

(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2004-505934

(P2004-505934A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/40	C O 7 F 9/40 C	4 H 0 3 9
// C07B 61/00	C O 7 B 61/00 3 0 0	4 H 0 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2002-517452 (P2002-517452)	(71) 出願人	591004685 アトフィナ
(86) (22) 出願日	平成13年8月2日 (2001.8.2)		フランス国 9 2 8 0 0 ピュトー クール ミシュレ 4-8
(85) 翻訳文提出日	平成14年4月3日 (2002.4.3)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002526	(72) 発明者	クチュリエール, ジャン-リュク フランス国 6 9 0 0 6 リヨン リュ ド リュートゥナント-コロネル プレボ 2 6
(87) 国際公開番号	W02002/012149	(72) 発明者	ゲレ, オリビエ フランス国 6 9 2 8 0 マルシー レト ワール アレ デ シェンヌ 2 6
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)	Fターム(参考)	4H039 CA72 CF90
(31) 優先権主張番号	00/10344		
(32) 優先日	平成12年8月4日 (2000.8.4)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトロオキシドからアルコキシアミンを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】二相媒体中でニトロオキシドからアルコキシアミンを製造する方法。

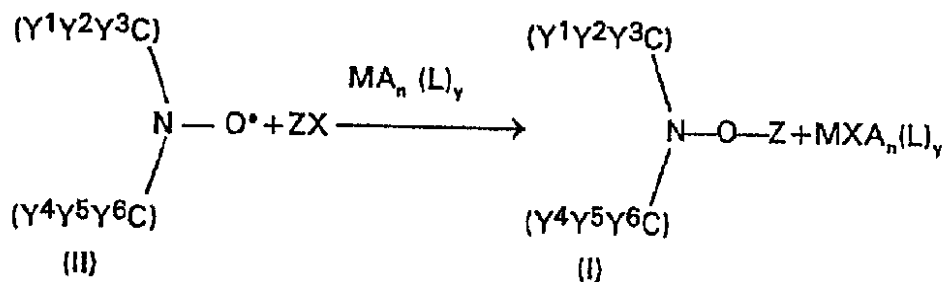
【解決手段】イオン性液体、有機溶剤、金属塩、金属リガント、ハロゲン化炭素化合物 Z X およびニトロオキシドとを混合し、ニトロオキシドが消えるまで 20 ~ 90 の温度で反応媒体を攪拌下に維持し、反応混合物を比重分離し、有機相を回収してアルコキシアミンを単離する。さらに必要に応じて洗浄し、有機溶剤を減圧蒸発させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記反応式 [化 1] :

【化 1】



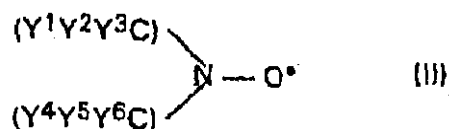
10

に従って、有機金属系 (I I I) :

$MA_n(L)_y$ (I I I)

の存在下で、下記 [式 2] のニトロオキシド :

【化 2】



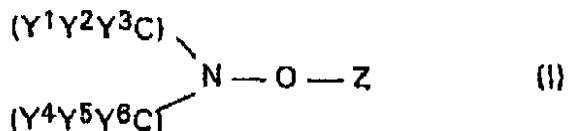
20

とハロゲン化炭素化合物 :

ZX

とを反応させることによって、下記 [式 3]

【化 3】



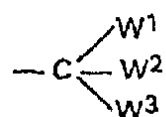
[ここで、

$Y^1 \sim Y^6$ は水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基、3 ~ 20 個の炭素原子数を含むシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、1 ~ 4 個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基、ジアルコキシホスホニル基、ジフェノキシホスホニル基、アルコキシカルボニル基またはアルコキシカルボニルアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、あるいは、さらに、 $Y^1 \sim Y^6$ の 2 つまたはそれ以上がそれらが結合している炭素原子と一緒に環状構造を形成していてもよく、この環状構造は $HO-$ 、 $H_3(O)-$ 、1 ~ 30 の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基のアルキル- $(O)O-$ 、 H_3O- 、 $H_2N-H_3C(O)NH-$ 、または $(CH_3)_2N-$ の中から選択される一つまたは複数の環外官能基を有していてもよく、また、 O または N のようなテロ原子を少なくとも一つの環外または環内に有していてもよく、 Z は下記 [化 4] :

30

40

【化 4】



の化合物の残基であり、

(ここで、 W^1 、 W^2 および W^3 は水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シアノ基、3 ~ 12 個の炭素原子数を含むシクロアルキル基、 $(CH_2)_rC(O)OW^4$ 基 (ここで、 W^4 は 1 ~ 6 個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキルを表し、 $r = 0 \sim 6$) を表し、互いに同一でも

50

異なってもよく、

Xは塩素、臭素または沃素原子を表し、

Mは転移可能な原子または基とレドックス反応が可能な酸化状態nの遷移金属を表し、

Aはハロゲン原子、カルボキシレート基またはトリフレート(triflate)基を表し、

Lは金属Mのリガントを表し、

yは1、2または3を表し、

nは1または2を表す]

のアルコキシアミンを製造する方法であって、

上記反応を少なくとも一種のイオン性液体と、このイオン性液体と相溶性のないで相溶性のない有機溶剤とから成る2相媒体中で実施することを特徴する方法。 10

【請求項2】

下記(a)~(e)の段階を有する請求項1に記載の方法：

(a) 攪拌下に、金属塩MAn(必要な場合にはさらに酸化状態ゼロの金属M)と、リガントLと、少なくとも一種のイオン性液体と、有機溶剤と、ハロゲン化炭素化合物ZXおよびニトロオキシド(II)とを、ZX/ニトロオキシド(II)のモル比が1~1.5、好ましくは1近傍となるように混合し、

(b) ニトロオキシド(II)が完全に消えるまで、反応媒体を20~90、好ましくは20~35の温度に攪拌下に維持し、

(c) 攪拌を止め、混合物をデカンテーション分離し、有機相を回収し、必要に応じて水で洗浄し、 20

(d) 減圧下で有機溶剤を蒸発させて有機相からアルコキシアミン(I)を単離し、

(e) 必要に応じてさらに、金属M(Mⁿ)の活性種を再生し、イオン性液体相は少なくとも1回、好ましくは1~10回再循環する。

【請求項3】

イオン性液体をN,N'-ジアルキルイミダゾリウム塩の中から選択する請求項1または2に記載の方法。

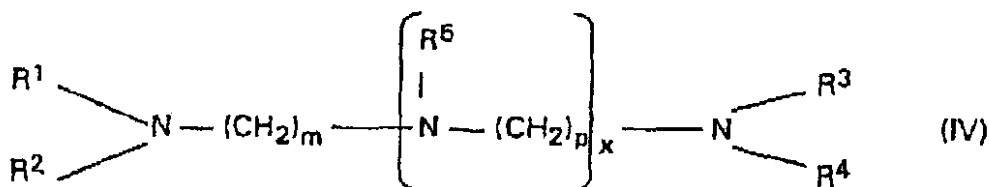
【請求項4】

イオン性液体が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩化物、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム塩化物または1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム臭化物である請求項3に記載の方法。 30

【請求項5】

有機金属系(III)の金属MのリガントLが下記一般式(IV)で表される化合物の中から選択される請求項1に記載の方法：

【化5】



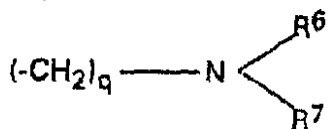
40

[ここで、

R¹、R²、R³およびR⁴は水素原子または1~10、好ましくは1~4の炭素原子数を含む直鎖または分岐されたアルキル基を表し、

R⁵は水素原子または1~10、好ましくは1~4の炭素原子数を含む直鎖または分岐されたアルキル基、下記の基の残基：

【化6】



(ここで、 R^6 および R^7 は R^5 と同じ意味を有する) を表し、あるいは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよく、 m 、 p および q は 1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 に等しく、互いに同一でも異なっていてもよく、

x は 0 ~ 4 の数を表す]

10

【請求項6】

M が $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ を表し、好ましくは M が $\text{Cu}(\text{I})$ を表す請求項1または2に記載の方法。

【請求項7】

A が臭素原子で、 X が塩素原子または臭素原子を表す請求項1または2に記載の方法。

【請求項8】

ZX / ニトロオキシド (II) のモル比がほぼ1である請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

金属塩 MAn がハロゲン化金属 $M^n X_n$ (ここで、金属 M の肩付き文字 n は金属の酸化状態を表し、1または2に等しい) である請求項1、2、6または7に記載の方法。

20

【請求項10】

ハロゲン化金属 $M^n X_n$ が CuBr である請求項9に記載の方法。

【請求項11】

L / 活性種 M^n のモル比が 0.2 ~ 4 である請求項1 ~ 7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

L / M^n のモル比が 0.4 ~ 2 である請求項8に記載の方法。

【請求項13】

有機溶剤が芳香族炭化水素である請求項1または2に記載の方法。

【請求項14】

芳香族炭化水素がトルエンである請求項13に記載の方法。

30

【請求項15】

リガント L が N, N, N', N', N 媒 - ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) または N, N - ジメチルジプロピレントリアミン (DMAPAPA) である請求項1 ~ 14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、ニトロオキシドから、 N 、 N 、 N 、 N 、 N - 3置換ヒドロキシルアミン (以下、アルコキシアミンという) を製造する方法に関するものである。この化合物はラジカル重合重合開始剤として特に重要である。

40

【0002】

【従来技術】

アルコキシアミン、例えば 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル - N - オキシド (TEMPO) を高分子製造で用いるということは多くの文献に記載されている。

Hawker C. J. et al. の「Macromolecules 1996, 29, p5245 - 5254」には、 TEMPO のアルコキシアミン誘導体、例えば 2', 2', 6', 6' - tetra - メチル - 1' - ピペリジルオキシ) メチルベンゼンをスチレンのラジカル重合の重合開始剤として用いて重合をコントロールし、多分散度指数が低いポリマーを得ている。この著者は、 TEMPO の存在下で AIBN または過酸化ベ

50

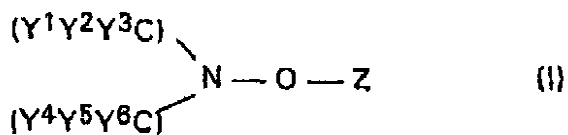
ンゾイルのような従来の重合開始剤を用いた時と実質的に同じ重合速度が得られるということを確認している。

アルコキシアミンは文献記載の公知方法に従って作ることができる。最も普通の方法はニトロキシド基と炭素化ラジカルとをカップリングさせる方法である：

アルコキシアミンを下記の式 (I) で表した場合：

【0003】

【化7】



10

【0004】

(ここで、 $Y^1 \sim Y^6$ および Z は以下で定義のものを表す)

炭素化ラジカル Z^* は文献記載の種々の方法、例えばアゾ化合物の分解、適切な化合物からの水素原子の抜き取り、オレフィンへラジカルの付加で発生させることができる。また、この炭素化ラジカル Z^* は Hawker C. J. et al. 「Macromolecules 1996, 29, 5245-5254」に記載の有機マグネシウム $Z-MgX$ のような有機金属化合物から発生でき、また、Dorota Greszta et al. 「Macromolecules 1996, 29, 7661-7670」に記載の ATRA 型反応 (Atom Transfer Radical Addition) に従って CuX / ピピリジン ($X = Cl$ または Br) のような有機金属系の存在下でのハロゲン誘導体 ZX から発生できる。

