

84120

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Brevet N°
 du 5 mai 1982
 Titre délivré : [7 MARS 1984]



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 14-20, Rue Pierre Baizet, à 69009 LYON, France, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (1)

dépose(nt) ce cinq mai 1982 quatre-vingt-deux (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
 "Procédé d'halogénéation en métal de N-(o,o'-dialkyl phényle) alaninates et homologues". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de LYON le 25 mars 1982
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 5 mai 1982.

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
 Guy LACROIX, 332 C Balmont - La Duchère, à 69009 LYON, France (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) France
 le 8 mai 1981 (No. 81.09379) (8)

au nom de la déposante (9)
 domicile (établi) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 35, bld. Royal (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

5 mai 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenter par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité/

En FRANCE

Du 8 mai 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : RHONE-POULENC AGROCHIMIE

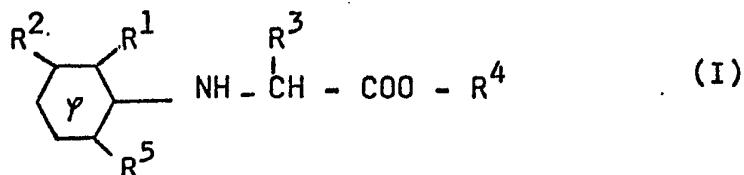
pour : "Procédé d'halogénéation en méta de N-(o,o'-dialkyl phényl) alaninates et homologues".

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de N-(métahalogénophényl)-alaninates et produits homologues.

Les N-(métahalogénophényl)-alaninates et leurs homologues sont des produits intermédiaires utiles dans la fabrication de nombreux pesticides, en particulier ceux décrits dans les brevets français 2267042 et européen 14167.

Il s'agit de produits de formule

10



15

dans laquelle R^1 et R^5 représentent un groupe alkyle (de préférence de 1 à 4 atomes de carbone), R^2 représente un atome d'halogène, notamment le brome et le chlore mais de préférence le chlore, R^3 représente l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R^4 représente un groupe alkyle (de préférence de 1 à 4 atomes de carbone).

20

Jusqu'à présent on savait préparer les esters alanoïne alcane carboxyliques à partir d'anilines préalablement substituées (J.Org. Chem. 30 p.4101 (1965); Tetrahedron 1967 p.487-498). Dans le cas de la préparation de composés de formule (I) et, plus généralement de N-(o,o'-dialkyl m-halogénophényl) alaninates, cela suppose qu'on utilise comme réactif de départ des o,o'-dialkyl m-halogéno anilines.

25

Un but de l'invention est d'éviter la nécessité de mettre en oeuvre de tels réactifs.

30

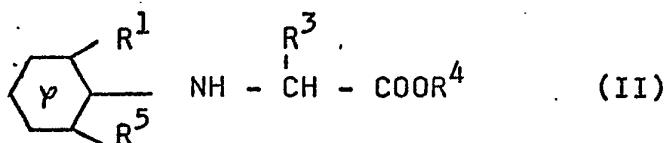
Un but de l'invention, dérivé du premier, est donc de fournir un procédé commode d'halogénéation en méta de dérivés d'aniline o,o'-dialkylés et N-substitués.

35

On a déjà décrit l'halogénéation en méta de dérivés d'aniline o,o'-dialkylés et N-substitués (Synthesis, 1971 p.467). Ce procédé, qui donne de bons rendements, est

caractérisé par le fait qu'on opère en présence d'acide acétique mais ce procédé n'est pas satisfaisant dans le cas de la métahalogénéation de produits de formule

5



10

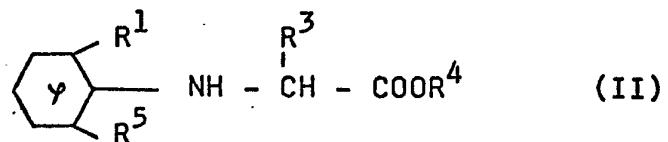
dans laquelle R^1 , R^5 , R^3 , R^4 ont les mêmes significations que celles données ci-avant.

