

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①1 N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

2 585 700

②1 N° d'enregistrement national :

85 11706

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 103/30 // G 21 C 19/46; G 21 F 9/04.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 31 juillet 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 6 février 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
 MIQUE, Etablissement de caractère scientifique, tech-
 nique et industriel et INSTITUT NATIONAL DE RE-
 CHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE (IRCHA), Etablissement
 public d'état à caractère industriel et commercial. — FR.

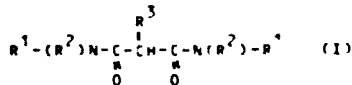
⑦2 Inventeur(s) : Gérard Thiollet, Louisette Lafosse, Claude
 Musikas et Pierre Hoel.

⑦3 Titulaire(s) :

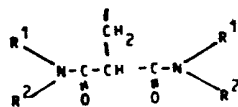
⑦4 Mandataire(s) : Brevatome.

⑤4 Nouveaux propanediamides et leurs procédés de préparation.

⑤7 Propanediamides et leurs procédés de fabrication.
 Ces propanediamides répondent à la formule :



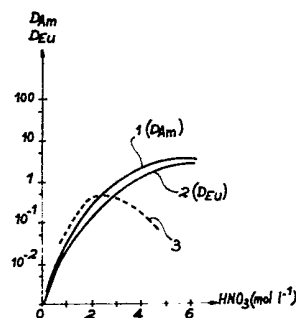
dans laquelle R¹ et R² représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, contenant éventuellement une ou deux fonctions étheroxyde et R₃ représente l'hydrogène, un radical alkyle comportant éventuellement une ou deux fonctions étheroxyde, ou le radical de formule :



à condition que R³ ne représente pas un atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le radical éthyle, lorsque R¹ et R² représentent tous deux un radical alkyle.

Les propanediamides pentasubstitués répondant à la formule I peuvent être préparés par réaction des propanediamides tétrasubstitués correspondants avec l'halogénure R³X en présence de *n*-butyllithium ou de *t*-butyllithium.

Ces propanediamides peuvent être utilisés comme agents d'extraction des actinides et des lanthanides.



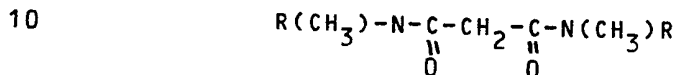
FR 2 585 700 - A1

NOUVEAUX PROPANEDIAMINES ET LEURS PROCÉDES DE
PRÉPARATION

La présente invention a pour objet de nouveaux propanediamides et leurs procédés de préparation.

5 Ces propanediamines peuvent être utilisés en particulier comme agents d'extraction des actinides et des lanthanides.

Des propanediamides tétrasubstitués de formule :

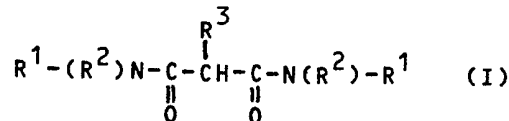


dans laquelle R est un radical alkyle ayant de deux à dix atomes de carbone, ont déjà été utilisés comme agents d'extraction pour récupérer les actinides et/ou les lanthanides présents dans une solution aqueuse comme cela est décrit dans le brevet français FR-A-2537326 déposé le 1.12.82 au nom du Commissariat à l'Energie Atomique.

20 Toutefois de tels diamides présentent l'inconvénient d'être pour la plupart sous forme solide, ce qui pose des problèmes au niveau de leur mise en oeuvre.

25 La présente invention a précisément pour objet de nouveaux propanediamides tétra ou pentasubstitués qui pallient cet inconvénient et permettent de plus d'obtenir des coefficients d'extraction améliorés lorsqu'on les utilise pour extraire des actinides et/ou des lanthanides dans un solvant organique.