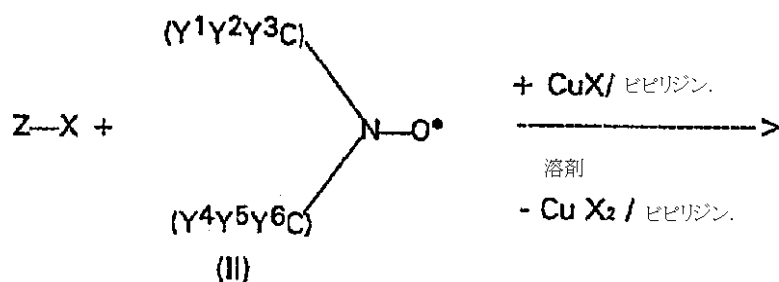
20

【0005】

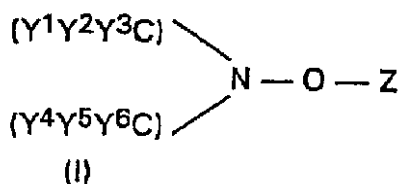
アルコキシアミン (I) を製造するための最も一般的な方法の一つは ATRA 反応を用いる方法である。この方法は、下記の反応式に従って溶媒中で CuX / ピピリジン有機金属系の存在下で、原子または一群の原子を他の分子に転移 (トランスファー) させることに本質がある：

【0006】

【化8】



30



40

【0007】

有機金属系の X は臭素、塩素または沃素原子であるのが好ましい。

一般に使われる手順は有機溶剤、好ましくは芳香族溶剤、例えばベンゼンまたはトルエンに有機金属系、例えば $CuBr$ / ピピリジンを溶かし、得られた溶液中に化合物 ZX とニトロオキシド (II) とを導入する。

50

この方法の主たる欠点は長い反応時間を必要とし、アルコキシアミンを産業的規模で製造しなければならず、また、試薬を大過剰で使用しなければならない点にあり、工業的には使えない。

さらに、得られた製品から残った金属を除去するのが難しく、製品をシリカカラムに通す等のコストのかかる精製操作を必要とする。

【0008】

国際特許出願公開第WO98/40415号でMatyjaszewski K. et al. は、1-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジルオキシ)-1-フェニルエタンを69%の収率で得た後、カラムクロマトグラフィで精製し、その後、有機金属系[4,4'-ビス(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン/Cu(OTf)₂/Cu]の存在下で、TEMPOと(1-ブロムエチル)ベンゼンとをTEMPO/(1-ブロムエチル)ベンゼンのモル比を2(すなわちTEMPOの過剰量を100%モル)にして90で2時間反応させている。

10

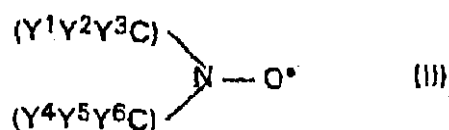
【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者はニトロオキシド：

【0010】

【化9】

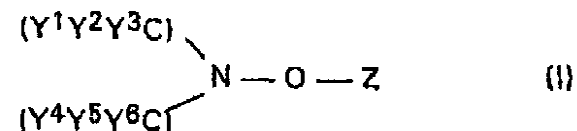


20

から、アルコキシアミン：

【0011】

【化10】



を製造するための新規な方法を見出した。

30

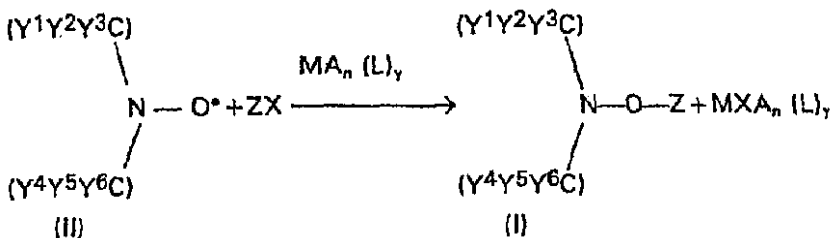
【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明方法の基本は、下記反応式：

【0013】

【化11】



40

【0014】

に従って、有機金属系：MA_n(L)_y (III)の存在下で、ハロゲン化炭素化合物ZXと、ニトロオキシド(II)とを反応させることにある。

(ここで、

Xは塩素、臭素または沃素原子を表し、

Mは転移可能な原子または基とレドックス反応が可能な酸化状態nの遷移金属を表し、

Aはハロゲン原子、カルボキシレート基またはトリフレート(triflate)基を表し、

50

Lは金属Mのリガントを表し、
yは1、2または3を表し、
nは1または2を表す)

【0015】

本発明方法の特徴は、上記反応を少なくとも一種のイオン性液体と、このイオン性液体と相溶性のない有機溶剤とから成る2相媒体中で実施する点にある。

【0016】

【実施の形態】

本発明方法は下記(a)~(e)の段階を有する：

- (a) 攪拌下に、金属塩 MA_n （必要な場合にはさらに酸化状態ゼロの金属M）と、リガントLと、少なくとも一種のイオン性液体と、有機溶剤と、ハロゲン化炭素化合物 ZX およびニトロオキシド(II)とを、 ZX /ニトロオキシド(II)のモル比が1~1.5、好ましくは1近傍となるように混合し、
- (b) ニトロオキシド(II)が完全に消えるまで、反応媒体を20~90℃、好ましくは20~35℃の温度に攪拌下に維持し、
- (c) 攪拌を止め、混合物をデカンテーション分離し、有機相を回収し、必要に応じて水で洗浄し、
- (d) 減圧下で有機溶剤を蒸発させて有機相からアルコキシアミン(I)を単離し、
- (e) 必要に応じてさらに、金属M(M^n)の活性種を再生し、イオン性液体相は少なくとも1回、好ましくは1~10回再循環する。

【0017】

本発明方法ではイオン性液体相の再循環数は制限されない。好ましくはイオン性液体相を1~10回再循環させる。

本発明でイオン性液体とは反応温度で液体である有機塩を意味する。本発明で使用可能な有機塩の例としてはアンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩、グアニジウム塩、ホスホニウム塩またはスルホニウム塩が挙げられる。アニオンとしては特に、ハロゲン化物、例えば Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $SnCl_3^-$ のようなハロゲン化錫、 $GeCl_3^-$ のようなハロゲン化ゲルマニウム、 $GaCl_3^-$ のようなハロゲン化ガリウム、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 $Al_3Cl_{10}^-$ のようなアルミニウムのハロゲン化物、 $CuCl_2^-$ のようなハロゲン化遷移金属、 BF_4^- 、 SbF_6^- または PF_6^- のような硼素、アンチモンまたは燐のフッ化物、 $CF_3CO_2^-$ のようなカルボキシレート、 $CF_3SO_3^-$ または FSO_3^- のようなスルホネート、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ のようなアミド、 $B(C_6F_5)_4^-$ のようなテトラアルキルまたはテトラアリアル硼素が挙げられる。

【0018】

塩または塩の混合物のカチオンおよびアニオンは反応温度で液体となるように適切に選択される。このイオン性液体は必要に応じて水を含むことができる。本発明では特にN,N'-ジアルキルイミダゾリウム塩を用いるのが好ましい。この塩の例としては下記を挙げることができる：

- 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩素、
- 1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム塩素、
- 1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム臭素、

【0019】

有機溶剤は上記のイオン性液体と二相系(system biphasique)となるものを選択する。有機溶剤は脂肪族または芳香族炭化水素またはエーテルの中から選択されるのが好ましい。特にトルエンを用いるのが好ましい。

本発明の金属MはCu(I)、Fe(II)、Ni(II)を表すのが好ましく、特にCu(I)であるのが好ましい。

金属Mの活性種(以下では M^n で表す)は一般に金属塩、好ましくはハロゲン化金属 M^nX_n から生じる。また、下記のレドックス型反応に従ってその場で作ることもできる：

【0020】

【化12】



【0021】

(ここで、

金属Mの指数は金属の酸化状態を表し、 M^0 は金属の酸化状態がゼロであることを表す。

$n = 1$ または2である。

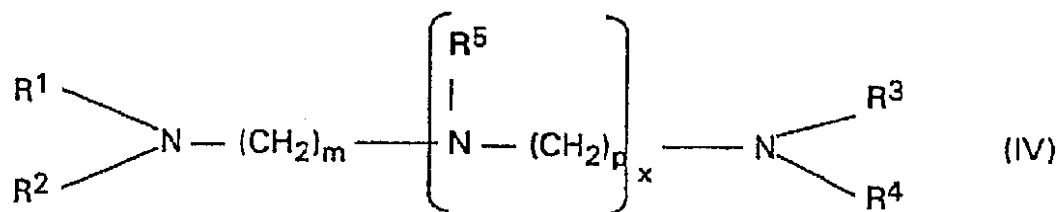
一般に、 M^n / RX の比は少なくとも1に等しくなければならない。好しいハロゲン化金属はCuBrである。

AはClまたはBrのようなハロゲン、カルボキシレート基、例えばアセテートまたはトリフレート(triflate)を表し、Xは塩素原子または臭素原子を表すのが好ましい。

本発明で金属Mと共有結合するリガントLは一つ以上の窒素、燐、酸素または硫黄原子を含むことができる。好ましいリガントは一般式(IV)で表される直鎖のポリアミンである：

【0022】

【化13】



20

【0023】

(ここで、

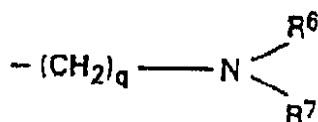
[ここで、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子または1~10、好ましくは1~4の炭素原子数を含む直鎖または分岐されたアルキル基を表し、

R^5 は水素原子または1~10、好ましくは1~4の炭素原子数を含む直鎖または分岐されたアルキル基、下記の基の残基：

【0024】

【化14】



30

【0025】

(ここで、 R^6 および R^7 は R^5 と同じ意味を有する)を表し、あるいは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよく、 m 、 p および q は1~4の整数、好ましくは2に等しく、互いに同一でも異なっていてもよく、

x は0~4の数を表す]

【0026】

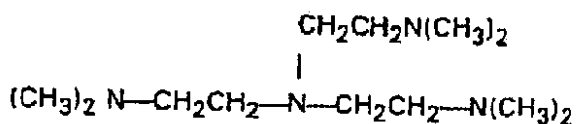
式(IV)で表されるリガントLの例としては以下のものを挙げるができる：

トリ[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン：

【0027】

【化15】

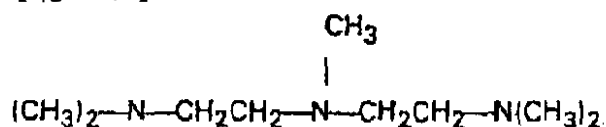
40



N, N, N', N', N 媒 - ペンタメチルジエチレントリアミン (PNDETA) :

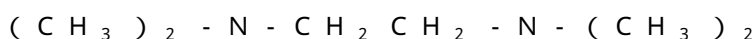
【0028】

【化16】



10

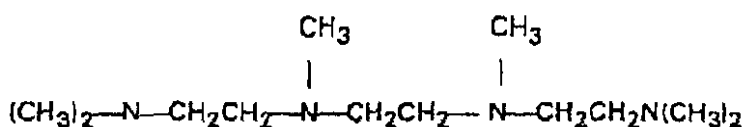
N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン :



1, 1, 4, 7, 10, 10 - ヘキサメチルトリエチレントトラミン (HMTETA) :

