(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-509100
(P2004-509100A)
(43)公表日　平成16年3月25日(2004.3.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C07C 303/16	C07C 303/16	4H006
C07C 309/80	C07C 309/80	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 23 頁）

(21)出願番号	特願2002-526817(P2002-526817)
(86)(22)出願日	平成13年9月10日(2001.9.10)
(85)翻訳文提出日	平成15年3月12日(2003.3.12)
(86)国際出願番号	PCT/FR2001/002799
(87)国際公開番号	WO2002/022564
(87)国際公開日	平成14年3月21日(2002.3.21)
(31)優先権主張番号	00/11648
(32)優先日	平成12年9月13日(2000.9.13)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(71)出願人　500518430
アトフイナ
フランス国、エフ－９２８００・ピユトー、クール・ミシユレー、４／８
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100105131
弁理士　井上　満
(74)代理人　100113332
弁理士　一入　章夫
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100103920
弁理士　大崎　勝真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカンスルホニルクロリドの製造方法

(57)【要約】
本発明は、対応するメルカプタンＲＣＨ$_2$－ＳＨを、酸化的にクロロリシスしてアルカンスルホニルクロリドＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｃｌを製造する方法であって、メルカプタン中に水を分散させた形で反応混合物に導入する方法に関する。前記方法により、非常に高品質のアルカンスルホニルクロリドと市販用グレードの塩酸の両方が得られる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
メルカプタンと水を、メルカプタン中に水を分散させた形で反応混合物に導入することを特徴とする、アルカンスルホニルクロリドＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｃｌを、対応するメルカプタンＲＣＨ$_2$－ＳＨの酸化的クロロリシスにより製造する方法。
【請求項２】
メルカプタン中に分散させる水の量が、水：メルカプタンのモル比が０．５：１～５：１、好ましくは２：１に等しくなるような量である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
反応混合物が、当初濃塩酸、好ましくは３３～４０％のＨＣｌ含量を有する溶液からなる請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
塩素を、塩素：メルカプタンが３：１に等しいモル比で導入する請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
アルキルメルカプタンＲＣＨ$_2$－ＳＨが、２～１２個、好ましくは４～１０個の炭素原子を含む請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
ＲＣＨ$_2$基が、直鎖のアルキル基である請求項５に記載の方法。
【請求項７】
ｎ－オクタンスルホニルクロリドの製造における請求項１から６のいずれか一項に記載の方法の適用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、アルカンスルホニルクロリドの分野に関し、より詳しくは、水の存在下で対応するメルカプタンを酸化的にクロロリシス（ｃｈｌｏｒｏｌｙｓｉｓ）する、全体として次の反応によるアルカンスルホニルクロリドの合成を主題とする。
ＲＣＨ$_2$－ＳＨ＋２Ｈ$_2$Ｏ＋３Ｃｌ$_2$→ＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｃｌ＋５ＨＣｌ
【０００２】
従来技術を参照すると、メルカプタンからのこのアルカンスルホニルクロリドの合成は、回分条件または連続条件下で、濃塩酸中（フランス特許第１　５９８　２７９号、ドイツ特許１　８１１　７６８号、米国特許第３　６２６　００４号、特公昭５２－０２０９７０、米国特許第３　６００　１３６号および同第３　９９３　６９２号）あるいは純水中で（ドイツ特許第２　８４５　９１８号、特公昭５２－００８２８３、米国特許第３　２４８　４２３号および同第４　２８０　９６６号）塩素とメルカプタンを接触させて実施することが示されており、その目的は、高収率かつ可能な限り高純度で、すなわち望ましくない副生成物や中間体の生成を回避しながらアルカンスルホニルクロリドを得ることである。これらの化合物中で最も望ましくないものの１つが、１－クロロアルカンスルホニルクロリドＲＣＨＣｌ－ＳＯ$_2$Ｃｌであり、アルカンスルフィン酸ＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｈ、アルキルアルカンチオスルホネートＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$－ＳＣＨ$_2$ＲおよびアルカンスルフィニルクロリドＲＣＨ$_2$－ＳＯＣｌ、場合によってはこれらの化合物のα－クロル化誘導体と組み合わされたものなどもみられる。これらの化合物の大部分は、安定性が低くアルキルスルホニルクロリドを経時的に着色させる原因物質である。
【０００３】
そのような化合物の生成を避けるためには、過剰の水を用いて操作するのが有利である。こうすることにより、１－クロロアルカンスルホニルクロリドおよびアルカンスルフィン酸の生成を大幅に抑えることが可能となり、このようにして調製されたアルカンスルホニルクロリド中には、アルキルアルカンチオスルホネートやアルカンスルフィニルクロリドはもはや認められない。
【０００４】

反応により生成した塩酸は水に大部分捕捉されてこの中に留まるが、アルカンスルホニルクロリドに対する良好な選択性を得るためには、この水を大量に導入しなければならない。このことが、前述したフランス特許１　５９８　２７９号、ドイツ特許第１　８１１　７６８号、米国特許３　６２６　００４号、特公昭５２－０２０９７０、米国特許第３　６００　１３６号および同第３　９９３　６９２号が、高純度の塩化水素ガスを回収し不純物を大部分酸性水相に捕捉するために、水を濃塩酸の形で導入することを推奨している理由の１つである。

