



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2156318 C 2005/06/14

(11)(21) **2 156 318**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1995/08/17

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1996/02/20

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2005/06/14

(30) Priorité/Priority: 1994/08/19 (94.10145) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C07C 323/52, C07C 319/02

(72) Inventeurs/Inventors:

LABAT, YVES, FR;
MULLER, JEAN-PIERRE, FR

(73) Propriétaire/Owner:

ELF ATOCHEM S.A., FR

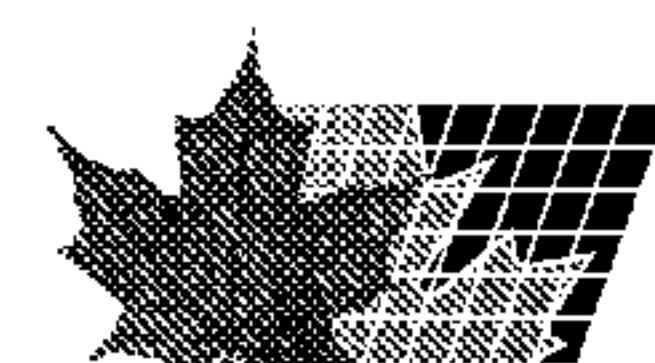
(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : SYNTHESE D'ESTERS D'ACIDES MERCAPTOCARBOXYLIQUES

(54) Title: PROCESS FOR SYNTHESIZING MERCAPTOCARBOXYLIC ACIDS

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne la préparation des esters de formule: HS-X-COOR dans laquelle X représente un radical alkylène en C₁ à C₄ et R un radical alkyle en C₁ à C₁₈ par réaction d'un sulfhydrate sur l'ester halogénocarboxylique correspondant: Y-X-COOR où Y désigne un atome de chlore ou de brome. On effectue la réaction en milieu alcoolique anhydre ou substantiellement anhydre et sous une pression d'hydrogène sulfuré au moins égale à 10 bars absolus.



2156318

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne la préparation des esters de formule :



dans laquelle X représente un radical alkylène en C₁ à C₄ et R un radical alkyle en C₁ à C₁₈ par réaction d'un sulfhydrate sur l'ester halogénocarboxylique correspondant :



où Y désigne un atome de chlore ou de brome.

On effectue la réaction en milieu alcoolique anhydre ou substantiellement anhydre et sous une pression d'hydrogène sulfuré au moins égale à 10 bars absolus.

SYNTHESE D'ESTERS D'ACIDES MERCAPTOCARBOXYLIQUES

La présente invention concerne la préparation d'esters d'acides mercapto-carboxyliques et a plus particulièrement pour objet la synthèse des esters de formule
5 générale :



dans laquelle X représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 1 à 12.

10 Ces esters connus sont industriellement utilisés comme produits intermédiaires, notamment pour la fabrication de dérivés de l'étain utiles comme stabilisants à la chaleur des poly(chlorure de vinyle) et, dans le cas des esters d'alcools inférieurs (notamment R = méthyl), pour la fabrication de dérivés hétérocycliques (thiophéniques ou thiazoliques) utiles comme agents phytosanitaires.

15 La principale voie d'obtention des esters (I) est l'estérification d'un alcool ROH par un acide HS-X-COOH, lui-même obtenu par action d'un sulfhydrate sur l'acide chloro (ou bromo)carboxylique correspondant. Malgré son excellent rendement global, cette méthode présente l'inconvénient de générer une quantité considérable de rejets salins aqueux.

20 On sait que les esters d'acides mercapto-carboxyliques peuvent également être préparés par action d'un sulfhydrate alcalin sur un ester d'acide halogénocarboxylique. Cette méthode a notamment été utilisée par R.M. ACHESON et al. (J.Chem. Soc. 1961, p.650-660, en particulier p.656) pour préparer l' α -mercapto- α -méthylpropionate de méthyle par action du sulfhydrate de sodium sur l' α -bromo- α -
25 méthylpropionate de méthyle dans le méthanol anhydre ; le rendement est très faible (environ 36 %). Peuvent également être mentionnées les publications de brevets JP 48-86818, 63-10755 et 2-304061 qui opèrent toutes en présence d'eau, soit en milieu hydroalcoolique (JP 48-86818 et 63-10755), soit en milieu eau-toluène en présence d'un agent de transfert de phase (JP 2-304061).

