

(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
04 octobre 2018 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/177989 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 495/10 (2006.01) C08G 69/00 (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01)

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/057605

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :
26 mars 2018 (26.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1752589 28 mars 2017 (28.03.2017) FR

(71) Déposants : ECOLE POLYTECHNIQUE [FR/FR] ;
Route de Saclay, 91128 PALAISEAU (FR). CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
[FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75794 PARIS CEDEX 16
(FR).

(72) Inventeurs : ZARD, Samir ; 6, impasse des 4 Vents, 91190
GIF-SUR-YVETTE (FR). SIRE, Béatrice ; 2, rue du 11
Novembre Bâtiment B, 91120 PALAISEAU (FR).

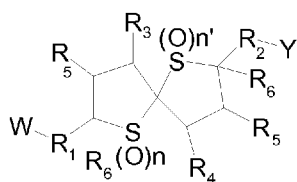
(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges,
75009 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TJ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: NEW DITHIOSPIROKETAL COMPOUNDS AND USE THEREOF

(54) Titre : NOUVEAUX COMPOSES DE TYPE DITHIOSPIROCETALS ET LEUR UTILISATION



NOUVEAUX COMPOSES DE TYPE DITHIOSPIROCETALS ET LEUR UTILISATION

La présente invention concerne de nouveaux composés tout particulièrement
5 utiles pour l'élaboration de nouveaux polymères.

Aujourd'hui, les polymères sont des matériaux considérés dans une grande diversité de domaines industriels tels que les transports, par exemple automobile, l'ameublement et l'électroménager, l'emballage, les revêtements, le bâtiment et les travaux publics, les sports et loisirs, le médical, ou encore l'électricité et l'électronique.

10 Les propriétés des polymères, qu'ils soient thermoplastiques, thermodurcissables ou encore élastomériques, sont avantageusement modulables à travers le choix des monomères considérés pour leur élaboration.

Pour des raisons évidentes, les industriels sont continuellement dans une démarche dynamique pour accéder à des nouveaux matériaux polymériques et/ou à des voies
15 de synthèse de polymères moins coûteuses et de mise en œuvre plus aisée.

En effet, certains monomères ne se prêtent pas à une polymérisation immédiate et peuvent nécessiter des fonctionnalisations préliminaires, parfois laborieuses et coûteuses, pour leur conférer une compatibilité requise, à l'obtention du polymère souhaité.

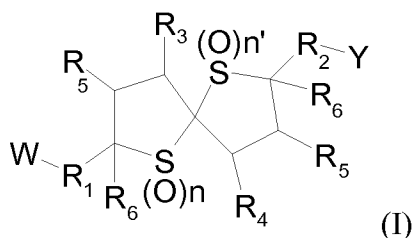
Par ailleurs, il est recherché aujourd'hui à privilégier des ressources naturelles
20 pour la synthèse des monomères et polymères correspondants.

En effet, avec un approvisionnement en pétrole à la baisse, la découverte de solutions alternatives pour produire des produits chimiques est de plus en plus importante. Environ 96 % des composés organiques actuellement utilisés sont dérivés de combustibles fossiles non renouvelables.

25 Or, la biomasse représente aujourd'hui un apport potentiel comme matière première pour former des entités monomériques, sous réserve de disposer d'une voie de synthèse aisée et peu coûteuse pour la valoriser.

Les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est possible de répondre efficacement aux attentes précitées sous réserve de considérer de nouvelles entités
30 monomériques.

Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, des composés de formule (I) :



dans lesquels :

- W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

5 -R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs groupes choisis parmi un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle éventuellement substitués ;

10 -R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-n et n', identiques ou différents, sont égaux à 0, 1 ou 2 ;

lesdits composés de formule (I) pouvant être sous toutes les formes isomères, en particulier racémiques, énantiomères et diastéréoisomères.

20 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation de ces composés à titre de composés monomériques.

La présente invention concerne également des polymères dérivant de l'homopolymérisation ou la copolymérisation d'au moins un composé de formule (I) tel que décrit ci-dessus.

Les composés selon l'invention s'avèrent avantageux à plusieurs titres.

25 Tout d'abord, à la différence des composés actuellement mis en œuvre pour la préparation de polymère, leur synthèse est aisée et ne nécessite pas un nombre très élevé d'étapes.

Ils présentent l'avantage de pouvoir être préparés à partir de matières premières issues de la biomasse, et d'être ainsi en accord avec les principes de la chimie durable.

En outre, comme il ressort des exemples ci-après, les composés selon l'invention permettent de préparer des polymères très variés, selon l'application recherchée.

5 Les polymères synthétisés à partir des composés selon l'invention présentent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, et une très bonne stabilité chimique.

De plus, la variété des substitutions possibles au niveau du composé monomérique de formule (I) permet une grande modulation de la structure et par conséquent de ses propriétés. Les polymères peuvent en particulier être préparés à partir d'un ou
10 plusieurs composés de formule (I).

Les inventeurs ont également découvert que le motif bicyclique comprenant les atomes de soufre dans la formule (I) permet d'obtenir de très bonnes propriétés en termes de rigidité des polymères.

15 D'autres caractéristiques, variantes et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... », sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont
20 incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

DEFINITIONS

25 Dans le cadre de la présente invention :

- un groupe fonctionnel désigne tout groupe chimique appartenant à une classe de composés organiques caractérisée par des propriétés chimiques. On peut citer à titre d'exemple de groupe fonctionnel : des amides, des acyles, des alkoxy, des nitriles, des aryles, des hétéroaryles, des alkenyles, des carbonyles, des thiocarbonyles, des carboxyles, des
30 thiocarboxyles, des carbamyles, des thiocarbamyles, des thiocarbamides, des alcools, des thiols, ou encore des amines substitués ou non ;

En particulier, un atome d'hydrogène n'est pas un groupe fonctionnel au sens de l'invention.

- un groupe non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio désigne tout groupe ne réagissant pas chimiquement avec une fonction thiocarbonylthio ;
- 5 - un groupe polymérisable désigne un groupe susceptible de se lier pour former un polymère,
- un groupe ou un radical substitué désigne un groupe ou un radical modifié par ajout d'un groupe fonctionnel tel que défini ci-dessus ;
- une forme isomère désigne les racémiques, les énantiomères, les
- 10 diastéréoisomères, les épimères, les tautomères ainsi que les isomères de conformation ;
- une forme racémique désigne un mélange de deux énantiomères dans un rapport 55:45 à 45:55 ;
- une entité ou un composé monomérique désigne une entité ou un composé susceptible de s'assembler pour former un polymère ;
- 15 - un groupe partant désigne un groupement chimique qui peut être facilement détaché du reste du composé, notamment par substitution. A titre de groupe partant, on peut citer les halogènes, tels que le chlore, le brome ou l'iode, un groupe sulfonate tel qu'un mésylate, un triflate ou encore un tosylate ;
- « C_t-C_z » désigne une chaîne carbonée pouvant avoir de t à z atomes de
- 20 carbone où t et z peuvent prendre par exemple les valeurs de 1 à 25 ; par exemple C₁-C₃ est une chaîne carbonée qui peut avoir de 1 à 3 atomes de carbone ;
- un alkyle désigne un groupe aliphatique saturé monovalent linéaire ou ramifié, pouvant par exemple comprendre de 1 à 25 atomes de carbone. A titre d'exemples, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tertbutyle,
- 25 etc. ;
- une chaîne alkyle désigne un groupe alkyle divalent saturé linéaire ou ramifié pouvant par exemple comprendre de 1 à 25 atomes de carbone ;
- un aryle ou un cycle aromatique désigne un groupe aromatique mono-, bi- ou tricyclique comprenant par exemple entre 6 et 14 atomes de carbones. A titre d'exemples de
- 30 groupes aryles ou cycles aromatiques, on peut citer les groupes phényle, naphthyle, etc. ;
- un hétéroaryle ou un cycle hétéroaromatique désignent un groupe hétérocyclique mono-, bi- ou tricyclique aromatique de 5 à 14 chaînons contenant de 1 à 8

hétéroatomes choisis par exemple parmi l'oxygène, le soufre et l'azote. A titre d'exemples de groupes hétéroaryles ou de cycles hétéroaromatiques, on peut citer les groupes pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyrazole, oxadiazole, thiazole, imidazole, benzothiophène, quinine, indole, etc. ;

5 - un cycloalkyle désigne un groupe mono- ou bi- cyclique non aromatique, insaturé, saturé ou partiellement insaturé, de 3 à 7 chaînons. A titre d'exemples, on peut citer les groupes cyclopropyle, cyclopropene, cyclobutyle, cyclobutene, cyclopentyle, cyclopentene, cyclohexyle, etc.

 - un hétérocycloalkyle désigne un groupe mono- ou bi- cyclique non
10 aromatique, insaturé, saturé ou partiellement insaturé, comprenant de 3 à 7 chaînons, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis par exemple parmi l'oxygène, le soufre et l'azote. A titre d'exemples, on peut citer les groupes azétidinyle, pyrrolidinyle, pipéridinyle, morpholinyle, thiomorpholinyle, pipérazinyle, homopipérazinyle, dihydro-oxazolyle, dihydro-thiazolyle, dihydro-imidazolyle, dihydro-pyrrolyle ou tétrahydro-pyridinyle, etc.

15 - un alkoxy désigne un radical -O-alkyle où le groupe alkyle est tel que précédemment défini ;

 - un alkylthio désigne un radical -S-alkyle où le groupe alkyle est tel que précédemment défini ;

 - un aryloxy désigne un radical -O-aryle où le groupe aryle est tel que
20 précédemment défini ;

 - un arylthio désigne un radical -S-aryle où le groupe aryle est tel que précédemment défini ;

 - une fonction thiocarbonylthio désigne une fonction -S-C(=S)- ;

 - une fonction carbonyle désigne un groupe comprenant une fonction -C(=O).

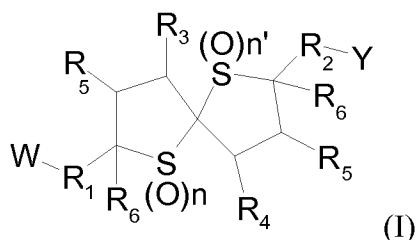
25 A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les esters, les carbamates, les amides, les urées, etc. ;

 - un métal alcalin désigne un métal alcalin de la colonne 1 du tableau périodique des éléments, à l'exception de l'hydrogène. A titre de métal alcalin, on peut citer le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium ou le francium ;

30 - un alcalino-terreux ou un métal alcalino-terreux désigne les six éléments chimiques du 2^{ème} groupe du tableau périodique des éléments. A titre d'alcalino-terreux, on peut citer le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum ou le radium.

COMPOSES SELON L'INVENTION

Comme mentionné précédemment, la présente invention concerne des composés de formule (I) :



5 dans lesquels :

-W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou
10 de silicium, et/ou par un ou plusieurs groupes choisis parmi un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle éventuellement substitués ;

-R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un
15 hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-n et n', identiques ou différents, sont égaux à 0, 1 ou 2 ;

20 lesdits composé de formule (I) pouvant être sous toutes les formes isomères, en particulier racémiques, énantiomères et diastéréoisomères.

De préférence, W et Y sont des groupes fonctionnels polymérisables.

De préférence, dans les composés selon l'invention, W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel choisi parmi -OR, -COOR, -C(=O)R,
25 -CO-O-CO-R, -CO-O-NRR', -O-COOR, -NRR', -CN, -CR=NR', -CO-NRR', -CO-NR-OR',
-NR-COOR', -NR-CO-NR'R'', -N=C=O, -SR ou -S(=O)R, -S(=O)₂R, -S(=O)₂OR-, S(=O)₂NRR', -P(=O)(OR)₂, -P(=O)(OR)(NR'R''), -P(=O)(NRR')₂, avec R, R' et R'',

identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un C₁-C₁₂-alkyle, ou un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle.

Plus préférentiellement, W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel choisi parmi -OR, -COOR, -NR-COOR' ou -NRR', avec R et R', identiques ou
5 différents, représentant un atome d'hydrogène ou un C₁-C₁₂-alkyle.

Selon un mode de réalisation préféré, dans les composés selon l'invention, R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent une chaîne C₁-C₁₅-alkyle, et de préférence une chaîne C₁-C₁₀-alkyle.

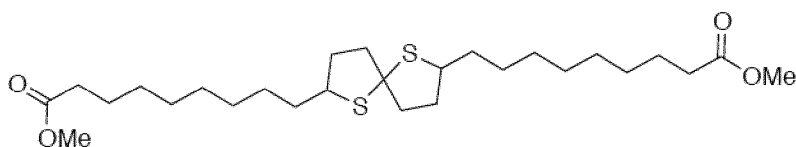
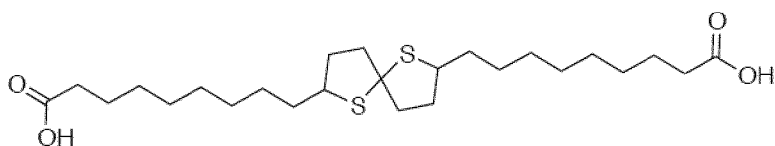
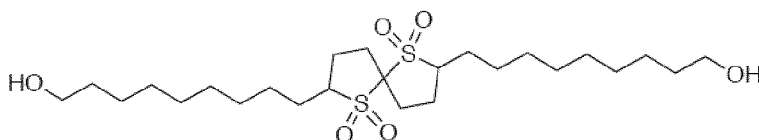
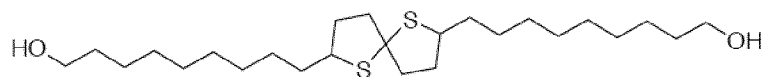
De préférence, dans les composés selon l'invention, R₃ et R₄ représentent un
10 atome d'hydrogène.

