



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

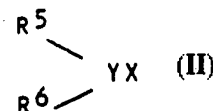
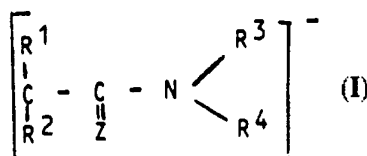
(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07F 9/50, 9/70, 9/90, 9/53, 9/6503	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/13683 (43) Date de publication internationale: 23 juin 1994 (23.06.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01198 (22) Date de dépôt international: 6 décembre 1993 (06.12.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/14706 7 décembre 1992 (07.12.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cédex 15 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DOZOL, Jean-François [FR/FR]; La Pinède, F-04100 Pierrevet (FR). ROUQUETTE, Hélène [FR/FR]; Lot. Les Aures, N° 100, montée de l'Ubac, F-04100 Manosque (FR). MATT, Dominique [FR/FR]; 16, rue de Dunkerque, F-67000 Strasbourg (FR). BRUNETTE, Jean-Pierre [FR/FR]; 4, rond-point de l'Esplanade, F-67000 Strasbourg (FR). BEYDOUN-SUTTER, Nohma [FR/FR]; 5, rue des Balayeurs, F-67000 Strasbourg (FR). (74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).	(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ACETOAMIDE, ACETOTHIOAMIDE AND ACETOSELENOAMIDE DERIVATIVES

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES D'ACETOAMIDES, D'ACETOTHIOAMIDES ET D'ACETOSELENOAMIDES

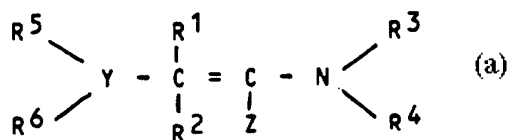
(57) Abstract

A method for preparing acetoamide derivatives by reacting an acetoamide-derived anion, e.g. of formula (I), wherein Z is O, S or Se and R¹, R², R³ and R⁴ are hydrogen atoms or optionally substituted hydrocarbon groups, with a phosphine, arsine or stibnite halide, e.g. of formula (II), wherein Y is P, As or Sb. A derivative of formula (a) is thereby obtained and may be used to remove lanthanides and actinides from acidic solutions.



(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation de dérivés d'acétoamides, qui comprend la réaction d'un anion dérivé d'acétoamide, répondant par exemple à la formule (I), dans laquelle Z est O, S ou Se et R¹, R², R³ et R⁴ sont des atomes d'hydrogène ou des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, avec un halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine, par exemple un halogénure de formule (II), où Y est P, As ou Sb. On obtient ainsi un dérivé de formule (a) qui peut être utilisé pour l'extraction des lanthanides et des actinides à partir de solutions acides.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES D'ACETOAMIDES, D'ACETOTHIOAMIDES
ET D'ACETOSELENOAMIDES.

5

La présente invention a pour objet un
procédé de préparation de dérivés d'acétoamides,
d'acétothioamides et d'acétosélénoamides, utilisables
en particulier pour l'extraction des actinides
et des lanthanides.

10

Dans les procédés de retraitement de
combustibles nucléaires irradiés, on obtient à
certains stades du procédé, des solutions aqueuses
acides contenant des actinides, des lanthanides
et d'autres produits de fission comme le strontium
et le césium, qu'il est important de séparer des
actinides et des lanthanides, en raison de leur
valeur commerciale.

15

Pour réaliser la séparation des lanthanides
et des actinides à partir de telles solutions,
on peut utiliser des extractants constitués par
des oxydes de carbamoylméthylphosphines, comme
il est décrit par Horwitz et al dans US-A- 4 548
790, et dans Solvent Extraction and Ion Exchange,
4(3), 1986, p. 449-494.

25

Ces oxydes de carbamoylméthylphosphine
peuvent être préparés par les procédés décrits
par Horwitz et al dans Separation Science and Techno-
logy, 17(10), p. 1261-1279, 1982, et par Gatrone
et al dans Solvent Extraction and Ion Exchange,
5(6), 1987, p. 1075-1116.

30

Ces procédés de synthèse connus sont
basés sur la réaction d'un N,N-dialkyl-2-chloroacé-
tamide avec un dérivé phosphoré tel qu'un phosphinite,

35

un phosphite, un oxyde de phosphine ou un phosphinate.

Les documents US-A- 4 396 556 et US-A- 4 922 012 décrivent également un procédé de préparation d'oxydes de carbamoylméthylphosphines et de phosphonates basés sur la réaction d'un dérivé de N,N-dialkylacétamide avec un dérivé phosphoré tel qu'un phosphite ou un phosphinate, en présence d'un catalyseur en phase organique et d'une phase aqueuse contenant une base aqueuse.

Dans ces deux documents, les oxydes de dialkyl-(N,N-dialkylcarbamoylméthyl)phosphine, comportent éventuellement des substituants sur le groupe méthyle en alpha du groupe carbamoyl, et ces composés sont utiles également pour l'extraction des radionucléides présents dans des solutions aqueuses provenant du retraitement des combustibles irradiés.

Ces procédés connus de préparation d'oxydes de carbamoylméthylphosphines ont l'inconvénient de nécessiter plusieurs étapes et de ne pas conduire à des rendements satisfaisants.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'un dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide, plus facile à mettre en oeuvre que ces procédés connus, qui permet de plus d'obtenir des dérivés de carbamoylméthylphosphine dans de bonnes conditions avec des rendements élevés.