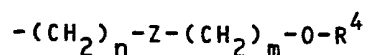
30 Les propanediamides selon l'invention répondent à la formule :



dans laquelle R¹ et R² qui peuvent être identiques ou

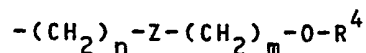
différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical de formule :

5



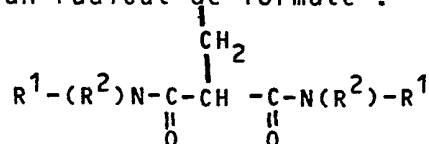
dans laquelle R^4 est un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 6, Z est une simple liaison ou un atome d'oxygène et m est un nombre entier allant de 1 à 6, à condition que Z soit une simple liaison lorsque n est égal à 0 ; et R^3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 15 atomes de carbone, un radical de formule :

15



dans laquelle n , m , Z et R^4 ont la signification donnée ci-dessus, ou un radical de formule :

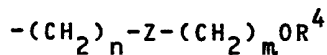
20



dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification donnée ci-dessus, à condition que R^3 ne représente pas un atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le radical éthyle lorsque R^1 et R^2 représentent tous deux un radical alkyle.

25

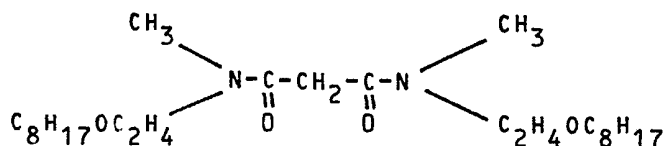
Selon un mode préféré de réalisation de l'invention l'un au moins des radicaux R^1 , R^2 et R^3 répond à la formule :



dans laquelle n , m , Z et R^4 ont la signification donnée ci-dessus.

35

Lorsque R^3 représente un atome d'hydrogène, on obtient des propanediamides tétrasubstitués. A titre d'exemple de tels propanediamides, on peut citer le N,N' -diméthyl- N,N' -dioctoxyéthyl-propanediamide de formule :



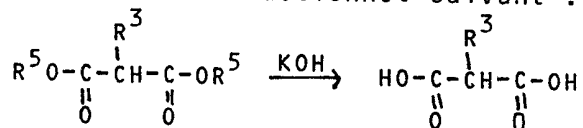
lorsque R^3 est différent d'un atome d'hydrogène, on obtient des propanediamides pentasubstitués. A titre d'exemple de tels propanediamides, on peut citer les propanediamides de formule (I) dans laquelle R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical butyle et R^3 est un radical choisi parmi les radicaux éthoxyéthyle, butoxyéthyle, hexoxyéthyle et hexoxyéthoxyéthyle, et le propanediamide de formule (I) dans laquelle R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical octyle et R^3 est le radical hexoxyéthyle.

Ces propanediamides sont particulièrement intéressants car la présence d'une fonction étheroxyde sur l'un des substituants permet d'obtenir des propriétés améliorées pour l'extraction des actinides et des lanthanides.

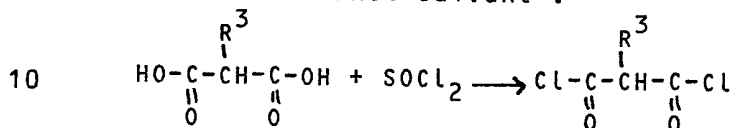
Selon l'invention, le propanediamide peut également être un propanediamide pentasubstitué par des radicaux alkyle. A titre d'exemple de tels composés, on peut citer les propanediamides répondant à la formule (I) dans laquelle R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical butyle et R^3 est le radical butyle ou le radical hexyle.

Enfin, selon une variante de l'invention, les propanediamides sont des propanediamides pentasubstitués dans lesquels le radical R^3 est un radical de formule :

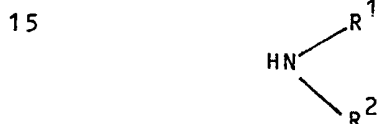
pond au schéma réactionnel suivant :



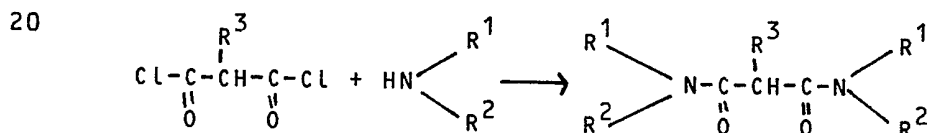
5 On transforme ensuite l'acide malonique substitué ainsi obtenu en chlorure de malonyle par réaction de celui-ci avec SOCl_2 , ce qui correspond au schéma réactionnel suivant :