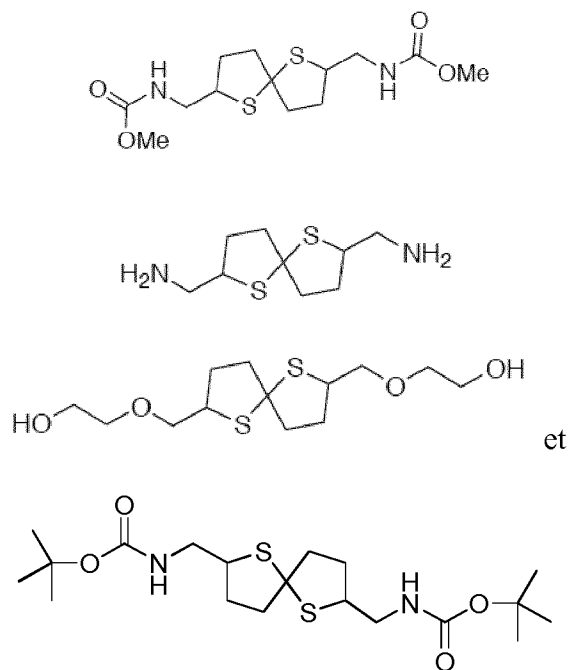
De préférence, dans les composés selon l'invention, R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré, dans les composés selon l'invention, n et n' sont identiques, et en particulier sont égaux à 0 ou 2.

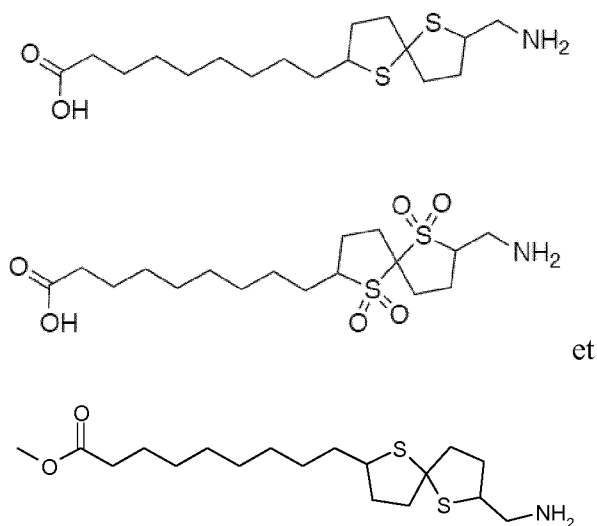
De préférence, dans les composés selon l'invention, W et Y sont identiques, et
15 R₁ et R₂ sont identiques.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés de formule (I) sont choisis parmi :





- 5 De préférence, dans les composés selon l'invention, W et Y sont différents.
- Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés de formule (I) sont choisis parmi :



10

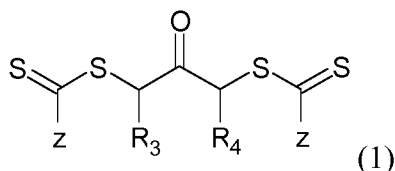
La présente invention concerne également les composés de formule (I) pour lesquels les définitions de W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et/ou n telles que définies ci-dessus sont combinées entre elles.

15

PROCEDES DE PREPARATION

Selon un de ses aspects, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé tel que défini précédemment, dans lequel W et Y sont identiques, et R₁ et R₂ sont identiques, comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 **A)** Mettre en contact un composé de formule (1) suivante :

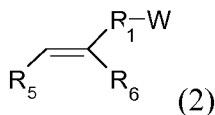


dans lequel :

- R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle éventuellement substitués par une fonction carbonyle ; et

- Z représente un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle, un hétéroaryle, un C₁-C₁₀-alkoxy éventuellement substitué, un aryloxy éventuellement substitué, un C₁-C₁₀-alkylthio éventuellement substitué, un arylthio éventuellement substitué, ou un radical NRR' avec R et R', identiques ou différents, représentant un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle ou un hétéroaryle, et de préférence Z représente un C₁-C₁₀-alkoxy ou un radical aryloxy éventuellement substitué ;

avec au moins deux équivalents d'un composé (2) de formule suivante :



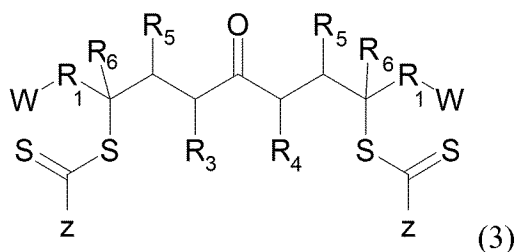
dans lequel :

- W représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

- R₁ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

- 5 en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (3) suivante :



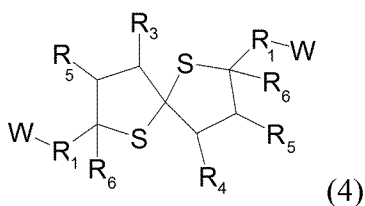
dans lequel W, Z, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

- B) i)** Chauffer le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) ou mettre en contact ledit composé (3) avec une base, en particulier choisie parmi la soude, la lithine (LiOH), la potasse, un alcoolate, l'ammoniaque ou une amine, de préférence choisie parmi l'éthylène diamine ou la pyrrolidine, et

ii) mettre en contact le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) avec un acide organique ou inorganique,

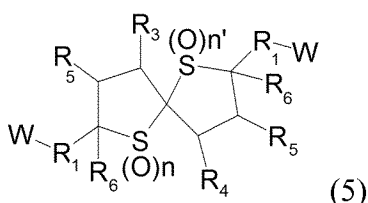
- 15 les étapes i) et ii) étant effectuées simultanément ou successivement, de préférence successivement dans l'ordre i) puis ii) ;

dans des conditions propices à la cyclisation dudit composé (3) pour former le composé (4) de formule suivante :



- 20 dans lequel W, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et

C) Optionnellement, mettre en contact ledit composé (4) avec un oxydant, en particulier un peracide, dans des conditions efficaces à la formation du composé (5) de formule suivante :



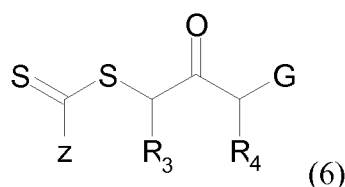
dans lequel W, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et n et n' sont identiques ou différents, et égaux à 1 ou 2.

Selon un mode particulier, le procédé comprend en outre une étape d'hydrolyse
5 du composé de formule (4) ou (5).

Selon un mode particulier, le procédé peut comprendre en outre une étape d'isolement du composé (3) à l'issue de l'étape A).

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne également un
10 procédé de préparation d'un composé tel que défini précédemment, dans lequel W et Y sont différents, comprenant au moins les étapes suivantes :

A') Mettre en contact un composé de formule (6) suivante :



dans lequel :

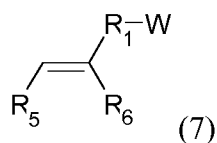
15 -R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-Z représente un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle
20 éventuellement substitué, un aryle, un hétéroaryle, un C₁-C₁₀-alkoxy éventuellement substitué, un aryloxy éventuellement substitué, un C₁-C₁₀-alkylthio éventuellement substitué, un arylthio éventuellement substitué, ou un radical NRR' avec R et R', identiques ou différents, représentant un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un

cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle ou un hétéroaryle, et de préférence Z représente un C₁-C₁₀-alkoxy ou un radical aryloxy éventuellement substitué ; et

-G représente un groupe partant, en particulier choisi parmi un chlore ou un brome, et de préférence un chlore ;

- 5 avec au moins un équivalent d'un composé (7) de formule suivante :



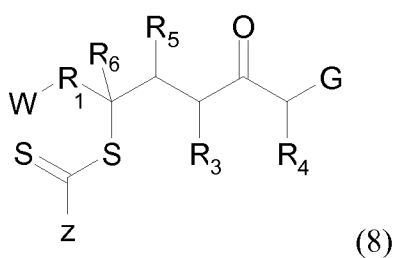
dans lequel :

-W représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

- 10 -R₁ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

- R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle
15 ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

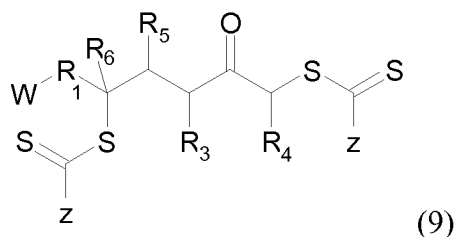
en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (8) suivante :



- 20 dans lequel W, Z, G, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

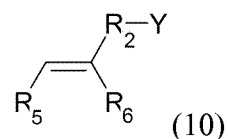
B') Mettre en contact ledit composé de formule (8) obtenu à l'issue de l'étape A') avec un sel du composé thiocarbonylthio de formule ZC(=S)SM, dans laquelle Z est tel que défini ci-dessus et M représente un métal alcalin, un alcalino-terreux ou un ammonium, et

de préférence un sodium ou un potassium, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (9) suivante :



dans lequel W, Z, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

- 5 C') Mettre en contact ledit composé de formule (9) obtenu à l'issue de l'étape B') avec au moins un équivalent d'un composé (10) de formule suivante :



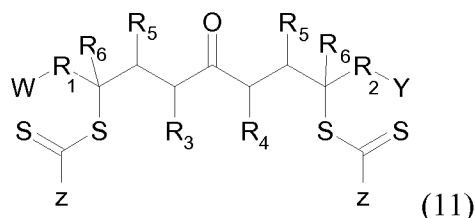
dans lequel :

- 10 -Y est différent de W dans la formule (9) telle que définie ci-dessus et représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₂ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

- 15 -R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

- 20 en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (11) suivante :



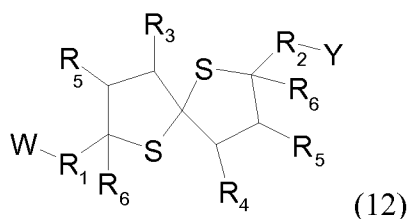
dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et Z sont tels que définis ci-dessus ;

D') i) Chauffer le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) ou mettre en contact ledit composé (3) avec une base, en particulier choisie parmi la soude, la lithine (LiOH), la potasse, un alcoolate, l'ammoniaque ou une amine, de préférence choisie parmi l'éthylène diamine ou la pyrrolidine, et

ii) mettre en contact le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) avec un acide organique ou inorganique,

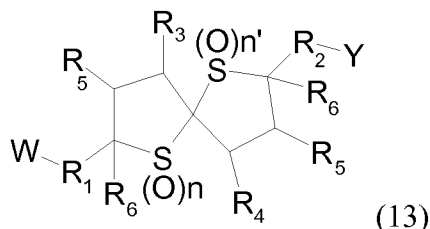
les étapes i) et ii) étant effectuées simultanément ou successivement, de préférence successivement dans l'ordre i) puis ii) ;

10 dans des conditions propices à la cyclisation dudit composé (11) pour former le composé (12) de formule suivante :



dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

E') Optionnellement, mettre en contact ledit composé (12) avec un oxydant, en particulier un peracide, dans des conditions efficaces à la formation du composé (13) de formule suivante :



dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et n et n' sont identiques ou différents, et égaux à 1 ou 2.

20 Selon un mode particulier, le procédé comprend en outre une étape d'isolation du composé (11) à l'issue de l'étape C').

De préférence, dans les procédés décrits ci-dessus, l'initiateur physicochimique est choisi parmi les agents peroxydiques, les agents sensibles à la lumière visible ou la lumière UV, et de préférence est un peroxyde, en particulier le peroxyde de dilauroyle ou le peroxyde de di-*t*-butyle.

- 5 Selon un mode particulier, dans les procédés selon l'invention, l'étape A) ou A') est réalisée dans un milieu solvant.

En particulier, le solvant est choisi parmi l'eau, l'acétate d'éthyle, l'alcool *t*-butylique, le chlorobenzène, le *t*-butyle méthyle éther, l'acide acétique, le 1,2-dichloroéthane, ou un alcane tel que le cyclohexane, l'heptane ou l'octane.

- 10 De préférence, le solvant est choisi parmi l'eau ou l'acétate d'éthyle, et plus préférentiellement est l'acétate d'éthyle.

Selon un autre mode particulier, dans les procédés selon l'invention, l'étape A) ou A') est réalisée sans milieu solvant annexe. Par exemple, dans ce mode de réalisation particulier, le composé de formule (2), (7) ou (10) peut jouer le rôle de solvant.

- 15 Lorsque les étapes B) i) ou D') i) des procédés décrits ci-dessus mettent en œuvre une étape de chauffage, ledit chauffage est en particulier effectué à une température comprise entre 100 °C et 230 °C, et de préférence entre 140 °C et 180 °C.

- 20 Ce mode de réalisation s'avère particulièrement avantageux à l'échelle industrielle. En effet, à cette échelle, l'étape de chauffage peut être couplée à l'addition radicalaire.

Selon un mode particulier, dans les procédés selon l'invention, la base est choisie parmi la soude, la lithine (LiOH), la potasse, un alcoolate, l'ammoniaque, ou une amine, de préférence choisie parmi l'éthylène diamine ou la pyrrolidine.