【０００５】

しかし、そうすると、先に説明したように、塩素化物ＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｃｌの利用のためには望ましくない不純物であり通常の精製技術では分離が非常に困難である、α－クロル化誘導体ＲＣＨＣｌ－ＳＯ$_2$Ｃｌの生成が促進される。

【０００６】

従来技術を分析すると、提供されている方法は副生する塩酸の品質を考慮していないことがわかり、またその価値を高めることに関心がなかったことがわかる。反応混合物を沈降により分離したあと回収すると、硫酸、スルフィン酸もしくはスルホン酸、少量のアルカンスルホニルクロリドなど種々の副生物がこれに蓄積しており、したがって、この状態では市販用には適していない。

【０００７】

要約すると、

１）水を濃塩酸の形で導入した場合、良好な品質のＨＣｌガスが回収されるが、得られるアルカンスルホニルクロリドには比較的多量のα－クロル化誘導体ＲＣＨＣｌ－ＳＯ$_2$Ｃｌが含まれる。

【０００８】

２）高純度の水を導入した場合は、アルカンスルホニルクロリドは非常に良好な品質（１－クロロアルカンスルホニルクロリドをほとんど含有しない）のものであるが、回収される水相には硫酸や有機化合物の不純物が含まれており、得られる塩酸の濃度は市販用の規格に必ずしも対応するものではない。

【０００９】

したがって、本発明の目的は、高品質のアルカンスルホニルクロリドおよび市販グレードの塩酸の両方を得るために、高純度の水を用いる方法と濃塩酸を用いる方法のそれぞれの利点を組み合わせることである。

【００１０】

あらかじめ水をメルカプタン中に分散させ、次いで得られた分散液を反応混合物中に注入することにより、この目的が達成されることが今回判明した。

【００１１】

したがって、本発明の主題は、対応するメルカプタンＲＣＨ$_2$－ＳＨの酸化的クロロリシスによるアルカンスルホニルクロリドＲＣＨ$_2$－ＳＯ$_2$Ｃｌの製造方法であり、メルカプタンと水を、メルカプタン中に水を分散させた形で反応混合物中に導入することを特徴とする。

【００１２】

この分散液は、たとえば、機械的攪拌、スタティックミキサー、あるいは有機メルカプタン相中に水の微分散液を得るための当分野の技術者に知られている他のどんな手段によってでも得ることができる。場合によっては少量（メークアップ水の重量に対して５００～１０００ｐｐｍ）の界面活性剤、たとえば、オクタンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸またはこれらの酸のナトリウム塩を添加してこの分散液を安定化させることができる。

【００１３】

水：メルカプタンのモル比は０．５：１～５：１の範囲とすることができるが、メルカプタンに分散させる水の量は、前述した反応の化学量論量に対応する量、すなわち、メルカプタン１モル当たり水２モルとするのが有利である。水：メルカプタンのモル比が２：１

に等しい場合、分散液中の水の含有量は、質量比でたとえば、ブチルメルカプタンでの２８．５％からデシルメルカプタンでの１７．１％（ヘキシルメルカプタンでは２３．３％、オクチルメルカプタンでは１９．７％など）まで変わる。

【００１４】

本発明の方法によれば、水をメルカプタン中に分散させた液を、続いて反応混合物に注入するが、この混合物はできるだけ均一にされており、始めは濃塩酸（３３～４０％）からなるものとする。反応混合物中のアルカンスルホニルクロリド濃度は０～５０％の範囲とすることができ、これは反応の進行度および操作方法によって変わる。

【００１５】

本発明による方法は、回分条件下または連続条件下で実施することができる。回分条件下では、塩酸（３６～４０％）敷き液（ｈｅｅｌ）をあらかじめ反応器に仕込み、次いで激しく攪拌しながら、水／メルカプタン分散液と塩素を、好ましくは塩素：メルカプタンのモル比を３：１に等しくして徐々に導入する。当分野の技術者によく知られているタイプのカラム中の水で、反応時に生成する塩酸ガスをスクラッビングし、酸性の水相を沈降分離した後に、生成したアルカンスルホニルクロリドを回収する。前記の酸性水相は、場合によっては他の操作のために再利用することができる。

【００１６】

本発明による方法を連続条件下で実施する場合には、直列に２基の反応器が必要であり、反応は基本的には第１反応器（主反応器）で行い、第２反応器（仕上げ反応器）は酸化されていない中間体を除去するために用いる。塩酸（３３～４０％水溶液）のターンラウンド（ｔｕｒｎｒｏｕｎｄ）が生み出され、このターンラウンドが、主反応器および仕上げ反応器中での滞留時間を条件付けすることになる。反応物は回分条件の場合と同様にして主反応器に導入する。主反応器の下流工程にある気液分離器が塩酸ガスの回収を可能にし、続いてスクラッビングをそのために設けたカラム中の水で行う。それ自体攪拌されている仕上げ反応器でさらに塩素を加え、次いで濃塩酸からスルホクロリドを分離するためにこの反応器の内容物を分離器に送る。この濃塩酸はポンプで再循環される。

【００１７】

本発明による方法は、２～１２個、好ましくは４～１０個の炭素原子を含むアルカンスルホニルクロリドRCH_2-SO_2Clの合成に適用することができる。RCH_2基は、直鎖のアルキル基が好ましいが、たとえばイソブチルメルカプタンの場合のように分岐されていてもよい。

