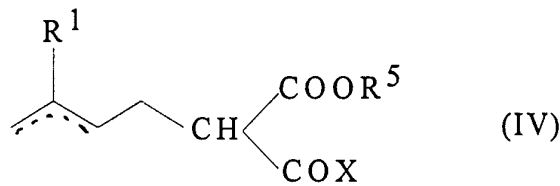
- * (a₁) à soumettre du 1,3-butadiène, éventuellement substitué en position 2, de formule :



- dans laquelle le symbole R^1 a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I), à l'action d'un composé ayant un groupe méthylène actif de formule :



- dans laquelle le symbole X représente le radical R^6 ou OR^6 , les symboles R^5 et R^6 , qui peuvent être identiques ou différents, représentant chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, cette réaction étant conduite en milieu aqueux et en présence d'un catalyseur constitué d'une part par au moins une phosphine soluble dans l'eau et d'autre part par au moins un composé du rhodium, pour produire un produit de réaction de formule :



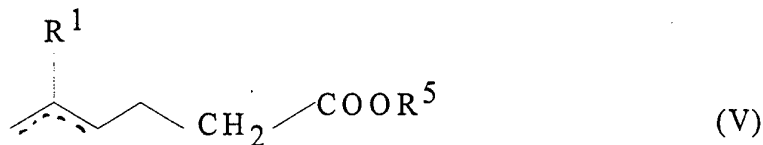
dans laquelle les symboles R^1 , R^5 et X ont les significations données ci-avant à propos des formules (I) et (III),

5 * puis (a₂) à isoler le produit de réaction de formule (IV) qui est en phase organique en séparant cette dernière de la phase aqueuse contenant le catalyseur par décantation, et éventuellement en soumettant ensuite le produit de réaction à une purification par extraction à l'aide d'un solvant convenable et/ou par distillation ;

10 - étape (b) qui consiste à mettre en oeuvre le produit de réaction de formule (IV), pris sous forme du produit brut obtenu en phase organique à l'issue du stade (a₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

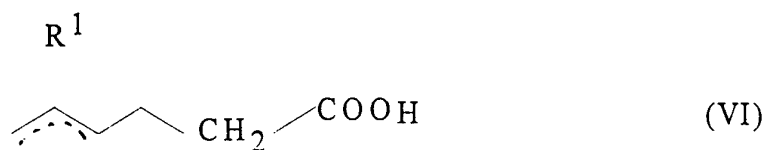
 * (b₁), dans le cas où l'on engage un composé de formule (IV) dans laquelle le symbole X représente le radical R^6 , à soumettre ce composé :

15 (b_{1.1}) à une réaction de déacylation par traitement connu en soi à l'aide d'une solution d'un alcoolate de métal alcalin dans l'alcool qui lui a donné naissance, pour obtenir un produit de réaction de formule :



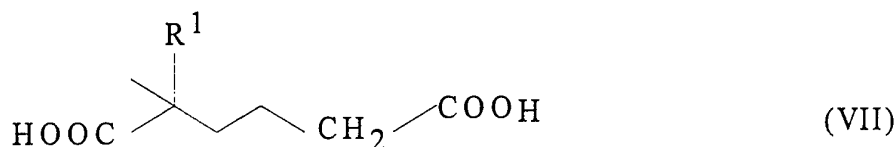
20 dans laquelle les symboles R^1 et R^5 ont les significations données ci-avant à propos de la formule (IV),

 (b_{1.2}) cette réaction étant suivie par une réaction d'hydrolyse alcaline du groupe ester COOR^5 , puis par une réaction d'acidification, ces réactions étant conduites de manière connue en soi, en opérant dans le même milieu réactionnel, pour obtenir un produit de formule :



* (c₁) à soumettre ce composé, selon une seconde possibilité, à une réaction d'hydroxycarbonylation en utilisant directement du gaz CO sous une pression de CO allant de 1 MPa à 10 MPa, de l'eau et un catalyseur à base d'un acide fort minéral ou organique, pour obtenir un produit de réaction de formule :

5



dans laquelle le symbole R¹ a les significations données ci-avant à propos de la formule (I),

10 * puis (c₂) à isoler le produit de réaction, le diacide carboxylique de formule (VII), en faisant précipiter ce composé par addition d'eau dans le milieu réactionnel, et éventuellement en soumettant ensuite le diacide à une purification par recristallisation ;

15 - étape (d) qui consiste à mettre en oeuvre le diacide carboxylique de formule (VII), pris sous forme du produit brut obtenu après précipitation à l'issue du stade (c₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

20 * (d₁) à soumettre ce composé à une réaction de décarboxylation cyclisante conduite, selon une première possibilité, en transformant le diacide en anhydride cyclique par réaction avec un anhydride d'acide carboxylique inférieur qui perd ensuite du CO₂ au cours de la réaction, pour obtenir la cyclopentanone souhaitée de formule (I),

* (d'₁) à soumettre ce composé à une réaction de décarboxylation cyclisante conduite, selon une seconde possibilité, en pyrolysant en phase liquide ou gazeuse le diacide en présence d'un catalyseur à base :

(i) d'un métal ou d'un métalloïde ou d'un dérivé de cet élément choisi parmi : Rb, Cs, V, Mo, B, Al, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, ou

25 (2i) d'un dérivé de l'acide phosphorique, l'acide étant condensé ou non, dont les protons sont substitués par un cation métallique autre que les espèces métal ou métalloïde citées sous (i) ou par un cation ammonium,

pour obtenir la cyclopentanone souhaitée de formule (I),

* puis (d₂) à isoler le produit de réaction par une méthode appropriée .

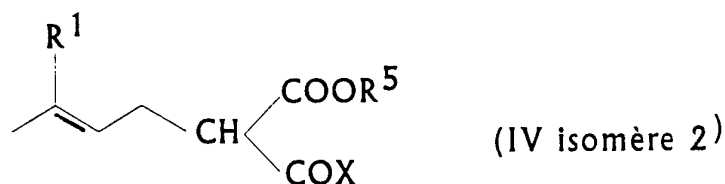
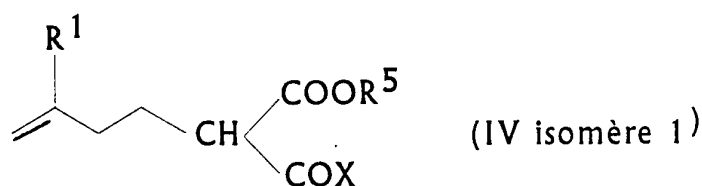
A titre d'exemples non limitatifs de symboles R^1 , on peut citer, outre l'hydrogène: les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle et les radicaux alkoxy correspondants ; ainsi que les radicaux phényle, (o-, m- ou p-) tolyle, xilyle et benzyle.

5 A titre d'exemples non limitatifs de symboles R^5 et R^6 , on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle et tertiobutyle.

De préférence, le symbole R^1 correspond au radical méthyle, tandis que les symboles R^5 et R^6 , identiques ou différents, correspondent aux radicaux méthyle et éthyle.