- 25 De préférence, la base est choisie parmi l'éthylène diamine et/ou la pyrrolidine.

Selon un mode de réalisation préféré, la base est l'éthylène diamine.

Selon un mode de réalisation préféré, la base est la pyrrolidine. L'utilisation de la pyrrolidine permet avantageusement d'obtenir le composé recherche sans odeur de sous-produits soufrés.

Selon un mode particulier, dans les procédés selon l'invention, l'acide organique ou inorganique est par exemple choisi parmi HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, l'acide acétique, l'acide citrique, le KHSO₄ ou encore le NaHSO₄.

5 Selon un mode particulier, dans les procédés selon l'invention, l'oxydant est par exemple choisi parmi un peracide, un perborate, l'eau oxygénée en présence d'acide ou de catalyseur, un périodate, un permanganate, un persulfate, l'oxone ou encore l'ozone.

De préférence, l'oxydant est un peracide.

10 Selon un mode de réalisation préféré, les procédés selon l'invention comprennent une étape d'oxydation (étape C) ou E')), successivement aux étapes B) ou D') pour former le composé (5) ou (13). En d'autres termes, l'étape d'oxydation s'effectue avant une éventuelle polymérisation du composé (4) ou (12). Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque n et/ou n' sont égaux à 0 ou 2.

15 Selon un autre mode de réalisation, le composé (4) ou (12) est polymérisé et les polymères subissent ensuite une étape d'oxydation. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque n et/ou n' sont égaux à 1.

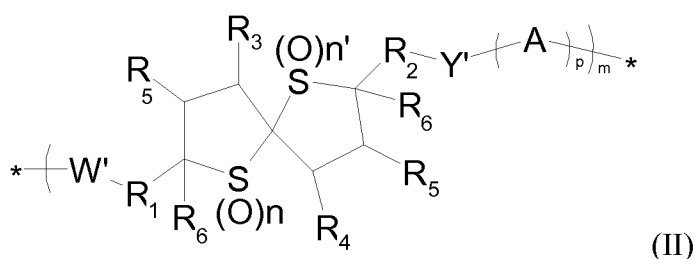
POLYMERES

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé tel que défini ci-dessus à titre de composé monomérique.

20 Ainsi, la présente invention concerne également les polymères dérivant de l'homopolymérisation ou la copolymérisation d'au moins un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

25 On entend par « copolymère », un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères distincts, par exemple de deux types de monomères de formule (I) distincts ou d'un monomère de formule (I) et d'un monomère (A) tel que défini ci-après.

De préférence, les polymères selon l'invention sont de formule (II) :



dans lesquels :

-W' et Y', identiques ou différents, dérivent d'un groupe fonctionnel tel que défini précédemment ;

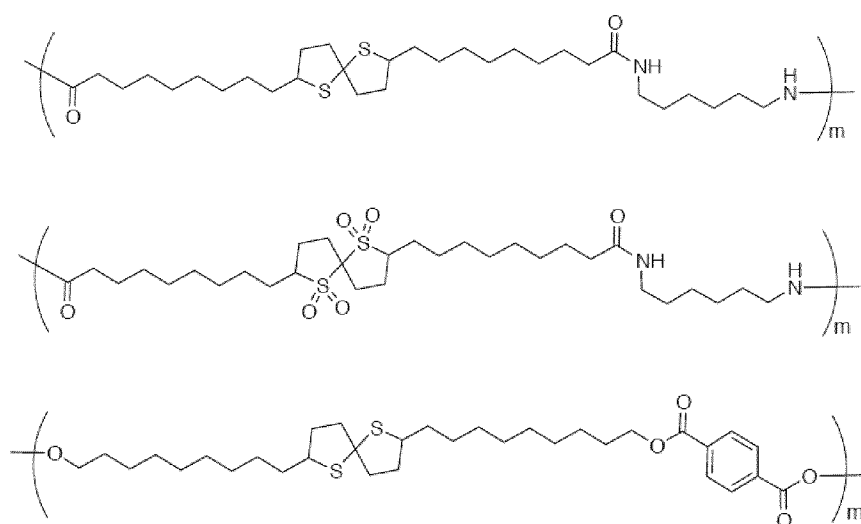
5 -A représente une entité monomérique distincte d'une entité monomérique dérivée d'un composé tel que défini précédemment ;

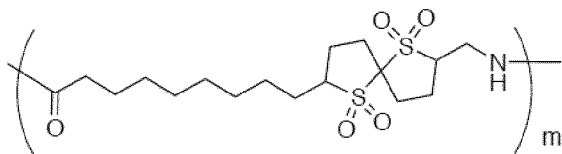
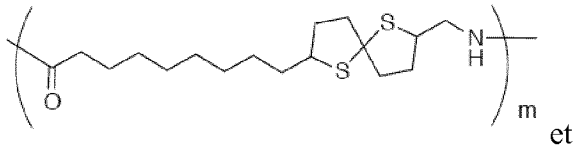
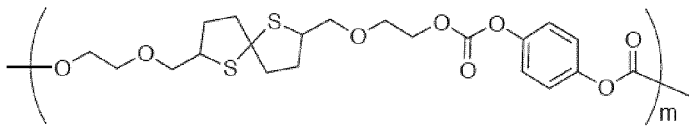
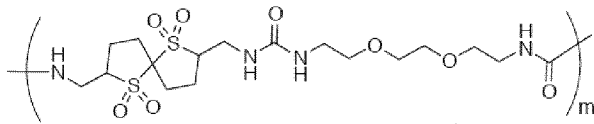
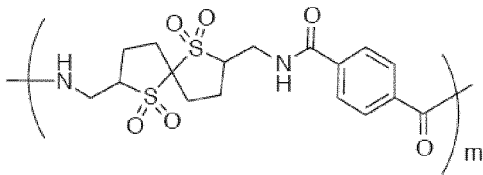
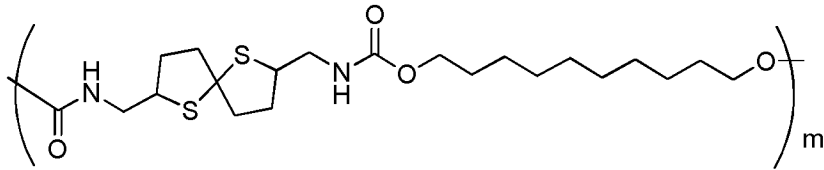
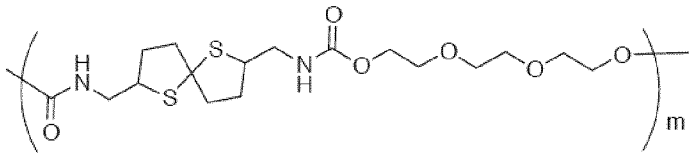
-p est égal à 0 ou 1 ;

-R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, n et n' sont tels que définis précédemment.

Selon un mode préféré, W' et Y' sont choisis parmi -O-, -CO-O-, -C(=O)-, 10 -CO-O-CO-, -CO-O-NR-, -O-CO-O-, -NR-, -CR=N-, -CO-NR-, -CO-NR-O-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR'-, -S- ou -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂O-, -S(=O)₂NR-, -P(=O)(OR)O-, -P(=O)(OR)NR', -P(=O)(NRR')NR'-, avec R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un C₁-C₁₂-alkyle, ou un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle.

Selon un mode particulièrement préféré, les polymères selon l'invention sont 15 choisis parmi :





APPLICATIONS

La présente invention concerne également l'utilisation des composés et des polymères tels que décrits ci-dessus.

Par exemple, les composés de formule (I) peuvent être utiles à titre de
5 tensioactifs.

Comme indiqué précédemment, la présente invention concerne également l'utilisation des composés de formule (I) à titre de composé monomérique.

Les polymères selon l'invention peuvent être des thermoplastiques, thermodurcissables ou des élastomères.

10 Les polymères peuvent en particulier être utilisés dans les domaines classiques bien connus de l'homme du métier, selon les propriétés du polymère obtenu, en particulier selon les propriétés mécaniques et thermiques.

Les propriétés des polymères peuvent être facilement modulées selon le choix des substituants. Par exemple, lorsque n et n' sont égaux à 0, le motif dithiospirocétal sera
15 non polaire et hydrophobe et lorsque n et n' sont égaux à 1 ou 2, le motif dithiospirocétal sera polaire et plutôt hydrophile.

Par exemple, les polymères selon l'invention peuvent être utiles à titre de matières premières pour la fabrication de fibres poreuses, de plastifiants pour les traitements des surfaces, pour le couchage du papier, pour l'hydrofugation du cuir, à titre de résines pour
20 les adhésifs, les peintures, les lasures, les vernis et les revêtements anti-corrosion pour les métaux, à titre d'adjuvants et/ou de stabilisants pour d'autres polymères, d'émulsifiants et/ou de gélifiants pour les crèmes et les détergents, etc.

Les exemples et figure présentés ci-dessous sont uniquement donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

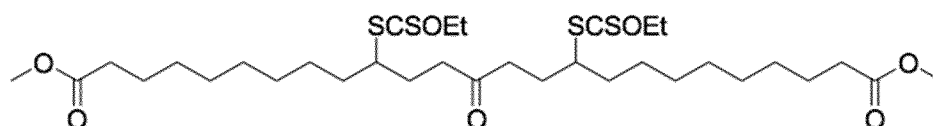
FIGURE 1 : courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) du polymère préparé en exemple 10.

5

EXEMPLES

EXEMPLE 1

10 *Préparation du diméthyl 10,16-bis((ethoxycarbonothioyl)thio)-13-oxopentacosanedioate selon la méthode I ou II*



Méthode I :

15 Un mélange de bisxanthate O,O'-diéthyl S,S'-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de méthyl-10-undecenoate (4,7 mL ; 20,8 mmol ; 2,6 équivalent) dans l'acétate d'éthyle (4 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Du peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,320 g) est ensuite ajouté.

20 La réaction est suivie sur chromatographie sur couche mince (ccm) (éther de pétrole/AcOEt : 8/2).

Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 10/0 à 85/15) pour donner 4,4 g (78 %) de produit de di-addition sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

25 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4,69-4,59 (qd, $J = 7,2$, 4H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 3,75-3,68 (m, 2H, 2CHS) ; 3,67 (s, 6H, 2OMe) ; 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$) ; 2,30 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$) ; 2,11-2,02 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,85-1,75 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,67-1,58 (m, 9H, CH_2 , 4,5 CH_2) ; 1,44-1,41 (m+t, $J = 7,1$ Hz, 9H, 1,5 CH_2 , $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 1,28 (bs, 16H, 8CH_2).

^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 214,6 (2CS) ; 209,1 (CO) ; 174,3 (2CO₂Me) ; 69,9 (2OCH₂CH₃) ; 51,5 ; 51,11 ; 51,09 (2CHS, 2OMe) ; 39,9 ; 34,7 ; 34,1 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,1 ; 28,0 ; 26,8 ; 24,9 (2OCH₂) ; 13,8 (2OCH₂CH₃).

HRMS (M)⁺ calculé pour C₃₃H₅₈O₇S₄ : 694,3065 ; trouvé : 694,3072.

5

Méthode II :

Un mélange de bisxanthate *O,O'*-diethyl *S,S'*-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de méthyl-10-undecenoate (5,42 mL ; 24,15 mmol ; 3 équivalents) est mis dans un tube fermé et chauffé à 130-140 °C pendant 10 minutes.

10

Le peroxyde de di-*tert*-butyle (10 mol% ; 0,15 mL) est ensuite ajouté.

La réaction est suivie sur chromatographie sur couche mince (ccm) (éther de pétrole /AcOEt : 8/2).

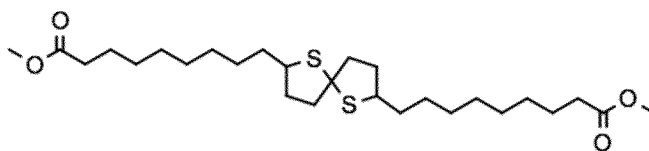
Après 5 heures de chauffage à 130-140°C, l'excès des réactifs est évaporé sous flux d'azote à 120 °C.

15

La ¹HRMN montre que le dixanthate est obtenu pur sous forme d'une huile avec un rendement quasi quantitatif.

Préparation du diméthyl 9,9'-(1,6-dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diyl)dinonanoate selon la méthode I' ou II'

20



Méthode I' :

A une solution dégazée de dixanthate obtenu ci-dessus (3,2 g ; 4,61 mmol) dans l'éthanol (5 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (1,23 mL ; 4 équivalents).

25

Le mélange réactionnel est mis sous agitation à 0 °C jusqu'à totale disparition du dixanthate de départ (ccm : éther de pétrole/diéthyl éther : 6/4).

Le mélange est ensuite neutralisé avec une solution d'acide citrique et extrait trois fois avec de l'éther de pétrole pour conduire au dithiospirocétal (1,38 g) qui est

directement traité par KHSO_4 (1 g) dans le cyclohexane (20 mL) à température ambiante pendant une nuit pour assurer une complète cyclisation.

Le dithiospirocétal est isolé sous forme de diastéréoisomères après filtration et évaporation du solvant.

5 Le solide (1,3 g) est recristallisé dans le méthanol pour donner le produit souhaité (1,2 g ; 52 % sur deux étapes) sous forme de cristaux blancs.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 3,67 (s, 6H, 2OMe) ; 3,64 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,56 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,40 (m, 1H, CHS) ; 2,41-2,05 (m+t, 10H, 5 CH_2) ; 1,85-1,43 (m, 10H, 5 CH_2) ; 1,27 (bs, 20H, 10 CH_2).

