

HYDROCARBONYLATION DE LACTONES EN PRESENCE DE CATALYSEURS A BASE DE COBALT ET DE RHODIUM

GUSTAVE BITSI, HOUCANG KHERADMAND et GÉRARD JENNER *

Laboratoire de Piézochimie, Chimie Organique Appliquée, ENSCS, Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg (France)

(Reçu le 7 janvier 1986)

Summary

The hydrocarbonylation of lactones catalysed by rhodium and cobalt complexes is discussed. Rhodium catalysts promote the formation of mono- and di-acids, but with cobalt catalysts homologation takes place yielding lactones and acids. The addition of iodine promoters is essential.

Résumé

En présence de catalyseurs au rhodium, l'hydrocarbonylation des lactones conduit à des mono- et diacides. Les catalyseurs au cobalt permettent d'homologuer la lactone en lactone supérieure. Toutefois, là aussi, les acides correspondants sont presque toujours les produits prépondérants. La réaction ne s'effectue qu'en présence d'un promoteur iodé.

Introduction

A l'instar des éthers non cycliques qui conduisent à des esters [1], les éthers cycliques en C_n peuvent se prêter à la carbonylation en donnant les lactones en C_{n+1} [2]. A la suite de notre travail relatif à la carbonylation du tétrahydrofuranne [3] qui fournit à côté de la δ -valérolactone, deux méthylbutyrolactones, nous nous sommes intéressés à l'hydrocarbonylation des lactones pour tenter de dégager une méthode d'homologation.

On sait que les lactones sont, d'une façon générale, des composés très réactifs. Leur réactivité dépend en particulier de la tension associée au cycle [4]: par exemple, la β -propiolactone réagit très facilement avec le monoxyde de carbone pour donner l'acide acrylique et l'anhydride succinique [5]. En présence de CO et de H_2 , la lactone est partiellement homologuée en γ -butyrolactone [5]. La carbonylation des termes supérieurs (γ -butyrolactone et δ -valérolactone) a été étudiée en présence d'eau [6]. Dans ces conditions, les lactones conduisent à la formation de diacides.

Nous considérons dans cet article l'hydrocarbonylation de la β -propiolactone, de la β -butyrolactone et de la γ -butyrolactone, en présence d'un catalyseur à base de cobalt (acétate de cobalt tétrahydraté, noté [Co]) et à base de rhodium bis(chlorodicycarbonyl rhodium) noté [Rh].

Partie expérimentale

Les lactones sont préalablement séchées sur tamis moléculaire. On introduit dans un autoclave en acier inoxydable au titane, purgé à l'argon, 2.5 cm³ de la lactone considérée avec le catalyseur (0.075 mmol de métal) et 0.37 mmol de promoteur. Le réacteur est ensuite fermé et pressurisé avec un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, puis porté à la température désirée au moyen d'une jaquette chauffante. Après réaction, le réacteur est refroidi et les gaz sont évacués. Le mélange est extrait du réacteur, la partie solide (éventuellement formée) est séparée de la fraction liquide à laquelle on ajoute un témoin (diglyme) en vue de l'analyse chromatographique.

Celle-ci est effectuée dans les conditions suivantes: Appareil (Hewlett-Packard 5700A à catharomètre). Colonnes (Porapak R 80-100 mesh, 4 m, inox, \varnothing 1/8", 50-230°C, 4°C/min) (OV 351 à 10% sur gaz-Chrom Q 100-120 mesh, 3 m, inox, \varnothing 1/8", 55-190°C, 3°C/min) et (FFAP à 10%, colonne en verre, \varnothing 1/8", 55-190°C, 3°C/min).

