

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 29881

⑤④ Produits d'addition diéniques de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques insaturés et leur procédé de préparation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 209/38.

②② Date de dépôt..... 5 décembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 12-6-1979.

⑦① Déposant : INSTITUT KHLORORGANICHESKOGO SINTEZA AKADEMII NAUK AZERBAIDZHANSKOI SSR, résidant en URSS.

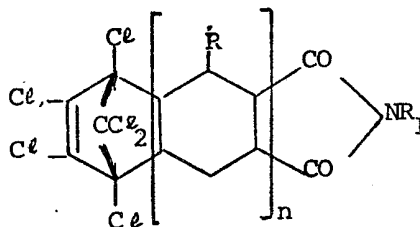
⑦② Invention de : M. S. O. Salakhov, E. M. Treivus, V. S. Umaeva, I. V. Katkova, I. R. I. Kyzy, M. M. O. Guseinov et S. R. S. M. Kyzy.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des composés chimiques nouveaux qui sont des produits d'addition diéniques de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques insaturés et leur procédé de préparation.

Les composés suivant l'invention répondent à la formule générale suivante:



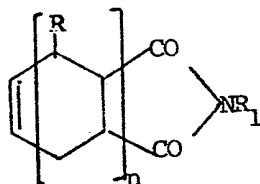
dans laquelle R est H ou, CH_3 ; R_1 est $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, $4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ou $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$, Y est OH, Cl ou COOH ; et n est égal à 0 ou 1.

Grâce à leurs particularités structurales ces composés trouvent des applications comme monomères et antipyrène pour la préparation de résines époxy et de polyester autoextinguibles, de polyoléfines, de chlorure de polyvinyle, etc., qui sont destinées aux techniques de l'espace, aux constructions aéronautiques, à l'industrie de l'automobile, aux constructions navales, à l'industrie mécanique, au bâtiment, aux arts ménagers, etc.,. En outre ces composés sont utilisés dans la synthèse de composés biologiquement et physiologiquement actifs.

Les nouveaux composés revendiqués sont des substances blanches ou légèrement jaunâtres à point de fusion élevé cristallisées, solubles dans l'acétone, dans le diméthylformamide, le dichloroéthane, partiellement solubles dans le méthanol, l'éthanol, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, pratiquement insolubles dans les n-alcanes (n-pentane, n-hexane, n-heptane) et dans l'eau.

Suivant l'invention le procédé de préparation des produits d'addition de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques insaturés consiste à effectuer la condensation diénique de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides di-

carboxyliques insaturés répondant à la formule générale suivante:



dans laquelle R, R₁ et n ont les significations indiquées précédemment, à une température de 150 à 200°C et pour des proportions stoechiométriques des réactifs de départ.

Les matières premières pour la préparation des produits d'addition diéniques sont des dérivés chlorés de diènes tels que l'hexachlorocyclopentadiène et des diénophiles tels que des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques, notamment des imides N-substitués des acides maléique, cis-cyclo-hexène-4 dicarboxylique-1,2 ou bien méthyl-3 cis, cis cyclo-hexène-4 dicarboxylique-1,2 dont le substituant sur l'atome d'azote est un radical aliphatique, aromatique, hétérocyclique et leurs dérivés substitués sur leurs fonctions.

On effectue la condensation diénique de l'hexachlorocyclopentadiène sur des N-imides substitués d'acides dicarboxyliques insaturés à une température de 150 à 200°C. Une température inférieure à la limite inférieure de cet intervalle ne permet pas d'obtenir des rendements élevés en produits visés, alors qu'à une température supérieure à 200°C on observe une combustion du mélange réactionnel.

On met en oeuvre le procédé avec un rapport stoechiométrique de diène et de diénophile. Cette proportion est optimale. Si l'on réduit ce rapport, on observe une baisse du rendement en produits visés, alors que son augmentation n'est pas avantageuse car la mise en oeuvre des réactifs initiaux dans des proportions stoechiométriques permet d'obtenir une conversion complète.

Le procédé revendiqué de préparation des produits d'addition diéniques de l'hexachlorocyclopentadiène sur des amides N-substitués d'acides insaturés dicarboxyliques se déroule en un stade et ne donne pas de résidus. Ce procédé permet d'obtenir des rendements élevés en produits visés

pour des proportions stoechiométriques des réactifs de départ. On obtient par ce procédé des composés ayant une structure spatiale déterminée.