10

Dans l'étape (a) du procédé selon l'invention, il s'agit donc de réaliser une réaction d'addition sur le carbone 4 d'un 1,3- butadiène de formule (II), portant éventuellement un substituant sur le carbone 2, d'un composé à groupe méthylène actif de formule (III). Cette réaction peut être conduite de manière connue comme indiqué en
15 particulier dans le document EP-A 0 044 771 dont le contenu est incorporé ici par référence ; cette réaction permet d'obtenir un produit d'addition de formule (IV) qui est un mélange constitué essentiellement par les deux isomères suivants :



20

Des rendements molaires excellents, par rapport au butadiène engagé, en produit d'addition de formule (IV) (pouvant être un céto-ester ou un diester selon la définition du symbole X), qui peuvent atteindre 90 % et même dépasser cette valeur, sont obtenus en réalisant la réaction d'addition dans les conditions avantageuses 1 à 8 suivantes qui, de
25 manière préférentielle, seront prises en combinaison :

1. on utilise 1 à 1,5 moles de composé à groupement méthylène actif de formule (III) par mole de butadiène, éventuellement substitué, de formule (II) ;

2. on utilise, comme réactif à groupe méthylène actif de formule (III), un composé dans la structure duquel le symbole X représente le radical R^6 ;
3. on utilise, comme phosphine soluble, un composé pris dans le groupe formé par les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium des (sulfophényl)diphénylphosphine, di(sulfophényl)phénylphosphine et tri(sulfophényl)phosphine ;
4. on utilise, comme composé du rhodium, un composé soluble dans l'eau pris dans le groupe formé par : l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ; le chlorure de rhodium $RhCl_3$; le bromure de rhodium $RhBr_3$; le sulfate de rhodium $Rh_2(SO_4)_3$; le nitrate de rhodium $Rh(NO_3)_3$; l'acétate de rhodium $Rh(CH_3CO_2)_3$; le rhodium tétracarbonyle $[Rh(CO)_4]_2$; l'acétylacétonate de rhodium trivalent ; le chlorure de rhodium cyclooctadien-1,5yle $[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$; le chlorure de rhodium-dicarbonyle $[Rh(CO)_2Cl]_2$;
5. on utilise une quantité de composé du rhodium, exprimée par le nombre d'atome-grammes de rhodium élémentaire pour 100 moles de butadiène, qui est comprise entre 0,02 et 20 ;
6. on utilise une quantité de phosphine, exprimée par le nombre de moles de ce composé rapporté à un atome-gramme de rhodium élémentaire, qui est comprise entre 1 et 10 ;
7. on ajoute au milieu réactionnel, dans le but d'améliorer la réactivité, une base consistant dans un hydroxyde, un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin, comme par exemple le sodium, en quantité allant de 0,01 à 3 moles de base par litre d'eau entrant dans la composition du milieu réactionnel ;
8. la température de réaction se situe dans l'intervalle allant de $50^\circ C$ à $150^\circ C$, et elle est maintenue pendant une durée qui va dépendre de la température choisie et peut varier par exemple entre 2 heures en opérant à $100^\circ C$ et 5 heures en opérant à $80^\circ C$.

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en oeuvre la réaction d'addition de l'étape (a), on se reportera pour plus de détails au contenu du document précité EP-A 0 044 771.

30 Dans l'étape (b) du procédé selon l'invention, prise dans sa variante (b₁), il s'agit de réaliser :

- une réaction de déacylation du composé céto-ester de formule (IV) consistant à remplacer le groupe mobile COX où $X = R^6$ par un atome d'hydrogène pour obtenir l'ester de formule (V), puis

- une hydrolyse alcaline dudit ester de formule (V), suivie d'une acidification du milieu réactionnel pour déplacer de son sel (formé in situ) l'acide carboxylique souhaité de formule (VI).

Dans l'étape (b) du procédé de l'invention, prise dans sa variante (b₁), il s'agit de réaliser :

- une hydrolyse alcaline des deux groupes ester COOR⁵ et COOR⁶ du diester de formule (IV) pour former intermédiairement un composé comportant deux groupes carboxylates alcalins, puis
- la décarboxylation de l'un de ces deux groupes carboxylates alcalins après acidification du milieu réactionnel et la transformation du groupe carboxylate alcalin résiduel en groupe carboxy COOH pour donner l'acide carboxylique souhaité de formule (VI).

Toutes ces réactions peuvent être conduites de manière connue comme indiqué en particulier dans le document Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1), 216-217 (1979) dont le contenu est incorporé ici aussi par référence.

Compte tenu de ce qui précède [cf. étape (a), condition opératoire n°2], l'étape (b) est plus couramment conduite en partant d'un composé de formule (IV) qui se présente sous la forme d'un céto-ester, c'est à dire en mettant en oeuvre la variante (b₁).

Des rendements molaires excellents en acide carboxylique de formule (VI), par rapport au céto-ester de formule (IV) engagé, qui peuvent atteindre 80 % et même dépasser cette valeur, sont obtenus en réalisant les réactions dans les conditions avantageuses 1 à 7 suivantes qui, de manière préférentielle, seront prises en combinaison:

1. on utilise, pour réaliser la réaction de déacylation, des alcoolates dérivés de métaux alcalins, comme par exemple le sodium et le potassium, et de monoalcools primaires linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 5 atomes de carbone, comme par exemple le méthanol et l'éthanol ;
2. on utilise des solutions d'alcoolate dans l'alcool qui lui a donné naissance qui peuvent renfermer jusqu'à 20 moles d'alcool, et plus précisément qui renferment entre 5 et 15 moles d'alcools pour une mole de base alcoolate ;
3. on utilise 1 à 1,5 moles de base alcoolate par mole de céto-ester de départ de formule (IV) ;
4. la réaction de déacylation est effectuée à une température qui correspond généralement à la température d'ébullition de l'alcool engagé, pendant une durée suffisante pour éliminer au fur et à mesure de sa formation in situ le composé R⁶-CO-G dans la structure duquel le symbole G représente le reste organique de l'alcoolate alcalin mis en

oeuvre (ce reste G représente OCH_3 quand l'alcoolate alcalin mis en oeuvre est par exemple CH_3ON_a) ; cette durée de réaction est par exemple comprise entre 2 heures et 6 heures ;

5 5. la réaction d'hydrolyse alcaline est réalisée en ajoutant dans le milieu réactionnel, après avoir terminé la réaction de déacylation, c'est à dire après élimination du composé $\text{R}^6\text{-CO-G}$, de l'eau en quantité représentant 10 à 30 moles d'eau pour 1 mole de base alcoolate de métal alcalin ;

10 6. la réaction d'hydrolyse alcaline est effectuée à une température qui correspond généralement à la température de reflux du mélange réactionnel, pendant une durée suffisante pour éliminer par distillation l'alcool présent dans ledit mélange ;

7. on termine la réaction d'hydrolyse en acidifiant le mélange réactionnel aqueux résiduel à un pH de valeur comprise entre environ 1 et environ 3 par addition d'une quantité déterminée d'un mono- ou polyacide minéral fort, oxygéné ou non, comme par exemple les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique.

15 En ce qui concerne la manière pratique de mettre en oeuvre les réactions de déacylation et d'hydrolyse alcaline, on se reportera pour plus de détails au contenu du document précité Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1), 216-217 (1979).

20 Dans l'étape (c) du procédé selon l'invention, on procède à l'addition d'un groupe carboxy COOH sur l'atome de carbone de l'acide carboxylique de formule (VI) qui est porteur du substituant R^1 . Cette synthèse demande d'apporter globalement 1 mole d'oxyde de carbone CO et une mole d'eau pour chaque mole d'acide carboxylique de formule (VI) à fonctionnaliser.

25 Un premier mode de synthèse, correspondant à la variante (c_1), consiste à utiliser l'acide formique comme véhicule de CO et d'eau et à faire appel à un catalyseur à base d'un acide fort ; pareille réaction est connue dans l'art antérieur, cf. en particulier le document New J. Chem., 1992, 16, 521-524 dont le contenu est incorporé ici par référence, mais elle n'a jamais été appliquée à un substrat ayant la structure du composé monoacide carboxylique de formule (VI) en vue d'obtenir le diacide carboxylique de
30 formule (VII).