Les produits sont identifiés par surinjection en chromatographie, par spectrométrie de masse, et, dans certains cas, par RMN après leur isolation par distillation sous pression réduite. Il convient de préciser que dans les essais effectués en présence de [Rh], le milieu est en général solide, après réaction. Ces solides se présentent sous la forme d'un mélange: acide(s) + polymère (éventuellement). Dans ce cas, le mélange est extrait du réacteur par le tétrahydrofurane, puis analysé par CPV (détection des monoacides et des lactones). Le couplage SM-CPV indiquant des masses qui pourraient correspondre à des diacides et aux anhydrides cycliques correspondants, nous avons concentré la solution et l'avons traitée par le diazométhane. Après estérification des acides présents, le mélange est analysé par CPV (colonne FFAP à 10% sur chromosorb HP) pour la détection des esters diméthyliques (les anhydrides cycliques ne réagissent pas avec CH₂N₂ [7]); puis il est repris par le méthanol et filtré sous vide. Le résidu est lavé, traité par une solution à 10% de K₂CO₃ en vue de l'hydrolyse des anhydrides supposés. Après refroidissement et acidification par HCl dilué, on fait une extraction à l'éther. Un nouveau traitement par CH₂N₂ ne permet cependant pas de confirmer la présence d'anhydrides.

Résultats et commentaires

Les réactions ont été effectuées sous une pression totale de 20 MPa (rapport CO/H₂ 2/1) à une température de 180°C (catalyseur au cobalt) et 230°C (catalyseur au rhodium) pendant une durée de 5 h. Les températures indiquées sont celles généralement utilisées pour les réactions d'hydrocarbonylation en présence de cobalt et de rhodium respectivement. Aux températures inférieures à la température caractéristique, la réaction ne se fait que faiblement ou pas du tout.

Les réactions ont été effectuées en présence d'un promoteur iodé. Celui-ci est indispensable, puisque son absence entraîne également une absence de réaction.

TABLEAU I
HYDROCARBONYLATION DES LACTONES ^a

Lactone	Produits	[Co]	[Rh]
β -Propiolactone	solides	^b	acide succinique
	liquides	acide propionique: 18% acide butyrique: 5% γ -butyrolactone: 48%	acide propionique: 35% γ -butyrolactone: 3%
conversion		100%	100%
β -Butyrolactone	solides	acide méthylsuccinique	acide méthylsuccinique
	liquides	produits légers: 12% acide butyrique: 42% β -méthyl- γ -butyrolactone: 30%	produits légers: 15% acide butyrique: 29% acides isobutyrique: 16% acide valérique: 2% acide isovalérique: 4%
Conversion		100%	100%
γ -Butyrolactone	solides	^b	acide glutarique
	liquides	acide butyrique: 38% acide valérique: 7% β -méthyl- γ -butyrolactone: 14%	acide adipique acide butyrique: 17% acide isobutyrique: 10% acide valérique: 1% acide isovalérique: 3%
Conversion		63%	86%

^a Conditions indiquées dans le texte. Les rendements sont basés sur la quantité de lactone transformée (déterminée par chromatographie). ^b Non apparents.

L'iode est le promoteur le plus efficace, tandis qu'un promoteur alcalin (LiI ou KI) conduit à une activité catalytique moindre dans le cas du cobalt et pratiquement nulle dans celui du rhodium. Ce point est curieux, si on considère que le système Rh/LiI s'était avéré particulièrement actif dans la carbonylation du tétrahydrofurane [3].