【0029】

【化17】

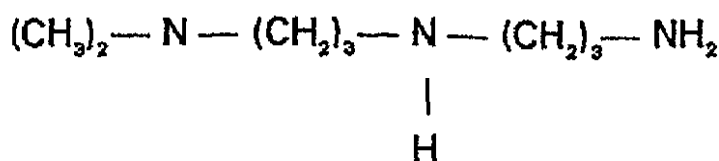


20

N, N - ジメチルジプロピレントリアミン (DMA P A P A) :

【0030】

【化18】



30

【0031】

環状ポリアミンの例としては下記を挙げることができる :

1, 4, 7 - トリメチル - 1, 4, 7 - トリアザシクロノナン、

1, 5, 9 - トリメチル - 1, 5, 9 - トリアザシクロドデカン、

1, 4, 8, 11 - テトラメチル - 1, 4, 8, 11 - テトラアザシクロテトラデカン

PNDETA および DMA P A P A を用いるのが好ましい。

上記定義のリガント L は、L / Mⁿ のモル比が 0.2 ~ 4、好ましくは 0.4 ~ 2 となるように用いる。

【0032】

本発明方法では、少なくとも一種のイオン性液体を、金属塩と、リガント L と、変換可能な原子または基を有する化合物 R X と、ニトロオキシド I I と、オプションとしての酸化状態 0 の金属 M と、有機溶剤と強力に攪拌して混合させる。

40

反応は好ましくは 20 ~ 90 の温度、好ましくは室温で実行する。本発明方法は窒素またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気下で好ましくは大気圧で実施する。

反応終了は試薬が無くなったことをクロマトグラフ (GC、HPLC、TLC) でモニターして知ることができる。反応完了後、反応混合物をデカンテーションで分離し、有機相を回収する。

必要に応じて、イオン性液体相を反応有機溶剤で抽出できる。アルコキシアミン (I) は有機相の従来の処理、例えば水洗した後に溶剤を蒸発させる方法で回収する。アルコキシアミン (I) は元素分析、HPLC、IR および NMR によって特徴付けることができる。

50

【0033】

本発明のイオン性液体相は次のA T R A反応で再生利用できる。有機金属系は2つの方法で再生できる。

最初の再生方法では、有機金属系を含んだイオン性液体相を酸化状態ゼロの対応金属で処理する。加える M^0 の量は最初に加えた化合物RXに対して0.5~2当量、好ましくはほぼ1当量にする。金属 M^n の活性種の再生は20~90、好ましくは20~60の温度で0.5~3時間で行うことができる。得られたイオン性液体相は次のA T R A反応で再生利用でき、単に化合物RX、ニトロオキシドおよび有機溶剤を加え、上記と同じ操作をすればよい。有機金属系の上記反応/再生は複数回実行することができる。

【0034】

有機金属系の第2の再生方法では、化合物RXをイオン性液体相、ニトロオキシド、有機溶剤および酸化度ゼロの金属に適当な比率で同時に加える。すなわち、再生を現場で行い、反応(A T R A)を上記のようにして行う。この操作は複数回繰り返すことができる。本発明の利点の一つは、金属塩およびリガントを追加しないで、有機金属系を複数のサイクルで再生できることにある。これによって本発明方法はコストを低下することが可能になり、均一系で用いる金属塩およびリガントの量に対するアルコキシアミンの生産性を増加させることができる。

【0035】

本発明方法は、さらに、市販のリガントで実行できるという利点を有する。また、ニトロオキシド(I I)とハロゲン化炭素化合物ZXとの間の反応は速い。

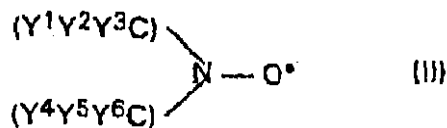
本発明方法では、実質的に金属Mを含まないアルコキシアミンを得ることができる。本発明方法で得られるアルコキシアミンの金属Mの含有量は10ppm以下である。

従って、アルコキシアミンが高収率で得られ、実行するのが簡単であり、高価な精製操作を必要としない。

本発明方法は特に、下記の式のニトロオキシド：

【0036】

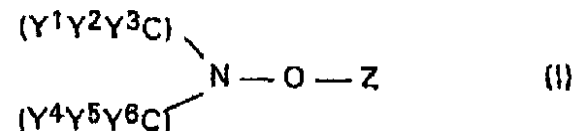
【化19】



およびZXから下記式：

【0037】

【化20】



【0038】

のアルコキシアミンの製造に適用できる。

[ここで、

$Y^1 \sim Y^6$ は水素原子、1~10個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基、3~20個の炭素原子数を含むシクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、1~4個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基、ジアルコキシホスホニル基、ジフェノキシホスホニル基、アルコキシカルボニル基またはアルコキシカルボニルアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、あるいは、さらに、 $Y^1 \sim Y^6$ の2つまたはそれ以上がそれらが結合している炭素原子と一緒に環状構造を形成していてもよく、この環状構造はHO-、 $H_3(O)-$ 、1~30の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基のアルキル- $(O)O-$ 、 H_3O- 、 $H_2N-H_3C(O)NH-$ 、または $(CH_3)_2N-$ の中から選択される一つまたは複数の環外官能基を有していてもよく、また、

10

20

30

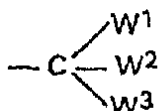
40

50

O または N のようなテロ原子を少なくとも一つの環外または環内に有していてもよく、
Z は下記 [化 4] :

【 0 0 3 9 】

【 化 2 1 】



【 0 0 4 0 】

の化合物の残基であり、

(ここで、 W^1 、 W^2 および W^3 は水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シアノ基、3 ~ 12 個の炭素原子数を含むシクロアルキル基、 $(CH_2)_r C(O)OW^4$ 基(ここで、 W^4 は 1 ~ 6 個の炭素原子数を含む直鎖または分岐したアルキルを表し、 $r = 0 \sim 6$) を表し、互いに同一でも異なってもよく、

X は塩素、臭素または沃素原子を表す。

【 0 0 4 1 】

本発明で使用可能なニトロオキシド (I I) の例としては下記を挙げる事ができる :

2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - ピロリジニルオキシ (一般に商品名 P R O X Y L で市販されている)、

3 - カルボキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジニルオキシ (一般に 3 - カルボキシ P R O X Y L とよばれる)、

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ - (一般に T E M P O とよばれる)、

【 0 0 4 2 】

4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - ヒドロキシ - T E N P O とよばれる)、

4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - メトキシ - T E M P O とよばれる)、

4 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - オキシ - T E M P O とよばれる)、

4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - アミノ - T E M P O とよばれる)、

4 - アセタミド - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - アセタミド - T E M P O とよばれる)、

4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジルオキシ (一般に 4 - ステアリルオキシ - T E M P O とよばれる)、

N - tert - ブチル - 1 - フェニル - 2 - メチルプロピルニトロオキシド、

N - (2 - ヒドロキシメチルプロピル) - 1 - フェニル - 2 - メチルプロピルニトロオキシド、

N - tert - ブチル - 1 - ジエチルホスホノ - 2, 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド、 N - tert - ブチル - 1 - ジベンジルホスホノ - 2, 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド、

【 0 0 4 3 】

N - tert - ブチル - 1 - ジ (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) - ホスホノ - 2, 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド、

N - tert - ブチル - [(1 - ジエチルホスホノ) - 2 - メチルプロピル] ニトロオキシド、 N - (1 - メチルエチル) - 1 - シクロヘキシル - 1 - (ジエチルホスホノ) ニトロオキシド、

N - (1 - フェニルベンジル) - [(1 - ジエチルホスホノ) - 1 - メチルエチル] ニト

10

20

30

40

50

ロオキシド、

N - フェニル - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド、

N - フェニル - 1 - ジエチルホスホノ - 1 - メチルエチルニトロオキシド、

N - (1 - フェニル - 2 - メチルプロピル) - 1 - ジエチルホスホノメチルエチルニトロオキシド、

ビス - 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) セバケート

。

C I B A S P E C . C H E N から商標名「 C X A - 5 4 1 5 」の名称で市販されている

。

【 0 0 4 4 】

使用可能な化合物 Z X の例としては式： $C_6H_5CH(CH_3)Br$ 、 $C_6H_5CH_2Br$ 、 $(CH_3)_2C(CN)Br$ 、 $CH_3OC(O)C(CH_3)_2Br$ 、 $CH_3OC(O)CH(CH_3)Br$ 、 $C_6F_{13}I$ が挙げられる。

本発明方法で得られる式 (I) のアルコキシアミンは、ラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を有する任意のモノマーの重合および共重合で使用できる。重合または共重合は使用するモノマーを考慮に入れて当業者に公知の通常の実行条件で実行できる。モノマーは芳香族ビニルモノマー、スチレン、置換されたスチレン、ジエンでもよく、また、アクリルまたはメタアクリルモノマーでもよい。モノマーは、さらに、塩ビ、二弗化ビニリデンまたはアクリロニトリルでもよい。

以下、本発明の実施例を示す。

【 0 0 4 5 】

【 実施例 】

一般情報

実験は S c h l e n k 技術 (標準) を用いて不活性ガス (アルゴンまたは窒素) の雰囲気下で実行された。

1 - ブロムエチルベンゼンおよび N - t e r t - ブチル - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド (D E P N) は予め脱気した。

使用した溶剤は予めソジウムベンゾフェノン上でアルゴン下に蒸留したトルエンである。

使用したリガントは以下の通りである：

N , N , N ' , N ' , N 媒 - ペンタメチルジエチルジエチレントリアミン (以下、 P N D E T A) ピピリジン (以下、 B I P Y)

得られたアルコキシアミンは 1H 、 ^{13}C および ^{31}P N N R および元素分析で特徴付けた。

残留銅分はプラズマ原子発光分析法で求め、マススペクトロメトリで検出した (以下、 I C P - M S (C o u p l e d P l a s m a M a s s S p e c t r o m e t r y) という) 。

【 0 0 4 6 】

イオン性液体の製造

1) 1 - プロピル - 3 - メチルイミダゾリウム臭素の合成

ガラス反応器に 4 5 0 g の 1 - プロモプロパン (3 . 6 6 モル) を入れる。 7 0 まで加熱し、攪拌下に 2 0 0 g の 1 - メチルイミダゾール (2 . 4 4 モル) を一滴ずつ加える。

7 0 で 1 時間反応させる。室温に戻した後、デカンテーションで分離する。底部相のイオン性液体を回収し、トルエン (1 x 1 0 0 m l) で洗浄し、減圧蒸発させる。黄色の液体の形をした 4 7 5 g の 1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウム臭素が得られる。得られた化合物を精製しないでそのまま使用する。

【 0 0 4 7 】

2) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩素の合成

1 リットルのガラス反応器に 2 5 1 . 4 g の 1 - クロロブタン (2 . 7 モル) を入れ、 6 0 まで加熱する。次いで、 1 4 8 . 6 g の 1 - メチルイミダゾール (1 . 8 モル) を攪拌下に一滴ずつ加える。 8 0 で 2 4 時間反応させる。反応混合物を減圧蒸発させると、

10

20

30

40

50

309 g の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩素が黄色がかった固形物の形で得られる (収率 = 98%)。得られた化合物をそのまま精製せずに使用する。

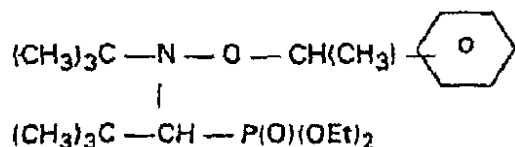
【0048】

実施例 1 (本発明ではない)

n - tert - ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - フェニルエチルヒドロキシルアミンの製造