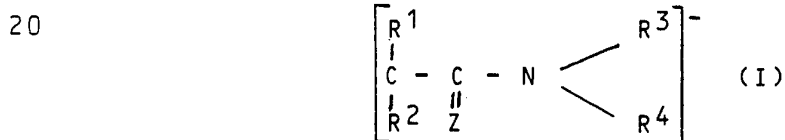
Selon l'invention, le procédé de préparation d'un dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide, se caractérise en ce qu'il comprend la réaction d'un anion dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide

par enlèvement d'un proton sur l'atome de carbone situé en position α par rapport à l'atome de carbone du groupe amide, thioamide ou sélénioamide, avec un halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine.

5 Avec le procédé décrit ci-dessus, on obtient le dérivé d'acétoamide en échangeant le ou les atomes d'halogène de l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine, par l'anion dérivé de l'acétoamide, de l'acétothioamide ou de
10 l'acétosélénioamide.

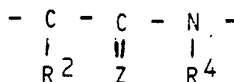
Cette réaction est très différente de celle mise en oeuvre dans les procédés connus où l'on fait réagir un dérivé halogéné d'acétoamide avec un composé organophosphoré.

15 Les anions utilisés comme produits de départ dans le procédé de l'invention, répondent par exemple à la formule suivante :



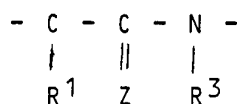
25 dans laquelle Z représente O, S ou Se, et R¹, R², R³ et R⁴ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique
30 ou aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore et d'azote, ou
- dans laquelle R¹ et R³ forment ensemble avec

35



4

- dans laquelle R^2 et R^4 forment ensemble avec



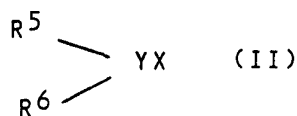
5

un hétérocycle saturé ou insaturé comportant éventuellement d'autres hétéroatomes.

De préférence, R^3 et R^4 ne sont pas des
10 atomes d'hydrogène.

L'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine, utilisé dans le procédé de l'invention, peut être un monohalogénure, un dihalogénure ou un trihalogénure.

15 A titre d'exemple, le monohalogénure répond à la formule suivante :



20

dans laquelle

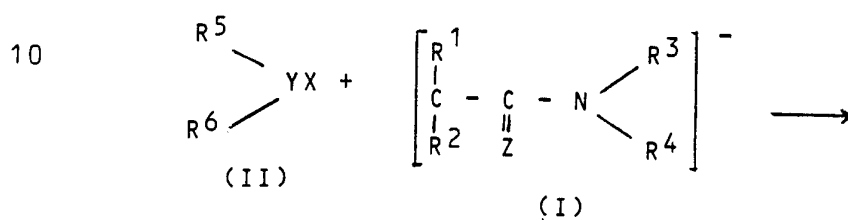
- Y représente P, As ou Sb,
- X représente un atome d'halogène choisi
25 parmi Cl, Br et I, et
- R^5 et R^6 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 28 atomes de carbone, un groupe aryloxy de 6 à 28 atomes de carbone, ou
30 un groupe hydrocarboné, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique ou aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène,

35

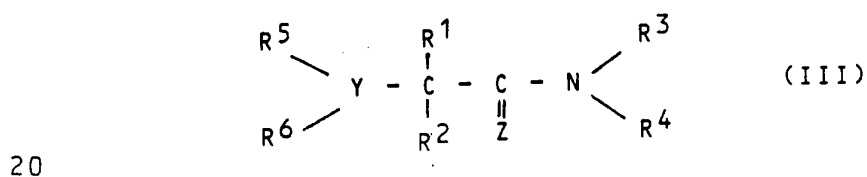
de soufre, de phosphore et d'azote, ou

dans laquelle R^5 et R^6 forment ensemble avec Y un hétérocycle monocyclique ou bicyclique ayant de 2 à 8 atomes de carbone dans chaque cycle.

La réaction de l'anion de formule (I) avec cet halogénure de formule (II), correspond au schéma suivant :



15



qui conduit aux dérivés de formule (III) dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y et Z ont les significations données ci-dessus.

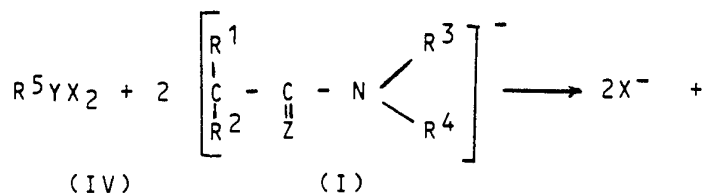
Lorsque l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine est un dihalogénure, il répond par exemple à la formule :



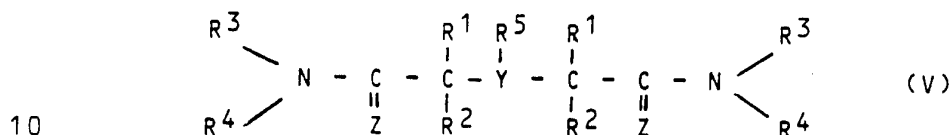
dans laquelle R^5 , Y et X ont les significations données ci-dessus.