【００１８】

以下に実施例を例示するが、本発明はこれに限定されない。実施例で示されるパーセントは質量パーセントである。

【００１９】

試験は、冷却系に連結しているジャケット、凝縮器、温度記録計および２５０～１０００回転／分で回転する２つの攪拌子を有する機械式攪拌機を備えた容量１０リットルの反応器を備えた装置中で実施した。ガス（塩素または窒素）を、半融ガラススパージャを通してパイプで導入する。ガス流量は、電子式制御のもとで質量流量計により制御される。２基の定量ポンプを用いてメルカプタンとメークアップ水を、メルカプタン／水乳濁液が分離する時間を与えないようにして、反応媒体中に直接置いたスタティックミキサーにそれぞれ注入する。

【００２０】

反応で生成する塩酸を水でスクラッビングするために、凝縮器から出るガスをカラムに導入する。ロータメータで反応器出口での全ガス流量を測定し、ライン中に接続したＵＶ分光光度計で反応器から出る流出ガスの塩素含量を測定する。

【００２１】

実施例１：回分条件下でのｎ－オクタンスルホニルクロリドの調製

あらかじめ３６％塩酸水溶液５，２００ｇ（４．４１リットル）を反応器に導入し、激しく攪拌しながらこの溶液を６℃にし、次いで水／ｎ－オクチルメルカプタン分散液（モル

比２／１）の導入を開始し、同時に塩素／メルカプタンのモル比が３／１となるように塩素の導入を開始した。

【００２２】

ｎ－オクチルメルカプタン３，０００ｇをｎ－オクタンスルホン酸クロリドに転換させるために、塩素４，３６２ｇ（６１．５モル）と水７３８ｇ（４１モル）を導入した。温度を徐々に２０℃に上げ、冷却用ジャケットでこの温度に保持した。

【００２３】

５時間かけて全所望量のｎ－オクチルメルカプタン（３，０００ｇ）を仕込んだ後、メルカプタンの供給とメークアップ水の供給を停止した。しかし生成した中間体のオクタンスルホニルクロリドへの酸化を完了させるために、撹拌を続けながら初期流量の５％だけの塩素を引き続き１時間注入した。

【００２４】

粗ｎ－オクタンスルホニルクロリド４，３６２ｇ、この塩化物中に溶解している６６ｇのＨＣｌおよび４０％塩酸溶液５，５４６ｇからなる二相混合物９，９７４ｇを反応器中から回収した。１時間沈降させて有機相および水相の二つに分離させることができた。

【００２５】

ＨＣｌとそれに含まれる痕跡量の塩素をストリッピングした後、有機相を分析して以下の結果を得た。

【００２６】

－　オクタンスルホニルクロリド：　９７％
（生成量：４，２３１ｇ）
－　１－クロロオクタンスルホニルクロリド：　０．２５％
－　１－クロロオクタンスルフィニルクロリド：　０．１％
－　オクチルオクタンチオスルホネート：　０．１％
－　水：　０．１％
－　オクタンスルホン酸：　０．２％
－　オクタンスルフィン酸：　０．１％
－　イソオクタンスルホニルクロリド：　０．３％
（出発反応物中に存在するイソメルカプタンに由来する）
－　他の重生成物：　１．８５％

【００２７】

塩酸全生成量３，７３９ｇについて、収支は以下のとおりであった。

【００２８】

－　６５．４４ｇは粗オクタンスルホニルクロリド中に溶解
－　３４６．７ｇは酸性水相に捕捉されており、これは分析値４０％である
－　３，３２７ｇ（すなわち生成した酸の８９％）は水でスクラッビングされ３３％塩酸（９，９８１ｇ）ができる

酸性水相（５，５４６ｇ）は以下の組成を有していた。

【００２９】

－　ＨＣｌ分析値：　４０％
－　オクタンスルホニルクロリド：　０．２０％
－　硫酸：　０．２６％
－　オクタンスルホン酸：　０．０７４％
－　オクタンスルフィン酸：　０．０２３％

必要であれば水を加えてこれを他の操作に再利用することができる。

【００３０】

スクラッビングされた塩酸の分析値は３３％であり、検出可能な痕跡量の有機化合物は含まれていなかった。硫酸含量（３７ｐｐｍ）が著しく少ないため、この塩酸は市販用に適したものであった。