【0049】

【化22】



10

アルゴンでパージした 100 ml の Schlenk 管に、0.57 g の CuBr (4 mmol) と、1.25 g の BIPY (8 mmol) とを導入する (BIPY / CuBr モル比 = 2)。0.74 g の (1 - プロモエチル) ベンゼン (4 mmol) と、9 ml の無水トルエンに溶かした 0.68 g の 86% DEP N (2 mmol) とを加える。室温で 48 時間攪拌下に反応させる。反応混合物をセライトで濾過する。濾過物を 5% 硫酸銅水溶液で洗浄し、次いで水で洗う。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶剤を蒸発分離する。銅を含む緑がかったオイルが得られる。それをシリカカラムのクロマトグラフで精製する。溶離液はペンタン / エーテル (6 / 4) を用いる。0.75 g の n - tert - ブチル - N - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - O - 1 - フェニルエチルヒドロキシルアミンが 2 つのジアステレオマー (64 / 36) の形で得られる (収率 = 95%)。これは粗混合物の ³¹P スペクトルの 23.14 および 24.36 ppm の合計である (I / II = 64 / 36)。

20

分析結果は以下の通り：

【0050】

異性体 I :

³¹P NMR (CDCl₃) : 23.14

¹H NMR (CDCl₃) : 0.88 (t, J_{H-H} = 7.2 Hz, 3H) ; 1.27 (21H, m), 1.55 (d, J_{H-H}, 3H, 6.6 Hz) (s, 9H), 3.40 (d, J_{H-P} = 26 Hz, 1H), 3.18 - 3.40 および 3.70 - 4.05 (4H, m), 5.22 (q, J_{H-H} = 6.6 Hz, 1H), 7.24 - 7.47 (5H, m)

30

¹³C NMR (CDCl₃) : 16.23 (2d, J_{C-P} = 7 Hz, CH₃CH₂), 21.18, (s, CH₃CH), 28.19, (s, CH₃-C-CH), 30.63 (d, J_{C-P} = 7 Hz, CH₃-CN) (35.33 (d, J_{C-P} = 6 Hz, C-CH-P), 58.58 (d, J_{C-P} = 7.5 Hz, C-CH₃), 61.4 (d, J_{C-P} = 7 Hz, CH₂-O), 70.06 (d, J_{C-P} = 138.5 Hz, CH-P), 78.36 (s, CH-O), 127.33 (s, CH, ar), 127.81 (s, Char), 127.88 (s, Char), 143.31 (s, Car)

40

微量分析 (C₂₁H₃₇N_{0.4}P) :

計算値% : C 63.12, H 9.59, N 3.51

実測値% : C 63.01, H 9.60, N 3.42

【0051】

異性体 II :

³¹P NMR (CDCl₃) : 24.36

¹H NMR (CDCl₃) : 0.82 (s, 9H) ; 1.22 (9H, s), 1.29 (t, J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H), 1.32 (t, J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H), 1.58 (d, J_{H-H} = 7 Hz, 3H), 3.32 (d, J_{H-H} = 26.2 Hz

50

z、1H)、3.9-4.2および4.3-4.4(4H、m)、4.97(q、 $J_{H-H} = 6.8 \text{ Hz}$ 、1H)、7.17-7.3(5H、m)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDC13): 16.24(d、 $J_{H-H} = 7.1 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$)、16.71(d、 $J_{C-P} = 5.2 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$)、24.00(s、 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}$)、28.50(s、 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-CH}_3$)、0.12(d、 $J_{C-P} = 5.7 \text{ Hz}$ 、 $\text{CH}_3\text{-C-N}$)、35.37(d、 $J_{C-P} = 5.8 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{-C}_{H-P}$)、58.80(d、 $J_{C-P} = 7.4 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$)、61.10(s、C-N)、61.56(d、 $J_{C-P} = 6 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$)、69.84(d、 $J_{C-P} = 13.8.4 \text{ Hz}$ 、 $\underline{\text{C}}\text{H-P}$)、85.23(s、CH-O)、126.96(s、CH ar)、127.08(s、CH ar)、127.95(s、CH ar)、145.36(s、C ar) 10

微量分析 ($\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{P}$):

計算値%: C 63.12、H 9.59、N 3.51

実測値%: C 63.05、H 9.51、N 3.50

【0052】

実施例2(本発明)

1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム臭素の存在下でのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミンの製造

500回転数/分の回転タービン攪拌機を備え、アルゴンでパージした250mlの反応器中に、3.3gのCuBr(23mmol)と、1.6gのPNDETA(9mmol)と、1.46g(23mmol)のCu(0)と、32gの1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムと入れた。4.3gの(1-プロモエチル)ベンゼン(23mmol)と、60gの脱ガスしたトルエンに溶かした5.56gの90%DEPN(17mmol)とを加えた。混合物を室温で攪拌下に反応させる。DEPNの消滅をTLCでモニターした。24時間後、反応混合物をデカンテーションで分離し、有機相を回収した。イオン性液体相は60gのトルエンで抽出した。有機相を合せ、水で洗浄する(2×60g)。溶剤を蒸発させて6.6gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミンを無色オイルの形で回収した(収率=97%、純度=97%)。 20

残留銅分は10ppm以下であった。

抽出したイオン性液体相には1.46gのCu°(23mmol)と、4.3gの(1-プロモエチル)ベンゼン(23mmol)と、脱ガスされた60gのトルエンに溶かした5.56gの90%DEPN(17mmol)とを加えた後、一回再循環し、上記と同じ操作を行った。この最初の再循環で抽出されたイオン性液体相に上記と全く同じ量の同じ試薬および溶剤(不十分な場合)を加えて再循環した。合計4回再循環した。各サイクルの結果は[表1]にまとめてある。 30

【0053】

【表1】

実験回数	添加物	T(°C)	t(時)	収率(%)
1	a	20	24	97
再循環 1	b	20	24	95
再循環 2	b	20	24	95
再循環 3	b	20	24	97
再循環 4	b	20	24	95

添加物 a :

CuBr = 3.3g、PNDETA = 1.6g、Cu° = 1.46 g、(1-ブロモエチル)ベンゼン = 4.3g、DEPN 90% = 5.6g、トルエン = 60g、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム = 32g

添加物 b :

Cu° = 1.46g、(1-ブロモエチル)ベンゼン = 4.3g、DEPN 90% = 5.6g、トルエン = 60g

最終的には、3.3gのCuBr(23mmol)と、1.6gのPMDETA(9mmol)と、7.3gのCu°(115mmol)に対して、32.4gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミン(81mmol)を得た。

【0054】

実施例 3

1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム臭素の存在下でのn-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミンの製造

この実施例では活性種の再生を反応の前に実施した。

アルゴンでパージした250mlの反応器中に3.3gのCuBr(23mmol)と、4.0gのPNDETA(23mmol)と、1.46gのCu°(23mmol)と、32gの1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムとを入れた。4.3gの(1-ブロムエチル)ベンゼン(23mmol)と、脱ガスされた40gのトルエンに溶かした6.4gの92%DEPN(20mmol)とを加える。混合物を20°Cで攪拌下に6時間反させる。反応混合物をデカンテーションで分離し、有機相を回収する。イオン性液体相は20gのトルエンで抽出する。有機相を合せ、水で洗浄する(2×40g)。溶剤を蒸発させて、無色オイルの形をした7.6gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルのヒドロキシルアミンを得る(収率=95%)。

抽出されたイオン性液体相に1.46gのCu°と、20gのトルエンとを加え、混合物を60°Cで3時間加熱する。その後、4.3gの(1-ブロムエチル)ベンゼン(23mmol)と、20gのトルエンに溶かした6.4gの92%DEPN(20mmol)とを加えてから、次の反応を実施した。上記操作を繰り返して4回再循環した。各サイクルの反応時間は[表2]に示してある。また、結果も[表2]にまとめて示してある。

【0055】

【表2】

実験回数	添加物	T(°C)	t(時)	収率(%)
1	a	20	6	95
再循環 1	b	20	7	94
再循環 2	b	20	7	96
再循環 3	b	20	7	94
再循環 4	b	20	12	95

添加物 a :

CuBr = 3.3g、PNDETA = 4.0g、Cu^o = 1.46g、(1-ブロムエチル)ベンゼン = 4.3g、DEPN 92% = 6.4g、トルエン = 40g、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム = 32g

添加物 b :

Cu^o = 1.46g、トルエン = 20g (60°C、3時間で再生)、(1-プロモエチル)ベンゼン = 4.3g、DEPN 92% = 6.4g、トルエン = 20g

10

20

30

40

50

【0056】

全体として、3.3gのCuBr(23mmol)と、4gのPMDETA(23mmol)と、7.3gのCu^o(115mmol)とに対して、37.9gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2'-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミン(95mmol)を得た。

【0057】

実施例 4

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩素の存在下でのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2'-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシル

アミンの製造
アルゴンでパージした250mlの反応器中に、3.3gのCuBr(23mmol)と、4.0gのPMDETA(23mmol)と、1.46gのCu(O)(23mmol)と、32gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと、5gの水とを入れた。

4.3gの(1-ブロムエチル)ベンゼン(23mmol)と、40gの脱ガスされたトルエンに溶かした5.4gの92%DEPN(17mmol)とを加えた。混合物を35で3時間攪拌して反応させた。反応混合物をデカンテーションで分離し、有機相を回収した。イオン性液体相は20gのトルエンで抽出した。有機相を合せ、水で洗浄した(2×40g)。溶剤を蒸発分離して無色オイルの形で6.45gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2'-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミン

得た(収率=95%)。

活性種の再生は反応の前に下記条件で行った。

抽出されたイオン性液体相に1.46gのCu^oと、20gのトルエンとを加えた後、混合物を35で2時間加熱した。さらに4.3gの(1-ブロムエチル)ベンゼン(23mmol)と、20gのトルエンに溶かした5.4gの92%DEPN(17mmol)とを加えてから次の反応を実施した。上記操作を繰り返して9回再循環した。反応時間は[表3]に示しあてる。また、結果も[表3]にまとめてある。

【0058】

【表3】

実験回数	添加物	T (°C)	t (時)	収率 (%)
1	a	35	3	95
再循環 1	b	35	3	94
再循環 2	b	35	3	97
再循環 3	b	35	3	95
再循環 4	b	35	3	93
再循環 5	b	35	1.5	92
再循環 6	b	35	3	96
再循環 7	b	35	3	97
再循環 8	b	35	3	95
再循環 9	b	35	3	95

添加物 a :

CuBr = 3.3g、PNDETA = 4.0g、Cu⁰ = 1.46g、(1-ブロムエチル) ベンゼン = 4.3g、DEPN 92% = 5.4g、トルエン = 40g、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム = 32g; H₂O = 5g

添加物 b :

Cu⁰ = 1.46g、トルエン = 20g (35°C、2時間で再生)、(1-ブromoエチル) ベンゼン = 4.3g、92% DEPN = 5.4g、トルエン = 20g

【0059】

全体として、3.3gのCuBr(0.023mol)と、4gのPMDETA(0.023mol)と、14.6gのCu⁰(0.230mol)とに対して、64.5gのN-tert-ブチル-N-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピル-O-1-フェニルエチルヒドロキシルアミン(0.161mol)を得た。

10

20

30

【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
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