10 ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 174,4 (2 CO_2Me) ; 75,1 ; 74,7 ; 74,0 (CqS) ; 51,9 ; 51,7, 51,0 (CHS) ; 51,5 (2OMe) ; 48,3 ; 47,4 ; 47,0 ; 46,1 ; 37,9 ; 37,75 ; 37,71 ; 37,0 ; 36,8 ; 36,76 ; 36,71 ; 34,2 ; 29,47 ; 29,45 ; 29,36 ; 29,24 ; 29,17 ; 29,06 ; 28,9 ; 25,0 (20 CH_2).

HRMS calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{S}_2$: 500,2994 ; trouvé : 500,2989.

15

Méthode II' :

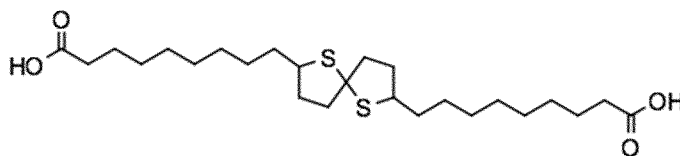
A une solution dégazée de dixanthate obtenu ci-dessus (0,4 g ; 0,57 mmol) dans l'éthanol (2 mL) est ajouté à 0 °C de la pyrrolidine (0,15 mL ; 3 équivalents).

20 Le mélange réactionnel est mis sous agitation à 0 °C jusqu'à totale disparition du dixanthate de départ (ccm : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 8/2).

Le mélange est ensuite acidifié avec une solution éthanolique de HCl.

25 Après évaporation de l'éthanol sous un courant d'azote, extraction au diéther, séchage sur sulfate de sodium et évaporation sous pression réduite du solvant, l'huile obtenue est cristallisée dans l'éther de pétrole pour conduire au dithiospirocétal sous forme de diastereoisomères.

La ^1H RMN est identique au dithiospirocétal isolé précédemment (Méthode I').

EXEMPLE 2*Préparation de l'acide 9,9'-((2S,5R)-1,6-Dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diyl)dinonanoïque*

5 Un mélange de bisxanthate O,O'-diethyl S,S'-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de 10-undecenoic acid (3,86 g ; 20,8 mmol ; 2,6 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (4,7 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Du peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,320g) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est mis à reflux pour 3 heures.

10 On ajoute ensuite 5 mol% de DLP (0,16 g) et on laisse le mélange réactionnel au reflux pendant 3 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est dissous dans l'éthanol (8 mL).

La solution est dégazée et de l'éthylènediamine (2,15 mL ; 4 équivalents) est ajoutée à 0°C.

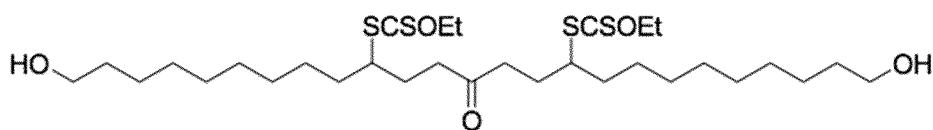
15 Le milieu réactionnel est laissé toute la nuit au réfrigérateur puis acidifié avec une solution aqueuse HCl (6N).

Après filtration de la solution, le filtrat est extrait trois fois à l'éther diéthylique et une solution saturée de NaCl. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, filtrées et évaporées pour donner un résidu qui est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient d'élution (éther de pétrole/Et₂O : 10/0 à 1/9) pour donner 0,850 g (22 % sur trois étapes) de dithiospirocétal sous forme d'un mélange de diastéréoisomères après recristallisation dans le méthanol.

25 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 9,89 (bs, 2H, 2 COOH) ; 3,64 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,55 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,40 (m, 1H, CHS) ; 2,38-2,06 (t + m, J = 7,5 Hz, 10H, 5CH₂) ; 1,88-1,47 (m, 10H, 5CH₂) ; 1,27 (bs, 20H, 10CH₂).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 180,4 (2CO) ; 75,2 ; 74,8 ; 74,0 (CqS) ; 51,9 ; 51,7 ; 51,1 (2CHS) ; 48,3 ; 47,4 ; 47,0 ; 46,1 ; 37,9 ; 37,8 ; 37,7 ; 37,0 ; 36,9 ; 36,8 ; 36,7 ; 34,2 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,06 ; 29,03 ; 28,9 ; 24,7.

HRMS calculé pour C₂₅H₄₄O₄S₂ : 472,2681 ; trouvé : 472,2679.

EXEMPLE 3Préparation du *S,S'*-(1,25-Dihydroxy-13-oxopentacosane-10,16-diyl) *O,O'*-diéthyl dicarbonodithioate

Un mélange de bisxanthate *O,O'*-diéthyl *S,S'*-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de 10-undecenol (3,87 mL ; 19,33 mmol ; 2,4 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (4 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Le peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol%, 0,320g) est ensuite ajouté.

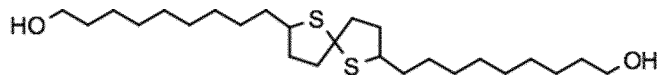
Puis, chaque 2 heures, 5 % (0,16 g) de DLP soit (2 x 0,16 g) sont ajoutés.

La réaction, suivie sur ccm (éther de pétrole/Et₂O : 7/3) est terminée après un ajout total de 20 % de DLP.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/Et₂O : 10/0 à 0/10) pour donner 4,3 g (84 %) de produit de di-addition sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 4,63 (qd, J = 7,1, 4H, 2OCH₂CH₃) ; 3,73-3,66 (m, 2H, 2CHS) ; 3,63 (t, J = 6,7 Hz, 4H, 2CH₂OH) ; 2,55 (t, J = 7,7 Hz, 4H, 2CH₂CO) ; 2,41 (bs, 2H, 2OH) ; 2,10-2,01 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,83-1,74 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,64 (q, J = 7,4 Hz, 4H, 2CH₂) ; 1,59-1,50 (m, 4H, 2CH₂) ; 1,41 (t, J = 7,1 Hz, 6H, 2OCH₂CH₃) ; 1,43-1,26 (m+s, 24H, 12CH₂).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 214,7 (2CS) ; 209,3 (CO) ; 70,0 (2OCH₂CH₃) ; 63,1 (2CH₂OH) ; 51,14 ; 51,11 (2CHS) ; 40,0 ; 39,9 ; 34,7 ; 32,7 ; 29,5 ; 29,43 ; 29,41 ; 28,0 ; 26,8 ; 25,7 (20CH₂) ; 13,9 (2OCH₂CH₃).

Préparation du 9,9'-((2S,5R)-1,6-Dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diyl)dinonanoic acid

A une solution dégazée de dixanthate obtenu ci-dessus (4,245 g ; 6,64 mmol) dans l'éthanol (7 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (1,77 mL ; 4 équivalents).

5 Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante jusqu'à totale disparition du bisxanthate de départ (ccm : éther de pétrole/diéthyl éther : 6/4).

Le mélange est ensuite neutralisé avec une solution de HCl (6N). Après filtration de la solution, le filtrat est extrait trois fois à l'éther diéthylique et une solution saturée de NaCl.

10 Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, filtrées et évaporées pour donner 2,6 g d'un solide blanc qui est recristallisé dans un mélange de diéthyl éther et éther de pétrole pour fournir 2,1 g (71 % sur deux étapes) de dithiospirocétal sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

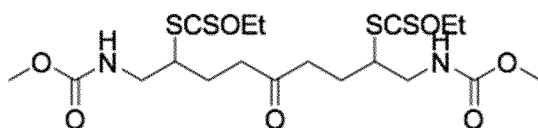
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 3,63 (t, J= 6,6 Hz, 4,5H, 2CH₂OH, 0,5CHS) ;
15 3,56 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,40 (m, 1H, CHS) ; 2,40-2,16 (2m, 4H, 2CH₂) ; 2,14-2,05 (m, 1H, CHH) ; 1,87-1,77 (m, 1H, CHH) ; 1,71-1,43 (m, 10H, 5CH₂) ; 1,26 (bs, 24H, 12CH₂).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 75,1 ; 74,7 ; 73,9 (CqS) ; 63,0 (2CH₂OH) ; 51,9 ;
51,7 ; 51,0 (2CHS) ; 48,3 ; 47,3 ; 46,9 ; 46,0 ; 37,9 ; 37,73 ; 37,70 ; 36,9 ; 36,8 ; 36,7 ; 36,6 ;
32,7 ; 29,55 ; 29,54 ; 29,49 ; 29,42 ; 29,05 ; 29,03 ; 28,92 ; 25,76 (20CH₂).

20 HRMS calculé pour C₂₅H₄₈O₂S₂ : 444,3091 ; trouvé : 444,3094.

EXEMPLE 4

25 Préparation du diméthyl (2,8-bis((éthoxycarbonothioyl)thio)-5-oxononane-1,9-diyl)dicarbamate



Un mélange de bisxanthate O,O'-diéthyl S,S'-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de Carbamic acid, N-2-propen-1-yl- methyl ester (2,77 g ; 3 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (4 mL) est mis à reflux sous azote pendant
30 10 minutes.

Le peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,320 g) est ensuite ajouté.

Puis, chaque 2 heures, 5 % (0,16 g) de DLP soit (2 x 0,16 g) sont ajoutés.

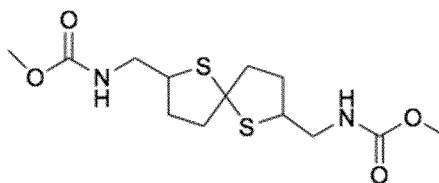
La réaction, suivie sur ccm (éther de pétrole /Et₂O : 7/3), est terminée après un ajout total de 20 % de DLP.

5 Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/Et₂O : 10/0 à 1/9) pour donner 2,65 g (62 %) de produit de diaddition sous forme d'huile et d'un mélange de diastereoisomères ainsi que 0,774 g (23 %) de produit de monoaddition.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 5,14 (bs, 2H, 2NH) ; 4,63 (q, J = 7,1 Hz, 4H, 10 2OCH₂CH₃) ; 3,84-3,77 (m, 2H, 2CHS) ; 3,65 (s, 6H, 2CO₂CH₃) ; 3,53-3,38 (m, 4H, 2CH₂N), 2,60 (t, J = 7,2 Hz, 4H, 2CH₂CO) ; 2,10-2,01 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,87-1,71 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,42 (t, J = 7,1 Hz, 6H, 2OCH₂CH₃).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 213,3 (2CS), 208,5 (CO), 157,2 (2NHCO₂), 70,5 (2OCH₂CH₃), 52,4, 51,1 (2CHS, 2OMe), 44,3 (2CH₂), 39,8 (2CH₂), 24,9 (2CH₂), 13,8 15 (2OCH₂CH₃).

Préparation du diméthyl (1,6-dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diylbis(méthylène))dicarbamate



A une solution dégazée de dixanthate obtenu ci-dessus (2,65 g ; 5 mmol) dans l'éthanol (5 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (1,34 mL ; 4 équivalents).

20 Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante durant 1 heure.

Le mélange est ensuite neutralisé avec une solution de HCl (6N).

Après filtration de la solution, le filtrat est extrait trois fois à l'éther diéthylique et une solution saturée de NaCl. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, 25 filtrées et évaporées pour donner 1,67 g d'un solide blanc qui est recristallisé dans un mélange de diétyl éther et d'éther de pétrole pour fournir 0,47 g (28 % sur deux étapes) de dithiospirocétal sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

Une purification des eaux mères sur une colonne de gel de silice utilisant comme éluant le diétyl éther a permis d'isoler 0,65 g (39 %) de dithiospirocétal soit au total 67 % 30 sur les deux étapes.

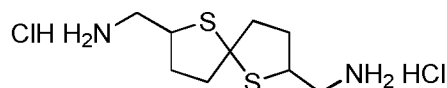
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 5,2 (bs, 1H, NH) ; 5,0 (bs, 1H, NH) ; 3,83-3,63 (m+bs, 8H, $2\text{CO}_2\text{Me}$, 2CHS) ; 3,48-3,15 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{NH}$) ; 2,37-2,27 (m, 2H, CH_2) ; 2,38-2,10 (m, 4H, 2CH_2) ; 1,95-1,78 (m, 2H, CH_2).

^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 157,2 ; 157,1 (2NHCO_2) ; 76,2, 75,7, 75,3 (CqS),
 5 52,3 ($2\text{CO}_2\text{Me}$) ; 50,8 ; 50,7 ; 50,4 ; 50,3 (2CHS) ; 47,1 ; 46,5 ; 46,0 ; 45,9 ; 45,80 ; 45,5 ; 33,38 ; 33,34 ; 33,33 ; 33,30 (6CH_2).

HRMS calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$: 334,1021 ; trouvé : 334,1016.

EXEMPLE 5

Préparation du 1,6-Dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diyl dimethanamine dihydrochloride



Une solution contenant le dérivé carbamate obtenu dans l'exemple précédent (0,2 g ; 0,59 mmol) et de l'éthanol (1 mL) et HCl 6N (2 mL) est mise à reflux jusqu'à
 15 disparition du produit de départ (ccm : Et_2O).

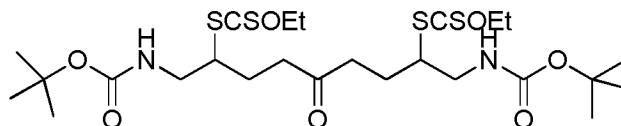
Après co-évaporation avec du toluène sous pression réduite, le résidu est cristallisé dans un mélange méthanol et diéther pour donner le dérivé diaminé sous forme de chlorhydrate et de mélange de diastéréoisomères.