La réaction de cet halogénure de formule (IV) avec l'anion de formule (I) correspond au schéma suivant :

35



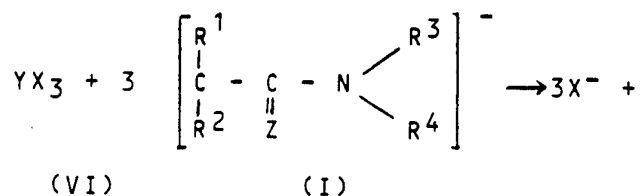
5



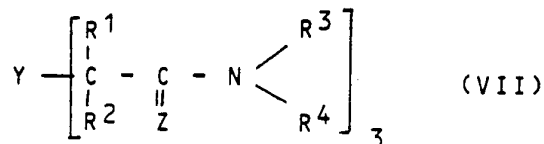
On obtient ainsi un dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide de formule (V) donnée ci-dessus dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Y et Z ont les significations données ci-dessus.

Lorsque l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine est un trihalogénure, il répond par exemple à la formule YX_3 (VI) dans laquelle Y et X ont les significations données ci-dessus.

La réaction du trihalogénure de formule (VI) avec l'anion de formule (I) correspond au schéma suivant :



30

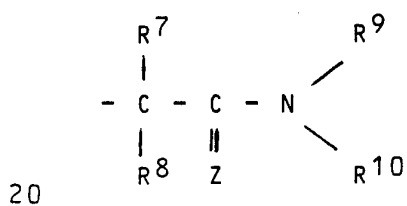


On obtient ainsi un dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide répondant à la formule (VII) dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y et Z ont les significations données ci-dessus.

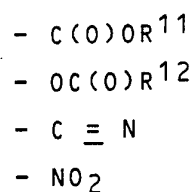
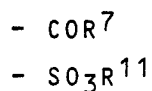
5 Avantageusement, les halogénures utilisés dans ces différents modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention sont des chlorures, c'est-à-dire que X dans les formules (II), (IV) et (VI) représentent un atome de chlore.

10 Dans les formules données ci-dessus, lorsque R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et/ou R^6 sont des groupes hydrocarbonés substitués, les substituants sont choisis avantageusement dans le groupe comprenant les atomes d'halogène et les groupes de formules:

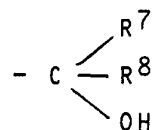
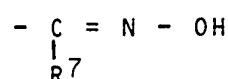
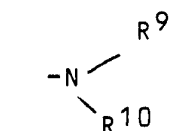
15



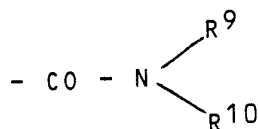
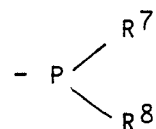
20



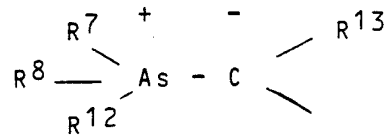
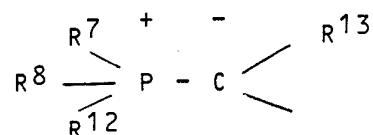
25



30



35



dans lesquelles

- Z représente O, S ou Se ;
- R⁷ et R⁸ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcoxy ;
- 5 - R⁹ et R¹⁰ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, ou un groupe aryle ;
- R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou M₁/_v avec M représentant
- 10 un métal et v étant la valence du métal M, et
- R¹² et R¹³ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcoxy.

15 Dans les formules données ci-dessus, les groupes alkyle et alcoxy utilisés ont généralement de 1 à 28 atomes de carbone et ils peuvent être linéaires ou ramifiés ; les métaux M peuvent être n'importe quel métal, mais on préfère générale-

20 ment les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les métaux de transition.

Dans le présent texte, les termes "groupe hydrocarboné" signifient un groupe formé d'un squelette d'atomes de carbone qui peut être linéaire,

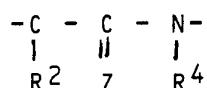
25 ramifié, cyclique ou aromatique, comprenant de 1 à 28 atomes de carbone, qui peut comprendre éventuellement certains atomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote, intercalés dans le squelette carboné.

30 A titre d'exemple, ces groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes alkyle, des groupes cycloalkyle ayant de préférence de 5 à 8 atomes de carbone et des groupes aromatiques comme les groupes phényle, naphtyle ...

35 On peut aussi utiliser des groupes insaturés comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques.

Dans ces chaînes hydrocarbonées, les groupes alkyle ou alcoxy jouant le rôle de substituant ont de préférence de 1 à 28 atomes de carbone, et ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

5 Lorsque dans l'anion de formule (I) décrit ci-dessus, R^1 et R^3 forment avec



un hétérocycle saturé ou insaturé comportant éventuellement d'autres hétéroatomes, ces hétéroatomes peuvent être des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre ou de phosphore.

A titre d'exemple d'hétérocycles susceptibles d'être formés, on peut citer les cycles pyrrole, imidazole, pyrazole, pyrazoline, pyrrolidine, pyrroline, imidazolidine, pyrazolidine, pipéridine, pyridine, pipérazine et morpholine.