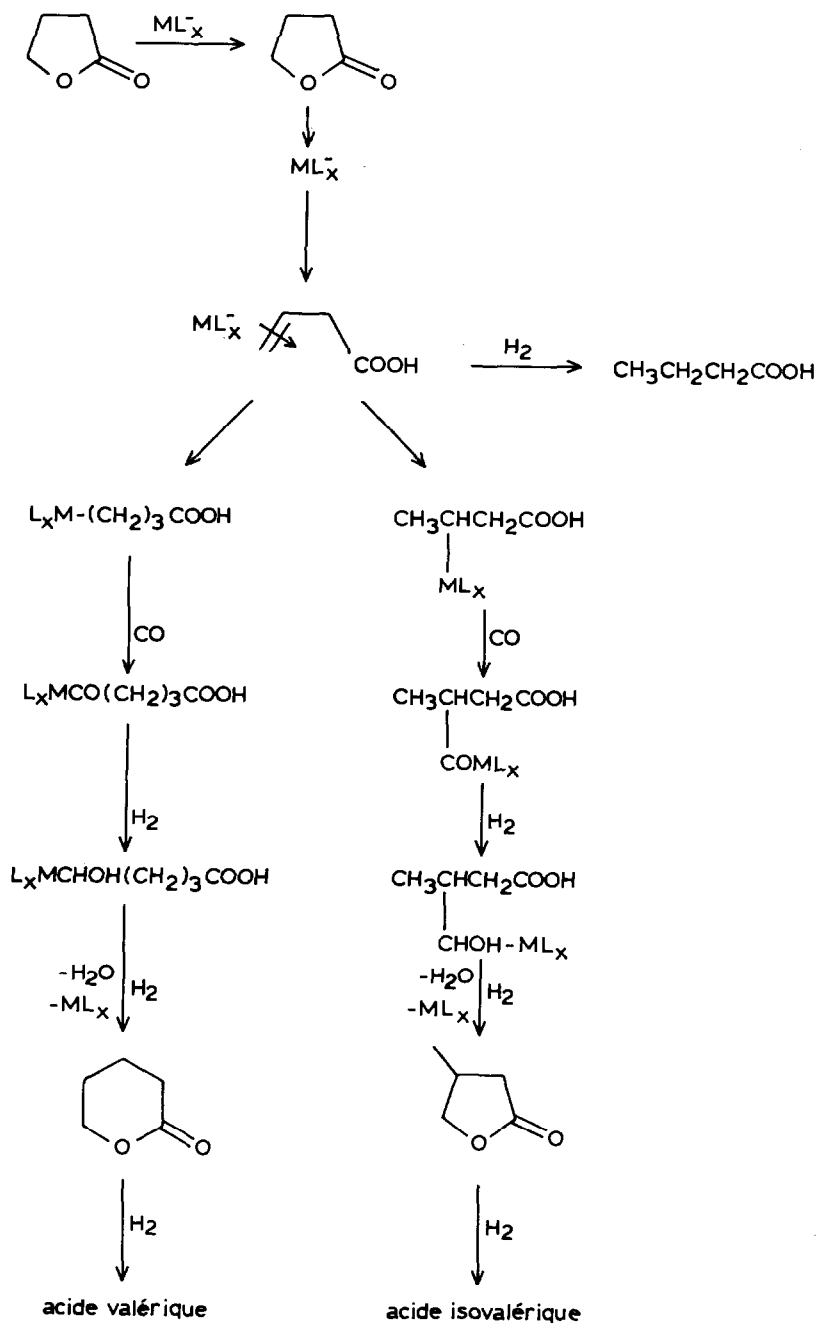
En opérant dans les conditions précitées, on obtient les produits comme rapportés sur le Tableau 1.

Les produits obtenus se répartissent en acides (qui sont souvent les produits prépondérants) et en lactones. D'une façon générale, le rhodium oriente la réaction presque entièrement vers les acides (acide dérivé de la lactone de départ et diacide) et s'avère par conséquent un catalyseur inadéquat pour l'homologation (seulement 3% de γ -butyrolactone formé à partir de la β -propiolactone). Le cobalt est meilleur (48% de lactone formée à partir de la β -propiolactone, 30% de lactone en C₅ à partir de la β -butyrolactone et 14% de cette même lactone à partir de la γ -butyrolactone).

La réactivité de la γ -butyrolactone est inférieure à celle des deux autres lactones, puisque la transformation de celles-ci est totale dans nos conditions, ceci étant dû sans nul doute à la tension du cycle oxétannique, comme nous l'avons fait remarquer dans l'introduction.

On remarquera enfin qu'en présence de rhodium, on obtient des diacides et que les monoacides se répartissent en isomères *n* et *iso*, confirmant les propriétés particulières du rhodium dans les réactions d'isomérisation [8].