Après ces réactions, on procède enfin à une amination du chlorure de malonyle en faisant réagir celui-ci avec l'amine correspondante de formule



ce qui correspond au schéma suivant :



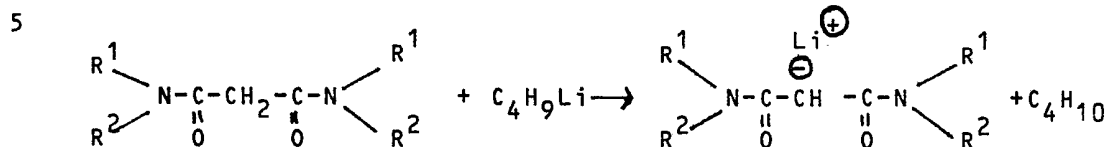
25 Les halogénures de formule R^3X utilisés lorsque R^3 renferme un groupement éther-oxyde, peuvent être préparés par des procédés classiques, par exemple par le procédé décrit par F.C. Cooper et M.W. Partridge dans J. Chem. Soc. (1950) p 459.

30 Ce mode de préparation des propanediamides pentasubstitués présente toutefois l'inconvénient de nécessiter de nombreuses étapes.

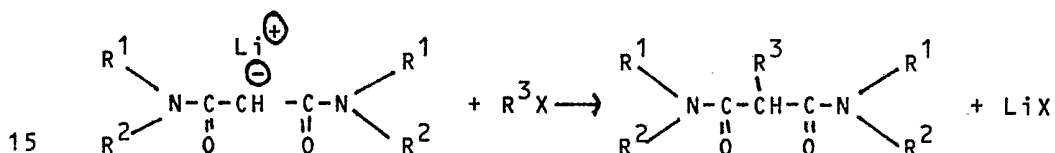
Aussi, la présente invention propose un procédé de préparation de propanediamides pentasubstitués, qui permet d'éviter cet inconvénient.

35 Ce procédé de préparation d'un propanedia- mide pentasubstitué répondant à la formule :

Dans le procédé de l'invention, on fait tout d'abord une réaction de métallation du propanediamide tétrasubstitué, par exemple par le n ou le t-butyllithium selon le schéma réactionnel suivant :



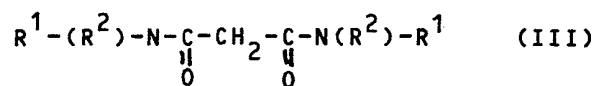
10 puis on condense l'halogénure de formule R^3X sur le produit formé lors de la réaction de métallation, selon le schéma réactionnel suivant :



20 Les propanediamides tétrasubstitués utilisés comme produits de départ dans le procédé de l'invention peuvent être préparés par amination du chlorure de malonyl₁ au moyen des amines correspondantes de formule $HN \begin{array}{l} \diagup R^1 \\ \diagdown R^2 \end{array}$ en utilisant la réaction décrite précédemment dans le cas des chlorures de malonyle substitués. Cette réaction est généralement effectuée en présence d'un catalyseur tel que la triéthylamine. Ce mode de préparation des propanediamides tétrasubstitués présente 25 toutefois l'inconvénient de conduire à des rendements très faibles lorsque les chaînes hydrocarbonées R^1 et/ou R^2 de l'amine ont plus de 4 atomes de carbone.

30 Aussi, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation de propanediamides tétrasubstitués, qui permet d'obtenir de bons rendements même lorsque les radicaux R^1 et/ou R^2 de l'amine ont plus de 4 atomes de carbone.

Selon l'invention, on prépare les propanediamides tétrasubstitués de formule :



dans laquelle R¹ et R² ont la signification donnée ci-dessus avec un halogénure de méthoxyalkyle de formule
 5 XCH₂OR dans laquelle X représente un atome d'halogène et R un radical alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un halogénure de méthoxyméthyle de formule XCH₂-OCH₃, en présence d'un agent métallant tel que le n-butyllithium ou le t-butyllithium.