Les hétérocycles formés par R^2 et R^4 avec



peuvent être du même type que ceux décrits ci-dessus. Lorsque dans la formule (II) donnée ci-dessus, R^5 et R^6 forment ensemble avec Y un hétérocycle monocyclique ou bicyclique, cet hétérocycle peut être par exemple le phosphacyclopentane, le phosphacyclohexane, le phosphacycloheptane, le phosphabicyclo (3.2.1) octane, le phosphabicyclo (4.2.1) nonane ou le phosphabicyclo (3.3.1) nonane.

30 Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on prépare l'anion dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénioamide, par réaction d'un acétoamide, d'un acétothioamide ou d'un acétosélénioamide comportant au moins un atome d'hydrogène

acide sur le carbone en position alpha par rapport à l'atome de carbone du groupe amide, thioamide ou sélénioamide, avec une base pour extraire cet atome d'hydrogène acide et former l'anion.

5 Les bases utilisées sont choisies en fonction du dérivé d'acétoamide, de thioamide ou de sélénioamide de départ. Pour cette réaction, on peut opérer à la température ambiante, à des températures inférieures, allant par exemple jusqu'à
10 -78°C, ou à des températures supérieures, par exemple au reflux, selon la nature de la base utilisée. Généralement, on réalise cette réaction dans un solvant organique inerte tel que le tétrahydrofurane ou l'éther éthylique.

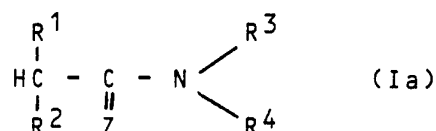
15 A titre d'exemple de bases susceptibles d'être utilisées, on peut citer les amidures tels que les amidures de lithium ou de potassium ; les composés organoalcalins formés par réaction de butyl lithium avec un silazane ; les alcoolates
20 ou phénolates alcalins, par exemple l'alcoolate de sodium ; les hydrures de métaux alcalins, tels que l'hydruire de sodium et l'hydruire de potassium ; les amines organiques comme le
25 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène ou le 1,8-bis(diméthylamino)naphtalène, et les bases minérales telles que LiOH, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Ca(OH)₂ et les hydroxydes ou les carbonates de métaux de transition comme CuCO₃ . Cu(OH)₂, Ag₂CO₃.

30 Pour cette réaction, le contre-cation de la base utilisée peut être un cation de métal alcalin, de métal alcalinoterreux ou de métal de transition.

35 Pour la réaction de préparation de l'anion, on utilise au moins un équivalent de base par équivalent d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénioamide, mais on peut utiliser une stoechiométrie

supérieure à 1, notamment deux équivalents de base par amide.

A titre d'exemple, le dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénoamide de départ
5 répond à la formule suivante :



10

dans laquelle R^3 et R^4 sont de préférence des groupes hydrocarbonés tels que définis ci-dessus.

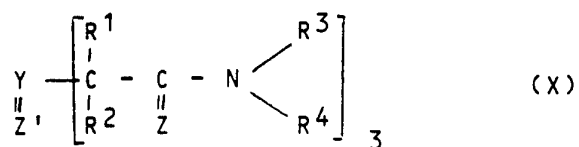
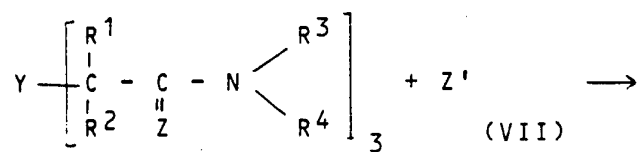
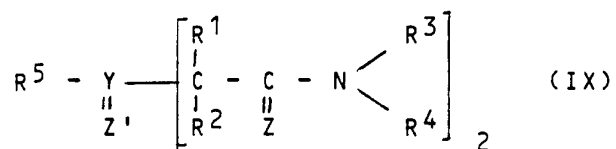
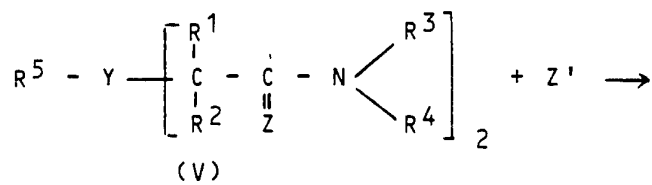
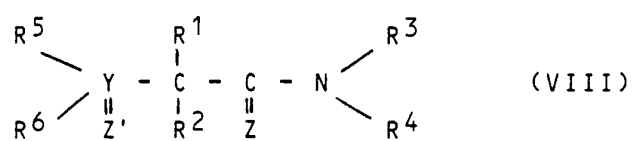
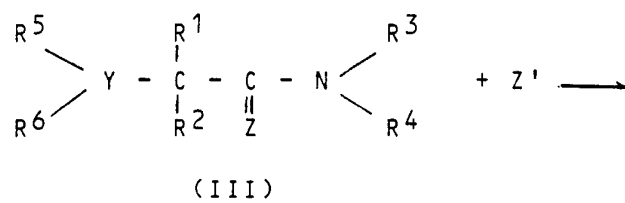
Ces dérivés d'acétoamide de départ sont
15 des produits du commerce ou peuvent être préparés par des procédés classiques à partir d'amines primaires ou secondaires avec du chlorure d'acétyle.