^1H RMN (400 MHz, CD_4O) δ 3,89 - 3,81 (m, 1H, CHS), 3,76-3,67 (m, 1H, CHS), 3,62 (s, 1H, NH_2), 3,28 (s, 1H, NH_2), 3,24-3,13 (m, 2H, CH_2N), 3,09-2,97 (m, 2H, CH_2N), 2,47-2,18 (m, 6H, 3CH_2), 2,05-1,89 (m, 2H, CH_2).

^{13}C RMN (101 MHz, CD_4O) δ 77,6 ; 77,4 ; 77,2 (Cq) ; 52,5 ; 48,4 ; 48,3 ; 48,1 ; 48,0 (2CHS) ; 47,3 ; 47,2 ; 46,5 ; 46,0 ; 45,9 ; 45,8 ; 45,7 ; 37,9 ; 34,98 ; 34,93 ; 34,83 ; 34,79 (6CH_2).

EXEMPLE 6

Préparation du di-tert-butyl(2,8-bis((ethoxycarbonothioyl)thio)-5-oxononane-1,9-diyl)dicarbamate



Un mélange de bisxanthate O,O'-diethyl S,S'-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de tert-Butyl-N-allylcarbamate (3,04 g ; 2,4 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (4 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Le peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,320 g) est ensuite ajouté.

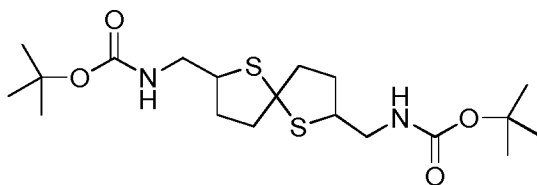
5 Après 2 heures, 5 % (0,16 g) de DLP sont rajoutés.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/Et₂O : 10/0 à 1/9) pour donner 1,52 g (31 %) de produit de di-addition sous forme d'huile et d'un mélange de diastéréoisomères ainsi que le produit de monoaddition (2,18 g ; 59 %).

10 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 4,88 (bs, 2H, 2NH) ; 4,63 (q, 4H, 2OCH₂CH₃) ; 3,80 (m, 2H, 2CHS) ; 3,45 (m, 2H, 2CHHNH) ; 3,34 (m, 2H, 2CHHNH) ; 2,60 (t, 4H, 2CH₂CO) ; 2,04 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,80 (m, 2H, 2CHHCHS) ; 1,44-1,40 (t+s, 24H, 2OCH₂CH₃, 2CMe₃).

15 ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 213,4 (2CS) ; 208,5 (CO) ; 155,9 (2NHCO₂) ; 79,6 (2CqMe₃) ; 70,4 (2OCH₂CH₃) ; 51,3 (2CHS) ; 43,7 (2CH₂) ; 39,8 (2CH₂) ; 28,4 (2Me₃) ; 25,1 (2CH₂) ; 13,8 (2OCH₂CH₃).

Préparation du di-tert-Butyl(1,6-dithiaspiro[4,4]nonane-2,7-diylbis(méthylène))dicarbamate



20 A une solution dégazée de dixanthate obtenu ci-dessus (1,38 g ; 2,25 mmol) dans l'éthanol (4 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (0,6 mL ; 4 équivalents).

Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante jusqu'à totale disparition du dixanthate de départ.

25 Le mélange est ensuite traité avec une solution d'acide citrique et extrait trois fois avec de l'éther diéthylique.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu (0,850 g) est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 7/3 à 3/7) pour conduire au dithiospirocétal (0,675 g ; 71 %).

30 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 4,94 (bs, 1H, NH) ; 4,80 (bs, 1H, NH) ; 3,83-3,72 (m, 1H, CHS) ; 3,69-3,64 (m, 1H, CHS) ; 3,44-3,31 (m, 2H, CH₂NH) ; 3,24 ; 3,19 (m, 1H,

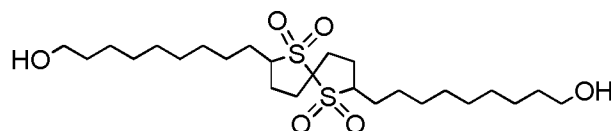
CHHNH) ; 3,14-3,07 (m, 1H, CHHNH) ; 2,38-2,09 (m, 4H, 2CH₂) ; 1,96-1,79 (m, 4H, 2CH₂) ; 1,44 (s, 18H, 2CMe₃).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 156,0 ; 155,9 (2NHCO₂) ; 79,5 (2CqMe₃) ; 76,1 ; 75,7 ; 75,3 (CqS) ; 51,0 ; 50,9 ; 50,6 (2CHS) ; 47,1 ; 46,5 ; 46,1 ; 45,6 ; 33,5 ; 33,4 (6CH₂) ; 28,6 ; 28,4 (CMe₃).

HRMS calculé pour C₁₉H₃₄N₂O₄S₂ : 418,1960 ; trouvé : 418,1957.

EXEMPLE 7

10 Préparation du 2,7-Bis(9-hydroxynonyl)-1,6-dithiaspiro[4,4]nonane 1,1,6,6-tetraoxide



A une solution de dithiospirocétal telle qu'obtenue à l'exemple 3 (0,15 g ; 0,34 mmol) dans le dichlorométhane (4 mL) sont ajoutés de l'acide *m*-chloroperbenzoïque à 75-70 % (0,35 g ; 4,2 équivalents).

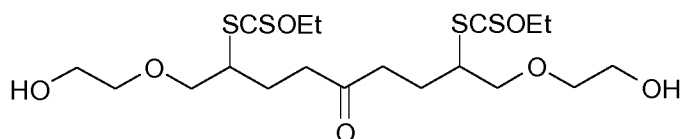
15 Le milieu réactionnel est mis sous agitation à température ambiante (ccm : ACOEt/éther de pétrole : 8/2) puis filtré.

Le filtrat est lavé avec une solution de bisulfite de sodium puis de bicarbonate de sodium et d'eau pour fournir la bis(sulfone) souhaitée sous forme d'un solide blanc et d'un mélange de diastéréoisomères avec un rendement quantitatif.

20 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 3,65 (t, J = 6,6 Hz, 4H, 2 CH₂OH) ; 3,57 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,46 (m, 0,5H, 0,5CHS) ; 3,17 (m, 1H, CHS) ; 2,87 – 2,67 (m, 2H, CH₂) ; 2,41 – 2,31 (m, 2H, CH₂) ; 2,13 – 1,93 (m, 6H, 3CH₂) ; 1,77 – 1,30 (m + bs, 32H, 16CH₂).

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 81,9 ; 81,0 ; 79,9 (Cq) ; 62,9 (2CH₂OH) ; 62,8 ; 59,2 ; 58,0 (2CHSO₂) ; 32,5 ; 29,8 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,1 ; 27,4 ; 27,0 ; 26,95 ; 26,92 ; 26,88 ; 26,82 ; 26,1 ; 26,0 ; 25,7 ; 24,6 ; 24,1 ; 23,6 ; 23,5 (20CH₂).

SM (ESI, m/z) 531 (M+Na)⁺.

EXEMPLE 8Préparation du *S,S'*-(1,9-Bis(2-hydroxyethoxy)-5-oxononane-2,8-diyl) *O,O'*-diethyl dicarbonodithioate

5

Un mélange de bisxanthate *O,O'*-diéthyl *S,S'*-(2-oxopropane-1,3-diyl) dicarbonodithioate (2,4 g ; 8,05 mmol) et de 2-Allyloxyethanol (2,57 mL ; 24,15 mmol ; 3 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (4 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Du peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,320 g) est ensuite ajouté.

10

La réaction est suivie sur chromatographie sur couche mince (ccm) (éther de pétrole/AcOEt : 4/6).

Après addition de 20 mol% au total de DLP, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 10/0 à 1/9) pour donner 2,67 g (66 %) d'une huile jaune clair correspondant au produit de di-addition sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

15

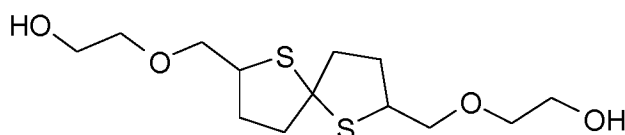
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4,63 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 3,94 – 3,87 (m, 2H, 2CHS) ; 3,73 – 3,69 (m + t, $J = 4,6$ Hz, 6H, $2\text{CH}_2\text{OH}$, 2CHHO) ; 3,64 – 3,53 (m, 6H, 2CHHO , $2\text{CH}_2\text{O}$) ; 2,60 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$) ; 2,45 (s, 2H, 2OH) ; 2,27 – 2,18 (m, 2H, 2CHHCBS) ; 1,88 – 1,78 (m, 2H, 2CHHCBS) ; 1,41 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

20

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 213,97 ; 213,95 (2CS) ; 209,1 (CO) ; 72,9 ; 72,4 ; 70,3 ($4\text{CH}_2\text{O}$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 61,8 ($2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 50,06, 50,03 (2CHS) ; 39,9 ($2\text{CH}_2\text{CO}$) ; 24,8 ($2\text{CH}_2\text{CHS}$) ; 13,9 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

HRMS ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$) $^+$ calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_5$: 258,1462 ; trouvé : 258,1464.

25

Préparation du 2,2'-((1,6-dithiaspiro[4.4]nonane-2,7-diylbis(méthylène))bis(oxy))diethanol

A une solution dégazée de S,S'-(1,9-Bis(2-hydroxyethoxy)-5-oxononane-2,8-diyl) O,O'-diethyl dicarbonodithioate (1 g ; 2 mmol) dans l'éthanol (4 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (0,53 mL ; 4 équivalents).

Le mélange réactionnel est mis sous agitation jusqu'à totale disparition du dioxanthate de départ.

Le mélange est ensuite traité avec une solution d'acide citrique et de NaCl et extrait trois fois avec de l'acétate d'éthyle.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 10/0, 4/6 et 0/10) pour donner 0,445 g (72%) d'une huile incolore et d'un mélange de diastéréoisomères.

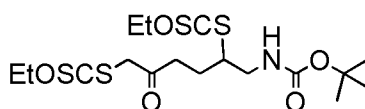
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 3,89 – 3,80 (m, 1H, CHS) ; 3,77 – 3,49 (m, 13H, CHS, 4 CH_2OCH_2 , 2 CH_2OH) ; 2,42 – 1,86 (m, 4 CH_2 , 2OH).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 75,5 ; 75,1 ; 75,0 ; 74,9 ; 74,8 (CqS, 2 CH_2O) ; 72,4 ; 72,3 ; 72,2 (2 CH_2O) ; 61,65, 61,60 (2 CH_2O) ; 49,7 ; 49,4 ; 49,2 ; 49,1 (2CHS) ; 46,5 ; 46,1 ; 45,8 ; 45,4 ; 32,77 ; 32,71 (4 CH_2).

HRMS (M)⁺ calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$: 308,1116 ; trouvé : 308,1127.

EXEMPLE 9

Préparation du tert-Butyl (2,6-bis((ethoxycarbonothioyl)thio)-5-oxohexyl)carbamate



Une solution de S-(3-chloro-2-oxopropyl) O-ethyl carbonodithioate (1 g ; 4,69 mmol) et de tert-Butyl N-allylcarbamate (6,71 g ; 41,94 mmol) dans l'acétate d'éthyle (4,7 mL) est mise à reflux sous azote pendant 10 minutes puis du DLP (0,187 g ; 10 mol%) est ajouté.

Après 1 heure, un ajout de 5 mol% (0,094 g) est ajouté et le reflux maintenu pendant 40 minutes.

Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans l'acétone (8 mL). Le sel de potassium du xanthogénate d'éthyle (0,826 g ; 1,1 équivalent) est ajouté et le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante sous azote.

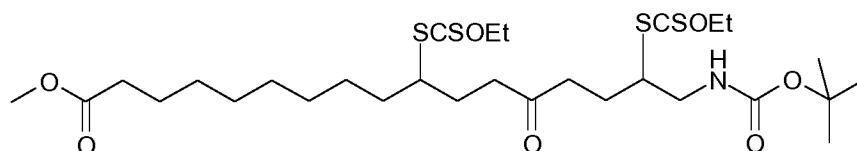
Après évaporation de l'acétone et extraction au dichlorométhane, le résidu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 10/0 à 8/2) pour donner le dixanthate souhaité sous forme d'une huile jaune (0,81 g ; 38 % sur les deux étapes).

5 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,85 (s, 1H, NHCO_2) ; 4,63 (2q, 4H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 3,98 (s, 2H, CH_2S) ; 3,83 (m, 1H, CHS) ; 3,47 (m, 1H, CHHN) ; 3,37 (m, 1H, CHHN) ; 2,82 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH_2CO) ; 2,11 (m, 1H, CHHCHS) ; 1,86 (m, 1H, CHHCHS) ; 1,44-1,39 (m + t, 15H, Me_3 , $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

10 ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 213,2 ; 213,1 (2CS) ; 202,2 (CO) ; 155,9 (NHCO_2) ; 79,5 (CqMe_3) ; 70,9 ; 70,3 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 53,5 ; 51,0 ; 45,3 ; 43,6 ; 38,9 ; 28,3 ; 25,0 ; (CHS , 4CH_2) ; 13,8 ; 13,7 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

HRMS (M^+) calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}_2$ ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{OS}_2$) : 333,1076 ; trouvé : 333,1075.