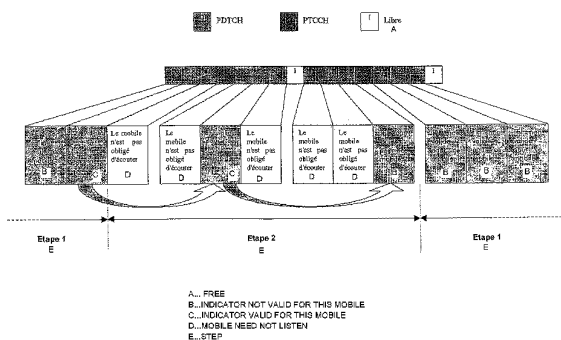
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/12149 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C
- (72) Inventeurs; et
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/02526
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COU-
TURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue du Lieu-
tenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR), GUERRET,
Olivier [FR/FR]; 26, allée des Chênes, F-69280 Marcy
l'Etoile (FR).
- (22) Date de dépôt international : 2 août 2001 (02.08.2001)
- (74) Mandataire : POISSON, Pierre; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense (FR).
- (25) Langue de dépôt : français
- (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.
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
09/10344 4 août 2000 (04.08.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALKOXYAMINES FROM NITROXIDES

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'ALCOXYAMINES A PARTIR DE NITROXYDES



(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing alkoxyamines in a biphasic medium. Said method consists in mixing an ionic liquid, an organic solvent, a metal salt, a metal ligand, a halogeno-carbonaceous ZX compound and a nitroxide, maintaining the reaction medium under agitation at a temperature between 20 °C and 90 °C, until the nitroxide is eliminated, decanting, recuperating the organic phase, optionally washing it with water and then in isolating the alkoxyamine by evaporating the organic solvent under reduced pressure.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/12149 A2

WO 02/12149 A2



(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, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de préparation d'alcoxyamines en milieu biphasique. Ce procédé consiste à mélanger un liquide ionique, un solvant organique, un sel métallique, un ligand du métal, un composé halogéno-carboné ZX et un nitroxyde, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20 °C et 90°C, jusqu'à disparition du nitroxyde, à décantier, à récupérer la phase organique, à la laver éventuellement avec de l'eau puis à isoler l'alcoxyamine par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

**PROCEDE DE PREPARATION
D'ALCOXYAMINES A PARTIR DE NITROXYDES**

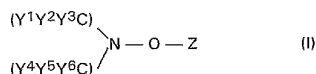
5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'hydroxylamines α,β -trisubstituées, ci-après désignées par alcoxyamines, obtenues à partir de nitroxydes, utilisables notamment comme amorceurs des polymérisations radicalaires. L'utilisation des alcoxyamines telles que celles dérivées du (2,2,6,6-tétraméthyl-10 pipéridinyl)-N-oxyde (TEMPO) dans la préparation des macromolécules a donné lieu à de nombreuses publications.

Ainsi, Hawker C.J. et coll. (Macromolécules 1996, 29, pages 5245-5254) ont montré que l'utilisation d'alcoxyamines dérivées du TEMPO telles que le (2',2',6',6'-tétraméthyl-1'-pipéridinyloxy)méthyl-15 benzène comme amorceurs de polymérisation radicalaire du styrène permettait de contrôler la polymérisation et d'accéder à des polymères bien définis avec de bas indices de polydispersité et ils ont constaté que les vitesses de polymérisation étaient sensiblement équivalentes aux vitesses obtenues lorsqu'ils utilisaient des amorceurs classiques tels que 20 l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle en présence de TEMPO.

Les alcoxyamines peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde.

Si on désigne par :

25



30 une alcoxyamine, $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z$ étant définis plus loin, le radical carboné Z^* peut être généré par différentes méthodes décrites dans la littérature : décomposition d'un composé azoïque, abstraction d'un atome d'hydrogène sur un substrat approprié, addition d'un radical sur une oléfine. Le radical Z^* peut également être généré à partir d'un 35 composé organométallique comme un organomagnésien $Z-MgX$ tel que décrit par Hawker C.J. et coll. dans Macromolécules 1996, 29, 5245-5254 ou à partir d'un dérivé halogéné $Z-X$ en présence d'un système organométallique comme $CuX/bipyridine$ ($X=Cl$ ou Br) selon une réaction

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

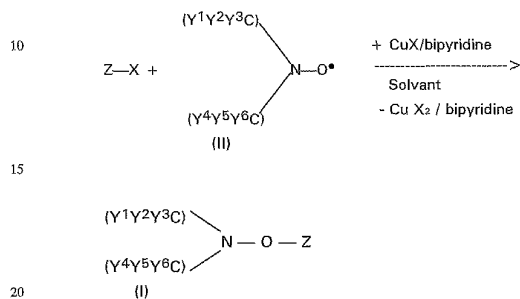
PCT/FR01/02526

2

de type ATRA (Atom Transfer Radical Addition) telle que décrit par Dorota Greszta et coll. dans *Macromolecules* 1996, 29, 7661-7670.

Une des méthodes les plus utilisées pour la préparation des alcoxyamines (I) est la méthode mettant en jeu la réaction ATRA.

5 Cette méthode consiste à transférer un atome ou un groupe d'atomes sur une autre molécule en présence d'un système organométallique CuX/bipyridine, en milieu solvant selon le schéma :



De préférence, X dans le système organométallique représente un atome de brome, de chlore ou d'iode.

Le mode opératoire généralement utilisé consiste à mettre en solution le système organométallique tel que CuBr/bipyridine dans un solvant organique de préférence aromatique tel que le benzène ou le toluène, puis à introduire dans la solution le composé ZX et le nitroxyde (II).

25 Cette façon d'opérer présente l'inconvénient majeur de nécessiter des durées de réactions longues, rédhibitoires pour une préparation industrielle d'alcoxyamines ou d'utiliser un large excès d'un des réactifs.

En outre, l'élimination du métal résiduel des produits obtenus est difficile, nécessitant des opérations coûteuses de purification telles que le passage des produits sur colonne de silice.

35 Ainsi, par exemple Matyjaszewski K. et coll. dans la demande de brevet internationale WO 98/40415 obtiennent le 1-[2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy]-1-phényléthane avec un rendement de 69 % après purification par chromatographie sur colonne en faisant réagir

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

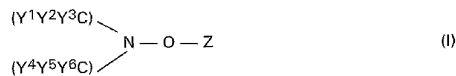
WO 02/12149

PCT/FR01/02526

3

pendant 2 heures à 90°C le TEMPO et le (1-bromoéthyl)benzène selon un rapport molaire TEMPO/(1-bromoéthyl)benzène égal à 2 (soit un excès molaire de TEMPO égal à 100 %), en présence d'un système organométallique [4,4'-di(5-nonyl)2,2'-bipyridine/ Cu (OTf)₂/Cu⁰].

5 On a maintenant trouvé un procédé de préparation d'alcoxyamines de formule :



10

à partir de nitroxydes :



15

ledit procédé consistant à faire réagir ledit nitroxyde (II) avec un composé halogénocarboné ZX dans lequel X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode, en présence d'un système organométallique

MA_n (L)_y (III) dans lequel :

20

M représente un métal de transition à un degré d'oxydation n tel qu'il puisse participer à une réaction rédox avec l'atome ou le groupe transférable,

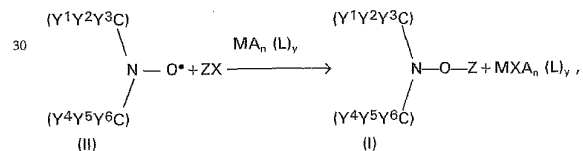
A représente un atome d'halogène, un groupement carboxylate ou un groupement triflate,

25

L représente un ligand du métal M,

y est égal à 1, 2 ou 3,

n est égal à 1 ou 2, selon le schéma :



35

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère dans un milieu biphasique comprenant au moins un liquide ionique et un solvant organique non miscible avec ledit liquide ionique.

FÉUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

4

Le procédé selon l'invention consiste à effectuer les étapes suivantes :

- a) on mélange sous agitation un sel métallique MA_n , éventuellement un métal M au degré d'oxydation zéro, un ligand L, au moins un liquide ionique, un solvant organique, le composé halogénocarboné ZX et le nitroxyde (II) selon un rapport molaire ZX/nitroxyde (II) allant de 1 à 1,5 et, de préférence voisin de 1 ;
- b) on maintient le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 90°C et, de préférence, à une température allant de 20°C à 35°C jusqu'à disparition complète du nitroxyde (II) ;
- c) on arrête l'agitation, on décante, on récupère la phase organique qui est éventuellement lavée à l'eau puis,
- d) on isole l'alcoxyamine (I) de la phase organique par évaporation du solvant organique sous pression réduite, et
- e) éventuellement, la phase liquide ionique est recyclée au moins une fois avec régénération de l'espèce active du métal $M(M^n)$.

Selon la présente invention, le nombre de recyclages de la phase liquide ionique n'est pas limitatif. De préférence, on recyclera la phase liquide ionique un nombre de fois allant de 1 à 10.

Selon la présente invention, on désigne par liquides ioniques des sels organiques liquides aux températures de réaction.

A titre d'illustration de sels organiques utilisables selon la présente invention, on citera les sels d'ammonium, de pyridinium, d'imidazolium, de triazolium, de guanidinium, de phosphonium ou de sulfonium. L'anion peut être entre autres un halogénure comme Cl^- , Br^- , l'un halogénure d'étain comme $SnCl_3^-$, un halogénure de germanium comme $GeCl_3^-$, un halogénure de gallium comme $GaCl_3^-$, un halogénure d'aluminium comme $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_2Cl_6^-$, un halogénure de métal de transition comme $CuCl_2^-$, un fluorure de bore, d'antimoine ou de phosphore comme BF_4^- , SbF_6^- ou PF_6^- , un carboxylate comme $CF_3CO_2^-$, un sulfonate comme $CF_3SO_3^-$ ou FSO_3^- , un amidure comme $(CF_3SO_2)_2N^-$, un tétralkyl- ou tétraarylbore comme $B(C_6F_5)_4^-$. Le cation et l'anion du sel ou du mélange de sels seront choisis de façon appropriée pour avoir un liquide à température de réaction. Eventuellement, le liquide ionique pourra contenir de l'eau. Selon la présente invention, on utilisera de préférence les sels de N,N' -dialkylimidazolium. Comme exemple de tels sels, on citera :

- le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium,

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

5

- le chlorure de 1-propyl-3-méthylimidazolium,
- le bromure de 1-propyl-3-méthylimidazolium.

Le solvant organique est choisi de façon à avoir un système biphasique avec le (ou les) liquide(s) ionique(s). De préférence, le solvant organique sera choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, ou bien parmi les éthers. On utilisera tout particulièrement le toluène.

Selon la présente invention, M représente de préférence Cu(I), Fe(II), Ni(II) et, tout particulièrement Cu(I).

L'espèce active du métal M, ci-après M^n , est générée à partir d'un sel métallique, de préférence un halogénure métallique M^nX_n . Elle peut également être générée in situ selon une réaction redox de type :



15

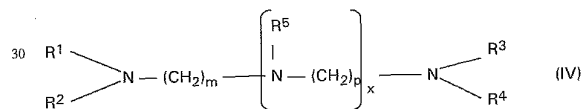
dans laquelle l'exposant du métal M représente le degré d'oxydation dudit métal, M^0 représente le métal M au degré d'oxydation zéro et $n = 1$ ou 2 .

Globalement, le ratio M^n/RX doit être au moins égal à 1.

L'halogénure métallique préféré est CuBr.

De préférence, A représente un halogène tel que Cl ou Br, un groupement carboxylate tel qu'acétate ou un groupement triflate et X représente un atome de chlore ou un atome de brome.

