

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 80 24393**

---

⑤ Procédé de préparation de chlorolactones à partir d'acides carboxyliques insaturés.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 D 315/00.

② Date de dépôt ..... 14 novembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 21-5-1982.

---

⑦ Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

⑦ Invention de : Bernard Damin, Alain Forestière et Bernard Sillion.

⑦ Titulaire : *Idem* ⑦

⑦ Mandataire : Institut Français du Pétrole,  
4, av. de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison.

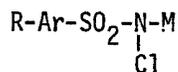




dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 30 atomes de carbones et peuvent être reliés entre eux pour former des ponts carbonés,  $n$  et  $m$  sont deux nombres entiers de 0 à 12 dont la somme est de 1 à 12,  $n'$  et  $m'$  deux nombres entiers de 0 à 12 dont la somme est de 1 à 12.

Comme exemple d'acides carboxyliques insaturés utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer : l'acide allylacétique (ou pentène-4 oïque), l'acide hexène-5 oïque, l'acide cyclohexène-3 carboxylique, l'acide bicyclo-(2,2,2) octène-5 carboxylique-2 et l'acide di-allyl di-carboxylique.

Les N-chlorosulfonamides utilisables dans le procédé de l'invention répondent plus particulièrement à la formule générale :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle, de préférence linéaire, renfermant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, de préférence le chlore ; Ar représente un radical aromatique divalent, renfermant un ou plusieurs cycles, de préférence un radical phénylène, dont les substituants sont situés en ortho, méta ou para ; et M représente un métal alcalin, de préférence le sodium.

Comme N-chlorosulfonamides métalliques, on utilisera avantageusement dans le cadre de l'invention des produits industriels tels que le N-chlorobenzènesulfonamide de sodium (ou "chloramine B"), le N-chloroparatoluènesulfonamide de sodium (ou "chloramine T") et le N-chloroparachlorobenzènesulfonamide de sodium (ou "chloramine C").

Par ailleurs, les acides forts à base conjuguée faiblement nucléophiles de l'invention, on peut citer l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, les acides sulfoniques comme les acides arylsulfoniques ou alcoylsulfoniques.

En ce qui concerne la mise en oeuvre du procédé de l'invention, il est important d'utiliser les N-chlorosulfonamides en milieu anhydre, et l'on opérera avantageusement dans un solvant organique aromatique, aliphatique, alkylaromatique ou dans un solvant halogéné usuel. On utilise avantageusement le benzène ou le chlorobenzène.

Dans la pratique, le N-chlorosulfonamide métallique est mis en suspension dans le solvant organique anhydre choisi. Puis l'on ajoute

simultanément l'acide carboxylique et l'acide fort, en réglant les débits de deux réactifs de telle manière que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 50°C. L'ensemble est ensuite porté à une température comprise entre 50 °C et 130 °C pendant des durées de 0,5 à 10 heures, selon le cas. Après refroidissement, lavage et filtration, on sépare la chlorolactone obtenue par distillation ou par chromatographie colonne par exemple de silice. Les chlorolactones sont obtenues avec des rendements élevés en produits purifiés.

Les exemples suivant illustrent l'invention et ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs.

#### EXEMPLE 1

A une suspension de 23,9 g (0,105 mole) de "Chloramine T" anhydre dans 80 ml de benzène anhydre, on ajoute simultanément goutte à goutte, 10,1 g (0,1 mole) d'acide allylacétique et 10,1 g (0,105 mole) d'acide méthanesulfonique.

La réaction est très exothermique et on règle l'addition pour que la température ne dépasse pas 50 °C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 5 heures. Après retour à température ambiante et filtration de l'insoluble, qui est lavé par un peu de benzène, le solvant est évaporé. La  $\gamma$ -chlorométhyl  $\gamma$ -butyrolactone est séparée par distillation directe ou par passage sur une colonne de silice et élution au chlorure de méthylène suivie d'une distillation.  $T_{Eb} 10^{-2} T_{Torr} = 65-66$  °C. Le rendement en produit purifié est de 63 %.

#### EXEMPLE 2

Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 1. On utilise 23,9 g (0,105 mole) de "Chloramine T" anhydre, 80 ml de chlorobenzène anhydre, 14,85 g (0,1 mole) d'acide hexène-5 oïque et 10,1 g (0,105 mole) d'acide méthanesulfonique. Après 2 heures à 110 °C et un traitement identique à celui de l'exemple 1, la  $\delta$ -chlorométhyl  $\delta$ -valérolactone est distillée.

$T_{Eb} 10^{-2} T_{Torr} = 72-73$  °C. Le rendement en produit purifié est de 61 %.