10 Dans ces conditions, deux molécules du propanediamide tétrasubstitué réagissent avec un halogénure de méthoxyalkyle dans lequel l'alkyle contient de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un halogénure de méthoxyméthyle, généralement le bromure, pour former le propanediamide pentasubstitué répondant à la formule (II).

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin unique annexé
 20 qui est un diagramme représentant les variations des coefficients de distribution D_{Am} de l'américium et D_{Eu} de l'euporium en fonction de la concentration en acide nitrique d'une solution aqueuse traitée avec un extractant organique de l'invention.

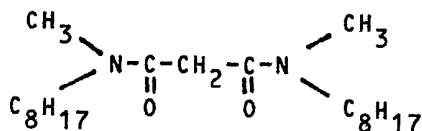
25 Les exemples 1 et 2 illustrent la préparation de propanediamides tétrasubstitués par mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

30 Les exemples 3 à 7 illustrent la préparation de propanediamides pentasubstitués par mise en oeuvre du procédé de l'invention et les nouveaux composés obtenus par ce procédé ; et

L'exemple 8 illustre l'utilisation d'un propanediamide de l'invention pour l'extraction des actinides et des lanthanides.

35 EXEMPLE 1

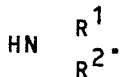
Préparation du N,N'diméthyl-N,N'-dioctylpropanediamide (composé n°1) de formule :



5 Dans un réacteur d'un litre, balayé par un
 courant d'azote, équipé d'une colonne de Vigreux, d'un
 réfrigérant et d'un ballon récepteur, on place 0,30 mol
 de malonate d'éthyle, 0,225 mol d'hydroxy-2-pyridine
 et 1,44 mol de méthyl-N-octyl-amine. On chauffe pro-
 10 gressivement, il y a un départ d'alcool éthylique vers
 175°C au bain d'huile. On continue à chauffer jusqu'à
 la fin du départ de l'alcool (185° au bain d'huile). On
 laisse refroidir, puis on reprend avec 300 ml de chlo-
 roforme, on lave à l'eau pour éliminer la pyridine, on
 décante, on sèche, puis on chasse le solvant et on dis-
 15 tillé. Après avoir distillé l'amine de départ
 (72-75°C/15 mm Hg) (2025 Pa) le produit recherché dis-
 tillé à 185-190°C/ sous 0,1 mm Hg (13,5 Pa). On récupère
 55 g d'un liquide jaune (rendement de 52%). Le pro-
 duit cristallise dans l'hexane à +5°C (P.F. = 41°C), il
 20 a été caractérisé par la résonance magnétique nucléaire
 du proton et par potentiométrie.

EXEMPLE 2

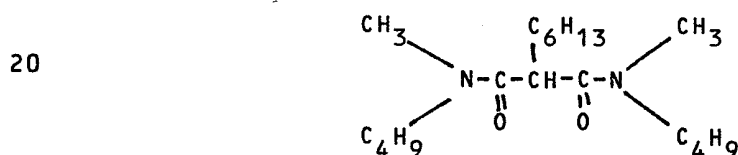
On prépare de la même façon que dans l'exem-
 ple 1, les propanediamides tétrasubstitués (composés n°
 25 2 à 5) du tableau 1, ci-dessous, en utilisant le malo-
 nate d'éthyle et les amines correspondantes de formule



30 Les rendements obtenus et les points d'ébul-
 lition des propanediamides tétrasubstitués sont donnés
 également dans le tableau 1. Dans ce tableau, on a
 aussi reporté les résultats obtenus avec le propanedia-
 mide tétrasubstitué de l'exemple 1 (composé n°1).

d'une mol de chlorure de malonyle dans 300 ml de chlorure de méthylène, et après l'addition de cette solution on porte 4 heures au reflux du chlorure de méthylène. Après refroidissement, on filtre, on
 5 lave abondamment à l'eau pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine, on sèche la phase organique, on chasse le solvant, puis on distille. On récupère ainsi 97 g d'un liquide qui distille à
 10 140-144°C sous 0,3 mm de mercure (40,5 Pa), ce qui correspond à un rendement de 40%. Ce produit cristallise dans l'hexane à 5°C (point de fusion : 51,5°C). On caractérise ce produit par résonance magnétique nucléaire du proton et par dosage potentiométrique et on vérifie ainsi qu'il correspond à
 15 la formule donnée ci-dessus.