Un autre mode de synthèse, qui est particulièrement intéressant et correspond à la variante (c'_1), consiste à faire réagir directement le gaz CO sous pression en présence du catalyseur à base d'un acide fort ; pareille réaction est aussi connue dans l'art antérieur, cf. en particulier Russian Chemical Reviews, 58 (2), 117-137 (1989) dont le contenu est

incorporé ici aussi en référence, mais là encore elle n'a jamais été appliquée à un substrat ayant la structure de l'acide carboxylique de formule (VI).

Dans le cas de la variante (c'1), qui est celle la plus couramment mise en oeuvre, des rendements molaires excellents en diacide carboxylique de formule (VII), par rapport au monoacide carboxylique de formule (VI) engagé, qui peuvent atteindre 85 % et même dépasser cette valeur, sont obtenus en réalisant les réactions dans les conditions avantageuses 1 à 7 suivantes qui, de manière préférentielle, seront prises en combinaison:

1. on opère dans un réacteur convenable avec un large excès de CO, c'est à dire une quantité supérieure à 2 moles de CO par mole de composé de départ de formule (VI) à hydroxycarbonyler, le gaz CO étant chargé à la pression désirée allant de 1 MPa à 10 MPa;
2. on opère en veillant à ce que tous les ingrédients qui sont nécessaires soient présents dans le réacteur dès le début de la réaction ;
3. on utilise comme catalyseur un mono-ou polyacide fort, minéral ou organique, oxygéné ou non, dont l'une au moins des fonctions acides (quand il y en a plusieurs) possède une constante d'ionisation dans l'eau, pKa, inférieure ou égale à 3, comme par exemple : parmi les acides minéraux, les acides chlorhydrique, sulfurique, orthophosphorique, pyrophosphorique ; parmi les acides organiques, les acides organosulfoniques (en particulier paratoluènesulfonique, méthanesulfonique, naphthalènesulfonique), les acides organophosphoniques (en particulier les acides monoalkyl- ou monoarylpshosphoniques tels que méthylphosphonique ou benzène-phosphonique), les acides forts polycarboxyliques halogénés (tels que les acides dihalogéno- et trihalogéno-, notamment chloro- et fluoroacétique ou propionique). Un acide fort qui convient tout particulièrement bien est l'acide sulfurique ;
4. la réaction d'hydroxycarbonylation est conduite en utilisant, pour chaque mole d'acide carboxylique de départ de formule (VI), 1 à 15 moles d'eau et 10 à 50 ions H⁺ ;
5. l'eau et l'acide fort qui sont nécessaires à la réaction sont introduits ensemble dans le milieu réactionnel sous forme d'une solution aqueuse concentrée d'acide fort dont la concentration pondérale en acide pur et la quantité sont déterminées de manière à apporter la quantité d'eau et le nombre d'ions H⁺ qui sont requis ;
6. on utilise une solution aqueuse concentrée d'acide fort dont la concentration pondérale en acide pur se situe dans l'intervalle allant de 90 à 98 % ;
7. la température de réaction se situe dans l'intervalle allant de la température ambiante (20°C) à 100°C et elle est maintenue jusqu'au moment où l'absorption de CO cesse.

Dans le cas de l'autre variante (c_1), les réactions peuvent être conduites dans les conditions avantageuses 1 à 6 suivantes qui, de manière préférentielle, seront prises en combinaison :

1. on opère en coulant l'acide formique (variante $c_{1.1}$) ou un mélange de l'acide formique avec l'acide carboxylique de départ de formule (VI) (variante $c_{1.2}$) dans le réacteur contenant : dans le cas de la variante ($c_{1.1}$), le catalyseur acide fort et l'acide carboxylique de départ de formule (VI) ; ou dans le cas de la variante ($c_{1.2}$), le catalyseur acide fort seul ;
2. on utilise une quantité d'acide formique, exprimée par le nombre de moles de ce composé rapporté à une mole d'acide carboxylique de formule (VI), qui est comprise entre 1 et 4 moles ;
3. on utilise comme catalyseur un composé répondant à la définition donnée ci-avant au point 3 des conditions dans lesquelles on conduit les réactions de la variante (c'_1) ;
4. le catalyseur acide fort est utilisé à l'état pur ou sous forme d'une solution aqueuse concentrée dont la concentration pondérale en acide pur est au moins égale à 95 % ;
5. on utilise une quantité de catalyseur acide fort, exprimée en nombre d'ions H^+ par mole d'acide carboxylique de départ de formule (VI), qui est comprise entre 5 et 40 ions H^+ ;
6. la température de réaction se situe dans l'intervalle allant de la température ambiante ($20^\circ C$) à $100^\circ C$ et elle est maintenue pendant une durée de l'ordre de 3 heures à 6 heures selon la valeur de la température.

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en oeuvre les réactions d'hydroxycarbonylations, on pourra se reporter pour plus de détails aux livres de référence en chimie et aussi aux documents précités Russian Chemical Reviews, 58 (2), 117-137 (1989) et New J. Chem., 1992, 16, 521-524.

Dans l'étape (d) du procédé selon l'invention, on procède à la cyclisation du diacide carboxylique de formule (VII) pour obtenir la cyclopentanone de formule (I).

Un premier mode de synthèse, correspondant à la variante (d_1), consiste à transformer le diacide en anhydride cyclique par réaction avec un anhydride d'acide carboxylique inférieur qui perd ensuite du CO_2 au cours de la réaction sous l'effet de la température ; pareille réaction peut être conduite de manière connue comme indiqué notamment dans les documents, Compt. rend., 142, 1084-1085 (1906) et Compt. rend., 144, 1356-1358 (1907) dont les contenus sont incorporés ici par référence.

Un autre mode de synthèse, qui est particulièrement utilisé ici et correspond à la variante (d'1), consiste à soumettre le diacide à une réaction de pyrolyse en phase liquide ou gazeuse en présence d'un catalyseur particulier, pareille réaction est connue dans l'art antérieur, cf. en particulier Bull. acad. sci. URSS, classe sci. chim., (29-40), 489-493 (1947) et J. Org. Chem., 25, 1841-1844, (1960), mais le catalyseur particulier mis en oeuvre dans le présent mémoire n'y est pas décrit.

Dans le cas de la variante (d'1), des rendements molaires excellents en cyclopentanone souhaité de formule (I), par rapport au diacide carboxylique de formule (VII) engagé, qui peuvent atteindre 75% et même dépasser cette valeur, sont obtenus en réalisant la réaction de pyrolyse dans les conditions avantageuses 1 à 6 suivantes qui, de manière préférentielle, seront prises en combinaison :