【００３１】

比較例２
この調製は、水の添加を行わないこと、およびｎ－オクチルメルカプタンを反応混合物に直接仕込むこと以外は、実施例１と同様に実施した。メルカプタンと反応中間体を完全にオクタンスルホニルクロリドに転換させるために、総反応時間を６時間から９時間に変更し、したがって５０％延長した。
【００３２】
このような条件下で得られたオクタンスルホニルクロリドの純度は、９２％（生成量：４，０１３ｇ）にすぎず、１－クロロオクタンスルホニルクロリド４．６５％、オクタンスルフィニルクロリドとその塩素化誘導体１．３％、オクタンスルフィン酸１．２％およびオクチルオクタンチオスルホネート０．５％を含有していた。
【００３３】
スクラッビングカラム中で回収された３３％塩酸の純度は、実施例１と同等である。
【００３４】
比較例３
この調製は、３６％塩酸溶液の敷き液を同質量（５，２００ｇ）の純水の敷き液に置き換えること、およびｎ－オクチルメルカプタンのみ（水なしで）を反応器へ仕込むこと以外は、実施例１と同様に実施した。総反応時間は実施例１と同じであった。
【００３５】
回収された有機相は、オクタンスルホニルクロリドの分析値が９７．５％（すなわちオクタンスルホニルクロリド４，２３０ｇ）であり、１－クロロオクタンスルホニルクロリドをわずか０．２％、生成中間体（オクタンスルフィニルクロリド、オクタンスルフィン酸およびオクチルオクタンチオスルホネート）を全部で１％しか含んでいなかった。
【００３６】
塩酸分析値４０％の酸性水相７，４３５ｇが回収され、この水相は、２，６２０ｐｐｍの硫酸、７４０ｐｐｍのオクタンスルホン酸、３５０ｐｐｍのオクタンスルホニルクロリド、および定量はできなかったが無視できるほどではないオクタンスルフィン酸を含んでいた。
【００３７】
水によるスクラッビングにまで到達した純塩酸画分は、全生成酸量に対してわずか１８．７％相当、すなわち、７００ｇしかなく、実施例１で得られた塩酸と同等の純度の３３％溶液を２，１００ｇ得た。
【００３８】
水性塩酸相は、実施例１における残留水相と同様の組成を有していた。このため反応から得られる８１．３％塩酸は、精製なしでは利用することは不可能であり、したがってコスト価格を増大させることになる。
【００３９】
上記の実施例で得られた主要な結果を、粗ＯＳＣ４，３６２ｇの生成量について次の表にまとめる。ここでＯＳＣはｎ－オクタンスルホニルクロリドを表し、ＣｌＯＳＣは１－クロロオクタンスルホニルクロリドを表す。
【００４０】
【表１】

実施例	OSCの純度（質量%）	ClOSCの含量（質量%）	純度33%塩酸の生成量
1	97	0.25	9 981 g
2	92	4.65	11 460 g
3	97.5	0.20	2 100 g

【００４１】

実施例４、５および６：ブタンスルホニルクロリド（ＢＳＣ）、ヘキサンスルホニルクロリド（ＨＳＣ）およびデカンスルホニルクロリド（ＤＳＣ）の調製
この調製は、反応混合物に注入する前にメルカプタンと水をプレミキシングしておいて、実施例１と同様に実施した。ただしｎ－オクチルメルカプタンを、同量（３，０００ｇ）のｎ－ブチルメルカプタン、ｎ－ヘキシルメルカプタンまたはｎ－デシルメルカプタンにそれぞれ置き換えて実施した。いずれの場合も敷き液としての水は５，２００ｇとした。
【００４２】
得られた結果を次の表に比較表示する。ここでは粗アルカンスルホニルクロリドの生成量、その純度およびこの化合物中のα－クロル化された誘導体含量ならびに市販グレード３３％塩酸の生成量を示す。
【００４３】
【表２】

実施例	アルカンスルホニルクロリド			α-クロル化された誘導体含有量（%）	純度33%塩酸の生成量
	種類	生成量	純度（%）		
4	BSC	5 207 g	98	0.12	16 900 g
5	HSC	4 685 g	97.3	0.16	12 622 g
6	DSC	4 143 g	97	0.30	8 189 g

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 mars 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/22564 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C07C 303/16, 309/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02799

(22) Date de dépôt international :
10 septembre 2001 (10.09.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/11648 13 septembre 2000 (13.09.2000) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ATOFINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **OLLIVIER, Jean** [FR/FR]; Croix de Buzy, F-64260 Arudy (FR). **HAURAT, Gisèle** [FR/FR]; 39, rue du Bergoué, F-64370 Arthez de Bearn (FR).

(74) Mandataire : **LEBOULENGER, Jean**; Atofina, Département Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92091 Paris la Defense (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 02/22564 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MAKING ALKANESULPHONYL CHLORIDES

(54) **Titre :** PROCEDE DE FABRICATION DE CHLORURES D'ALCANESULFONYLE

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for making alkanesulphonyl chloride RCH_2-SO_2Cl by oxidising chlorinolysis of the corresponding mercaptan RCH_2-SH, mercaptan and water being introduced in the reaction mixture in the form of a water dispersion in mercaptan. Said process results both in very high quality alkanesulphonyl chloride and commercial grade hydrochloric acid.

(57) **Abrégé :** Dans le procédé selon l'invention pour la fabrication d'un chlorure d'alcane-sulfonyle RCH_2-SO_2Cl par chlorolyse oxydante du mercaptan RCH_2-SH correspondant, le mercaptan et de l'eau sont introduits dans le mélange réactionnel sous forme d'une dispersion d'eau dans le mercaptan. Ceci permet d'obtenir à la fois un chlorure d'alcanesulfonyle de très bonne qualité et un acide chlorhydrique de qualité commerciale.