15 Préparation du Methyl 17-((tert-butoxycarbonyl)amino)-10,16-bis((ethoxycarbonothioyl)thio)-13-oxoheptadecanoate



Un mélange de tert-Butyl (2,6-bis((ethoxycarbonothioyl)thio)-5-oxohexyl) carbamate (1,44 g ; 3,16 mmol) et de méthyl-10-undecenoate (1,42 mL ; 6,32 mmol ; 2 équivalents) dans l'acétate d'éthyle (3,2 mL) est mis à reflux sous azote pendant 10 minutes.

Du peroxyde de dilauroyle (DLP) (10 mol% ; 0,126 g) est ensuite ajouté.

Après 1 heure et 30 minutes, un ajout de 5 mol% (0,063) est effectué et le chauffage est poursuivi pendant 2 heures.

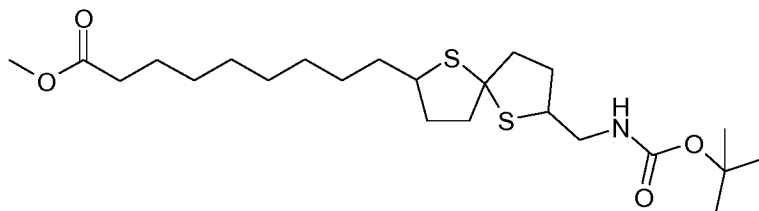
25 La réaction est suivie sur chromatographie sur couche mince (ccm) (éther de pétrole/AcOEt : 7/3).

Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (éther de pétrole/AcOEt : 10/0 à 8/2) pour donner 1,73 g (84 %) de produit d'addition huileux sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,86 (bs, 1H, NH) ; 4,67 (m, 4H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 3,84 – 3,77 (m, 1H, CHS) ; 3,73 – 3,67 (m, 1H, CHS) ; 3,66 (s, 3H, CO_2Me) ; 3,52 – 3,41 (m, 1H, CHHNH) ; 3,39 – 3,29 (m, 1H, CHHN) ; 2,63 – 2,53 (m, 4H, 2CH_2) ; 2,30 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, CH_2CO) ; 2,10 – 1,99 (m, 2H, CH_2) ; 1,84 – 1,75 (m, 2H, CH_2) ; 1,66 – 1,57 (m, 4H, 2CH_2) ; 1,44 – 1,40 (m, 16H, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 5CH_2) ; 1,27 (bs, 9H, CMe_3).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 214,5 ; 213,3 (2CS) ; 208,7 (CO) ; 174,2 (CO_2Me) ; 155,8 (NHCO) ; 79,4 (CqMe_3) ; 70,2 ; 69,8 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 51,4 ; 51,2 ; 51,0 ; 50,9 (OMe, 2CHS) ; 43,6 (CH_2N) ; 39,87 ; 39,85 ; 39,69 ; 34,6 ; 34,0 ; 29,26 ; 29,17 ; 29,09 ; 29,02 (CH_2) ; 28,3 (CMe_3) ; 27,9 ; 26,7 ; 25,0 ; 24,8 (CH_2) ; 13,79 ; 13,74 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

10 Préparation du Methyl 9-(7-(((tert-butoxycarbonyl)amino)methyl)-1,6-dithiaspiro[4.4]nonan-2-yl)nonanoate



A une solution dégazée de dixanthate obtenue ci-dessus (1,73 g ; 2,65 mmol) dans l'éthanol (3 mL) est ajouté à 0 °C de l'éthylènediamine (0,71 mL ; 4 équivalents).

15 Le mélange réactionnel est mis sous agitation jusqu'à totale disparition du dixanthate de départ.

Le mélange est ensuite traité avec une solution d'acide citrique et extrait trois fois avec de l'éther diéthylique.

20 Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu (1,2 g) est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/AcOEt : 98/2) pour conduire au dithiospirocétal (0,85 g ; 70 %) sous forme d'une huile incolore et d'un mélange de diastéréoisomères et de rotamères.

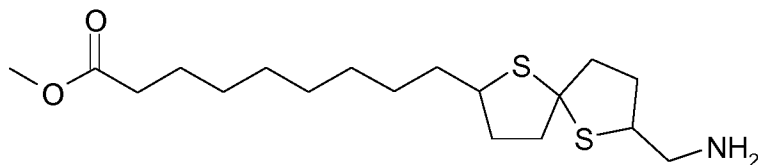
25 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4,86 (bd, 1H, NH) ; 3,82 – 3,06 (m, 4H, 2CHS , CH_2NH) ; 3,64 (s, 3H, OMe) ; 2,38 – 2,02 (m, 6H, 3CH_2) ; 2,27 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH_2CO) ; 1,97 – 1,52 (m, 6H, 3CH_2) ; 1,41 (s, 9H, CqMe_3) ; 1,25 (bs, 10H, 5CH_2).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 174,3 (CO_2Me) ; 156,0 ; 155,9 (NHCO) ; 79,4 (CqMe_3) ; 75,6 ; 75,3 ; 75,0 ; 74,6 (CqS) ; 51,7 ; 51,6 ; 51,49 ; 51,2 ; 51,1 ; 51,0 ; 50,9 ; 50,3 (2CHS , OMe) ; 47,7 ; 47,1 ; 46,8 ; 46,2 ; 45,9 ; 45,7 (NCH_2) ; 37,75 ; 37,72 ; 37,65 ; 37,62 ;

36,9 ; 36,8 ; 36,7 ; 34,1 ; 33,5 ; 33,4 ; 33,3 ; 29,42 ; 29,40 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,98 ; 28,85 ; 28,83 ; 24,9 (12 CH₂) ; 28,4 (CMe₃).

HRMS (M)⁺ calculé pour C₂₃H₄₁NO₄S₂ : 459,2477 ; trouvé : 459,2476.

Préparation du Méthyl 9-(7-(aminométhyl)-1,6-dithiaspiro[4.4]nonan-2-yl)nonanoate



5

A une solution de dérivé NHBoc ci-dessus (0,235 g, 0,51 mmol) dans un mélange de dichlorométhane (0,8 mL) et de méthanol (0,2 mL) est ajouté à 0 °C de l'acide trifluoroacétique (1 mL).

10 Le milieu réactionnel est mis sous agitation à température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ (ccm : éther de pétrole/ACOE_t : 8/2).

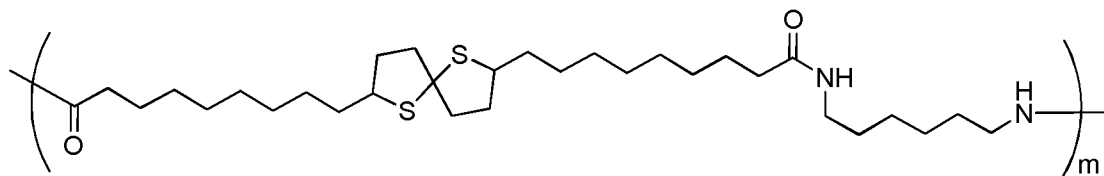
Après évaporation du mélange réactionnel sous un courant d'azote le résidu est dissous dans de l'éther diéthylique et lavé avec une solution de NaOH à 5 %.

15 La phase organique est lavée avec de l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur une colonne de gel de silice en utilisant un gradient de solvant (dichlorométhane/méthanol/triéthylamine : 10/0/0, 9/1/0, 9/1/0,1) pour donner l'amine libre sous forme d'huile incolore (0,115 g, 63 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (mélange de diastéréoisomères) δ 3,80 - 3,35 (m, 2H, 2CHS) ; 3,64 (s, 3H, OMe) ; 2,96 - 2,66 (m, 4H, CH₂NH₂, NH₂) ; 2,40 - 2,05 (m + t, J = 7,5 Hz, 8H, 3CH₂, CH₂CO₂Me) ; 1,96 - 1,41 (m, 6H, 3 CH₂) ; 1,24 (bs, 10H, 5CH₂).

20 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 174,3 (CO₂Me) ; 75,3 ; 75,1 ; 74,8 ; 74,5 (2CqS) ; 53,8 ; 53,7 ; 53,1 ; 53,0 ; 51,7 ; 51,6 ; 51,3 ; 51,2 (2CHS) ; 51,5 (OMe) ; 47,8 ; 47,7 ; 47,52 ; 47,49 ; 47,44 ; 47,38 ; 47,2 ; 46,8 ; 46,7 ; 46,4 ; 46,1 ; 45,8 ; 37,8 ; 37,7 ; 37,6 ; 36,89 ; 36,79 ; 36,77 ; 36,73 ; 34,1 ; 33,6 ; 33,6 ; 33,5 ; 33,4 ; 29,4 ; 29,36 ; 29,33 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,9 ; 25,0 (CH₂).

25 HRMS (M)⁺ : calculé pour C₁₈H₃₃NO₂S₂ : 359,1953 ; trouvé : 359,1960.

EXEMPLE 10 :

Une suspension de monomère diméthylester telle qu'obtenu à l'exemple 1 (0,2 g ; 0,4 mmol), d'hexaméthylènediamine (0,0465 g ; 0,4 mmol) et de 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (2,8 mg ; 5 mol%) dans le THF (2 mL) est mise à dégazer sous azote.

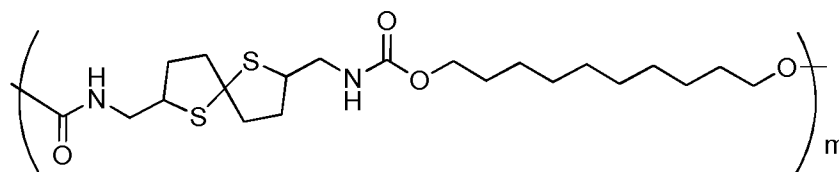
Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est chauffé à 100 °C pendant 3 heures.

Un dégagement gazeux est observé. La température est ensuite amenée à 150 °C pendant 3 heures.

En refroidissant, on obtient un solide transparent légèrement jaune qui est trituré dans le dichlorométhane puis dans le diéthyl éther en écrasant le solide gonflé par le solvant pour donner une poudre blanche après décantation.

Le spectre IR dans le *m*-cresol révèle la présence d'une fonction amide à 1633 cm⁻¹ et l'absence de bande correspondant au méthyl ester.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du polymère obtenu, effectuée sur un appareillage « TGA Q50 V6.7 Build 203 » (Figure 1) montre que ce polymère présente une excellente stabilité thermique jusqu'à environ 370 °C.

EXEMPLE 11 : SYNTHÈSE D'UN POLYURETHANE

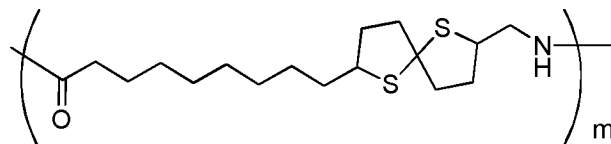
Un mélange de diméthyl (1,6-dithiaspiro[4.4]nonane-2,7-diylbis(méthylène))dicarbamate (0,2 g, 0,6 mmol), de 1,10-decanediol (0,104 g, 0,6 mmol) et de 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (4 mg, 5 mol%) est mis à dégazer dans le diéthyl ether puis chauffé à 160 °C sous azote. Le polymère obtenu est mis à gonfler dans le tétrahydrofurane.

Après évaporation du THF et séchage, le polymère est dissous dans le CDCl_3 . Le spectre de ^1H RMN montre la disparition du OMe et la présence de CH_2O .

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) 5,07 (bd, NH) ; 4,03 (m, CH_2O) ; 3,82 – 3,62 (m, CHS) ; 3,48 – 3,14 (m, CH_2N) ; 2,38 – 1,87 (m, CH_2) ; 1,58 (bd, CH_2) ; 1,29 (bd, CH_2).

5

EXEMPLE 12 : SYNTHÈSE D'UN POLYAMIDE



Un mélange de méthyl 9-(7-(aminométhyl)-1,6-dithiaspiro[4.4]nonan-2-yl)nonanoate (0,115 g, 0,32 mmol), et de 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (2,2 mg, 5 mol%) est mis à dégazer dans le THF puis chauffé à 160 °C sous azote pendant 8 heures.

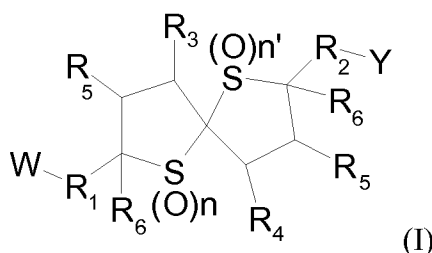
10

Après évaporation du THF et séchage, le polymère est dissous dans le CDCl_3 .

Le spectre de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) montre la disparition quasi-totale du OMe et l'absence du CH_2NH_2 et du $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$.

REVENDEICATIONS

1. Composé de formule (I) :



5 dans lequel :

-W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs groupes choisis parmi un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle éventuellement substitués ;

-R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

-n et n', identiques ou différents, sont égaux à 0, 1 ou 2 ;

et ses formes isomères, en particulier racémiques, énantiomères et diastéréoisomères.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel choisi parmi -OR, -COOR, -C(=O)R, -CO-O-CO-R, -CO-O-NRR', -O-COOR, -NRR', -CN, -CR=NR', -CO-NRR', -CO-NR-OR',

-NR-COOR', -NR-CO-NR'R'', -N=C=O, -SR ou -S(=O)R, -S(=O)₂R, -S(=O)₂OR, -S(=O)₂NRR', -P(=O)(OR)₂, -P(=O)(OR)(NR'R''), -P(=O)(NRR')₂, avec R, R' et R'',

identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un C₁-C₁₂-alkyle, ou un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel W et Y, identiques ou différents, représentent un groupe fonctionnel choisi parmi
5 -OR, -COOR, -NR-COOR' ou -NRR', avec R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un C₁-C₁₂-alkyle.