1. la réaction de décarboxylation cyclisante est conduite en phase liquide, c'est à dire en présence d'un solvant réactionnel qui est un solvant (ou un mélange de solvants) organique(s) inerte(s) vis à vis du diacide carboxylique de départ et de la cétone cyclique obtenue, et possédant chacun une température d'ébullition élevée comprise entre 200°C et 500°C . Comme exemples spécifiques de solvants organiques qui conviennent, on citera notamment : les hydrocarbures paraffiniques tels que le décane, le undécane, le dodécane ou le tétradécane ; les hydrocarbures aromatiques tels que les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes, en particulier les coupes de type Solvesso ; les esters lourds d'acides minéraux tels que le phosphate de tricrésyle ou d'acides carboxyliques tels que le phtalate d'octyle ; les éthers aromatiques tels que l'oxyde de biphenyle ou l'oxyde de benzyle ; les huiles paraffiniques et/ou naphthéniques, résidus de distillation du pétrole ;
2. la concentration du diacide carboxylique de départ de formule (VII) dans la masse réactionnelle, formée du diacide de départ, du catalyseur et du (ou des) solvant(s) organique(s), représente généralement de 10 à 50% du poids de la masse réactionnelle ;
3. on utilise comme catalyseur :
 - de type (i), le rubidium, le césium, le vanadium, le molybdène, le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, l'étain, l'antimoine ou le bismuth pris sous forme : d'un métal ou d'un métalloïde ; d'un oxyde simple ou double ou d'un hydroxyde simple ou double ; d'un sel minéral simple ou double comme par exemple un nitrate, un sulfate, un oxysulfate, un halogénure, un oxyhalogénure, un silicate, un carbonate ; ou d'un sel organique simple ou double comme par exemple un acétylacétonate, un alcoolate tel que par exemple un méthylate ou un éthylate, un carboxylate tel que par exemple un acétate ou un oxalate . Comme exemples spécifiques de catalyseurs (i) qui conviennent, on citera

notamment les catalyseurs suivants : tétraborate de sodium ou de potassium ; oxyde d'étain; stannate de sodium ou de potassium ; carbonate de bismuth, de césium ou de rubidium, oxyde de molybdène, d'aluminium, d'indium ou d'antimoine ; acétate de thallium ;

5 - de type (2i), un phosphate ou un phosphate condensé, de type pyrophosphate ou polyphosphate, dans la structure duquel le cation est un cation dérivé notamment d'un élément du groupe 1a (à l'exception du rubidium et du césium), 2a ou 3b de la Classification périodique publiée dans le Bulletin de la Société Chimique de France, n°1 (1966) ou bien un cation ammonium . Comme exemples spécifiques de catalyseurs (i) qui
10 conviennent, on citera notamment les catalyseurs suivants : les phosphates, les pyrophosphates, les tripolyphosphates ou les pentapolyphosphate de sodium ou de potassium ;

4. on utilise une quantité de catalyseur, exprimée en nombre d'atome-grammes de cation métallique pour 100 moles d'acide dicarboxylique, qui est comprise entre 0,1 et 30 % et plus précisément entre 5 et 20 % ;
15

5. la réaction de décarboxylation cyclisante est effectuée à une température comprise entre 200°C et 300°C qui peut être choisie égale à la température de reflux du mélange réactionnelle ;

6. la réaction de décarboxylation cyclisante est effectuée en éliminant par distillation, au
20 fur et à mesure de leur formation, la cétone cyclique, le gaz carbonique et l'eau formés ; en fin de réaction, on récupère la cétone cyclique à partir du distillat, selon les techniques classiques utilisées dans ce domaine technique, notamment par décantation ou par cristallisation.

Les exemples suivants donnés à titre non limitatif illustrent l'invention et
25 montrent comment elle peut être mise en pratique.

EXEMPLE 1

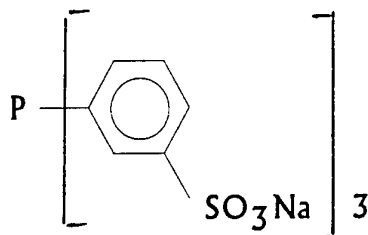
Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'étape (a) du procédé selon l'invention.

30 Dans un autoclave en acier inoxydable préalablement purgé à l'azote, on introduit dans l'ordre :

- 93,6 mg de $[\text{Rh}(\text{cyclooctadiène-1,5yle}) \text{Cl}]_2$, soit $3,8 \cdot 10^{-4}$ atome-gramme de rhodium élémentaire,

- 1,208 g ($11,4 \cdot 10^{-3}$ mole) de Na_2CO_3 ,

- 2,736 g d'une solution aqueuse contenant 30 % en poids du sel de sodium de la tri(sulfophényl)phosphine de formule :

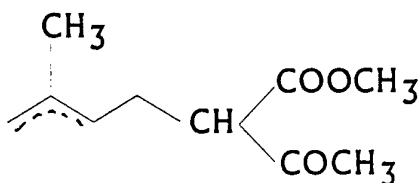


- 5 soit $14,4 \cdot 10^{-4}$ mole de ladite phosphine,
 - 80 ml d'eau distillée et dégazée par bullage d'azote,
 - 34 g (0,50 mole) d'isoprène fraîchement distillé, et
 - 71,8 g (0,62 mole) d'acétoacétate de méthyle.

Après fermeture de l'autoclave, on établit une pression de $2 \cdot 10^5$ Pa d'azote et on chauffe à 100°C pendant 2 heures sous pression autogène.

Après refroidissement, on transvase le contenu de l'autoclave dans une ampoule à décanter où une phase aqueuse et une phase organique se séparent. La phase aqueuse recueillie contient le catalyseur et la phase organique supérieure exempte de catalyseur renferme le produit d'addition souhaité de formule (IV).

15 La phase organique séparée est lavée avec 20 ml d'eau salée. La phase aqueuse est extraite avec 50 ml d'acétate d'éthyle, puis elle est ensuite lavée avec 20 ml d'eau salée. Les phases organiques sont rassemblées, puis séchées sur Na_2SO_4 anhydre. Après filtration de Na_2SO_4 , l'acétate d'éthyle est éliminé par évaporation sous pression réduite et le produit brut obtenu est purifié par distillation sous pression réduite ($70-72^\circ\text{C}$; $3 \cdot 10^2$ Pa) pour conduire à 91,14 g d'un liquide incolore qui contient, après analyse par RMN, spectrographie de masse, IR et dosage par chromatographie en phase gazeuse, 99% en poids de céto-ester de formule :



25

ce qui correspond à un rendement molaire de 98 %, par rapport à l'isoprène engagé.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'étape (b) du procédé selon l'invention.

Dans un ballon tricol de 1 litre, purgé préalablement à l'argon, équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée de 250 ml et d'une colonne à distiller, on coule 600 ml de méthanol anhydre.

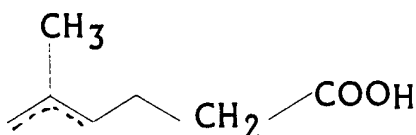
On introduit ensuite dans le ballon 27,6 g (1,20 mole) de sodium, découpé en
5 fines lamelles, en opérant de manière progressive. Lorsque tout le sodium a réagi, on coule en environ 10 minutes 179,2 g (0,974 mole) du céto-ester préparé comme indiqué à l'exemple 1, et la solution ainsi obtenue est portée à l'ébullition. L'acétate de méthyle formé in situ est distillé au fur et à mesure de sa formation, ainsi qu'une partie du méthanol présent dans le milieu réactionnel. Cette opération de distillation demande 3
10 heures de chauffage.

Au bout de ce temps, on ajoute progressivement 400 ml d'eau distillée tout en continuant l'opération de distillation en vue d'éliminer maintenant le méthanol restant dans le milieu réactionnel.

Lorsque tout le méthanol est éliminé, la masse réactionnelle résiduelle est
15 refroidie et lavée avec 100 ml de cyclohexane. La phase aqueuse décantée est ensuite acidifiée à pH 2 à l'aide d' H_2SO_4 .

L'acide carboxylique attendu de formule (VI) décante spontanément. La phase aqueuse est extraite deux fois de suite avec chaque fois 100 ml de CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4 anhydre. Après filtration de
20 Na_2SO_4 , le CH_2Cl_2 est éliminé par évaporation sous pression réduite et le produit brut obtenu est purifié par distillation sous pression réduite ($70-74^\circ C$; $3.10^2 Pa$) pour conduire à 108,3 g d'un liquide incolore qui contient, après analyse par RMN, IR et dosage par chromatographie en phase vapeur, 95 % en poids d'acide carboxylique de formule :

25



ce qui correspond à un rendement molaire de 82,5 %, par rapport au céto-ester engagé.