Un but de l'invention est donc de fournir un procédé convenable de métahalogénéation des produits de formule (II).

15

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, que ces buts pouvaient être atteints grâce à un procédé caractérisé en ce qu'on fait réagir un halogène avec le composé de formule

20



25

dans laquelle R^1 , R^5 , R^3 et R^4 ont les significations données ci-avant, en présence d'au moins 2 moles d'acide de Lewis par.mole de composé de formule (II).

Le rapport molaire acide de Lewis/composé de formule (II) est généralement compris entre 2,5 et 4, de préférence entre 3 et 3,5.

30

Comme halogène, on utilise en pratique un halogène à l'état moléculaire, de préférence le chlore ou le brome.

Comme acides de Lewis utilisables on peut citer AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 .

Le procédé de l'invention s'applique particulièrement bien au composé tel que $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ et $\text{R}^2 = \text{Cl}$.

La réaction est généralement effectuée en présence

d'un solvant inerte, c'est à dire ne réagissant pas chimiquement avec les réactifs ou produits de réaction dans les conditions opératoires.

5 Comme solvants appropriés on peut citer les hydrocarbures aliphatiques polyhalogénés liquides à la température mise en oeuvre, notamment le dichloro-1,2 éthane et le tétrachlorure de carbone.

10 La température du mélange réactionnel est généralement comprise entre -10°C et le point d'ébullition du solvant, de préférence entre 15 et 40°C. Il est particulièrement commode d'opérer à température ambiante.

15 La concentration en composés de formule (I) et (II) est généralement comprise, en tout, entre 0,2 et 5 mole/l de préférence entre 0,5 et 3 mole/l.

Il doit bien être entendu que le présent exposé n'indique pas la nature des mécanismes réactionnels et se borne à décrire les moyens mis en oeuvre ; en particulier le procédé de l'invention se caractérise par une réaction à l'aide de 3 produits (réactifs) : le produit de formule (II), l'halogène et l'acide de Lewis, étant bien entendu qu'il peut intervenir des réactions préalables de nature plus ou moins déterminée. Ainsi l'acide de Lewis peut s'additionner sur le composé de formule (II) avant même que l'halogène réagisse ; il est clair que ce déroulement particulier des opérations ou phénomènes réactionnels entre dans le cadre général qui a été décrit pour le procédé de l'invention.

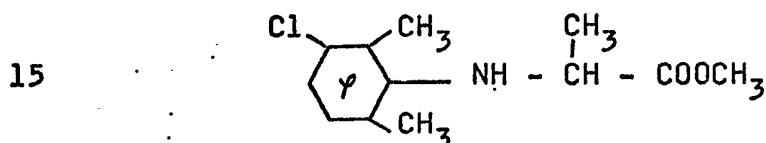
Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut 30 être mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

A une suspension de 801 g de AlCl_3 dans 1,6 l de dichloro-1,2 éthane, on ajoute, goutte à goutte et en agitant le milieu réactionnel, 414 g de N-(diméthyl-2,6 phényle) alaninate de méthyle. On refroidit à l'aide d'un bain d'eau glacée de manière à maintenir le milieu réactionnel à

20°C. Après la fin de l'addition, on poursuit l'agitation en maintenant la température à 20°C. On injecte alors dans le milieu 142 g de chlore gazeux à raison de 2g/mn. Le milieu réactionnel est refroidi de manière à être maintenu à 5 25°C. Après fin de l'addition on poursuit l'agitation pendant 1/2 heure puis on hydrolyse en versant lentement le mélange réactionnel sur 3 kg de glace pilée sous agitation. On décante, sépare la phase organique, lave celle-ci deux fois avec 0,3 l d'acide chlorhydrique aqueux N chaque fois, 10 puis deux fois avec 0,3 l d'eau chaque fois.

Cette phase organique lavée est évaporée de manière à éliminer le solvant. On obtient 417 g (rendement : 86 %) d'une huile constituée du produit de formule



Le produit peut être purifié par distillation à 20 100°C sous pression absolue de 0,5 mm de mercure (= 0,66 millibar). Le produit ainsi purifié est un produit cristalin fondant à 43,5°C.