Les proportions stoechiométriques du diène et du dié-
5 nophile permettent de réaliser la condensation diénique desdits réactifs sans mise en oeuvre de solvant ou l'un excès d'hexachlorocyclopentadiène. Cette caractéristique simplifie la séparation et la purification des produits visés.

L'absence de solvant ou d'excès d'hexachlorocyclopentadiène rend le procédé absolument sans danger du point de vue
10 des risques d'incendie et d'explosion et faiblement toxique.

Les produits d'addition diéniques obtenus par le procédé revendiqué en faisant réagir l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques insaturés
15 sont des composés à point de fusion élevé et thermiquement stables et offrent un intérêt pratique pour de nombreux domaines de la technique.

Le procédé de préparation des produits d'addition de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques insaturés est simple à industrialiser
20 et se réalise de la manière suivante.

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre de l'hexachlorocyclopentadiène, on le porte en l'agitant à une température
25 de 150 à 200°C, et on y introduit un diénophile. On maintient le mélange réactionnel à une température choisie pendant un laps de temps allant jusqu'à 2,5 heures. On isole ensuite le produit d'addition du mélange obtenu en le purifiant simultanément.

On effectue l'isolement et la purification du produit
30 d'addition diénique par une méthode connue, et notamment, par cristallisation du produit d'addition dans le mélange préalablement refroidi jusqu'à une température de 80 à 70°C, dans un n-alcane. A titre de n-alcane on utilise le n-pentane, le
35 n-hexane, le n-heptane, etc., ou bien leurs mélanges industriels. On sépare le précipité solide par filtration, on le lave à nouveau par le n-alcane et, au besoin, on le recristallise.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront mieux compris à la lecture de la description

qui va suivre d'exemples concrets suivants.

EXEMPLE 1

On place dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, 100,0g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène, on le porte en agitant à une température de 180 à 185°C, puis on introduit 88,6g (0,37 mole) d'acide N-amino-4 pyridylimide méthyl-3 cis, cis cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On agite le mélange réactionnel pendant 2 heures à la température indiquée précédemment. On sépare du mélange obtenu le produit fini en le purifiant simultanément. A cet effet on refroidit le mélange précédent à une température de 80 à 70°C et sous une agitation intense on admet 500cm³ de n-heptane. Il précipite dans ce cas un produit solide que l'on sépare par filtration et que l'on dessèche.

On obtient 181,2 grammes de N-amino-4 pyridylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 méthyl-6-tricyclo $\angle 6,2,1.0^{5,10}$ undécène-2 dicarboxylique -7,8, ce qui correspond à 96,1% du rendement théorique.

Point de fusion 195 à 196°C.

Analyse élémentaire : pour C₁₉H₁₄Cl₆N₂O₂

Trouvée, % : C:44,16; H:2,59; Cl:41,50; N:5,39.

Calculée, % : C:44,27; H:2,72; Cl:41,36; N:5,44.

EXEMPLE 2

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 180 à 185°C, on fait réagir 100,0g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 88,9g (0,37 mole) de N-para-hydroxyphénylimide d'acide cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 183,2g de N-para-hydroxyphénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 tricyclo $\angle 6,2,1.0^{5,10}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8 ce qui correspond à 97,0% du rendement théorique.

Point de fusion du produit 242 à 243°C.

Analyse élémentaire : pour C₁₉H₁₃Cl₆NO₃

Trouvée, % : C:44,29; H:2,60; Cl:41,10; N:2,55

Calculée, % : C:44,18; H:2,52; Cl:41,28; N:2,72.

EXEMPLE 3

Par la procédure décrite à l'exemple 1, à une température de 180 à 185°C, on fait réagir 100,0g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 99,2g (0,37 mole) de N-méta-hydro-

xyphénylimide d'acide méthyl-3 cis, cis cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 193,4g de N-méta-hydroxyphénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 méthyl-6 tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8, ce qui correspond à 97,1% du

5 rendement théorique.

Point de fusion du produit : 141 à 142°C.

Analyse élémentaire : pour $C_{20}H_{15}Cl_6NO_3$

Trouvée, % : C:45,40; H:2,81; Cl:39,15; N:2,57.