30 EXEMPLE 3

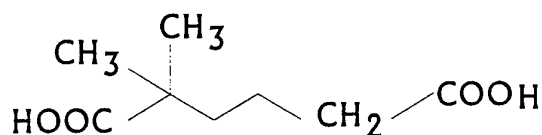
Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'étape (c) du procédé selon l'invention.

Dans un ballon tricol de 250 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée de 50 ml, on charge 358,7 g d'une solution

aqueuse concentrée d'acide sulfurique contenant 95 % en poids d'acide pur (soit 6,95 ions H^+ et 0,997 mole d'eau).

On coule ensuite lentement 32 g (0,25 mole) de l'acide carboxylique préparé comme indiqué dans l'exemple 2, en opérant sous agitation et en maintenant la température à une valeur de l'ordre de $5^{\circ}C$. La solution ainsi obtenue est transvasée
5 ensuite dans un autoclave comportant intérieurement une chemise en tantale et cet autoclave est agité à température ambiante ($20^{\circ}C$) sous une pression de CO de 5 MPa.

Après 23 heures de contact avec CO, la masse réactionnelle est coulée lentement sur 500 ml d'eau maintenue vers $10^{\circ}C$. Il précipite un solide qui est isolé par filtration,
10 puis lavé avec 50 ml d'eau froide. Après séchage, on obtient 39,2 g d'un solide blanc qui contient, après analyse par RMN, IR et dosage par chromatographie CLHP, 92,5 % en poids du diacide carboxylique de formule :



15

Le filtrat résiduel est dilué avec 1 litre d'eau et maintenu 12 heures à $4^{\circ}C$: cela permet d'isoler 3,17 g supplémentaires du diacide carboxylique souhaité pris à l'état pur.

Globalement, le rendement molaire en diacide carboxylique, par rapport au monoacide carboxylique engagé, s'établit à 90,8 %.

20

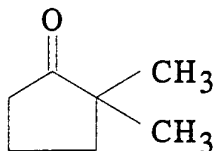
EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'étape (d) du procédé selon l'invention.

Dans un ballon tricol de 50 ml, équipé d'un système de chauffage, d'une agitation
25 mécanique, d'une colonne à distiller de type Vigreux et d'un récepteur refroidi par de la glace carbonique, on charge : 18,6 g de diphényléther (solvant), 5 g ($28,7 \cdot 10^{-3}$ mole) de l'acide 2,2-diméthyladipique préparé comme indiqué dans l'exemple 3, et 1,056 g de tétraborate de sodium de formule $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (soit $5,6 \cdot 10^{-3}$ atome-gramme de cation sodium) .

30 En opérant sous agitation, on chauffe la masse réactionnelle en 15 minutes jusqu'à atteindre la température de reflux du solvant mis en oeuvre, qui est égale à $250^{\circ}C$. On maintient ensuite la température à $250^{\circ}C$ tout en distillant, jusqu'à épuisement, la cétone cyclique formée dans le récepteur refroidi par de la glace carbonique ; la durée de l'opération est de 1 heure 35 minutes .

On recueille 6,357 g de distillat qui renferme la cétone cyclique forméede formule:



5

de l'eau et du diphényléther . L'eau est absorbée sur du sulfate disodique anhydre . Après filtration et rinçage avec CH_2Cl_2 , le distillat est complété à 100 ml avec du CH_2Cl_2 et la diméthylcyclopentanone est dosée dans cette solution par chromatographie en phase gazeuse avec usage d'un étalon interne .

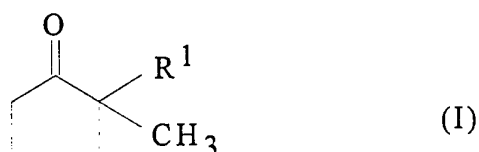
10 Quant au culot de distillation, il est additionné de 20 ml de dichlorométhane et extrait par 2 fois 20 .ml d'un mélange d'eau et d'hydroxyde de sodium (60/40 en volume) ; on dose l'acide diméthyladipique non transformé, qui est contenu dans la phase aqueuse, par chromatographie CLHP .

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 15 - rendement molaire en diméthylcyclopentanone, dosée par CPG, par rapport au diacide carboxylique engagé : 80%,
- taux molaire de transformation du diacide carboxylique engagé : 87%,
- rendement molaire en diméthylcyclopentanone, par rapport au diacide carboxylique transformé : 92% .

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation de cyclopentanone mono- ou di-substituée en position 2 de
5 formule :



- dans laquelle le symbole R^1 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ou
10 alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; un radical de formule
(R^2)_p-phényl--($-CR^3R^4$)_q-- où R^2 est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à
3 atomes de carbone, R^3 et R^4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent
chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3
15 atomes de carbone et p et q sont des nombres entiers, qui peuvent être identiques ou
différents, allant de 0 à 3 ;

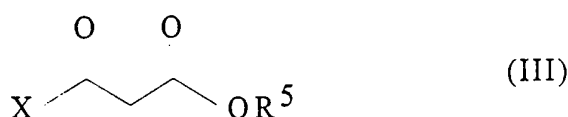
ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser successivement les 4 étapes
(a) à (d) suivantes qui peuvent être enchaînées au besoin dans le même réacteur :

- étape (a) qui consiste:

- 20 * (a₁) à soumettre du 1,3-butadiène, éventuellement substitué en position
2, de formule :

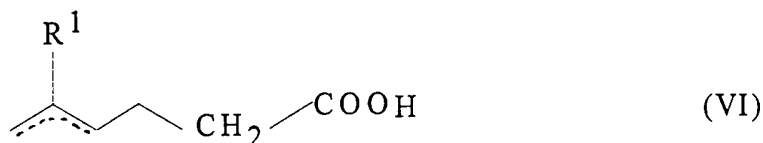


- 25 dans laquelle le symbole R^1 a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I),
à l'action d'un composé ayant un groupe méthylène actif de formule :



(b_{1.2}) cette réaction étant suivie par une réaction d'hydrolyse alcaline du groupe ester COOR⁵, puis par une réaction d'acidification, ces réactions étant conduites de manière connue en soi, en opérant dans le même milieu réactionnel, pour obtenir un produit de formule :

5



dans laquelle le symbole R¹ a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I),

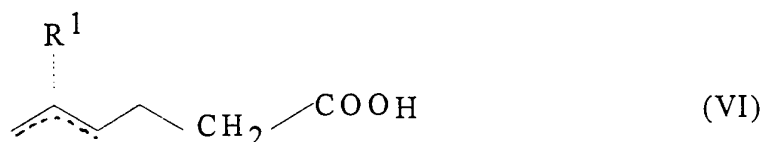
* (b'₁), dans le cas où l'on engage un composé de formule (IV) dans laquelle le symbole X représente le radical OR⁶, à soumettre ce composé :

10

(b'_{1.1}) à une réaction d'hydrolyse alcaline des groupes esters COOR⁵ et COOR⁶,

(b'_{1.2}) cette réaction étant suivie d'une réaction de décarboxylation thermique de l'un des groupes carboxylate formés, puis par une réaction d'acidification, ces réactions étant conduites de manière connue en soi, en opérant dans le même milieu réactionnel, pour obtenir un produit de formule :

15



20 dans laquelle le symbole R¹ a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I),

* puis (b₂) à isoler le produit de réaction, le monoacide carboxylique de formule (VI), qui est en phase aqueuse en séparant cette dernière de la phase organique présente, et éventuellement en soumettant ensuite le produit de réaction à une purification par extraction à l'aide d'un solvant convenable ;