PROCEDE DE FABRICATION DE CHLORURES D'ALCANESULFONYLE

La présente invention concerne le domaine des chlorures d'alcanesulfonyle et a plus particulièrement pour objet leur synthèse par chlorolyse oxydante du mercaptan correspondant en présence d'eau selon la réaction globale :

$$RCH_2\text{-}SH + 2\,H_2O + 3\,Cl_2 \rightarrow RCH_2\text{-}SO_2Cl + 5\,HCl$$

La consultation de l'art antérieur montre que cette synthèse des chlorures d'alcanesulfonyle à partir de mercaptans s'effectue, en régime discontinu ou en régime continu, en mettant en contact le chlore et le mercaptan au sein d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique (brevets FR 1 598 279, DE 1 811 768, US 3 626 004, JP 52-020970, US 3 600 136 et US 3 993 692) ou d'eau pure (brevets DE 2 845 918, JP 52-008283, US 3 248 423 et US 4 280 966), l'objectif étant d'obtenir un chlorure d'alcanesulfonyle avec un bon rendement et la meilleure pureté possible, c'est-à-dire en évitant la formation de composés secondaires ou intermédiaires gênants. Parmi ces composés, l'un des plus gênants est le chlorure de 1-chloro-alcanesulfonyle $RCHCl\text{-}SO_2Cl$; on trouve également l'acide alcanesulfinique $RCH_2\text{-}SO_2H$, l'alcanethiosulfonate d'alkyle $RCH_2\text{-}SO_2\text{-}SCH_2R$ et le chlorure d'alcanesulfinyle $RCH_2\text{-}SOCl$, éventuellement associés à leur dérivé α-chloré. Ces composés, pour la plupart peu stables, sont à l'origine de la coloration du chlorure d'alcanesulfonyle au cours du temps.

Afin d'éviter la formation de tels composés, il est avantageux de travailler avec un excès d'eau. Ceci permet de limiter considérablement la formation de chlorure de 1-chloro-alcanesulfonyle et on ne trouve plus d'acide alcanesulfinique, ni d'alcanethiosulfonate d'alkyle ou de chlorure d'alcanesulfinyle dans le chlorure d'alcanesulfonyle préparé de cette manière.

L'acide chlorhydrique produit par la réaction reste en majeure partie piégé dans l'eau qu'il est nécessaire d'introduire en quantités importantes pour assurer une bonne sélectivité en chlorure d'alcanesulfonyle. C'est l'une des raisons pour laquelle les brevets précités FR 1 598 279, DE 1 811 768, US 3 626 004, JP 52-020970, US 3 600 136 et US 3 993 692 préconisent d'amener l'eau sous forme de solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré, de façon à récupérer un gaz chlorhydrique pur, les impuretés étant piégées en majeure partie dans la phase aqueuse acide.

Cependant, comme expliqué plus haut, on favorise ainsi la formation du dérivé α-chloré $RCHCl\text{-}SO_2Cl$, une impureté gênante pour les applications du chlorure $RCH_2\text{-}SO_2Cl$ et très difficile à séparer par les techniques courantes de purification.

De l'analyse de la technique antérieure, il ressort que les procédés proposés ne prennent pas en compte la qualité de l'acide chlorhydrique coproduit et qu'on ne s'est pas intéressé pas à sa valorisation. Récupéré après décantation du milieu réactionnel, il a accumulé différents sous-produits comme l'acide sulfurique, les acides sulfinique et sulfonique, un peu de chlorure d'alcanesulfonyle, etc ..., et il est donc impropre en l'état à la commercialisation.

En résumé :

1) lorsque l'eau est apportée sous forme d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, on récupère un HCl gazeux de bonne qualité, mais le chlorure d'alcanesulfonyle obtenu contient des quantités relativement importantes du dérivé α-chloré $RCHCl\text{-}SO_2Cl$;

2) lorsque l'eau est apportée pure, le chlorure d'alcanesulfonyle est de très bonne qualité (très peu de chlorure de 1-chloro-alcanesulfonyle), mais la phase aqueuse récupérée est polluée par de l'acide sulfurique et des composés organiques, et la concentration de l'acide chlohydrique obtenu ne correspond pas forcément à une spécification commerciale.

La présente invention a donc pour but de cumuler les avantages respectifs des procédés à l'eau pure et des procédés utilisant une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, de façon à obtenir à la fois un chlorure d'alcanesulfonyle de très bonne qualité et un acide chlorhydrique de qualité commerciale.

Il a maintenant été trouvé que ce but peut être atteint en dispersant préalablement de l'eau dans le mercaptan et en injectant la dispersion ainsi obtenue dans le mélange réactionnel.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un chlorure d'alcanesulfonyle $RCH_2\text{-}SO_2Cl$ par chlorolyse oxydante du mercaptan $RCH_2\text{-}SH$ correspondant, caractérisé en ce que le mercaptan et de l'eau sont introduits dans le mélange réactionnel sous forme d'une dispersion d'eau dans le mercaptan.

Cette dispersion peut être obtenue, par exemple, par agitation mécanique, par un mélangeur statique ou par tout autre moyen connu de l'homme de l'art pour obtenir une dispersion fine d'eau dans la phase organique de mercaptan. La dispersion peut éventuellement être stabilisée par l'ajout d'une petite quantité (500 à 1000 ppm par rapport au poids d'eau d'appoint) d'un tensio-actif tel que, par exemple, l'acide octanesulfonique, l'acide décanesulfonique, l'acide dodécanesulfonique ou le sel de sodium d'un tel acide.