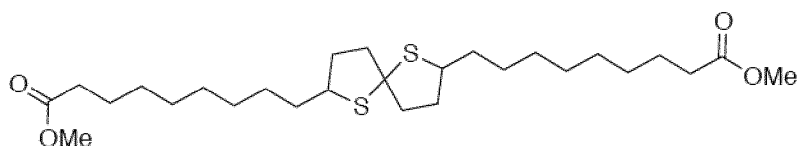
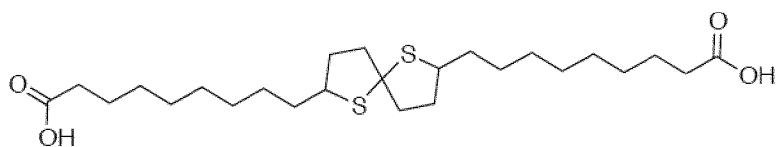
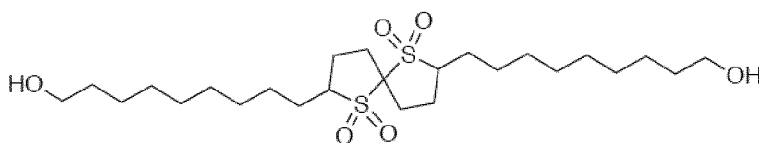
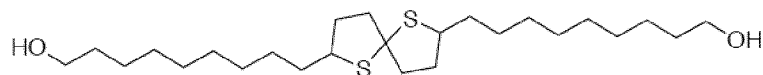
4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent une chaîne C₁-C₁₅-alkyle, et de préférence une chaîne C₁-C₁₀-alkyle.

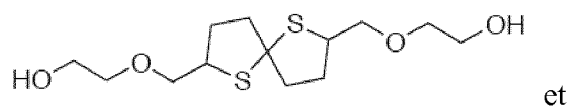
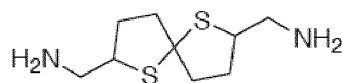
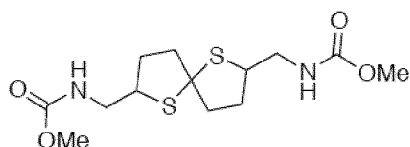
10 5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R₃ et R₄ représentent un atome d'hydrogène.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel n et n' sont identiques, et en particulier sont égaux à 0 ou 2.

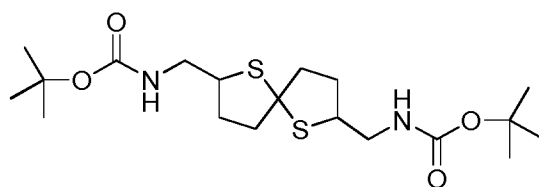
7. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
15 lequel W et Y sont identiques, et R₁ et R₂ sont identiques.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi :



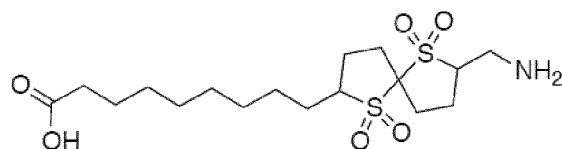
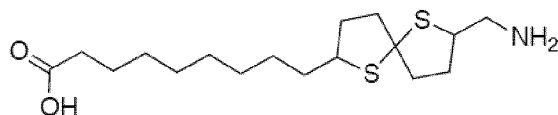


et

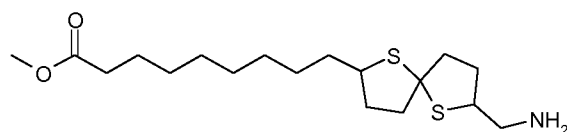


5 9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel W et Y sont différents.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou 9, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi :



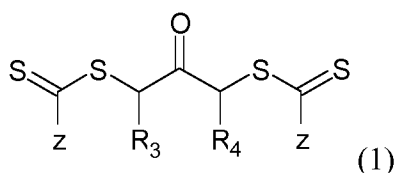
et



10

11. Procédé de préparation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel W et Y sont identiques, et R₁ et R₂ sont identiques, comprenant au moins les étapes suivantes :

15 A) Mettre en contact un composé de formule (1) suivante :

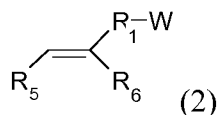


dans lequel :

-R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle éventuellement substitués par une fonction carbonyle ; et

-Z représente un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle, un hétéroaryle, un C₁-C₁₀-alkoxy éventuellement substitué, un aryloxy éventuellement substitué, un C₁-C₁₀-alkylthio éventuellement substitué, un arylthio éventuellement substitué, ou un radical NRR' avec R et R', identiques ou différents, représentant un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle ou un hétéroaryle, et de préférence Z représente un C₁-C₁₀-alkoxy ou un radical aryloxy éventuellement substitué ;

avec au moins deux équivalents d'un composé (2) de formule suivante :



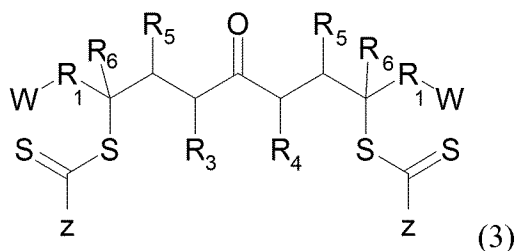
dans lequel :

-W représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₁ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (3) suivante :



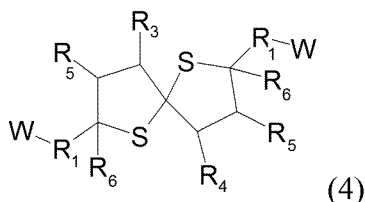
dans lequel W, Z, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

- 5 **B) i)** Chauffer le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) ou mettre en contact ledit composé (3) avec une base, en particulier choisie parmi la soude, la lithine (LiOH), la potasse, un alcoolate, l'ammoniaque ou une amine et de préférence choisie parmi l'éthylène diamine ou la pyrrolidine, et

- 10 ii) mettre en contact le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) avec un acide organique ou inorganique,

les étapes i) et ii) étant effectuées simultanément ou successivement, de préférence successivement dans l'ordre i) puis ii) ;

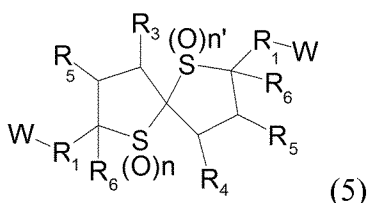
dans des conditions propices à la cyclisation dudit composé (3) pour former le composé (4) de formule suivante :



15

dans lequel W, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et

C) Optionnellement, mettre en contact ledit composé (4) avec un oxydant, en particulier un peracide, dans des conditions efficaces à la formation du composé (5) de formule suivante :



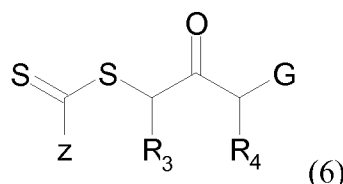
20

dans lequel W, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et n et n' sont identiques ou différents, et égaux à 1 ou 2.

12. Procédé de préparation selon la revendication précédente, comprenant en outre une étape d'hydrolyse du composé de formule (4) ou (5).

5 13. Procédé de préparation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 9 à 10, dans lequel W et Y sont différents, comprenant au moins les étapes suivantes :

A') Mettre en contact un composé de formule (6) suivante :



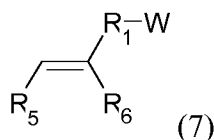
10 dans lequel :

-R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ; ou R₃ et R₄ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle éventuellement substitués par une fonction carbonyle ;

15 -Z représente un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle, un hétéroaryle, un C₁-C₁₀-alkoxy éventuellement substitué, un aryloxy éventuellement substitué, un C₁-C₁₀-alkylthio éventuellement substitué, un arylthio éventuellement substitué, ou un radical NRR' avec R et R', identiques ou différents, représentant un C₁-C₁₀-alkyle éventuellement substitué, un
20 cycloalkyle éventuellement substitué, un aryle ou un hétéroaryle, et de préférence Z représente un C₁-C₁₀-alkoxy ou un radical aryloxy éventuellement substitué ; et

-G représente un groupe partant, en particulier choisi parmi un chlore ou un brome, et de préférence un chlore ;

avec au moins un équivalent d'un composé (7) de formule suivante :



25

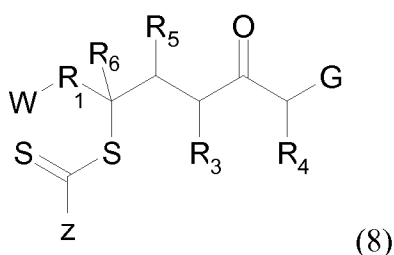
dans lequel :

-W représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₁ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

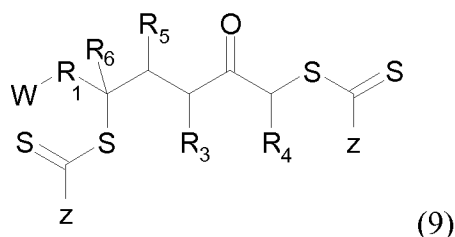
-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

10 en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (8) suivante :



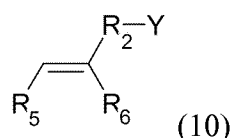
dans lequel W, Z, G, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

15 **B')** Mettre en contact ledit composé de formule (8) obtenu à l'issue de l'étape A') avec un sel du composé thiocarbonylthio de formule ZC(=S)SM, dans laquelle Z est tel que défini ci-dessus et M représente un métal alcalin, un alcalino-terreux ou un ammonium, et de préférence un sodium ou un potassium, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (9) suivante :



20 dans lequel W, Z, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

C') Mettre en contact ledit composé de formule (9) obtenu à l'issue de l'étape B') avec au moins un équivalent d'un composé (10) de formule suivante :



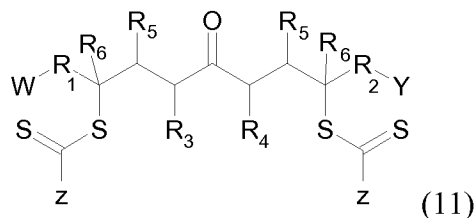
dans lequel :

-Y est différent de W dans la formule (9) telle que définie ci-dessus et représente un groupe fonctionnel non réactif à l'égard d'une fonction thiocarbonylthio ;

-R₂ représente une chaîne C₁-C₂₅-alkyle éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de silicium, et/ou par un ou plusieurs aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués ; et

-R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un C₁-C₁₅-alkyle éventuellement substitué, ou R₅ et R₆ forment ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle, éventuellement substitués par une fonction carbonyle, de préférence R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ;

en présence d'un initiateur physicochimique, et éventuellement d'un solvant, dans des conditions propices à la formation d'un composé de formule (11) suivante :



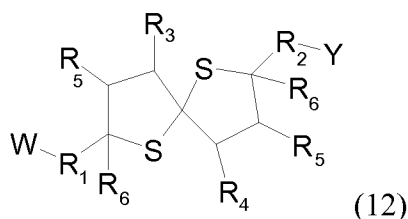
dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et Z sont tels que définis ci-dessus ;

D') i) Chauffer le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) ou mettre en contact ledit composé (3) avec une base, en particulier choisie parmi la soude, la lithine (LiOH), la potasse, un alcoolate, l'ammoniaque ou une amine, de préférence choisie parmi l'éthylène diamine ou la pyrrolidine, et

ii) mettre en contact le milieu réactionnel comprenant ledit composé (3) avec un acide organique ou inorganique,

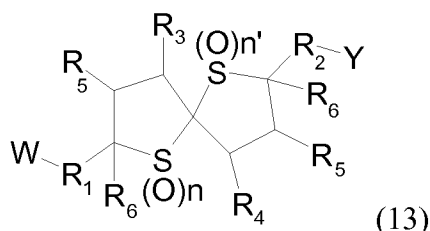
les étapes i) et ii) étant effectuées simultanément ou successivement, de préférence successivement dans l'ordre i) puis ii) ;

dans des conditions propices à la cyclisation dudit composé (11) pour former le composé (12) de formule suivante :



dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ;

- 5 **E')** Optionnellement, mettre en contact ledit composé (12) avec un oxydant, en particulier un peracide, dans des conditions efficaces à la formation du composé (13) de formule suivante :



- 10 dans lequel W, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus ; et n et n' sont identiques ou différents, et égaux à 1 ou 2.

14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel l'initiateur physicochimique est choisi parmi les agents peroxydiques, les agents sensibles à la lumière visible ou la lumière UV, et de préférence est un peroxyde, en particulier le peroxyde de dilauroyle ou le peroxyde de di-*t*-butyle.