La formation des produits pourrait s'expliquer par un mécanisme apparenté à celui présenté par Matsuda [9] et Tsuji [5], ainsi qu'à celui proposé pour la



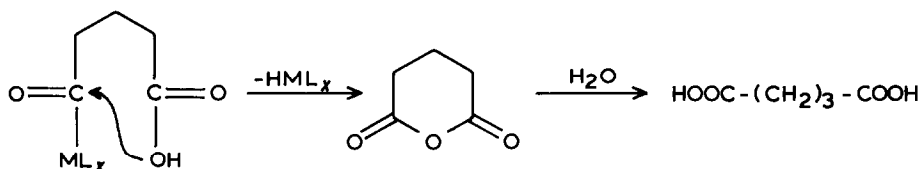
SCHEMA 1.

carbonylation du tétrahydrofurane [3]. Par exemple, on pourrait retenir le Schéma 1 dans le cas de la γ -butyrolactone ($L_x = (CO)_x I_y$)

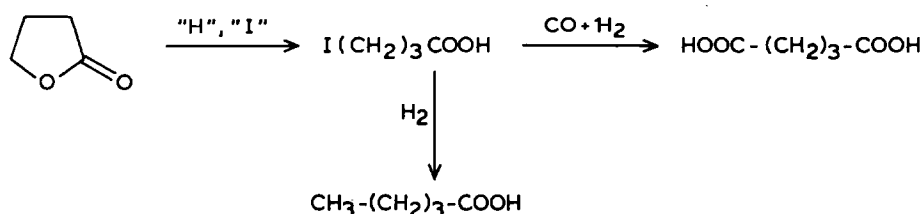
Avec le catalyseur au cobalt, on observe bien les deux acides (butyrique et valérique), mais seulement une lactone (β -méthyl- γ -butyrolactone). L'absence de la

δ -valérolactone ne signifie pas nécessairement qu'elle ne se forme pas, mais qu'elle est suffisamment réactive pour se prêter à des réactions ultérieures. En fait, soumise aux mêmes conditions réactionnelles, la δ -valérolactone se transforme en acide valérique et non en acide adipique, en accord avec les résultats de carbonylation de la γ -valérolactone en présence de RhCl_3 [10] qui donne l'acide méthyl-2 glutarique et l'acide adipique.

La formation des diacides pourrait s'expliquer par cyclisation du complexe acyl selon le schéma proposé par Tsuji [5]:



Le rôle de l'iode pourrait se comprendre par la formation d'un hydruroiodomé-talcarbonyl [3] et par clivage de la liaison C-O sous l'action de ce catalyseur:



Conclusion

L'hydrocarbonylation des lactones en C_3 et en C_4 en présence de catalyseurs au cobalt et au rhodium est une réaction peu sélective du point de vue de l'homologation en lactone supérieure. En fait, seul le cobalt permet la synthèse de cette lactone. On obtient principalement des acides.

Remerciements

Les auteurs remercient Mme E. Schleiffer pour ses analyses chromatographiques et le Dr. C. Mioskowski pour la caractérisation des anhydrides.

References

- 1 G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich et G. Gregorio, *Fundamental Research in homogeneous catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1979, p. 221.
- 2 I. Wender et P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New-York, 1977, p. 18.
- 3 G. Jenner, H. Kheradmand et A. Kiennemann, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 427.
- 4 Réf. p. 32.
- 5 Y. Mori et J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42 (1969) 777.
- 6 W. Reppe, H. Kröper, H.J. Pistor et O. Weissbarth, *Ann. Chem.*, 582 (1953) 87.
- 7 R.G. Nesterova, A.A. Adamow, G.N. Freidlin et O.I. Shirobokowa, *Zh. Anal. Khim.*, 33 (1978) 2416.
- 8 Pour des catalyseurs au rhodium non modifiés par des ligands phosphine: B. Cornils, dans J. Falbe (Réd.), *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980, p. 12.
- 9 A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41 (1968) 1876.
- 10 Y. Sado et K. Tajima, *Noguchi Kenkyusho Jiho*, (1980), 52, rapporté dans *Chem. Abstr.*, 94 (1981) 174245.