Bien que le rapport molaire eau:mercaptan puisse aller de 0,5:1 à 5:1, la quantité d'eau dispersée dans le mercaptan est avantageusement celle qui correspond à la stoechiométrie de la réaction mentionnée plus haut, soit deux moles d'eau par mole de mercaptan. Avec un rapport molaire eau:mercaptan égal à 2:1, la

teneur massique en eau de la dispersion variera par exemple de 28,5 % pour le butylmercaptan à 17,1 % pour le décylmercaptan (23,3 % pour l'hexylmercaptan, 19,7 % pour l'octylmercaptan, etc...).

Conformément au procédé selon l'invention, la dispersion d'eau dans le mercaptan est ensuite injectée dans le mélange réactionnel rendu aussi homogène que possible et composé initialement d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique dans l'eau (33 à 40 %). La concentration du mélange réactionnel en chlorure d'alcanesulfonyle peut aller de 0 à 50 %; elle varie selon le degré d'avancement de la réaction et le mode de fonctionnement.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en mode discontinu (batch) ou en mode continu. En mode discontinu, on place préalablement dans le réacteur un pied d'acide chlorhydrique (36 à 40 %), puis sous forte agitation on introduit progressivement la dispersion eau/mercaptan et le chlore avec un ratio molaire chlore : mercaptan préférentiellement égal à 3:1. L'acide chlorhydrique gazeux produit pendant la réaction est abattu à l'eau dans une colonne de type bien connu de l'homme de métier et le chlorure d'alcanesulfonyle produit est récupéré après décantation et séparation de la phase aqueuse acide qui peut éventuellement être recyclée pour une autre opération.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention en mode continu nécessite deux réacteurs en série, le premier (réacteur principal) effectuant l'essentiel de la réaction et le second (réacteur finisseur) servant à éliminer les intermédiaires non oxydés. On crée un tourne-en-rond d'acide chlorhydrique (33 à 40 % dans l'eau), qui va conditionner le temps de séjour dans le réacteur principal et le finisseur. On introduit les réactifs dans le réacteur principal de la même manière qu'en mode discontinu. En aval du réacteur principal, un séparateur gaz-liquide permet de récupérer le gaz chlorhydrique, abattu ensuite à l'eau dans une colonne prévue à cet effet. Le réacteur finisseur, lui aussi agité, reçoit un appoint de chlore et son contenu passe ensuite dans un décanteur pour séparer le sulfochlorure de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée que l'on recycle à l'aide d'une pompe.

Le procédé selon l'invention peut s'appliquer à la synthèse des chlorures d'alcanesulfonyle RCH_2-SO_2Cl contenant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence 4 à 10. Le radical RCH_2 est de préférence un radical alkyle linéaire, mais il peut également être ramifié comme, par exemple, dans le cas de l'isobutylmercaptan.

Les exemples suivants dans lesquels les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques, illustrent l'invention sans la limiter.

Les essais ont été réalisés dans un dispositif comprenant un réacteur d'une capacité de 10 litres, équipé d'une double enveloppe branchée sur un groupe froid,

d'un condenseur, d'une prise de température et d'un agitateur mécanique comportant deux mobiles et pouvant tourner de 250 à 1000 tours par minute. L'alimentation en gaz (chlore ou azote) est effectuée via une canalisation par l'intermédiaire d'un fritté de verre. Le débit du gaz est contrôlé par un débitmètre massique à commande électronique. Deux pompes doseuses injectent respectivement le mercaptan et l'eau d'appoint dans un mélangeur statique, placé directement dans le milieu réactionnel pour que l'émulsion mercaptan/eau n'ait pas le temps de démixer.

Le gaz sortant du condenseur est amené dans une colonne d'abattage à l'eau de l'acide chlorhydrique produit par la réaction. Un rotamètre mesure le débit gazeux total en sortie du réacteur et la teneur en chlore de l'effluent gazeux sortant du réacteur est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV branché en ligne.

Exemple 1 : Préparation du chlorure de n-octanesulfonyle en mode discontinu

Dans le réacteur, on a préalablement placé 5200 grammes (4,41 litres) d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 36 % et, après avoir amené cette solution à 6°C sous forte agitation, on a mis en route l'introduction de la dispersion eau / n-octylmercaptan (ratio molaire 2/1) et, en même temps, celle de chlore de façon à ce que le ratio molaire chlore/mercaptan soit égal à 3/1.

Pour transformer 3000 grammes de n-octylmercaptan en chlorure de n-octanesulfonyle, on a introduit 4362 grammes de chlore (61,5 moles) et 738 grammes d'eau (41 moles). La température montée progressivement à 20°C a été maintenue à ce niveau grâce à la double enveloppe réfrigérée.

Après avoir introduit en 5 heures toute la quantité de n-octylmercaptan désirée (3000g), on a arrêté son alimentation et celle de l'eau d'appoint, mais on a continué durant une heure d'injecter du chlore à seulement 5 % de son débit initial, en maintenant l'agitation, afin de parachever l'oxydation des intermédiaires de synthèse en chlorure d'octanesulfonyle.

Dans le réacteur, on a récupéré 9974 g d'un mélange biphasique composé de 4362 g de chlorure de n-octanesulfonyle brut, 66 g de HCl dissous dans ce chlorure et 5546 g d'une solution d'acide chlorhydrique 40 %. Une heure de décantation a permis de séparer les deux phases organique et aqueuse.