b) - Préparation du 2-hexyl-N,N'-diméthyl-N,N'-dibutylpropanediamide de formule :



25 Dans un réacteur de 1 litre, balayé par un courant d'argon, on introduit 0,1 mol du N,N'-diméthyl-N,N'-dibutylpropanediamide produit ci-dessus, dissous dans 400 ml de tétrahydrofurane. On refroidit à -50°C à l'aide d'un bain d'acétone et de carboglace et on coule une solution de n-butyl-
 30 lithium préparée à partir de 0,1 mol de n-butyl-lithium dans 100 ml de tétrahydrofurane anhydre. Dans les mêmes conditions, on coule une solution d'iodure d'hexyle préparée à partir de 0,1 mol d'iodure d'hexyle et de 100 ml de tétrahydrofurane
 35 anhydre. La coulée terminée, on laisse remonter la

Dans un réacteur de 1 litre, balayé par un courant d'argon, on introduit 0,1 mol du N,N'-diméthyl-N,N'-dibutyl-propanediamide obtenu dans l'exemple 3a) dissous dans 400 ml de tétrahydrofurane anhydre. On refroidit à -50°C à l'aide d'un bain d'acétone et de carboglace et on coule une solution de n-butyl-lithium préparée à partir de 0,1 mol de n-butyl-lithium dans 100 ml de tétrahydrofurane anhydre. Dans les mêmes conditions, on coule une solution de bromure d'éthoxy-2-éthyle de formule $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$ préparée à partir de 0,1 mol de bromure et de 100 ml de tétrahydrofurane anhydre. La coulée terminée, on laisse remonter la température à l'ambiante, puis on chauffe 3 heures au reflux de tétrahydrofurane. On laisse refroidir, puis on hydrolyse avec un mélange eau-éthanol. On chasse le tétrahydrofurane, il se forme un précipité. On reprend alors l'ensemble avec du chlorure de méthylène. On lave à l'eau, on sèche la couche organique, puis on chasse le solvant avant de chromatographier sur une colonne de gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane (80/20 en volume). On récupère un liquide jaune constitué par le 2-éthoxyéthyl-N,N'-diméthyl-N,N'-dibutyl-propanediamide. On caractérise le produit par spectrométrie de masse, résonance magnétique du proton et potentiométrie. Le rendement est de 40%.

EXEMPLE 6

On prépare de la même façon que dans l'exemple 5, les propanediamides pentasubstitués (composés n°9 à 12 du tableau 2) en faisant réagir le N,N'-diméthyl-N,N'-dibutyl-propanediamide obtenu dans l'exemple 3 avec les bromures correspondants dans le cas des composés 9 à 11, ou le N,N'-diméthyl-N,N'-dioctyl-propanediamide obtenu dans l'exemple 1 avec le bromure d'alkyle correspondant dans le cas du composé n°12.

à partir de 0,1 mol de bromure dans 100 ml de THF anhydre. La coulée terminée, on laisse remonter la température à l'ambiante puis on porte au reflux du THF pendant 3 heures. On laisse refroidir puis on hydrolyse avec un mélange (eau-éthanol). On chasse le THF puis on reprend le résidu avec du chlorure de méthylène. On lave à l'eau, on sèche la couche organique puis on chasse le solvant avant de chromatographier sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane (80/20 en volume). On récupère 15,8g d'un produit jaune très visqueux (Rdt=63,4%).

Ce produit a été caractérisé par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire du proton et potentiométrie.

EXEMPLE 8

Cet exemple illustre l'extraction de l'américium et de l'europlum présents respectivement à des concentrations de 10^{-4} mol.l⁻¹ pour Am (III) et de 10^{-2} mol.l⁻¹ pour Eu (III) dans des solutions aqueuses nitriques d'acidités différentes, au moyen du propane-diamide de l'exemple 5.