Calculée, % : C:45,28; H:2,83; Cl:40,18; N:2,64.

10 EXEMPLE 4

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 180 à 185°C, on fait réagir 100,0g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 95,7g (0,37 mole) de N-ortho-chlorophénylimide d'acide cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On 15 obtient 188,2g de N-ortho-chlorophénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8 ce qui correspond à 96,2% du rendement théorique.

Point de fusion du produit : 199 à 200°C.

Analyse élémentaire : pour $C_{19}H_{12}Cl_7NO_2$

20 Trouvée, % : C:42,49; H:2,16; Cl:46,31; N:2,57.

Calculée, % : C:42,66; H:2,24; Cl:46,49; N:2,62.

EXEMPLE 5

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 150 à 160°C, on fait réagir 27,3g (0,1 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 17,4g (0,1 mole) de N-amino-4 pyridylmaleinimide. On obtient 43,1g de N-amino-4 pyridylimide d'acide hexachloro-1,4,5,6,7,7 bicyclo $\underline{2.2.1}$ heptène-5 dicarboxylique-2,3 ce qui correspond à 96,4% du rendement théorique.

Point de fusion du produit 264 à 266°C.

30 Analyse élémentaire : pour $C_{14}H_6Cl_6N_2O_2$

Trouvée, % : C:37,25; H:1,25; Cl:47,31; N:6,11.

Calculée, % : C:37,58; H:1,34; Cl:47,65; N:6,26.

EXEMPLE 6

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 150 à 160°C, on fait réagir 27,3g (0,1 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 19,0 g (0,1 mole) de N-méta-hydroxyphénylmaléinimide. On obtient 45,6 g de N-méta-hydroxyphénylimide d'acide hexachloro-1,4,5,6,7,7 bi-cyclo $\underline{2.2.1}$ heptène-5 dicarboxylique-2,3, ce qui correspond à 98,6% du rendement théo-

rique.

Point de fusion du produit 228 à 229°C.

Analyse élémentaire : pour $C_{15}H_8Cl_6NO_3$

Trouvée, % : C:38,59; H:1,51; Cl:45,83; N:2,90.

5 Calculée, % : C:39,87; H:1,73; Cl:46,00; N:3,02.

EXEMPLE 7

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 150 à 160°C, on fait réagir 27,3 g (0,1 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 19,0 g (0,1 mole) de N-ortho-hydroxyphénylmaléinimide. On obtient 45,3g de N-ortho-hydrooxyphénylimide d'acide hexachlorobicyclo-1,4,5,6,7,7 $\overline{2.2.1}$ heptène-5 dicarboxylique-2,3, ce qui correspond à 97,8% du rendement théorique.

Point de fusion du produit : 264 à 265°C.

15 Analyse élémentaire : pour $C_{15}H_7Cl_6NO_3$

Trouvée, %:C:38,61; H:1,59; Cl:45,64; N:2,95

Calculée, % : C:38,96; H:1,51; Cl:46,10; N:3,02.

EXEMPLE 8

Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 150 à 160°C, on fait réagir 27,3 g (0,1 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 20,8 g (0,1 mole) de N-ortho-chlorophénylmaléinimide. On obtient 46,3 g de N-ortho-chlorophénylimide d'acide hexachloro-1,4,5,6,7,7 $\overline{2.2.1}$ heptène-5 dicarboxylique-2,3, ce qui correspond à 96,3% du rendement théorique. Point de fusion du produit 200 à 201°C

25 Analyse élémentaire : pour $C_{15}H_6Cl_7NO_2$

Trouvée, % : C:37,23; H:1,31; Cl:51,49; N:2,74.

Calculée, % : C:37,46; H:1,24; Cl:51,71; N:2,91.

EXEMPLE 9

30 Par la méthode décrite à l'exemple 1, à une température de 150 à 160°C, on fait réagir 27,3 g (0,1 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 17,4 g (0,1 mole) de N-amino-2 pyridylmaléinimide. On obtient 42,9 g de N-amino-2 pyridylimide d'acide hexachloro-1,4,5,6,7,7 $\overline{2.2.1}$ heptène-5 dicarboxylique-2,3 ce qui correspond à 96,1% du rendement théorique.

Point de fusion du produit : 170 à 171°C

Analyse élémentaire : pour $C_{14}H_6Cl_6N_2O_2$

Trouvée, % : C:37,29; H:1,25; Cl:47,47; N:6,00.