Après stripping de l'HCl et des traces de chlore qu'il contient, l'analyse de la phase organique a fourni les résultats suivants :

- chlorure d'octanesulfonyle : 97 % (production : 4231 g)
- chlorure de 1-chlorooctanesulfonyle : 0,25 %
- chlorure de 1-chlorooctanesulfinyle : 0,1 %
- octanethiosulfonate d'octyle : 0,1 %

- eau : 0,1 %
- acide octanesulfonique : 0,2 %
- acide octanesulfinique : 0,1 %
- chlorure d'iso-octanesulfonyle : 0,3 % (provient de l'isomercaptan contenu dans le réactif de départ)
- autres lourds : 1,85 %

Pour une production totale de 3739 g d'acide chlorhydrique, le bilan s'est établi comme suit :

- 65,44 g dissous dans le chlorure d'octanesulfonyle brut
- 346,7 g piégés dans la phase aqueuse acide qu'ils amènent à un titre de 40 %
- 3327 g (soit 89 % de l'acide produit) abattus à l'eau pour faire de l'acide à 33 % (9981 g)

La phase aqueuse acide (5546 g) avait la composition suivante :

- titre HCl : 40 %
- chlorure d'octanesulfonyle : 0,20 %
- acide sulfurique : 0,26 %
- acide octanesulfonique : 0,074 %
- acide octanesulfinique : 0,023 %

et pouvait être recyclée pour une autre opération, moyennant un ajout d'eau si nécessaire.

L'acide chlorhydrique abattu titrait 33 % et ne contenait pas de traces détectables de composés organiques. Vu sa très faible teneur en d'acide sulfurique (37 ppm), il était propre à la commercialisation.

Exemple 2 comparatif

On a opéré comme à l'exemple 1, mais sans ajouter d'eau et en introduisant directement le n-octylmercaptan dans le mélange réactionnel. Pour obtenir une conversion totale du mercaptan et des intermédiaires réactionnels en chlorure d'octanesulfonyle, le temps global de réaction est passé de six heures à neuf heures et a donc augmenté de 50 %.

La pureté du chlorure d'octanesulfonyle obtenu dans ces conditions n'était plus que de 92 % (production : 4013 g) et il contenait 4,65 % de chlorure de 1-chlorooctanesulfonyle, 1,3 % de chlorure d'octanesulfinyle et de son dérivé chloré, 1,2 % d'acide octanesulfinique et 0,5 % d'octanethiosulfonate d'octyle.

La pureté de l'acide chlorhydrique 33 % récupéré dans la colonne d'abattage est équivalente à celle de l'exemple 1.

Exemple 3 comparatif

On a opéré comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le pied de solution d'acide chlorhydrique 36 % par un pied d'eau pure de même masse (5200 g) et en introduisant le n-octylmercaptan seul (sans eau) dans le réacteur. Le temps de réaction total a été le même que celui de l'exemple 1.

La phase organique récupérée titrait 97,5 % en chlorure d'octanesulfonyle (soit 4230 g de chlorure d'octanesulfonyle) et ne contenait que 0,2 % de chlorure de 1-chloro-octanesulfonyle; les intermédiaires de synthèse (chlorure d'octanesulfinyle, acide octanesulfinique, octanethiosulfonate d'octyle) ne totalisaient que 1 %.

On a récupéré 7435 g de phase aqueuse acide titrant 40 % d'acide chlorhydrique et polluée par 2620 ppm d'acide sulfurique, 740 ppm d'acide octanesulfonique, 350 ppm de chlorure d'octanesulfonyle et une quantité non négligeable d'acide octanesulfinique qui n'a pas pu être dosée quantitativement.

La fraction pure d'acide chlorhydrique qui est parvenue à l'abattage à l'eau ne correspondait qu'à 18,7 % de l'acide total produit, soit 700 g donnant 2100 g de solution à 33 %, de pureté équivalente à celle de l'acide obtenu dans l'exemple 1.

La phase aqueuse chlorhydrique avait une composition voisine de la phase aqueuse résiduelle de l'exemple 1. On ne peut donc pas disposer des 81,3 % de l'acide chlorhydrique de la réaction sans procéder à une purification de ce dernier et donc augmenter son prix de revient.

Le tableau suivant dans lequel COS désigne le chlorure de n-octanesulfonyle et ClCOS le chlorure de 1-chloro-octanesulfonyle, résume les principaux résultats obtenus dans les exemples précédents pour une production de 4362 g de COS brut.

Exemple	Pureté du COS (% massique)	Teneur en ClCOS (% massique)	Production d'acide chlorhydrique 33% pur
1	97	0,25	9981 g
2	92	4,65	11460 g
3	97,5	0,20	2100 g

Exemples 4, 5 et 6 : Préparation des chlorures de butanesulfonyle (CBS), d'hexanesulfonyle (CHS) et de décanesulfonyle (CDS)

On a opéré comme à l'exemple 1 avec prémélange du mercaptan et de l'eau avant de les injecter dans le milieu réactionnel, mais en remplaçant le n-octylmercaptan par la même quantité (3000 grammes) de n-butylmercaptan, de n-hexylmercaptan ou de n-décylmercaptan respectivement. Dans tous les cas, le pied d'eau était de 5200 grammes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant qui indique la production de chlorure d'alcanesulfonyle brut, sa pureté et sa teneur en dérivé α-chloré, ainsi que la production d'acide chlorhydrique 33 % de qualité commerciale.