On utilise dans tous les cas une phase organique constituée par le diamide obtenu dans l'exemple 5, soit le 2-éthoxyéthyl-N,N'-diméthyl-N,N'-dibutylpropanediamide (2-(3-OP)DBDMPDA) (composé n°8) à une concentration de 0,5 mol.l⁻¹ dans une phase organique comportant 90% en volume de t-butylbenzène et 10% en volume de décanol. On réalise l'extraction de l'europlum et de l'américium en mettant en contact sous agitation la phase organique et la phase aqueuse contenant l'américium et l'europlum avec un rapport en volume phase organique/phase aqueuse de 1. Après 4 min. de mise en contact, on laisse décanter les phases et on mesure les concentrations en américium et en europlum de la phase aqueuse et de la phase organique. On détermine alors les coefficients de distribution de l'américium

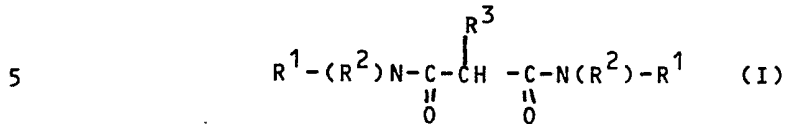
et de l'euporium D_{Am} et D_{Eu} qui correspondent au rapport de la concentration de l'élément (Am ou Eu) dans la phase organique sur la concentration de ce même élément dans la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont
5 donnés sur la figure annexée où les courbes 1 et 2 illustrent respectivement les variations de D_{Am} et D_{Eu} en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse (en mol.l^{-1}).

Sur cette figure, la courbe 3 en pointillés
10 se rapporte aux résultats obtenus dans les mêmes conditions pour l'américium avec le N,N'-diméthyl-N,N'-dioctyl-propanediamide de l'art antérieur (DODMPDA). Sur cette figure, on voit que le coefficient de distribution de l'américium et de l'euporium augmente avec la concentration en acide nitrique de la phase
15 aqueuse et que l'on obtient les meilleurs coefficients de distribution pour des concentrations en acide nitrique de 5 à 6 mol.l^{-1} .

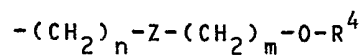
Lorsque l'on utilise le propanediamide de
20 l'art antérieur (courbe 3), on obtient le coefficient maximum d'extraction pour l'américium pour des concentrations en acide nitrique de 2 à 3 mol.l^{-1} , mais ce maximum est nettement inférieur au maximum que l'on obtient avec le propanediamide de l'invention.

REVENDEICATIONS

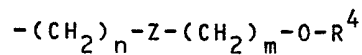
1. Propane diamide, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



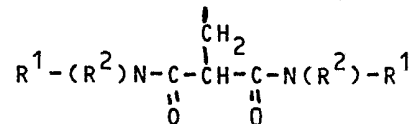
10 dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical de formule :



15 dans laquelle R^4 est un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 6, Z est une simple liaison ou un atome d'oxygène et m est un nombre entier allant de 1 à 6, à condition que Z soit une simple liaison lorsque n est égal à 0 ; et R^3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 15 atomes de carbone, un radical de formule :

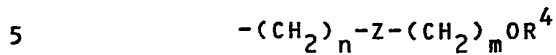


25 dans laquelle n , m , Z et R^4 ont la signification donnée ci-dessus, ou un radical de formule :



30 dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification donnée ci-dessus, à condition que R^3 ne représente pas un atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le radical éthyle lorsque R^1 et R^2 représentent tous deux un radical alkyle.

2. Propanediamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'un au moins des radicaux R^1 , R^2 et R^3 répond à la formule :



dans laquelle n , m , Z et R^4 ont la signification donnée dans la revendication 1.