Calculée, % : C:37,58; H:1,34; Cl:47,65; N:6,26.

EXEMPLE 10

- Par la méthode décrite à l'exemple 1, on fait réagir 100,0 g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 99,3 g (0,37 mole) de N-para-carboxyphénylimide d'acide cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 192,9 g de N-para-carboxyphénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11, tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8 ce qui correspond à 96,8 % du rendement théorique.
- 10 Point de fusion du produit 283 à 284°C. Indice d'acide 101,8.
Analyse élémentaire : pour $C_{20}H_{13}Cl_6NO_4$
- Trouvée, % : C:43,89; H:2,20; Cl:38,89; N:2,28.
Calculée, % : C:44,12; H:2,39; Cl:39,15; N:2,39.
Indice d'acide 103,0.

15 EXEMPLE 11

- Par la méthode décrite à l'exemple 1, on fait réagir 100,0 g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 104,4g (0,37 mole) de N-para-carboxyphénylimide d'acide méthyl-3 cis, cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 195,4 g de N-para-carboxylphénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 méthyl-6 tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8, ce qui correspond à 95,6% du rendement théorique.
- 20 Point de fusion du produit 237 à 239°C
Analyse élémentaire : pour $C_{21}H_{15}Cl_6NO_4$
- 25 Trouvée, % : C:44,88; H:2,41; Cl:37,86; N:2,38.
Calculée, % : C:45,16; H:2,69; Cl:38,17; N:2,51.

EXEMPLE 12

- Par la méthode décrite à l'exemple 1, on fait réagir 100,0 g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 99,3g (0,37 mole) de N-méta-carboxyphénylimide d'acide cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 191,5g de N-méta-carboxyphénylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8 ce qui correspond à 96,1% du rendement théorique.
- 35 Point de fusion du produit : 240 à 242°C,
Indice d'acide 102,0
Analyse élémentaire : pour $C_{20}H_{13}Cl_6NO_4$
- Trouvée, % : C:43,90; H:2,05; Cl:38,92; N:2,18.

Calculée, % : C:44,12; H:2,39; Cl:39,15; N:2,57.

Indice d'acide 103,0.

EXEMPLE 13

Par la méthode décrite à l'exemple 1, on fait réagir 100,0 g (0,37 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 83,5 g (0,37 mole) de N-amino-4 pyridylimide d'acide cis-cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2. On obtient 174,5 g de N-amino-4 pyridylimide d'acide hexachloro-1,2,3,4,11,11 tricyclo $\underline{6.2.1.0^{5,10}}$ undécène-2 dicarboxylique-7,8 ce qui correspond à 95,1% du rendement théorique.

Point de fusion du produit : 266 à 267°C.

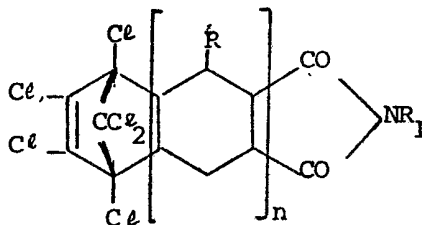
Analyse élémentaire : pour $C_{18}H_{12}Cl_6N_2O_2$.

Trouvée, % : C:42,89; H:2,05; Cl:42,08; N:5,11.

Calculée, % : C:43,11; H:2,39; Cl:42,51; N:5,59.

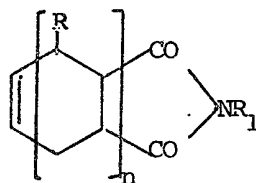
REVENDICATIONS

1. Produits d'addition diéniques de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides N-substitués d'acides dicarboxyliques, répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle R est H ou CH_3 ; R_1 est $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, $4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ou $5 \text{ C}_6\text{H}_4\text{Y}$; Y est OH, Cl ou COOH ; et n est égal à 0 ou 1.

2. Procédé de préparation des produits d'addition suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise une condensation diénique de l'hexachlorocyclopentadiène sur des imides d'acides insaturés dicarboxyliques répondant à la
10 formule générale suivante :



dans laquelle R, R_1 et n ont les significations indiquées précédemment, à une température de 150 à 200°C et pour des proportions stoechiométriques des réactifs initiaux.