Les halogénures de phosphine, d'arsine ou de stibine de formules (II), (IV) et (VI) utilisés
20 également comme produit de départ dans le procédé de l'invention, sont des produits du commerce ou peuvent être préparés par des procédés classiques tels que celui décrit par D.G. Gilheany, C.M. Mitchell dans The Chemistry of Organophosphorus
25 Compounds, Vol. 1, F.R. Hartley Edit., 1990, John Wiley, page 151.

Selon une variante de l'invention, le procédé décrit ci-dessus peut être mis en oeuvre pour obtenir un oxyde, un sulfure ou un sélénure
30 de phosphine, d'arsine ou de stibine, en réalisant après l'étape de réaction de l'anion avec l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine, une étape d'oxydation, de sulfuration ou de sélénuration. Cette étape correspond aux schémas réactionnels

35

suivants :



dans lesquels Z' représente O, S ou Se.

On obtient ainsi les produits de formule (VIII), (IX) et (X) dans lesquelles

5 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Y et Z ont les significations données ci-dessus et Z' représente O, S ou Se, Z' pouvant être identique ou différent de Z.

10 Cette réaction d'oxydation, de sulfuration ou de sélénuration peut être effectuée au moyen d'agents oxydants, sulfurants ou séléniants appropriés, en opérant généralement dans un solvant organique inerte.

Les agents oxydants appropriés sont par exemple l'eau oxygénée ou l'oxygène de l'air.

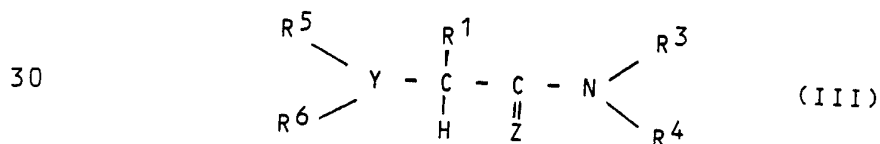
15 Les agents sulfurants appropriés sont par exemple la fleur de soufre et le P₄S₁₀.

Les agents séléniants appropriés sont par exemple du sélénium en poudre.

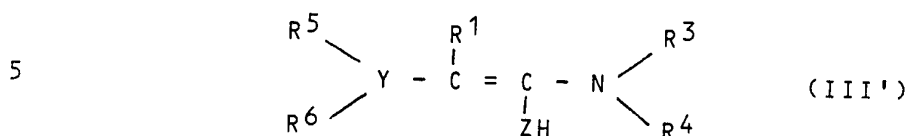
20 A titre de solvants organiques susceptibles d'être utilisés, on peut citer le dichlorométhane et le toluène.

25 Les produits obtenus par le procédé de l'invention peuvent être sous la forme de leurs tautomères lorsque R¹ ou R² représente un atome d'hydrogène.

En effet, dans ce cas, la forme :



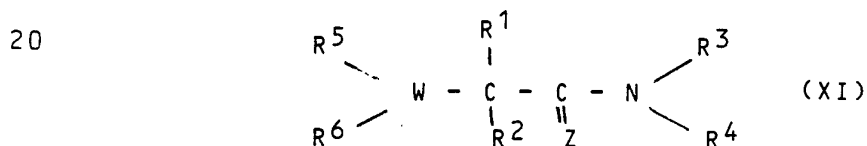
peut se transformer en la forme automère :



10 Il en est de même dans le cas des dérivés de formules (V) et (VII) ainsi que dans le cas des dérivés oxydes, sélénieux ou sulfures de formules (VIII), (IX) et (X).

15 L'invention a également pour objet les nouveaux dérivés d'acétoamide, d'acétothioamide et d'acétosélénoamide obtenus par ce procédé.

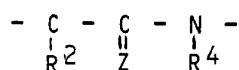
Ces dérivés répondent à la formule :



dans laquelle

- 25 1) Z représente O, S ou Se ;
- 2) W représente Y ou YZ' avec Y représentant P, As ou Sb et Z' représentant O, S ou Se et étant identique ou différent de Z ;
- 30 3) R⁵ et R⁶ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 28 atomes de carbone,

un groupe aryloxy de 6 à 28 atomes de carbone,
 ou un groupe hydrocarboné, substitué ou non substi-
 tué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cycli-
 que ou aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone,
 5 comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou
 plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène,
 de soufre, de phosphore et d'azote, ou
 dans laquelle R⁵ et R⁶ forment ensemble
 avec Y un hétérocycle monocyclique ou bicyclique
 10 ayant de 5 à 7 atomes de carbone dans chaque cycle,
 4) R¹ et R³ forment ensemble avec

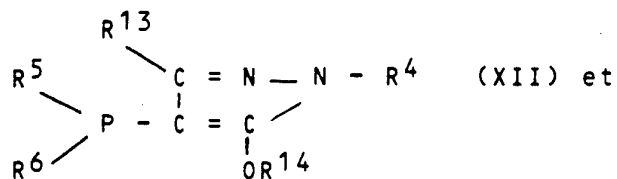


15

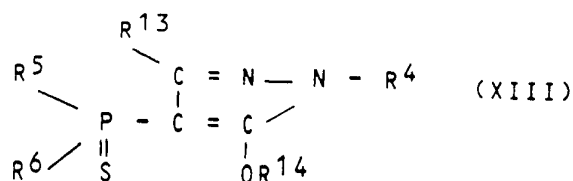
un hétérocycle saturé et/ou insaturé comportant
 éventuellement d'autres hétéroatomes ; et
 5) R² et R⁴ qui peuvent être identiques ou
 différents, représentent un atome d'hydrogène
 20 ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé,
 linéaire, ramifié, cyclique ou aromatique, de
 1 à 28 atomes de carbone, comprenant
 éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs
 atomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de
 25 soufre, de phosphore et d'azote ;
 et leurs tautomères.