30 Il a maintenant été trouvé que la présence, dans le milieu réactionnel, de quantités notables d'eau (autre que celle provenant éventuellement de la formation in situ du sulfhydrate) est défavorable à la sélectivité de la réaction et que cette sélectivité est en outre améliorée en opérant sous une pression élevée d'hydrogène sulfuré.

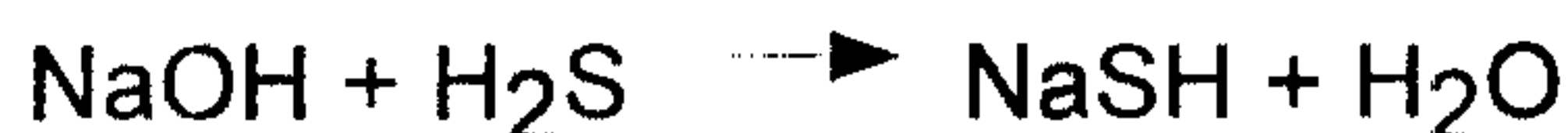
35 L'invention a donc pour objet un procédé de préparation des esters de formule (I) par action du sulfhydrate d'ammonium ou d'un sulfhydrate alcalin ou alcalino-terreux sur l'ester halogéno-carboxylique correspondant de formule :



- 2 -

dans laquelle R et X ont les mêmes significations que ci-dessus, et Y désigne un atome de chlore ou de brome, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en milieu alcoolique anhydre ou substantiellement anhydre et sous une pression d'hydrogène sulfuré au moins égale à 10 bars absolus.

- 5 L'expression "substantiellement anhydre" signifie ici que le milieu réactionnel ne contient pas d'eau autre que celle pouvant provenir de l'éventuelle formation in situ du sulfhydrate comme c'est le cas, par exemple, pour la formation du sulfhydrate de sodium selon la réaction :



- 10 Comme alcool on peut utiliser un alcool inférieur en C₁ à C₄, mais on préfère travailler dans l'isopropanol et surtout dans le méthanol.

La réaction peut être effectuée à une température allant de 0 à 80°C, mais on préfère opérer à une température comprise entre 10 et 60°C.

- La pression d'hydrogène sulfuré peut aller jusqu'à 30 bars absolus, mais est
15 avantageusement comprise entre 10 et 20 bar absolus.

Bien que le procédé selon l'invention s'applique aussi aux esters bromocarboxyliques, on préfère partir des esters chloro-carboxyliques obtenus avec d'excellents rendements (environ 96 %) suivant la réaction d'estérification :



- 20 Selon la nature de l'ester (II) mis en oeuvre, sa concentration initiale dans le milieu réactionnel peut aller de 1 à 5 moles par litre d'alcool.

- Comme sulfhydrate on peut utiliser un sulfhydrate alcalin ou alcalino-terreux tel que, par exemple, NaSH, KSH et Ca(SH)₂, mais on préfère employer le sulfhydrate d'ammonium qu'on peut former in situ sans production d'eau. Le rapport molaire sulfhydrate/ester (II) est généralement compris entre 1 et 2, mais pour obtenir
25 une conversion complète de l'ester (II) il va de préférence de 1,1 à 1,5. Les valeurs indiquées pour ce rapport sont évidemment à diviser par deux lorsqu'on utilise un sulfhydrate bifonctionnel comme Ca(SH)₂.

- Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu (batch). Par rapport au procédé usuel de préparation des esters d'acides mercapto-carboxyliques par estérification d'un alcool ROH par un acide HS-X-COOH, il présente l'avantage, d'une part, de sous-produire environ deux fois moins de sel d'ammonium ou de sel alcalin ou alcalino-terreux et, d'autre part, de réduire considérablement la quantité de rejets aqueux salins. En effet, après neutralisation
35 par un acide (de préférence HCl ou H₂SO₄) de l'excès de sulfhydrate dans le mélange réactionnel, les sels précipités peuvent être facilement séparés par filtration, avant ou après évaporation de l'alcool.

Dans les exemples suivant qui illustrent l'invention sans la limiter, les pourcentages indiqués sont exprimés en poids et les pressions d'H₂S en bars absolus.

EXEMPLE 1

Dans un autoclave en acier inoxydable, on a chargé 151 g d'une solution méthanolique d'ammoniac à 9,1 % (soit 0,808 mole de NH_3) puis on a introduit de l'hydrogène sulfuré jusqu'à une pression de 12 bars absolus. On a ensuite introduit
5 en 40 minutes, à l'aide d'une pompe, 120 g (0,57 mole) de chloroacétate de 2-éthylhexyle en maintenant la température à $10 \pm 2^\circ\text{C}$. On a agité les réactifs pendant une heure, puis on a décomprimé l'autoclave.