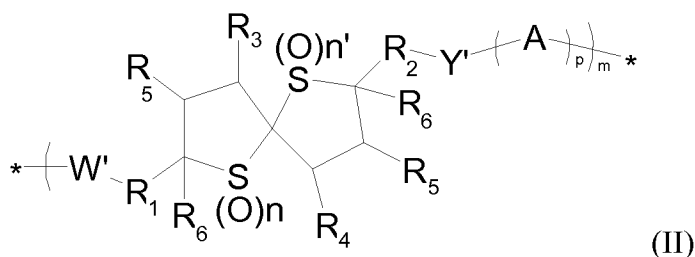
- 15 15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel l'étape A) ou A') est réalisée dans un milieu solvant, en particulier choisi parmi l'eau, l'acétate d'éthyle, l'alcool *t*-butylique, le chlorobenzène, le *t*-butyle méthyle éther, l'acide acétique, le 1,2-dichloroéthane, ou un alcane tel que le cyclohexane, l'heptane ou l'octane, et de préférence l'acétate d'éthyle.

- 20 16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel l'étape A) ou A') est réalisée sans milieu solvant annexe.

17. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à titre de composé monomérique.

18. Polymère dérivant de l'homopolymérisation ou la copolymérisation d'au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

19. Polymère selon la revendication 18, caractérisé en qu'il est de formule (II) :



5 dans lequel :

-W' et Y', identiques ou différents, dérivent d'un groupe fonctionnel tel que défini en revendication 1 ;

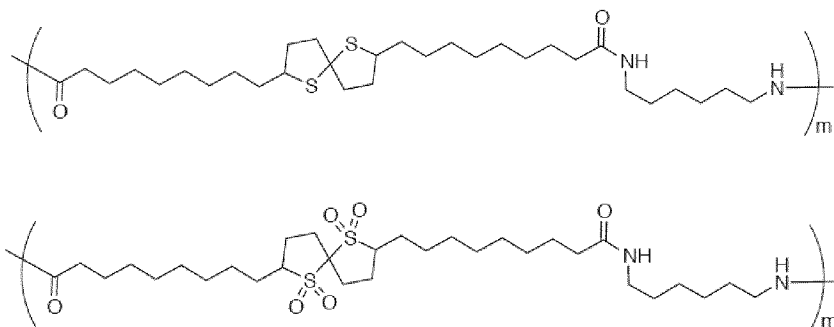
-A représente une entité monomérique distincte d'une entité monomérique dérivée d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ;

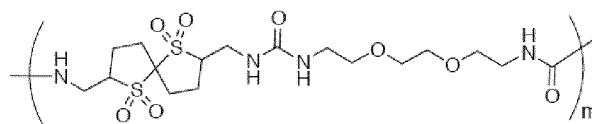
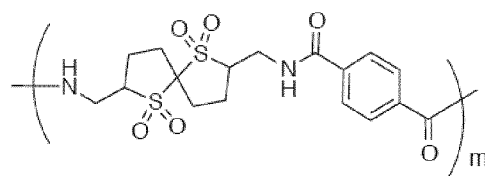
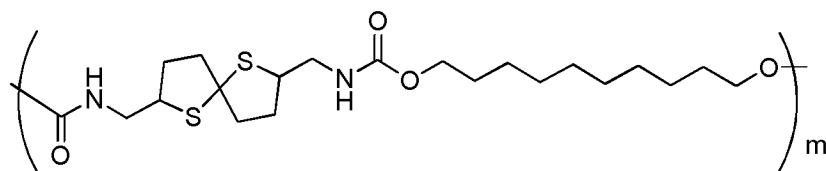
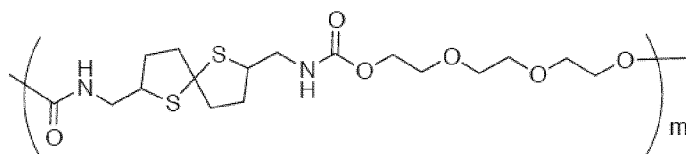
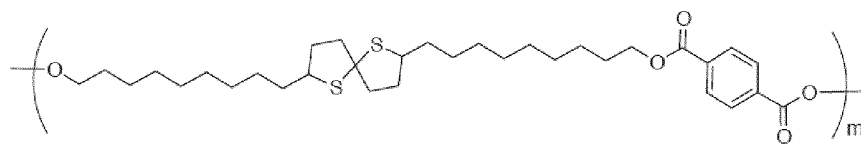
10 -p est égal à 0 ou 1 ;

-R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, n et n' sont tels que définis en revendication 1.

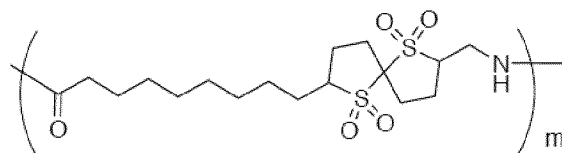
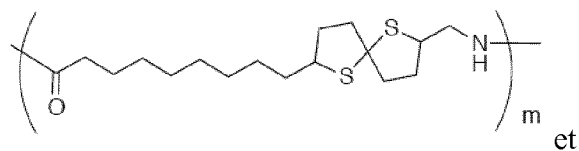
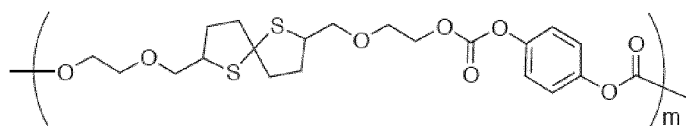
20. Polymère selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que W' et Y' sont choisis parmi -O-, -CO-O-, -C(=O)-, -CO-O-CO-, -CO-O-NR-, -O-CO-O-, -NR-, -CR=N-, -CO-NR-, -CO-NR-O-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR'-, -S- ou -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂O-, -S(=O)₂NR-, -P(=O)(OR)O-, -P(=O)(OR)NR'-, -P(=O)(NRR')NR'-, avec R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un C₁-C₁₂-alkyle, ou un cycloalkyle, un aryle ou un hétéroaryle.

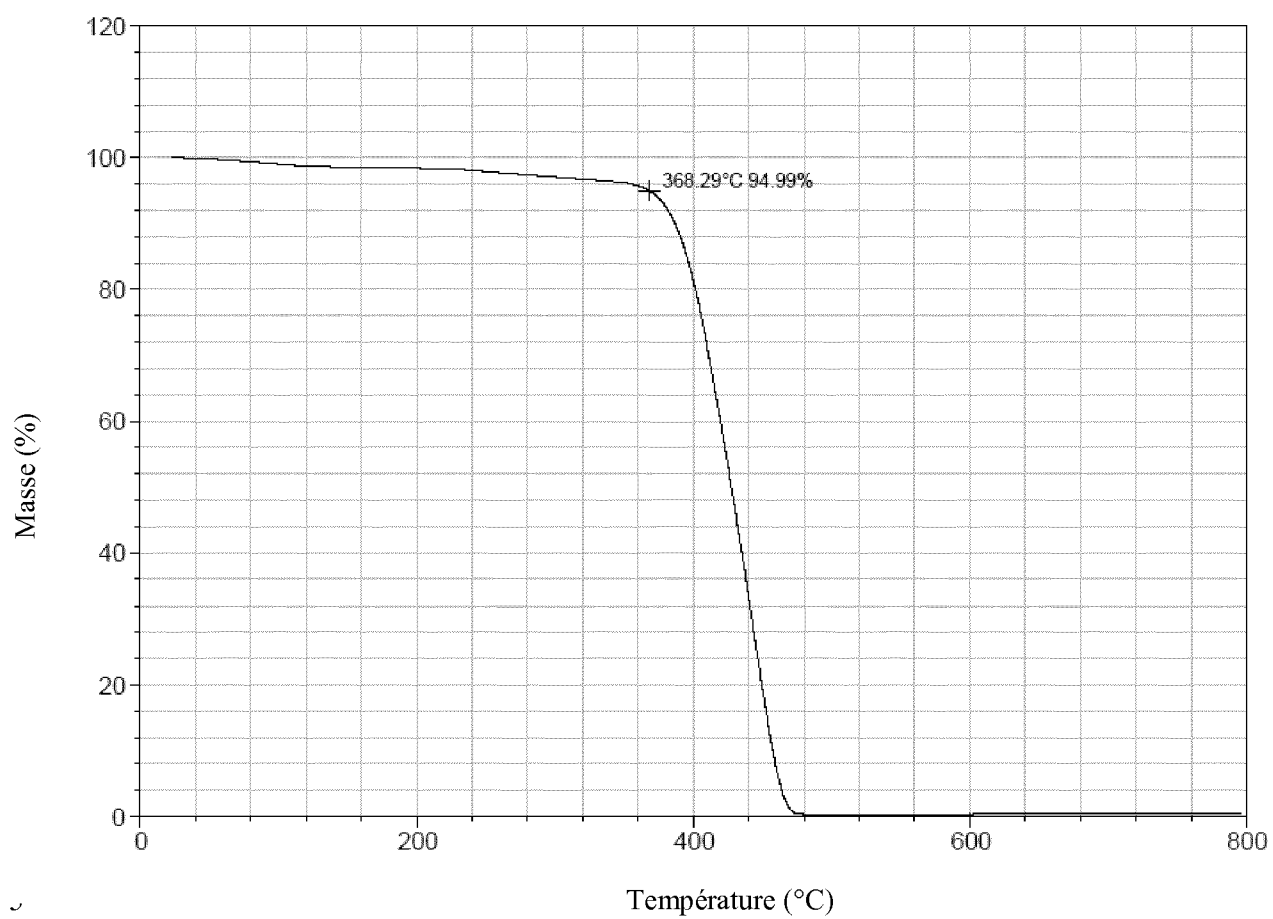
21. Polymère selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi :





5



**FIGURE 1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/057605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D495/10 C08G63/00 C08G69/00
ADD.

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)
C07D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PROETZSCH R.; BIENIEK D.; KORTE F.: "high pressure reactions, XII. Behavior of thiolactones and selected sulfur-containing heterocycles at high pressures", ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, vol. 31B, no. 4, 1976, pages 529-530, XP009195219, compound 2: 2,7-dimethyl-1,6-dithiaspiro[4,4]nonane RN: 59871-41-9 ----- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2018

Date of mailing of the international search report

26/04/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuemacher, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/057605

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.S. YADAV ET AL: "A novel palladium catalysed oxycarbonylation of dienones: A convenient method for construction of cyclic acetals", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 31, no. 17, 1 January 1990 (1990-01-01), pages 2491-2492, XP055397681, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)97397-0 table 1; compound 3b -----	1-16
A	US 5 808 108 A (CHAPPELOW CECIL C [US] ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) claims 1,8 -----	1-21
A	WO 2004/056879 A2 (ESSILOR INT [FR]; JALLOULI AREF [US]; RICKWOOD MARTIN [US]; MORGAN KIM) 8 July 2004 (2004-07-08) claim 1, -----	1-21
A	TAGOSHI ET AL: "Syntheses of polyurethanes containing spiroorthocarbonate moiety in the main chain", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 22, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 3834-3838, XP002292584, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA00200A002 the whole document -----	1-21
A	JP H07 304778 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 21 November 1995 (1995-11-21) abstract -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/057605

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5808108	A	15-09-1998	NONE

WO 2004056879	A2	08-07-2004	AU 2003302173 A1 14-07-2004
			CN 1753899 A 29-03-2006
			EP 1581561 A2 05-10-2005
			JP 4654039 B2 16-03-2011
			JP 2006511569 A 06-04-2006
			KR 20050085852 A 29-08-2005
			US 2008103230 A1 01-05-2008
			WO 2004056879 A2 08-07-2004

JP H07304778	A	21-11-1995	JP 3543359 B2 14-07-2004
			JP H07304778 A 21-11-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/057605

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D495/10 C08G63/00 C08G69/00 ADD.		
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) C07D		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PROETZSCH R.; BIENIEK D.; KORTE F.: "high pressure reactions, XII. Behavior of thiolactones and selected sulfur-containing heterocycles at high pressures", ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, vol. 31B, no. 4, 1976, pages 529-530, XP009195219, compound 2: 2,7-dimethyl-1,6-dithiaspiro[4,4]nonane RN: 59871-41-9 ----- -/--	1
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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) "O" 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 "T" 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 avril 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/04/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schuemacher, Anne

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	J.S. YADAV ET AL: "A novel palladium catalysed oxycarbonylation of dienones: A convenient method for construction of cyclic acetals", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 31, no. 17, 1 janvier 1990 (1990-01-01), pages 2491-2492, XP055397681, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)97397-0 tableau 1; composé 3b -----	1-16
A	US 5 808 108 A (CHAPPELOW CECIL C [US] ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) revendications 1,8 -----	1-21
A	WO 2004/056879 A2 (ESSILOR INT [FR]; JALLOULI AREF [US]; RICKWOOD MARTIN [US]; MORGAN KIM) 8 juillet 2004 (2004-07-08) revendication 1, -----	1-21
A	TAGOSHI ET AL: "Syntheses of polyurethanes containing spiroorthocarbonate moiety in the main chain", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 22, 1 janvier 1989 (1989-01-01), pages 3834-3838, XP002292584, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA00200A002 le document en entier -----	1-21
A	JP H07 304778 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 21 novembre 1995 (1995-11-21) abrégé -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/057605

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5808108	A	15-09-1998	AUCUN	

WO 2004056879	A2	08-07-2004	AU 2003302173 A1	14-07-2004
			CN 1753899 A	29-03-2006
			EP 1581561 A2	05-10-2005
			JP 4654039 B2	16-03-2011
			JP 2006511569 A	06-04-2006
			KR 20050085852 A	29-08-2005
			US 2008103230 A1	01-05-2008
			WO 2004056879 A2	08-07-2004

JP H07304778	A	21-11-1995	JP 3543359 B2	14-07-2004
			JP H07304778 A	21-11-1995