Selon la présente invention, le ligand L qui coordine le métal M peut contenir un ou plusieurs atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène ou de soufre. Les ligands préférés sont les polyamines linéaires représentés par la formule générale (IV) :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10 et, de préférence allant de 1 à 4, R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou

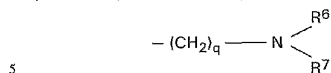
FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

6

ramifié, ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 10 et, de préférence, allant de 1 à 4, un reste

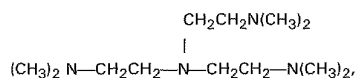


dans lequel R⁶ et R⁷ ont les mêmes significations que R⁵, ou bien encore au moins deux des radicaux R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ peuvent être liés entre eux pour former un cycle ; m, p et q, identiques ou différents, représentent des nombres entiers allant de 1 à 4 et, de préférence, égaux à 2, x allant de 0 à 4.

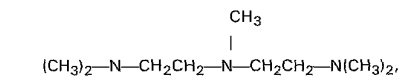
A titre d'illustration de ligands L représentés par la formule (IV), on citera :

- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :

15

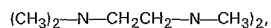


20 - la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :

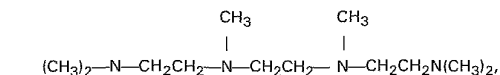


25

- la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :



30 - la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyltriéthylène-tétramine (HMTETA) :



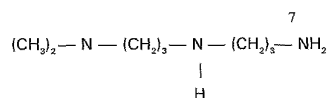
35

- la N,N-diméthyl-dipropylène-triamine (DMPAPA) :

FEUILLE DE REMPLACEMENT (PAGE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526



- 5 les polyamines cycliques telles que :
- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
 - le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
 - le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane.
- On utilisera de préférence la PMDETA et la DMAPAPA.
- 10 Le ligand L tel que défini précédemment est utilisé selon un rapport (molaire) L/Mⁿ allant de 0,2 à 4 et, de préférence allant de 0,4 à 2.
- Le procédé selon l'invention consiste donc à mélanger sous forte agitation au moins un liquide ionique avec un sel métallique, un ligand L, le composé à atomes ou groupes transférables RX, le nitroxyde II et éventuellement le métal M au degré d'oxydation zéro et un solvant organique.
- 15 La réaction est conduite à une température comprise entre 20°C et 90°C, et de préférence voisine de la température ambiante. On opère sous atmosphère de gaz inerte tel que l'azote ou l'argon et de préférence à pression atmosphérique.
- La fin de réaction peut être contrôlée par disparition des réactifs par des méthodes chromatographiques (CPG, HPLC, CCM). La réaction terminée, le mélange réactionnel est décanté. La phase organique est 25 récupérée. La phase liquide ionique peut être éventuellement extraite avec le solvant organique de réaction. Les alcoxyamines (I) sont récupérées par des traitements classiques de la phase organique comme des lavages à l'eau suivis d'une évaporation du solvant. Les alcoxyamines (I) peuvent être caractérisées par analyse élémentaire, HPLC, IR et RMN.
- 30 Selon la présente invention, la phase liquide ionique peut être réutilisée pour une nouvelle réaction d'ATRA. La régénération du système organométallique peut être effectuée selon deux variantes.
- Selon une première variante, la phase liquide ionique contenant le système organométallique peut être traitée avec le métal concerné au 35 degré d'oxydation 0. La quantité de M⁰ rajoutée est comprise entre 0,5 et 2 équivalents par rapport au composé RX engagé initialement, de préférence voisine de 1 équivalent. La régénération de l'espèce active de métal Mⁿ peut être effectuée à une température comprise entre 20°C et

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

8

90°C, de préférence entre 20°C et 60°C, sur une durée comprise entre 0,5 et 3 heures. La phase liquide ionique peut ensuite être ainsi réutilisée pour une nouvelle réaction d'ATRA en rajoutant simplement le composé RX, le nitroxyde et le solvant organique et en procédant comme décrit précédemment. Ces cycles réaction/régénération du système organométallique peuvent être effectués plusieurs fois.

Selon une seconde variante, la régénération du système organométallique consiste à rajouter simultanément à la phase liquide ionique le composé RX, le nitroxyde, le solvant organique et le métal au degré d'oxydation 0 dans les proportions adéquates. La régénération s'effectue ainsi in situ et la réaction (d'ATRA) peut se produire comme décrit précédemment. Cette procédure peut également être répétée plusieurs fois.

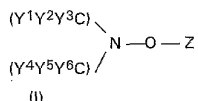
Ainsi, un des avantages de la présente invention est que le système organométallique peut être régénéré sur plusieurs cycles sans rajout de sel métallique et de ligand. Ceci permet de réduire le coût du procédé en augmentant la productivité en alcoxyamine par rapport aux quantités de sel métallique et de ligand utilisées en système homogène.

En outre, le procédé selon l'invention présente l'avantage d'être réalisé avec des ligands disponibles dans le commerce. La réaction entre le nitroxyde (II) et le composé halogénocarboné ZX est rapide.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des alcoxyamines exemptes quasiment de métal M. Les alcoxyamines obtenues selon le procédé de l'invention, présente une teneur en métal M inférieure à 10 ppm.

Les alcoxyamines sont ainsi obtenues avec des rendements élevés par un procédé facile à mettre en œuvre et ne nécessitant pas d'opération coûteuse de purification.

Le procédé selon l'invention s'applique tout particulièrement à la préparation des alcoxyamines de formule :

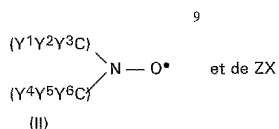


à partir de nitroxydes de formule :

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526



5 dans les formules desquelles les groupes Y¹ à Y⁶, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 20, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical phényle, un radical hydroxyalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, un radical dialcoxyphosphonyle, diphénoxyphosphonyle, un radical alcoxycarbonyle, alcoxycarbonylalkyle, ou bien 2 ou plus des groupes Y¹ à Y⁶ peuvent être liés avec l'atome de carbone qui les porte pour former des structures cycliques, lesquelles peuvent comprendre une ou plusieurs fonctions extracycliques, choisis parmi : HO—, CH₃C(O)—, alkyl—C(O)O— ou le radical alkyle, linéaire ou ramifié, à un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 30, CH₃O—, H₂N—CH₃C(O)NH—, (CH₃)₂N— ; ou bien encore peuvent comprendre 1 ou plusieurs hétéroatomes extra- ou intracycliques tels que O, N ;

Z est un reste de formule



dans laquelle W¹, W² et W³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyano, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12 ; un radical -(CH₂)_r C(O)OW⁴ dans lequel W⁴ représente un alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, r=0 à 6 ;

X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode.

35 A titre d'illustration de nitroxydes (II) utilisables selon la présente invention, on citera :

- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy
(généralement commercialisé sous la marque PROXYL) ;

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

10

- le 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthyl-pyrrolidinyloxy
(communément appelé 3-carboxy PROXYL) ;
- le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé TEMPO) ;
- 5 - le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé le 4-hydroxy-TEMPO) ;
- le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé le 4-méthoxy-TEMPO) ;
- le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
10 (communément appelé le 4-oxo-TEMPO) ;
- le 4-amino-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé le 4-amino-TEMPO) ;
- le 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé le 4-acétamido-TEMPO) ;
- 15 - le 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
(communément appelé le 4-stéaryloxy-TEMPO) ;
- le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde,
- le N-(2-hydroxyméthylpropyl)-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde),
- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl nitroxyde,
- 20 - le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-di(2,2,2-trifluoroéthyl)phosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-[(1-diéthylphosphono)-2-méthylpropyl] nitroxyde,
- le N-(1-méthyléthyl)-1-cyclohexyl-1-(diéthyl-phosphono) nitroxyde,
- le N-(1-phénylbenzyl)-1-[(1-diéthylphosphono)-1-méthyléthyl] nitroxyde :
- 25 - le N-phényl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthylphosphono-1-méthyléthyl nitroxyde,
- le N-(1-phényl-2-méthylpropyl)-1-diéthylphosphonméthyléthyl nitroxyde,
- le bis-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébaçate
commercialisé sous la marque "CXA 5415" par la Société CIBA SPEC. CHEM.
- 30 A titre d'illustration de composés ZX utilisables, on citera les
composés de formule : $C_6H_5CH(CH_3)Br$, $C_6H_5CH_2Br$, $(CH_3)_2C(CN)Br$,
 $CH_3OC(O)C(CH_3)_2Br$, $CH_3OC(O)CH(CH_3)Br$, $C_6F_{13}I$.
- Les alcoxyamines de formule (I) obtenues selon le procédé de la
présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la
35 copolymérisation de tout monomère présentant une double liaison
carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La
polymérisation ou la copolymérisation est réalisée dans les conditions
habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

monomères considérés. Les monomères considérés peuvent être un monomère vinylaromatique (styrène, styrènes substitués), un diène, un monomère acrylique ou méthacrylique. Le monomère peut également être le chlorure de vinyle, le difluorure de vinylidène ou l'acrylonitrile.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES :

REMARQUES GENERALES

Les essais ont été réalisés sous atmosphère de gaz inerte (argon ou azote) en employant des techniques de Schlenk (standard).

10 Le 1-bromoéthylbenzène et le N-tertobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxy (DEPN) sont préalablement dégazés.

Le solvant utilisé est le toluène qui est préalablement distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Les ligands utilisés sont :

- 15
- la N,N,N',N',N"-pentaméthyl-diéthyl-diéthylène-triamine désignée ci-après par PMDETA,
 - la bipyridine désignée ci-après par BIPY.
 - Les alcoxyamines obtenues ont été caractérisées par RMN du ¹H, ¹³C et ³¹P, et par analyse élémentaire.

20 Les teneurs en cuivre résiduel ont été déterminées par la technique de spectroscopie d'émission atomique à plasma avec détection par spectrométrie de masse désignée ci-après ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry).

Préparation des liquides ioniques utilisés

25 1/ Synthèse du bromure de 1-propyl-3-méthylimidazolium

Dans un réacteur en verre de 1 l, on charge 450 g de 1-bromopropane (3,66 mol). On chauffe à 70°C, puis sous agitation on coule goutte à goutte 200 g de 1-méthylimidazole (2,44 mol). On laisse réagir 1 h à 70°C. Après retour à température ambiante, on décante. La phase inférieure liquide ionique est récupérée, lavée au toluène (1x100 ml), puis évaporée sous vide. On obtient 475 g de bromure de 1-méthyl-3-propylimidazolium sous forme de liquide jaune. Le produit est utilisé tel quel sans purification supplémentaire.

35 2/ Synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

Dans un réacteur en verre de 1 l, on charge 251,4 g de 1-chlorobutane (2,7 mol). On chauffe à 60°C, puis sous agitation on coule goutte à goutte 148,6 g de 1-méthylimidazole (1,8 mol). On laisse réagir

WO 02/12149

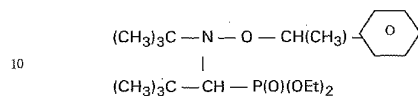
PCT/FR01/02526

12

24 h à 80°C. Le mélange réactionnel est évaporé sous vide. On obtient 309 g de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sous forme de solide jaunâtre (rendement=98%). Le produit est utilisé tel quel sans purification supplémentaire.