A titre d'exemple de tels dérivés, on
 peut citer ceux répondant aux formules :

30



35



5

dans lesquelles

R^4 , R^5 et R^6 ont les significations données ci-dessus,

10

R^{13} est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle, et

R^{14} représente un atome d'hydrogène ou M_1/v avec M étant un métal et v représentant la valence de M .

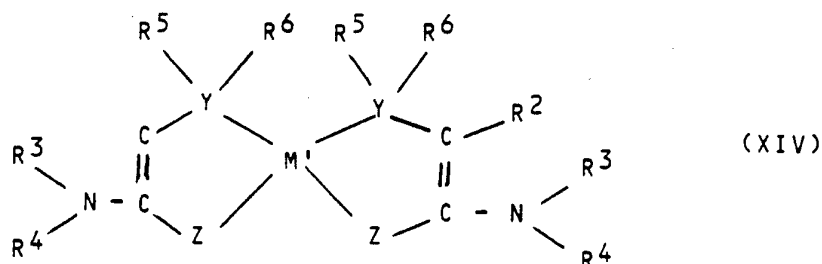
15

Généralement M est un métal alcalin, un métal alcalinoterreux ou un métal de transition qui provient de la base utilisée pour préparer l'anion de départ de formule (I).

20

Les dérivés de formule (XI) décrits ci-dessus dans lesquels R^1 est un atome d'hydrogène et W représente Y , peuvent être utilisés comme ligands dans des complexes métalliques de formule :

25

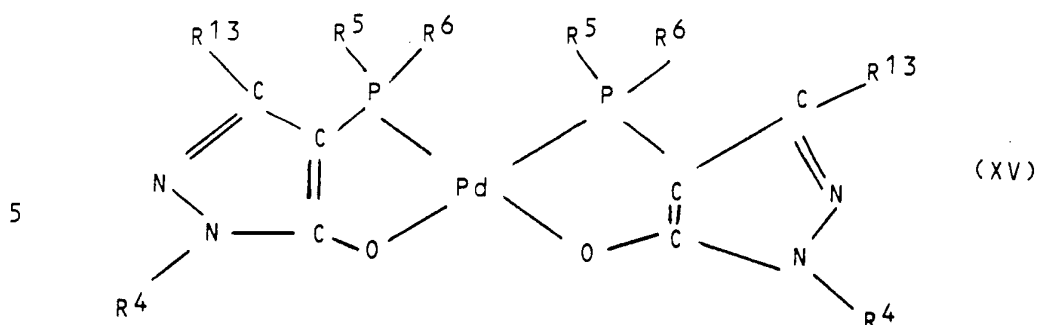


30

dans laquelle R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y et Z ont les significations données ci-dessus et M' est un métal tel que le palladium, le platine, le nickel.

35

Aussi, l'invention a encore pour objet des complexes de palladium utilisant un ligand de formule (XII), qui répondent à la formule suivante :



10 dans laquelle R^4 , R^5 , R^6 et R^{13} ont les significations données ci-dessus.

Les dérivés d'acétoamides, d'acétothioamides ou d'acétosélénoamides obtenus par le procédé de l'invention peuvent être utilisés comme extrac-

15 tants pour l'extraction des actinides et des lanthanides, par exemple dans des procédés d'extraction tels que ceux décrits dans US-A- 4 548 790 et 4 922 012.

Ces dérivés présentent également la propriété de complexer d'autres métaux, par exemple le palladium, ce qui les rend intéressants, par exemple comme ligands dans la préparation de complexes métalliques tels que les complexes de palladium décrits ci-dessus.

20

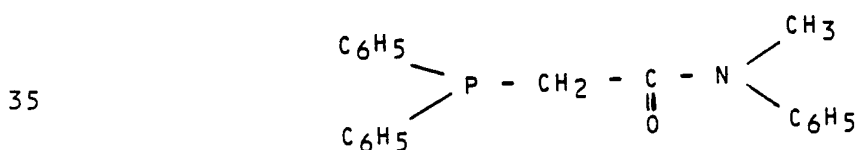
De tels complexes peuvent trouver des utilisations en catalyse homogène.

25

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

30

Exemple 1 : Synthèse de la diphényl-N,N-méthyl(phényl)carbamoylméthylphosphine, $Ph_2PCH_2C(O)NMePh$.



On ajoute goutte à goutte une solution 1,6M de n-butyllithium (BuLi)-hexane (12,5ml, 20,0mmol) dans une solution d'hexaméthylidisilazane (3,308g, 20,5mmol) dans 100ml de tétrahydrofurane (THF) sec maintenue à -78°C. Après une heure, on ajoute lentement à ce mélange une solution préalablement refroidie à -78°C de N-méthylacétanilide (2,984g, 20,0mmol) dans 100ml de THF. Le mélange est agité pendant deux heures en maintenant la température à -78°C ; puis on ajoute une solution de diphenylchlorophosphine (4,413g, 20,0mmol) dans 30ml de THF, également maintenue à -78°C. On laisse ensuite progressivement remonter la température à l'ambiante et on agite la solution pendant 15 heures. Le solvant est évaporé à sec et le résidu ainsi obtenu est traité avec 100ml de toluène. Après filtration de la suspension ainsi obtenue, on obtient une solution jaune pâle qui est évaporée à sec. Le produit est ensuite chromatographié sur gel de silice 60 (MERCK) en utilisant un mélange acétate d'éthyle (20% vol.)-hexane comme éluant ($R_f=0,15$). On obtient ainsi 4,670g (14,0mmol, 70%) de phosphine sous la forme d'une huile incolore qui cristallise à la longue.