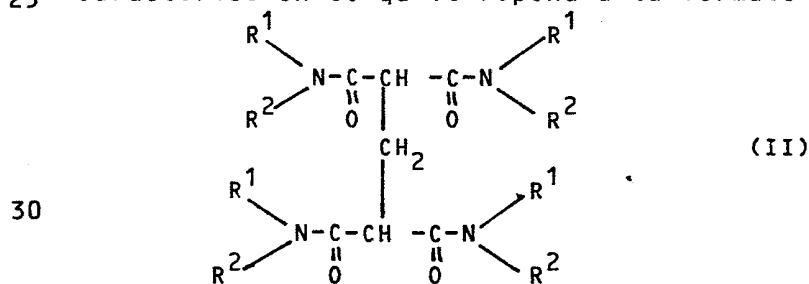
3. Propanediamide selon la revendication 2, caractérisé en ce que R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical octoxyéthyle et R^3 est un atome d'hydrogène.

4. Propanediamide selon la revendication 2, caractérisé en ce que R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical butyle et R^3 est un radical choisi parmi les radicaux éthoxyéthyle, butoxyéthyle, hexoxyéthyle et hexoxyéthoxyéthyle.

5. Propanediamide selon la revendication 2, caractérisé en ce que R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical octyle et R^3 est le radical hexoxyéthyle.

6. Propanediamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est le radical méthyle, R^2 est le radical butyle et R^3 est le radical butyle ou le radical hexyle.

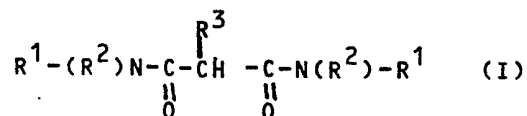
7. Propanediamide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (II) :



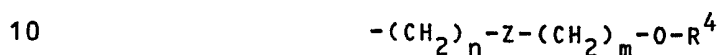
dans laquelle R^1 est le radical méthyle et R^2 est le radical butyle.

8. Procédé de préparation d'un propanediami-

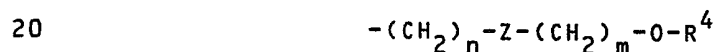
de pentasubstitué répondant à la formule :



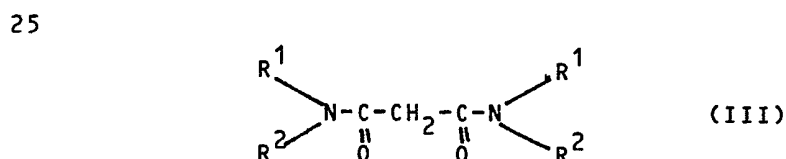
5 dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical de formule :



dans laquelle R^4 est un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 6, Z est une simple liaison ou un atome d'oxygène et m est un nombre entier allant de 1 à 6, à condition que Z soit une simple liaison lorsque n est égal à 0 ; et R^3 représente un radical alkyle de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical de formule :

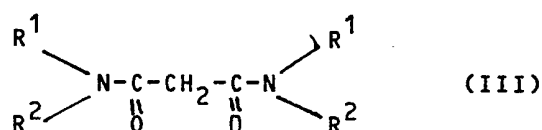


dans laquelle n , m , Z et R^4 ont la signification donnée ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un propanediamide tétrasubstitué de formule :

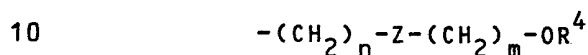


30 dans laquelle R^1 et R^2 ont la signification donnée ci-dessus avec un halogénure de formule R^3X dans laquelle X représente un atome d'halogène, en présence d'agents métallants tels que le *n*-butyl lithium ou le *t*-butyl lithium.

35 9. Procédé de préparation d'un propanediamide tétrasubstitué utilisable en particulier dans le procédé selon la revendication 8 et répondant à la formule (III) :



5 dans laquelle R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical de formule :



dans laquelle R^4 est un radical alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 6, Z est une simple liaison ou un atome d'oxygène et m est un nombre entier allant de 1 à 6 à condition que Z soit une simple liaison lorsque $n=0$, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'amine secondaire de formule $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$ avec un malonate d'alkyle en présence d'un catalyseur.

20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le nombre d'atomes de carbone des radicaux R^1 et/ou R^2 est supérieur à 4.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le catalyseur est l'hydroxypyridine.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'on opère à une température de 140 à 170°C.

13. Procédé de préparation d'un propanedia-
30 mide pentasubstitué répondant à la formule :