#### EXEMPLE 3

En utilisant un mode opératoire identique, avec 22,8 g (0,1 mole) de "Chloramine T" anhydre, 80 ml de chlorobenzène anhydre, 12,6 g

(0,1 mole) d'acide cyclohexène-3 carboxylique-1 et 9,6 g (0,1 mole) d'acide méthanesulfonique. Après 1 heure à 80 °C et un traitement identique à celui décrit dans l'exemple 1, la chlorolactone est séparée par distillation ; deux isomères sont isolés : le chloro-4 cyclohexane carbolactone-1 (3) et la chloro-3 cyclohexane carbolactone-1 (4). Les produits sont purifiés par recristallisation (fusion : 125 °C et 86 °C). Le rendement global en chlorolactones purifiées est de 58 %.

#### EXEMPLE 4

En utilisant un mode opératoire identique à celui des exemples précédents avec 4,55 g ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) de "Chloramine T" anhydre, 20 ml de chlorobenzène anhydre, 3,04 g ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) d'acide bicyclo-(2,2,2) octène-5 carboxylique-2, et 19,2 g ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) d'acide méthanesulfonique, à 80 °C pendant 3 heures. Après filtration du mélange réactionnel et évaporation du solvant, la bicyclo-(2,2,2) chloro-3 octane carbolactone-6 (2) est séparée par distillation.  $T_{Eb} 10^{-2} Torr = 115$  °C. Le rendement en produit purifié est de 77 %.

#### EXEMPLE 5

De façon identique, par réaction de 11,4 g ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole) de "Chloramine T" anhydre, 60 ml de chlorobenzène anhydre, 4,6 g ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  mole) d'acide diallyl-dicarboxylique et 4,8 g ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole) d'acide méthanesulfonique à 80 °C pendant 3 heures, après filtration et évaporation du solvant, l' $\alpha$ -spiro-bis-( $\gamma$ -chlorométhyl  $\gamma$ -butyrolactone) est séparée sur colonne de silice par élution au chlorure de méthylène. Le produit est ensuite recristallisé (fusion 95 °C). Le rendement en produit purifié est de 74 %.



4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit acide carboxylique à insaturation éthylénique est choisi parmi l'acide allylacétique, l'acide hexène-5 oïque, l'acide cyclohexène-3 carboxylique-1, l'acide bicyclo-(2,2,2) octène-5 carboxylique-2 et l'acide diallyl-dicarboxylique.

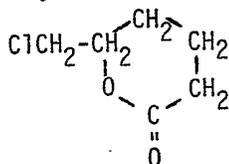
5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ledit N-chlorosulfonamide métallique est choisi parmi le N-chlorobenzènesulfonamide de sodium, le N-chloroparatoènesulfonamide de sodium et le N-chloroparachlorobenzènesulfonamide de sodium.

6 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 5, caractérisé en ce que ledit acide fort à base conjuguée faiblement nucléophile est choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et les acides aryl- et alcoylsulfoniques.

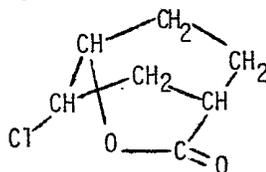
7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le solvant utilisé est choisi parmi le benzène et le chlorobenzène.

8 - Chlorolactones préparées par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

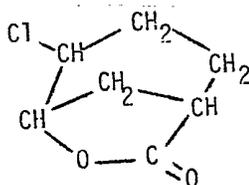
9 - Chlorolactone selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle consiste en la  $\delta$ -chlorométhyl -valérolactone de formule



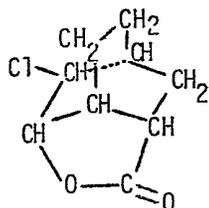
10 - Chlorolactone selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle consiste en la chloro-3 cyclohexane carbolactone-1 (4), de formule



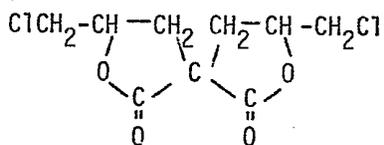
11 - Chlorolactone selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'elle consiste en la chloro-4 cyclohexane carbolactone-1 (3), de formule



12 - Chlorolactone selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'elle consiste en labicyclo -(2,2,2) chloro-3 octane carbolactone-6 (2), de formule



13 - Chlorolactone selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle consiste en 1'  $\alpha$ -spiro-bis ( $\gamma$ -chlorométhyl  $\gamma$ -butyrolactone), de formule



sous la forme d'un mélange équimoléculaire des deux stéréoisomères.