25 Ir (pur) : 1645 F ($\nu(C=O)$) cm^{-1}
 ^1H RMN ($CDCl_3$) : δ 2,97 (s, 2H, PCH_2 , $^2J(PH)=0$ Hz), 3,93 (s, 3H, NMe), 7,06-7,35 (15 H, H aromatiques) ppm.
 $^{31}P\{^1H\}$ RMN($CDCl_3$) : -14,7 ppm

30 Analyse centésimale expérimentale : C : 75,67 ; H : 6,26 ; N : 4,25.
Analyse centésimale théorique pour $C_{21}H_{20}NOP$ ($M_R = 333,372$) : C : 75,66 ; H : 6,05 ; N : 4,20.

Spectre de masse (E.I.) : 333 (M^+ , 34%).

F : 50-51°C.

Exemple 2 : Synthèse de l'oxyde de diphenyl-N,N-méthyl(phényl)carbamoylméthylphosphine, $Ph_2P(O)CH_2C(O)NMePh$.

5

On fait réagir une solution de $Ph_2PCH_2C(O)NMePh$ (3,334g, 10,0mmol) obtenu dans l'exemple 1, dans CH_2Cl_2 (50ml) avec 10ml d'une solution d'eau oxygénée (concentration en H_2O_2 30%). Après
10 12 heures, le mélange est traité avec $NaHSO_3$ aqueux. Les phases sont séparées et la phase organique est séchée sur $MgSO_4 \cdot H_2O$. Ensuite on évapore celle-ci à sec et on chromatographie le résidu sur gel de silice 60 (MERCK) en utilisant comme éluant
15 un mélange $MeOH(10\% \text{ vol.})-CH_2Cl_2$. On obtient ainsi 3,142g (9,0mmol, 90%) d'oxyde de phosphine ($R_f=0,65$) sous la forme d'huile incolore qui cristallise rapidement.

IR(KBr) : 1654 cm^{-1} ($\nu(C=O)$), 1192 cm^{-1} ($\nu(P=O)$).

20 ^1H RMN($CDCl_3$) : δ 3,17 (s, 3H, NMe), 3,37 (d, 2H, CH_2 , $^2J(PH)=15,5$ Hz), 6,99-7,81 (15 H, H aromatiques) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN($CDCl_3$) : δ 29,3 (s) ppm.

Analyse centésimale expérimentale : C : 72,33 ;
25 H : 5,75 ; N : 3,98.

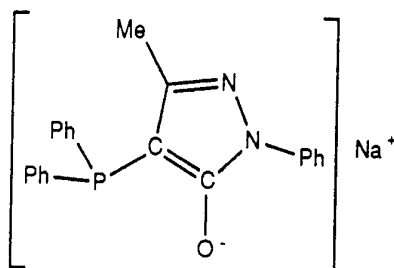
Analyse centésimale théorique pour $C_{21}H_{20}NO_2P$ ($M_R=349,12$) : C : 72,20 ; H : 5,77 ;
N : 4,01.

F : 131-145°C.

30

Exemple 3 : Synthèse du 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-onato sodium, $[Ph_2PC=C(O)N(Ph)N=C(Me)]Na$

35



5

On fait réagir à 0°C une solution de
 10 méthyl-3-phényl-1-pyrazoline-2-one-5 (3,600g, 20,67mmol)
 dans du THF (150ml) avec de l'hydruide de sodium
 (1,000g, 41,70mmol, ce qui correspond à environ
 1,67g d'une dispersion commerciale à 60%). On observe
 un dégagement gazeux. Après 20min, on ajoute à
 15 température ambiante une solution de diphénylchloro-
 phosphine (4,556g, 20,67mmol) dans 20ml de THF, puis
 on chauffe le mélange à reflux pendant 3 heures.
 Après addition d'eau (0,760g, 42,00mmol), le mélange
 est évaporé à sec. Le résidu est traité avec du
 20 dichlorométhane et on filtre la suspension ainsi
 obtenue sur verre fritté. Après concentration du
 filtrat, le produit est précipité avec du pentane.
 On obtient ainsi 4,900g (rendement 65%) du produit
 sous forme d'un solide microcristallin blanc.
 25 IR(KBr) : 1449 F (pyrazolonate), 1585 F_{large} (pyrazo-
 lonate), 1599ep, 1600F (pyrazolonate) cm⁻¹.
¹H RMN(CDCl₃): δ 1,67 (s, 3H, Me), 6,83-7,20 (15
 H, H aromatiques) ppm.
¹³C{¹H}RMN(CD₂Cl₂) : δ 15,82 (s, Me), 84,82 (d,
 30 PC, ¹J(PC)=22 Hz), 121,50-140,58 (C aromatiques),
 152,51 (d, C=N, ²J(PC)=12 Hz), 168,58 (d, CO, ²J(PC)-
 =39,5 Hz).
³¹P{¹H}RMN(THF-C₆D₆) : δ -34,5 (s) ppm.
 Analyse centésimale expérimentale : C : 68,24 ;

35

H : 4,92 ; N : 7,19.