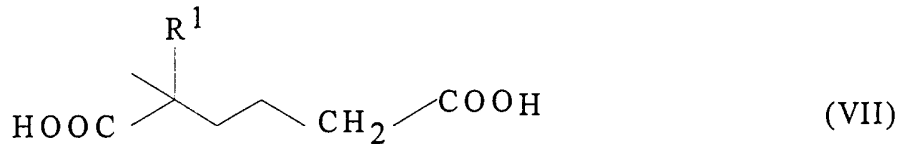
25

- étape (c) qui consiste à mettre en oeuvre l'acide de formule (VI), pris sous forme du produit brut obtenu en phase aqueuse à l'issue du stade (b₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

* (c₁) à soumettre ce composé, selon une première possibilité, à une réaction d'hydroxycarbonylation en utilisant l'acide formique comme véhicule de CO et

30

d'eau, et un catalyseur à base d'un acide fort minéral ou organique, pour obtenir un produit de réaction de formule :

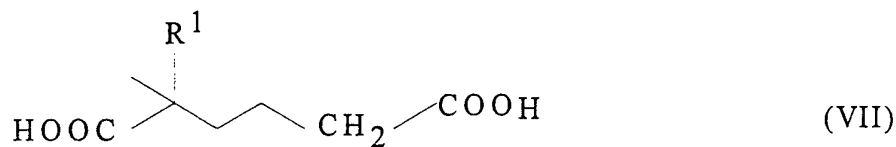


5

dans laquelle le symbole R^1 a les significations données ci-avant à propos de la formule (I),

* (c₁) à soumettre ce composé, selon une seconde possibilité, à une réaction d'hydroxycarbonylation en utilisant directement du gaz CO sous une pression de CO allant de 1 MPa à 10 MPa, de l'eau et un catalyseur à base d'un acide fort minéral ou organique, pour obtenir un produit de réaction de formule :

10



15 dans laquelle le symbole R^1 a les significations données ci-avant à propos de la formule (I),

* puis (c₂) à isoler le produit de réaction, le diacide carboxylique de formule (VII), en faisant précipiter ce composé par addition d'eau dans le milieu réactionnel, et éventuellement en soumettant ensuite le diacide à une purification par
20 recristallisation ;

- étape (d) qui consiste à mettre en oeuvre le diacide carboxylique de formule (VII), pris sous forme du produit brut obtenu après précipitation à l'issue du stade (c₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

25 * (d₁) à soumettre ce composé à une réaction de décarboxylation cyclisante conduite, selon une première possibilité, en transformant le diacide en anhydride cyclique par réaction avec un anhydride d'acide carboxylique inférieur qui perd ensuite du CO₂ au cours de la réaction, pour obtenir la cyclopentanone souhaitée de formule (I),

* (d₁) à soumettre ce composé à une réaction de décarboxylation cyclisante conduite, selon une seconde possibilité, en pyrolysant en phase liquide ou gazeuse le diacide en présence d'un catalyseur à base :

(i) d'un métal ou d'un métalloïde ou d'un dérivé de cet élément choisi parmi : Rb, Cs, V, Mo, B, Al, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, ou

(2i) d'un dérivé de l'acide phosphorique, l'acide étant condensé ou non, dont les protons sont substitués par un cation métallique autre que les espèces métal ou métalloïde citées sous (i) ou par un cation ammonium,

pour obtenir la cyclopentanone souhaitée de formule (I),

* puis (d₂) à isoler le produit de réaction par une méthode appropriée .

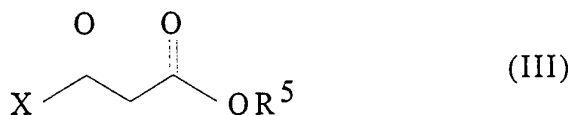
2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser successivement les 4 étapes (a) à (d) suivantes qui peuvent être enchaînées au besoin dans le même réacteur :

- étape (a) qui consiste:

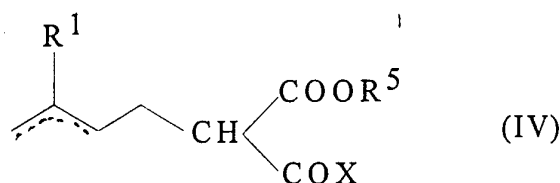
* (a₁) à soumettre du 1,3-butadiène, éventuellement substitué en position 2, de formule :



dans laquelle le symbole R¹ a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I), à l'action d'un composé ayant un groupe méthylène actif de formule :



dans laquelle le symbole X représente le radical R⁶, les symboles R⁵ et R⁶, qui peuvent être identiques ou différents, représentant chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, cette réaction étant conduite en milieu aqueux et en présence d'un catalyseur constitué d'une part par au moins une phosphine soluble dans l'eau et d'autre part par au moins un composé du rhodium, pour produire un produit de réaction de formule :



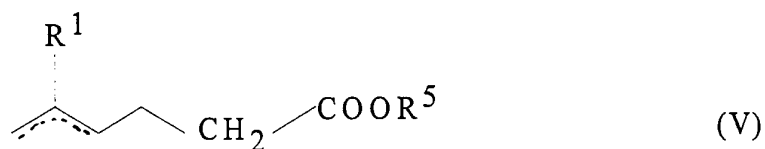
dans laquelle les symboles R^1 , R^5 et X ont les significations données ci-avant à propos des formules (I) et (III),

5 * puis (a₂) à isoler le produit de réaction de formule (IV) qui est en phase organique en séparant cette dernière de la phase aqueuse contenant le catalyseur par décantation, et éventuellement en soumettant ensuite le produit de réaction à une purification par extraction à l'aide d'un solvant convenable et/ou par distillation ;

10 - étape (b) qui consiste à mettre en oeuvre le produit de réaction de formule (IV), pris sous forme du produit brut obtenu en phase organique à l'issue du stade (a₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

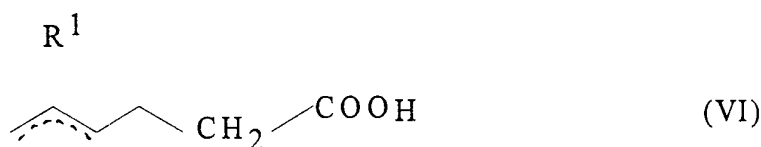
* (b₁) à soumettre ce composé :

15 (b_{1.1}) à une réaction de déacylation par traitement connu en soi à l'aide d'une solution d'un alcoolate de métal alcalin dans l'alcool qui lui a donné naissance, pour obtenir un produit de réaction de formule :



20 dans laquelle les symboles R^1 et R^5 ont les significations données ci-avant à propos de la formule (IV),

(b_{1.2}) cette réaction étant suivie par une réaction d'hydrolyse alcaline du groupe ester COOR^5 , puis par une réaction d'acidification, ces réactions étant conduites de manière connue en soi, en opérant dans le même milieu réactionnel,
25 pour obtenir un produit de formule :

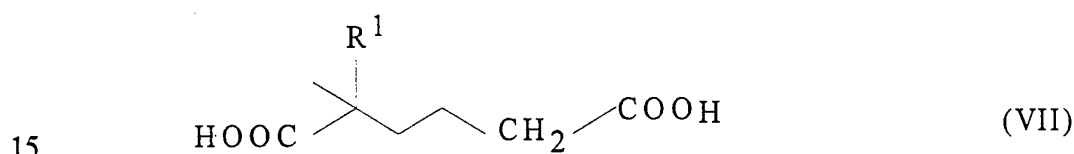


dans laquelle le symbole R^1 a la signification donnée ci-avant à propos de la formule (I),