	Chlorure d'alcanesulfonyle			Teneur en	Production d'acide
Exemple	nature	production	pureté (%)	α-chloré (%)	chlorhydrique 33% pur
4	CBS	5207 g	98	0,12	16900 g
5	CHS	4685 g	97,3	0,16	12622 g
6	CDS	4143 g	97	0,30	8189 g

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un chlorure d'alcanesulfonyle RCH_2-SO_2Cl par chlorolyse oxydante du mercaptan RCH_2-SH correspondant, caractérisé en ce que le mercaptan et de l'eau sont introduits dans le mélange réactionnel sous forme d'une dispersion d'eau dans le mercaptan.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la quantité d'eau dispersée dans le mercaptan est telle que le rapport molaire eau : mercaptan soit compris entre 0,5:1 et 5:1 et, de préférence, égal à 2:1.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le mélange réactionnel est initialement composé d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlohydrique, de préférence une solution ayant une teneur en HCl de 33 à 40 %.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le chlore est introduit dans un rapport molaire chlore : mercaptan égal à 3:1.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'alkylmercaptan RCH_2-SH contient de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le radical RCH_2 est un radical alkyle linéaire.

7. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 à la fabrication du chlorure de n-octanesulfonyle.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C303/16 C07C309/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 083 422 A (HOECHST) 17 December 1971 (1971-12-17) the whole document	1
A	FR 1 598 279 A (PENSALT CHEMICALS) 6 July 1970 (1970-07-06) cited in the application the whole document	1
A	US 3 600 136 A (S.L. GIOLITO, ET AL.) 17 August 1971 (1971-08-17) cited in the application the whole document	1
A	US 3 248 423 A (G.B. STRATTON) 26 April 1966 (1966-04-26) cited in the application examples	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 December 2001	13/12/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	English, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr el Applostion No
PCT/FR 01/02799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	B.D. CHRISTIE, ET AL.: "Synthesis of optically pure pipecolates from L-asparagine. Application to the total synthesis of (+)-apovincamine through amino acid decarbonylation and iminium ion cyclisation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 50, no. 8, 19 April 1985 (1985-04-19), pages 1239-1246, XP002168706 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 page 1244, right-hand column, paragraph 2	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern[illegible]al Application No
PCT/FR 01/02799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2083422	A	17-12-1971	DE	2013103 A1	07-10-1971
			BE	764420 A1	17-09-1971
			FR	2083422 A5	17-12-1971
			FR	2125027 A5	22-09-1972
			NL	7103733 A	21-09-1971
			ZA	7101739 A	29-12-1971
FR 1598279	A	06-07-1970	BE	725015 A	06-06-1969
			DE	1811768 A1	04-09-1969
			GB	1242430 A	11-08-1971
			NL	6817579 A ,B,	10-06-1969
			US	3626004 A	07-12-1971
US 3600136	A	17-08-1971	NONE		
US 3248423	A	26-04-1966	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02799

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C303/16 C07C309/04

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 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)
BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 083 422 A (HOECHST) 17 décembre 1971 (1971-12-17) le document en entier	1
A	FR 1 598 279 A (PENSALT CHEMICALS) 6 juillet 1970 (1970-07-06) cité dans la demande le document en entier	1
A	US 3 600 136 A (S.L. GIOLITO, ET AL.) 17 août 1971 (1971-08-17) cité dans la demande le document en entier	1
A	US 3 248 423 A (G.B. STRATTON) 26 avril 1966 (1966-04-26) cité dans la demande exemples	1

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'appartenenant 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 isolement

"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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 décembre 2001	13/12/2001
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 English, R

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02799

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	B.D. CHRISTIE, ET AL.: "Synthesis of optically pure pipecolates from L-asparagine. Application to the total synthesis of (+)-apovincamine through amino acid decarbonylation and iminium ion cyclisation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 50, no. 8, 19 avril 1985 (1985-04-19), pages 1239-1246, XP002168706 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 page 1244, colonne de droite, alinéa 2	1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No PCT/FR 01/02799

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2083422	A	17-12-1971	DE	2013103 A1	07-10-1971
			BE	764420 A1	17-09-1971
			FR	2083422 A5	17-12-1971
			FR	2125027 A5	22-09-1972
			NL	7103733 A	21-09-1971
			ZA	7101739 A	29-12-1971
FR 1598279	A	06-07-1970	BE	725015 A	06-06-1969
			DE	1811768 A1	04-09-1969
			GB	1242430 A	11-08-1971
			NL	6817579 A ,B,	10-06-1969
			US	3626004 A	07-12-1971
US 3600136	A	17-08-1971	AUCUN		
US 3248423	A	26-04-1966	AUCUN		

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 オリビエ，ジヤン
フランス国、エフ－６４２６０・アリユデイ、クロア・ドウ・ビユジー
(72)発明者 オラ，ジゼル
フランス国、エフ－６４３７０・アルテ・ドウ・ベアルン、リユ・ドウ・ベルグエ、３９

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC61 BB31 BC30 BC31 BC35 BD21 BD34 BD52 BE53
BE60