L'obtention de pesticides à partir de produits de formule (I) peut être réalisée par tout moyen connu en particulier par réaction de chlorures d'acides porteurs des groupes fonctionnels adéquats. Ces techniques sont décrites en particulier dans les brevets français 2267042 et européen 14167.

EXEMPLE 2

On reproduit l'exemple 1, en remplaçant l'alaninate de départ par une même quantité molaire de N-(diéthyl-2,6 phényl) alaninate de méthyle.

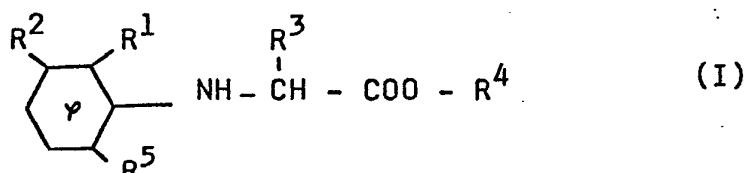
On obtient le N-(chloro-3 diéthyl-2,6 phényl) alaninate de méthyle avec un rendement de 64 %. Son indice de réfraction à 20°C pour la raie D du sodium (n_D^{20}) est égal à 1,528. Son point d'ébullition sous une pression absolue de 0,4 mm de mercure (=0,53 millibar) est de 115°C.

EXEMPLE 3

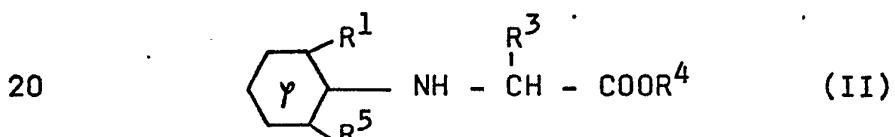
On reproduit l'exemple 1, mais en remplaçant l'alaninate par une même quantité molaire de N-(diisopropyl-2,6 phényl) alaninate de méthyle. On obtient le N-(chloro-3 diisopropyl-2,6 phényl) alaninate de méthyle avec un rendement de 33 % sous forme d'une huile d'indice de réfraction (n^{20} égal à 1,521). Son point d'ébullition, sous une pression absolue de 1 mmHg (=1,3 millibar) est de 130-135°C.

REVENDICATIONS

5 1) Procédé de préparation de composés de formule



15 dans laquelle
R¹ et R⁵ représentent un groupe alkyle
R² représente un atome d'halogène
R³ représente l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle
R⁴ représente un groupe alkyle
caractérisé en ce qu'on fait réagir un halogène avec un composé de formule



dans laquelle R^1 , R^5 , R^3 et R^4 ont les significations données ci-avant, en présence d'au moins deux moles d'acide de Lewis par mole de composé de formule (II).

25 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que

- R^1 , R^5 et R^4 ont de 1 à 4 atomes de carbone
- R^2 est l'atome de chlore ou de brome
- la réaction est effectuée en présence d'un solvant inert
- l'halogène utilisé est à l'état moléculaire

30 3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que
R¹, R⁵, R³, R⁴ sont le radical méthyle et R² est
l'atome de chlore.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'on utilise un acide de Lewis choisi dans le groupe constitué par AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 .

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé

en ce qu'on opère en présence d'un hydrocarbure polyhalogéné liquide comme solvant.

6) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce qu'on opère à température comprise entre -10°C et la température d'ébullition du solvant.

5 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la température réactionnelle est comprise entre 15 et 40°C.

10 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la concentration en composés de formule (I) et (II) est comprise en tout entre 0,2 et 5 mole/l.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la concentration en composés de formule (I) et (II) est comprise, en tout, entre 0,5 et 3 moles/l.

15 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le rapport molaire acide de Lewis/composé de formule (II) est compris entre 2,5 et 4.

11) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le rapport molaire acide de Lewis/composé de formule (II) 20 est compris entre 3 et 3,5.