5 **EXEMPLE 1 (non conforme à l'invention)**

PREPARATION DU N-TERTIOBUTYL, N-1-DIETHYLPHOSPHONO-2,2-DIMETHYLPROPYL, O-1-PHENYLETHYLHYDROXYLAMINE :



Dans un tube de Schlenk de 100 ml purgé à l'argon, on introduit 0,57 g de CuBr (4 mmol) et 1,25 g de BIPY (8 mmol) (rapport molaire BIPY/CuBr=2). On ajoute 0,74 g de (1-bromoéthyl)benzène (4 mmol) et 0,68 g de DEPN 86 % (2 mmol) dissous dans 9 ml de toluène anhydre. Sous agitation, on laisse réagir pendant 48 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5 % de sulfate de cuivre, puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé. On obtient une huile verdâtre contenant du cuivre qui est purifiée par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant pentane/éther 6/4. On obtient 0,75 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl-O-1-phényléthylhydroxylamine (rendement=95 %) sous la forme de deux diastéréoisomères dans des proportions 64/36 déterminées sur le spectre ³¹P du mélange brut par intégration des signaux à 23,14 et 24,36 ppm (I/II = 64/36).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

Isomère I :

30 RMN ³¹P(CDCl₃) : δ 23,14
 RMN ¹H(CDCl₃) : δ 0,88 (t, J_{H-H}=7,2Hz, 3H) ;
 1,27 (m, 21H) ; 1,55 (d, J_{H-H}=6,6Hz, 3H) (s, 9H) ; 3,40 (d, J_{H-P}=26Hz, 1H) ; 3,18-3,40 et 3,70-4,05 (m, 4H) ; 5,22 (q, J_{H-H}=6,6Hz, 1H) ; 7,24-7,47 (m, 5H).
 35 RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 16,23 (2d, J_{C-P}=7Hz, C-CH₂), 21,18 (s, C-CH₃CH), 28,19 (s, C-CH₃-C-CH), 30,63 (d, J_{C-P}=7Hz, C-CH₃-CN), 35,33 (d, J_{C-P}=6Hz, C-CH-P), 58,58 (d, J_{C-P}=7,5Hz, C-CH₃), 61,4 (d, J_C

FEMILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

13

$\nu_{\text{P}} = 7\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$, 70,06 (d, $J_{\text{C-P}} = 138,5\text{ Hz}$, $\nu_{\text{CH-P}}$), 78,36 (s, $\nu_{\text{CH-O}}$), 127,33 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 127,81 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 127,88 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 143,31 (s, $\nu_{\text{C ar}}$).

Microanalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$) : % calculé C 63,12 ; H 9,59 ; N 3,51. % trouvé C 63,01 ; H 9,60 ; N 3,42.

5 Isomère II :

RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ 24,36. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0,82 (s, 9H) ; 1,22 (s, 9H) ; 1,29 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,0\text{Hz}$, 3H) ; 1,32 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,0\text{Hz}$, 3H) ; 1,58 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,7\text{Hz}$, 3H) ; 3,32 (d, $J_{\text{H-P}} = 26,2\text{Hz}$, 1H) ; 3,9-4,2 et 4,3-4,4 (m, 4H) ; 4,97 (q, $J_{\text{H-H}} = 6,8\text{Hz}$, 1H) ; 7,17-7,3 (m, 5H).

10 RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 16,24 (d, $J_{\text{C-P}} = 7,1\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 16,71 (d, $J_{\text{C-P}} = 5,2\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 24,00 (s, $\nu_{\text{CH}_3\text{CH}}$), 28,50 (s, $\nu_{\text{CH}_3\text{-C-CH}}$), 30,12 (d, $J_{\text{C-P}} = 5,7\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_3\text{-C-N}}$), 35,37 (d, $J_{\text{C-P}} = 5,8\text{Hz}$, $\nu_{\text{C-CH}_2\text{-P}}$), 58,80 (d, $J_{\text{C-P}} = 7,4\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$), 61,10 (s, C-N), 61,56 (d, $J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$), 69,84 (d, $J_{\text{C-P}} = 138,4\text{Hz}$, $\nu_{\text{CH-P}}$), 85,23 (s, $\nu_{\text{CH-O}}$), 126,96 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 127,08 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 127,95 (s, $\nu_{\text{CH ar}}$), 145,36 (s, $\nu_{\text{C ar}}$).

15 Microanalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{P}$) : % calculé C 63,12 ; H 9,59 ; N 3,51. % trouvé C 63,05 ; H 9,51 ; N 3,50.

EXEMPLE 2 (conforme à l'invention)

16 PREPARATION DU N-TERTIOBUTYL, N-1-DIETHYLPHOSPHONO-2,2-DIMETHYLPROPYL, O-1-PHENYLETHYLHYDROXYLAMINE EN PRESENCE DE BROMURE DE 1-METHYL-3-PROPYLIMIDAZOLIUM :

20 Dans un réacteur de 250 ml muni d'une agitation à turbine tournant à 500 tr/min purgé à l'argon, on charge 3,3 g de CuBr (23 mmol), 1,6 g de PMDETA (9 mmol), 1,46 g de Cu(O) (23 mmol) et 32 g de 1-méthyl-3-propylimidazolium. On rajoute 4,3 g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol) et 5,56 g de DEPN 90% (17 mmol) dissous dans 60 g de toluène dégazé. On laisse réagir sous agitation à température ambiante. La disparition du DEPN est suivie par CCM. Après 24 heures, le mélange réactionnel est décanté. La phase organique est 30 récupérée et la phase liquide ionique est extraite avec 60 g de toluène. Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (2x60 g). Le solvant est évaporé pour donner 6,6 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine sous forme d'huile incolore (rendement = 97%, pureté = 97%).

35 La teneur en cuivre résiduel est inférieure à 10 ppm.

La phase liquide ionique extraite est recyclée une première fois en lui ajoutant 1,46 g de Cu 0 (23 mmol), 4,3 g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol), 5,56 g de DEPN 90% (17 mmol) dissous dans 60 g de

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

14

toluène dégazé et on opère comme décrit comme précédemment. La phase liquide ionique extraite de ce premier recyclage est recyclée en lui ajoutant comme précédemment les mêmes réactifs et solvant en des quantités identiques. On effectue au total 4 recyclages. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 suivant :

Essai	Chargement	T (°C)	t (h)	Rendement (%)
1	a	20	24	97
recyclage 1	b	20	24	95
recyclage 2	b	20	24	95
recyclage 3	b	20	24	97
recyclage 4	b	20	24	93

TABLEAU 1

chargement a : CuBr=3,3 g ; PMDETA = 1,6 g ; Cu⁰ = 1,46g ; (1-bromoéthyl)benzène = 4,3 g ; DEPN 90% = 5,6 g ; toluène = 60 g ; 1-méthyl-3-propylimidazolium = 32 g

chargement b : Cu⁰ = 1,46g ; (1-bromoéthyl)benzène = 4,3 g ; DEPN 90% = 5,6 g ; toluène = 60 g

Globalement, nous avons produit 32,4 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine (81 mmol) pour 3,3 g de CuBr (23 mmol), 1,6 g de PMDETA (9 mmol) et 7,3 g de Cu⁰ (115 mmol).

PREPARATION DU N-TERTIOBUTYL, N-1-DIETHYLPHOSPHONO-2,2-DIMETHYLPROPYL, O-1-PHENYLETHYLHYDROXYLAMINE EN PRESENCE DE BROMURE DE 1-PROPYL-3-

20 METHYLIMIDAZOLIUM :

Dans cet exemple, la régénération de l'espèce active est effectuée préalablement à la réaction.

Dans un réacteur de 250 ml purgé à l'argon, on charge 3,3 g de CuBr (23 mmol), 4,0 g de PMDETA (23 mmol), 1,46 g de Cu⁰ (23 mmol) et 32 g de 1-méthyl-3-propylimidazolium. On rajoute 4,3 g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol) et 6,4 g de DEPN 92% (20 mmol) dissous dans 40 g de toluène dégazé. On laisse réagir 6 h sous agitation à 20°C. Le mélange réactionnel est décanté. La phase organique est récupérée, et la phase liquide ionique est extraite avec 20 g de toluène. Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (2x40 g). Le solvant est évaporé pour donner 7,6 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine_sous forme d'huile incolore (rendement = 95%).

On rajoute ensuite à la phase liquide ionique extraite 1,46 g de Cu⁰ et 20 g de toluène, puis on chauffe 3 h à 60°C. Une nouvelle réaction peut alors être effectuée en rajoutant 4,3 g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol), 6,4 g de DEPN 92% (20 mmol) dissous dans 20 g de toluène. Selon cette procédure, 4 recyclages ont été effectués avec des durées réactionnelles telles qu'indiquées dans le tableau 2. Les résultats sont résumés dans le tableau 2 suivant :

10

Essai	Chargement	T (°C)	t (h)	Rendement (%)
1	a	20	6	95
recyclage 1	b	20	7	94
recyclage 2	b	20	7	96
recyclage 3	b	20	7	94
recyclage 4	b	20	12	95

TABLEAU 2

chargement a : CuBr=3,3 g ; PMDETA=4,0 g ; Cu⁰=1,46g ; (1-bromoéthyl)benzène=4,3 g ; DEPN 92%=6,4 g ; toluène=40 g ; 1-méthyl-3-propylimidazolium = 32 g

chargement b : Cu⁰=1,46g ; toluène=20g (régénération 3 h à 60°C) ; puis (1-bromoéthyl)benzène=4,3 g ; DEPN 92%=6,4 g ; toluène=20 g

Globalement, nous avons produit 37,9 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine (95 mmol) pour 3,3 g de CuBr (23 mmol), 4 g de PMDETA (23 mmol) et 7,3 g de Cu⁰ (115 mmol).

Exemple 4 : Préparation du N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine en présence de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

25

Dans un réacteur de 250 ml purgé à l'argon, on charge 3,3 g de CuBr (23 mmol), 4,0 g de PMDETA (23 mmol), 1,46 g de Cu(0) (23 mmol), 32 g de 1-butyl-3-méthylimidazolium et 5 g d'eau. On rajoute 4,3

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

16

g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol) et 5,4 g de DEPN 92% (17 mmol) dissous dans 40 g de toluène dégazé. On laisse réagir 3 h sous agitation à 35°C. Le mélange réactionnel est décanté. La phase organique est récupérée, et la phase liquide ionique est extraite avec 20 g de toluène.

- 5 Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (2x40 g). Le solvant est évaporé pour donner 6,45 g de N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine sous forme d'huile incolore (rendement = 95%).

La régénération de l'espèce active est effectuée préalablement à

- 10 la réaction selon les conditions ci-après.

On rajoute à la phase liquide ionique extraite 1,46 g de Cu⁰ et 20 g de toluène, puis on chauffe 2 h à 35°C. Une nouvelle réaction peut alors être effectuée en rajoutant 4,3 g de (1-bromoéthyl)benzène (23 mmol), 5,4 g de DEPN 92% (17 mmol) dissous dans 20 g de toluène.