* puis (b₂) à isoler le produit de réaction, le monoacide carboxylique de formule (VI), qui est en phase aqueuse en séparant cette dernière de la phase organique présente, et éventuellement en soumettant ensuite le produit de réaction à une purification par extraction à l'aide d'un solvant convenable ;

- étape (c) qui consiste à mettre en oeuvre l'acide de formule (VI), pris sous forme du produit brut obtenu en phase aqueuse à l'issue du stade (b₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

* (c'₁) à soumettre ce composé à une réaction d'hydroxycarbonylation en utilisant directement du gaz CO sous une pression de CO allant de 1 MPa à 10 MPa, de l'eau et un catalyseur à base d'un acide fort minéral ou organique, pour obtenir un produit de réaction de formule :



dans laquelle le symbole R^1 a les significations données ci-avant à propos de la formule (I),

* puis (c₂) à isoler le produit de réaction, le diacide carboxylique de formule (VII), en faisant précipiter ce composé par addition d'eau dans le milieu réactionnel, et éventuellement en soumettant ensuite le diacide à une purification par recristallisation ;

- étape (d) qui consiste à mettre en oeuvre le diacide carboxylique de formule (VII), pris sous forme du produit brut obtenu après précipitation à l'issue du stade (c₂) précité ou sous forme de produit pur, et :

* (d'₁) à soumettre ce composé à une réaction de décarboxylation cyclisante conduite en pyrolysant en phase liquide ou gazeuse le diacide en présence d'un catalyseur à base :

(i) d'un métal ou d'un métalloïde ou d'un dérivé de cet élément choisi parmi : Rb, Cs, V, Mo, B, Al, Ga, In, Tl, Sn, Sb, Bi, ou

- (2i) d'un dérivé de l'acide phosphorique, l'acide étant condensé ou non, dont les protons sont substitués par un cation métallique autre que les espèces métal ou métalloïde citées sous (i) ou par un cation ammonium,
pour obtenir la cyclopentanone souhaitée de formule (I),
5 * puis (d₂) à isoler le produit de réaction par une méthode appropriée .
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le symbole R¹ correspond au radical méthyle, tandis que les symboles R⁵ et R⁶, identiques ou différents, correspondent aux radicaux méthyle et éthyle.
10
- 4) Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on utilise 1 à 1,5 moles de composé à groupement méthylène actif de formule (III) par mole de butadiène, éventuellement substitué, de formule (II) .
- 15 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on utilise, comme phosphine soluble, un composé pris dans le groupe formé par les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium , de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium des (sulfophényl)diphénylphosphine, di(sulfophényl)phénylphosphine et tri(sulfophényl)phosphine .
20
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on utilise, comme composé du rhodium, un composé soluble dans l'eau pris dans le groupe formé par : l'oxyde de rhodium Rh₂O₃ ; le chlorure de rhodium RhCl₃ ; le bromure de rhodium RhBr₃ ; le sulfate de rhodium Rh₂(SO₄)₃ ; le nitrate de rhodium
25 Rh(NO₃)₃ ; l'acétate de rhodium Rh(CH₃CO₂)₃ ; le rhodium tétracarbonyle [Rh(CO)₄]₂ ; l'acétylacétonate de rhodium trivalent ; le chlorure de rhodium cyclooctadien-1,5yle [Rh(C₈H₁₂)Cl]₂ ; le chlorure de rhodium-dicarbonyle [Rh(CO)₂Cl]₂ .
- 30 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on utilise une quantité de composé du rhodium, exprimée par le nombre d'atome-grammes de rhodium élémentaire pour 100 moles de butadiène, qui est comprise entre 0,02 et 20 .

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on utilise une quantité de phosphine, exprimée par le nombre de moles de ce composé rapporté à un atome-gramme de rhodium élémentaire, qui est comprise entre 1 et 10 .

5

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que dans l'étape (a) la température de réaction se situe dans l'intervalle allant de 50°C à 150°C .

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que dans l'étape (b) on utilise, pour réaliser la réaction de déacylation, des alcoolates dérivés de métaux alcalins et de monoalcools primaires linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 5 atomes de carbone .

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que dans l'étape (b) on utilise, pour réaliser la réaction de déacylation, 1 à 1,5 moles de base alcoolate par mole de céto-ester de départ de formule (IV) .

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que dans l'étape (b) la réaction de déacylation est effectuée à une température qui correspond à la température d'ébullition de l'alcool engagé, pendant une durée suffisante pour éliminer au fur et à mesure de sa formation in situ le composé R^6-CO-G dans la structure duquel le symbole G représente le reste organique de l'alcoolate alcalin mis en oeuvre .

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisé en ce que dans l'étape (b) la réaction d'hydrolyse alcaline est réalisée en ajoutant dans le milieu réactionnel, après avoir terminé la réaction de déacylation, de l'eau en quantité représentant 10 à 30 moles d'eau pour 1 mole de base alcoolate de métal alcalin .

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 13, caractérisé en ce que dans l'étape (b) la réaction d'hydrolyse alcaline est effectuée à une température qui correspond à la température de reflux du mélange réactionnel .

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisé en ce que dans l'étape (c) on utilise comme catalyseur un mono-ou polyacide fort, minéral ou organique,

oxygéné ou non, dont l'une au moins des fonctions acides (quand il y en a plusieurs) possède une constante d'ionisation dans l'eau, pKa, inférieure ou égale à 3 .

5 16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 15, caractérisé en ce que dans l'étape (c) la réaction d'hydroxycarbonylation est conduite en utilisant, pour chaque mole d'acide carboxylique de départ de formule (VI), 1 à 15 moles d'eau et 10 à 50 ions H⁺ .

10 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 16, caractérisé en ce que dans l'étape (c) l'eau et l'acide fort qui sont nécessaires à la réaction d'hydroxycarbonylation sont introduits ensemble dans le milieu réactionnel sous forme d'une solution aqueuse concentrée d'acide fort dont la concentration pondérale en acide pur et la quantité sont déterminées de manière à apporter la quantité d'eau et le nombre d'ions H⁺ qui sont requis .

15 18) Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on utilise une solution aqueuse concentrée d'acide fort dont la concentration pondérale en acide pur se situe dans l'intervalle allant de 90 à 98 % .

20 19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, caractérisé en ce que dans l'étape (c) la température de la réaction d'hydroxycarbonylation se situe dans l'intervalle allant de la température ambiante (20°C) à 100°C .

25 20) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19, caractérisé en ce que dans l'étape (d) la réaction de décarboxylation cyclisante est conduite en phase liquide, c'est à dire en présence d'un solvant réactionnel qui est un solvant ou un mélange de solvants organique(s) inerte(s) vis à vis du diacide carboxylique de départ et de la cétone cyclique obtenue, et possédant chacun une température d'ébullition élevée comprise entre 200°C et 500°C .

30 21) Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le solvant réactionnel est choisi dans le groupe formé par : les hydrocarbures paraffiniques tels que le décane, le undécane, le dodécane ou le tétradécane ; les hydrocarbures aromatiques tels que les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes ; les esters lourds d'acides minéraux tels que le phosphate de tricrésyle ou d'acides
35 carboxyliques tels que le phtalate d'octyle ; les éthers aromatiques tels que l'oxyde de

biphényle ou l'oxyde de benzyle ; les huiles paraffiniques et/ou naphténiques, résidus de distillation du pétrole .

22) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 21, caractérisé en ce que dans
5 l'étape (d) la concentration du diacide carboxylique de départ de formule (VII) dans la masse réactionnelle, formée du diacide de départ, du catalyseur et du (ou des) solvant(s) organique(s), représente de 10 à 50% du poids de la masse réactionnelle .

23) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 22, caractérisé en ce que dans
10 l'étape (d) on utilise comme catalyseur :

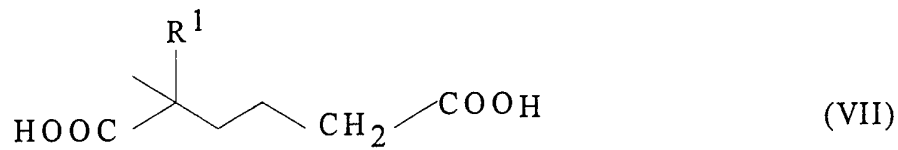
- de type (i), le rubidium, le césium, le vanadium, le molybdène, le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, l'étain, l'antimoine ou le bismuth pris sous forme : d'un métal ou d'un métalloïde ; d'un oxyde simple ou double ou d'un hydroxyde simple ou double ; d'un sel minéral simple ou double comme un nitrate, un sulfate, un oxysulfate, un halogénure, un oxyhalogénure, un silicate, un carbonate ; ou d'un sel
15 organique simple ou double comme un acétylacétonate, un alcoolate, un carboxylate ;
- de type (2i), un phosphate ou un phosphate condensé, de type pyrophosphate ou polyphosphate, dans la structure duquel le cation est un cation dérivé d'un élément du groupe 1a (à l'exception du rubidium et du césium), 2a ou 3b de la Classification
20 périodique publiée dans le Bulletin de la Société Chimique de France, n°1 (1966) ou bien un cation ammonium .

24) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 23, caractérisé en ce que dans
l'étape (d) on utilise une quantité de catalyseur, exprimée en nombre d'atome-grammes
25 de cation métallique pour 100 moles d'acide dicarboxylique, qui est comprise entre 0,1 et 30 % .

25) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 24, caractérisé en ce que dans
l'étape (d) la réaction de décarboxylation cyclisante est effectuée :

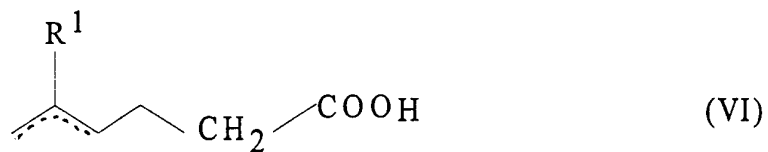
- 30 - à une température, comprise entre 200°C et 300°C, égale à la température de reflux du mélange réactionnelle,
- en éliminant par distillation, au fur et à mesure de leur formation, la cétone cyclique, le gaz carbonique et l'eau formés .

35 26) Procédé pour la préparation d'un diacide carboxylique de formule :



5 dans laquelle le symbole R^1 a la signification donnée ci-avant, dans la revendication 1 ou 3, à propos de la formule (I), caractérisé en ce qu'il consiste :

* à soumettre un monoacide carboxylique de formule :



10 dans laquelle le symbole R^1 a la signification donnée ci-avant, à une réaction d'hydroxycarbonylation en utilisant directement du gaz CO sous une pression de CO allant de 1 MPa à 10 MPa, de l'eau et un catalyseur à base d'un acide fort minéral ou organique, pour obtenir le produit de réaction de formule (VII) ;

15 * puis à isoler le produit de réaction de formule (VII), en faisant précipiter ce composé par addition d'eau dans le milieu réactionnel, et éventuellement en soumettant ensuite le diacide à une purification par recristallisation .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 94/01157

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C45/48 C07C49/395 C07C67/347 C07C69/738 C07C51/09 C07C57/03 C07C51/14 C07C55/02</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 044 771 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 27 January 1982 cited in the application see claims; examples 12,13 ---	1-9
Y	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol.52, no.1, 1979, TOKYO JP pages 216 - 217 J. TSUJI ET AL. 'A New Synthetic Method for Methyl Dihydrojasmonate from a Butadiene Telomer' cited in the application see the whole document ---	1
Y	EP,A,0 188 209 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 July 1986 see claims ---	1
	-/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search 2 December 1994</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16. 12. 94</p>
<p>Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer Bonnevalle, E</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No
 PCT/FR 94/01157

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol.25, 1960, EASTON US pages 1841 - 1844 C.F. WILCOX ET AL. 'The Preparation of 5,5 - Dimethylcyclopentadiene' cited in the application see page 1842 - page 1843 ---	1
Y	EP,A,0 266 687 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11 May 1988 see claims ---	1
Y	EP,A,0 306 873 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 March 1989 see claims ---	1
Y	EP,A,0 251 111 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 7 January 1988 see claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 94/01157
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0044771	27-01-82	FR-A- 2486525	15-01-82
		FR-A- 2505322	12-11-82
		AT-T- 7271	15-05-84
		JP-B- 1058172	11-12-89
		JP-C- 1574400	20-08-90
		JP-A- 57045111	13-03-82
		US-A- 4460786	17-07-84
EP-A-0188209	23-07-86	US-A- 4788333	29-11-88
		CA-A- 1248137	03-01-89
		DE-A- 3684715	14-05-92
		JP-A- 61161237	21-07-86
EP-A-0266687	11-05-88	DE-A- 3638005	11-05-88
		US-A- 4822920	18-04-89
EP-A-0306873	15-03-89	DE-A- 3730185	23-03-89
		DE-A- 3878356	25-03-93
		US-A- 4895985	23-01-90
EP-A-0251111	07-01-88	DE-A- 3622012	07-01-88
		DE-A- 3783814	11-03-93
		US-A- 4745228	17-05-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 94/01157

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C07C45/48 C07C49/395 C07C67/347 C07C69/738 C07C51/09 C07C57/03 C07C51/14 C07C55/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 044 771 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 27 Janvier 1982 cité dans la demande voir revendications; exemples 12,13 ---	1-9
Y	BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol.52, no.1, 1979, TOKYO JP pages 216 - 217 J. TSUJI ET AL. 'A New Synthetic Method for Methyl Dihydrojasmonate from a Butadiene Telomer' cité dans la demande voir le document en entier ---	1
Y	EP,A,0 188 209 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 Juillet 1986 voir revendications ---	1
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 Décembre 1994		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16. 12. 94
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bonneville, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol.25, 1960, EASTON US pages 1841 - 1844 C.F. WILCOX ET AL. 'The Preparation of 5,5 - Dimethylcyclopentadiene' cité dans la demande voir page 1842 - page 1843 -----	1
Y	EP,A,0 266 687 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 11 Mai 1988 voir revendications ---	1
Y	EP,A,0 306 873 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 Mars 1989 voir revendications ---	1
Y	EP,A,0 251 111 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 7 Janvier 1988 voir revendications -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: internationale No
PCT/FR 94/01157

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0044771	27-01-82	FR-A- 2486525	15-01-82
		FR-A- 2505322	12-11-82
		AT-T- 7271	15-05-84
		JP-B- 1058172	11-12-89
		JP-C- 1574400	20-08-90
		JP-A- 57045111	13-03-82
		US-A- 4460786	17-07-84
EP-A-0188209	23-07-86	US-A- 4788333	29-11-88
		CA-A- 1248137	03-01-89
		DE-A- 3684715	14-05-92
		JP-A- 61161237	21-07-86
EP-A-0266687	11-05-88	DE-A- 3638005	11-05-88
		US-A- 4822920	18-04-89
EP-A-0306873	15-03-89	DE-A- 3730185	23-03-89
		DE-A- 3878356	25-03-93
		US-A- 4895985	23-01-90
EP-A-0251111	07-01-88	DE-A- 3622012	07-01-88
		DE-A- 3783814	11-03-93
		US-A- 4745228	17-05-88