L'analyse de la solution méthanolique a montré qu'elle contenait 49,3 % de thioglycolate de 2-éthylhexyle et 1,2 % de thiodiglycolate de 2-éthylhexyle, soit un
10 rendement de 97,4 % en thioglycolate de 2-éthylhexyle.

Après neutralisation à l'aide d'acide chlorhydrique, la solution méthanolique a été chauffée sous vide pour évaporer le méthanol, puis filtrée pour séparer le chlorure d'ammonium précipité et enfin distillée. On a ainsi recueilli un thioglycolate de 2-éthylhexyle de pureté supérieure à 99 % et exempt d'acidité résiduaire.

EXEMPLE 2

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 1, on a chargé 350 g d'une solution méthanolique de sulfhydrate de sodium à 8,5 % (soit 0,53 mole de NaSH), puis on a porté la pression à 10 bars par introduction d'hydrogène sulfuré.

En maintenant la température à 10°C on a ensuite introduit 39 g (0,36 mole)
20 de chloroacétate de méthyle.

Après réaction et retour à la pression atmosphérique, on a obtenu une solution méthanolique contenant :

8,7 % de thioglycolate de méthyle
0,96 % de thiodiglycolate de méthyle
25 < 0,01 % de chloroacétate de méthyle

ce qui correspond à un rendement de 89 % en thioglycolate de méthyle.

EXEMPLES 3 à 9

Selon le même processus opératoire qu'aux exemples 1 et 2, on a réalisé sept essais de préparation du thioglycolate de 2-éthylhexyle en faisant varier la
30 pression d' H_2S , la température et/ou le rapport molaire sulfhydrate/chloroacétate de 2-éthylhexyle.

Dans les exemples 3 et 4, donnés à titre comparatif, le méthanol a été remplacé par de l'eau totalement (exemple 3) ou pour moitié (exemple 4).

Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont résumés dans le
35 tableau suivant où R représente le radical $-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$.

EXEMPLE	Sulfhydrate	Pression d'H ₂ S (bars)	Température (°C)	Rapport molaire <u>sulfhydrate</u> RCI	Conversion (%) du RCI	Rendements (%) en composé :			
						RSH	R-S-R	R-SS-R	ROH
3(a) comparatif	NH ₄ SH	1	40	1,5	39,5	14,3	15,4	9,1	0,7
4 (b) comparatif	NH ₄ SH	15	25-35	1,1	99,99	80	10	5 (c)	5
5	NH ₄ SH	12	40	1,1	100	91	8,4	0	0,6
6	NH ₄ SH	13	18	1,1	100	94	5,6	0	0,4
7 comparatif	NH ₄ SH	8	18	1,1	100	86	13,6	0	0,4
8 comparatif	NaSH	1	40	2	100	42	50,1	6,8	1,1
9	NaSH	10	10	1,1	100	93	6,2	0	0,8

- (a) Essai effectué dans l'eau
(b) Essai effectué dans un mélange 50/50 d'eau et de méthanol
(c) Y compris un peu d'acide thioglycolique et de thioglycolate de méthyle

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué sont définies comme il suit:

1. Procédé de préparation d'un ester d'acide mercapto-carboxylique de formule:



dans laquelle X représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone par action du sulfhydrate d'ammonium ou d'un sulfhydrate alcalin ou alcalino-terreux sur l'ester halogéno-carboxylique correspondant de formule:



dans laquelle R et X ont les mêmes significations que ci-dessus, et Y désigne un atome de chlore ou de brome, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en milieu alcoolique anhydre ou substantiellement anhydre et sous une pression d'hydrogène sulfuré au moins égale à 10 bars absolus.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alcool est le méthanol ou l'isopropanol.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la pression d'hydrogène sulfuré est comprise entre 10 et 20 bars absolus.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on opère à une température allant de 0 à 80°C.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on opère à une température comprise entre 10 et 60°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la concentration initiale d'ester (II) dans le milieu réactionnel est comprise entre 1 et 5 moles par litre d'alcool.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport molaire sulfhydrate/ester (II) est compris entre 1 et 2.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rapport molaire sulfhydrate/ester (II) est compris entre 1,1 et 1,5.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on utilise le sulfhydrate d'ammonium.