- 15 Selon cette procédure, 9 recyclages ont été effectués avec des durées réactionnelles telles qu'indiquées dans le tableau 3. Les résultats sont résumés dans le tableau 3 suivant :

Essai	Chargement	T (°C)	t (h)	Rendement (%)
1	a	35	3	95
recyclage 1	b	35	3	94
recyclage 2	b	35	3	97
recyclage 3	b	35	3	95
recyclage 4	b	35	3	93
recyclage 5	b	35	1,5	92
recyclage 6	b	35	3	96
recyclage 7	b	35	3	97
recyclage 8	b	35	3	95
recyclage 9	b	35	3	95

TABLEAU 3

20

chargement a : CuBr = 3,3 g ; PMDETA = 4,0 g ; Cu⁰ = 1,46g ; (1-bromoéthyl)benzène = 4,3 g ; DEPN 92% = 5,4 g ; toluène = 40 g ; 1-butyl-3-méthylimidazolium = 32 g ; H₂O = 5 g

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

17

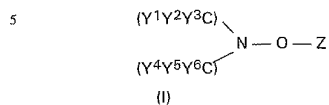
chargement b : Cu⁰ = 1,46g ; toluène = 20g (régénération 2 h à 35°C) ; puis (1-bromoéthyl)benzène = 4,3 g ; DEPN 92% = 5,4 g ; toluène = 20 g

Globalement, nous avons produit 64,5 g de N-tertiobutyl, N-1-
5 diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1-phényléthylhydroxylamine (0,161 mol) pour 3,3 g de CuBr (0,023 mol), 4 g de PMDETA (0,023 mol) et 14,6 g de Cu⁰ (0,230 mol).

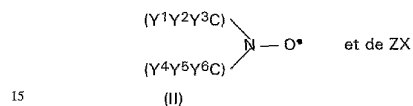
FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

REVENDEICATIONS

7. Procédé de préparation d'alcoxyamines de formule :

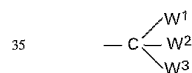


10 à partir de nitroxydes de formule :



20 dans les formules desquelles les groupes Y¹ à Y⁶, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 20, un atome d'halogène, un radical cyano, un radical phényle, un radical hydroxyalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, un radical dialcoxyphosphonyle, diphénoxyphosphonyle, un radical alcoxycarbonyle, alcoxycarbonylalkyle, ou bien 2 ou plus des groupes Y¹ à Y⁶ peuvent être liés avec l'atome de carbone qui les porte pour former des structures cycliques, lesquelles peuvent comprendre une ou plusieurs fonctions extracycliques, choisis parmi : HO—, CH₃C(O)—, alkyl—C(O)O— ou le radical alkyle, linéaire ou ramifié, à un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 30, CH₃O—, H₂N—CH₂C(O)NH—, (CH₃)₂N— ; ou bien encore peuvent comprendre 1 ou plusieurs hétéroatomes extra- ou intracycliques tels que O, N ;

Z est un reste de formule



dans laquelle W¹, W² et W³, identiques ou différents, représentent un

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

19

atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyano, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12 ; un radical $-(CH_2)_rC(O)OW^4$ dans lequel W^4 représente un alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, $r=0$ à 6 ;

X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode,

ledit procédé consistant à faire réagir ledit nitroxyde (II) avec un composé halogénocarboné ZX, en présence d'un système organométallique $MA_n(L)_y$ (III) dans lequel :

M représente un métal de transition à un degré d'oxydation n tel qu'il puisse participer à une réaction redox avec l'atome ou le groupe transférable,

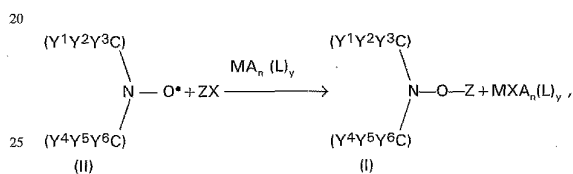
A représente un atome d'halogène, un groupement carboxylate ou un groupement triflate,

L représente un ligand du métal M,

y est égal à 1, 2 ou 3,

n est égal à 1, ou 2,

selon le schéma :



ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère dans un milieu biphasique comprenant au moins un liquide ionique et un solvant organique non miscible avec ledit liquide ionique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer les étapes suivantes :

a) on mélange sous agitation un sel métallique MA_n , éventuellement un métal M au degré d'oxydation zéro, un ligand L, au moins un liquide ionique, un solvant organique, le composé halogénocarboné ZX et le nitroxyde (II) selon un rapport molaire ZX/nitroxyde (II) allant de 1 à 1,5 et, de préférence voisin de 1 ;

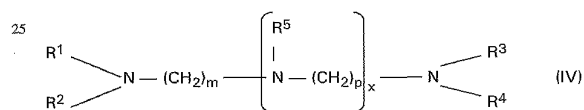
FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

20

- b) on maintient le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 90°C et, de préférence, à une température allant de 20°C à 35°C jusqu'à disparition complète du nitroxyde (II) ; puis
- 5 c) on arrête l'agitation, on décante, on récupère la phase organique qui est éventuellement lavée à l'eau puis,
- d) on isole l'alcoxyamine (I) de la phase organique par évaporation du solvant organique sous pression réduite, et
- 10 e) éventuellement la phase liquide ionique est recyclée au moins une fois et, de préférence un nombre de fois allant de 1 à 10, avec régénération de l'espèce active du métal M (Mⁿ).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi les sels de N,N'dialkylimidazolium.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le liquide ionique est le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le chlorure de 1-propyl-3-méthylimidazolium ou le bromure de 1-propyl-3-méthylimidazolium.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand L du métal M du système organométallique (III) est choisi parmi les composés représentés par la formule générale (IV) :



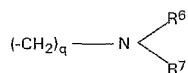
- 30 dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10 et, de préférence allant de 1 à 4, R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atome de carbone
- 35 allant de 1 à 10 et, de préférence, allant de 1 à 4, un reste

FAMILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

21



5

dans lequel R^6 et R^7 ont les mêmes significations que R^5 , ou bien encore au moins deux des radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 peuvent être liés entre eux pour former un cycle ; m , p et q , identiques ou différents, représentent des nombres entiers allant de 1 à 4 et, de préférence, égaux à 2, x allant de 0 à 4.

10

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que M représente Cu(I) , Fe(II) , Ni(II) et, de préférence M représente Cu(I) .
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que A représente un atome de brome et X représente un atome de chlore ou un atome de brome.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le rapport molaire $ZX / \text{nitroxyde (II)}$ est voisin de 1.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 6 ou 7, caractérisé en ce que le sel métallique MA_n est un halogénure métallique M^nX_n dans la formule duquel l'exposant n du métal M représente le degré d'oxydation dudit métal et est égal à 1 ou 2.
- 25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'halogénure métallique M^nX_n est CuBr .
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire $L / \text{espèce active M}^n$ va de 0,2 à 4.
12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport molaire L / M^n va de 0,4 à 2.
- 35 13. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant organique est un hydrocarbure aromatique.

FAMILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

WO 02/12149

PCT/FR01/02526

22

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'hydrocarbure aromatique est le toluène.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le ligand L est la N, N, N', N', N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) ou la N,N-diméthyl-dipropylène-triamine (DMAPAPA).

FEUILLE DE REMPLACEMENT (RÈGLE 26)

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

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

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/012149 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/02526
- (22) Date de dépôt international : 2 août 2001 (02.08.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00/10344 4 août 2000 (04.08.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'US) : ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement) : COU-TURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue du Lieutenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR). GUERRET, Olivier [FR/FR]; 26, allée des Chênes, F-69280 Marcy l'Étoile (FR).
- (74) Mandataire : POISSON, Pierre; Atafina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense (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, GR, HU, ID, IE, IN, IS, JP, KR, 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 (GI, 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, HU, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SI, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée : sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- (48) Date de publication de la présente version corrigée : 4 juillet 2002
- (15) Renseignements relatifs à la correction : voir la Gazette du PCT n° 23/2002 du 4 juillet 2002, Section II
- In 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.*

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALKOXYAMINES FROM NITROXIDES

WO 02/012149 A2 (54) Titre : PROCÉDE DE PRÉPARATION D'ALCOXYAMINES A PARTIR DE NITROXYDES

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing alkoxyamines in a biphasic medium. Said method consists in mixing an ionic liquid, an organic solvent, a metal salt, a metal ligand, a halogeno-carbonaceous ZX compound and a nitroxide, maintaining the reaction medium under agitation at a temperature between 20 °C and 90 °C, until the nitroxide is eliminated, decanting, recuperating the organic phase, optionally washing it with water and then in isolating the alkoxyamine by evaporating the organic solvent under reduced pressure.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation d'alkoxyamines en milieu biphasique. Ce procédé consiste à mélanger un liquide ionique, un solvant organique, un sel métallique, un ligand du métal, un composé halogène-carbone ZX et un nitroxyde, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20 °C et 90 °C, jusqu'à disparition du nitroxyde, à décantier, à récupérer la phase organique, à la laver éventuellement avec de l'eau puis à isoler l'alkoxyamine par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

(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
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/012149 A3(51) Classification internationale des brevets¹ :
C07C 239/20, C07F 9/40(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02526

(22) Date de dépôt international : 2 août 2001 (02.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/10344 4 août 2000 (04.08.2000) FR

(81) États désignés (national) : AF, 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, KZ, LC, LK, LR, LS, 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 eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, HU, IL, LI, 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

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale : 27 février 2003

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COU-TURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue du Lieutenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR). GUERRET, Olivier [FR/FR]; 26, allée des Chênes, F-69280 Marcy l'Étoile (FR).

(74) Mandataire : POISSON, Pierre; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris 1a Défense (FR).

(15) Renseignements relatifs à la correction:
Correction précédente:
voir la Gazette du PCT n° 27/2002 du 4 juillet 2002, Section II.

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.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ALKOXYAMINES FROM NITROXIDES

WO 02/012149 A3 (54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'ALCOXYAMINES A PARTIR DE NITROXYDES

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing alkoxyamines in a biphasic medium. Said method consists in mixing an ionic liquid, an organic solvent, a metal salt, a metal ligand, a halogeno-carbonaceous ZX compound and a nitroxide, maintaining the reaction medium under agitation at a temperature between 20 °C and 90 °C, until the nitroxide is eliminated, decanting, recuperating the organic phase, optionally washing it with water and then in isolating the alkoxyamine by evaporating the organic solvent under reduced pressure.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation d'alkoxyamines en milieu biphasique. Ce procédé consiste à mélanger un liquide ionique, un solvant organique, un sel métallique, un ligand du métal, un composé halogéno-carboné ZX et un nitroxyde, à maintenir le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20 °C et 90°C, jusqu'à disparition du nitroxyde, à décantier, à récupérer la phase organique, à la laver éventuellement avec de l'eau puis à isoler l'alkoxyamine par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PC17FR 01/02526
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C239/20 C07F9/40		
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 C07F		
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) EPO-Internal, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 40415 A (UNIV CARNEGIE MELLON) 17 September 1998 (1998-09-17) cited in the application page 68, line 1 -page 69, line 2	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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.
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
5 February 2002	12/02/2002	
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer Pauwels, G	

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/FR 01/02526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9840415 A	17-09-1998	AU 6687798 A	29-09-1998
		EP 0966489 A1	29-12-1999
		JP 2001514697 T	11-09-2001
		WO 9840415 A1	17-09-1998

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

		Demande internationale No PC/FR 01/02526
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C239/20 C07F9/40		
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 C07F		
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) EPO-Internal, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 40415 A (UNIV CARNEGIE MELLON) 17 septembre 1998 (1998-09-17) cité dans la demande page 68, ligne 1 -page 69, ligne 2	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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) *C* 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 *F* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant 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 isolément *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 *S* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 février 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/02/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tél: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Pauwels, G

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9840415 A	17-09-1998	AU	6687798 A	29-09-1998
		EP	0966489 A1	29-12-1999
		JP	2001514697 T	11-09-2001
		WO	9840415 A1	17-09-1998

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

Fターム(参考) 4H050 AA02 AB40 AC50 AD11 BB11 BB31 BC10 BC31 BC52 BD34
BD52 BD60 BE62