Analyse centésimale théorique pour $C_{22}H_{18}NaN_2OP \cdot 0.5$

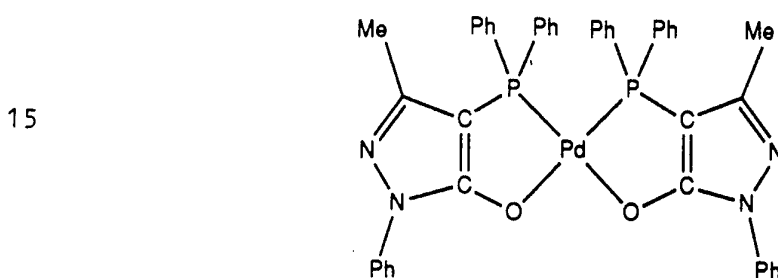
H_2O ($M_R=380,36$) : C : 67,86 ; H : 4,92 ; N : 7,19.

F : décomposition lente à partir de $199^\circ C$.

5 Spectre de masse (E.I.) : 358 ($M-Na + H^+$, 18 %).

La phosphine ainsi obtenue se décompose facilement en présence de mélanges eau-solvants chlorés.

10 **Exemple 4 :** Synthèse de bis (3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-onato) palladium (II), *cis*- $[Pd\{Ph_2PC=C(O)N(Ph)N=C(Me)\}_2]$.



20 On fait réagir une solution de $Pd(H_3C-COCHCOCH_3)_2$ (0,305g, 1,00mmol) dans CH_2Cl_2 (100ml) avec la phosphine $[Ph_2PC=C(O)N(Ph)N=C(Me)]Na$ (0,761g, 2,00mmol) obtenue dans l'exemple 3. Après 2h, le mélange est filtré. Le filtrat est alors

25 concentré, puis on ajoute du pentane pour précipiter le produit sous la forme d'une poudre rouge-orange. Par cristallisation dans un mélange THF-pentane, on obtient 0,772g du complexe palladié (rendement 94%).

30 Analyse centésimale expérimentale : C : 64,22 ; H : 4,49 ; N : 6,71%.

Analyse centésimale théorique pour $C_{44}H_{36}N_4O_2P_2Pd$ ($M_R=821,15$) : C : 64,36 ; H : 4,42 ; N : 6,82%.

IR (KBr) : 1594 m, 1580 sh, 1523 s, 1501 s.

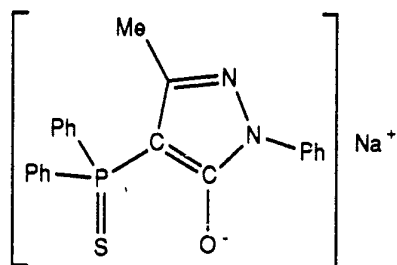
35

^1H NMR (CDCl_3) : δ 1,66 (s, 6H, Me), 7,06-8,00 (30H, aromatic H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$) : δ 6,7 (s) ppm.

F : $> 220^\circ\text{C}$ (la couleur du composé s'assombrit lentement au-dessus de 200°C).

Exemple 5 : Synthèse du sulfure de 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-onato sodium, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\text{N}=\text{C}(\text{Me})]\text{Na}$



On fait réagir une solution de la phosphine $[\text{Ph}_2\text{P}\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Ph})\text{N}=\text{C}(\text{Me})]\text{Na}$ (obtenue dans l'exemple 3) (1,275g, 3,35mmol) dans le dichlorométhane (50ml) avec du soufre fleur (0,110g, 3,43mmol). Après 10 minutes un précipité blanc apparaît. Celui-ci est filtré, lavé au pentane et séché sous vide (1,100g, 84%).

Analyse centésimale expérimentale : C, 64,25 ; H, 4,79 ; N, 6,79 ; S, 7,78 %.

Analyse centésimale théorique pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaN}_2\text{O}_2\text{PS}$ ($M_R=412,43$) : C, 64,07 ; H, 4,40 ; N, 6,79 ; S, 7,78 %.

IR (KBr) : 1435 F (pyrazolonate), 1454 m, 1482 m, 1501 F, 1586 F_{large} (pyrazolonate), 1599 ep, 1600 F (pyrazolonate) cm^{-1} .

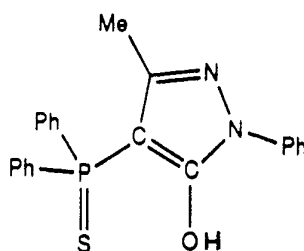
^1H NMR (CDCl_3) : δ 1,66 (s, 6H, Me), 7,06-8,00 (30H, aromatic H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF/CDCl_3) : δ + 30,6 (s) ppm.

F : la couleur du composé s'assombrit lentement à partir de 200°C.

Spectre de masse (E.I.) : 390 (M^+ , 100%).

Exemple 6 : Synthèse du sulfure de 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-ol, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{N}(\text{Ph})\text{N}=\text{C}(\text{Me})$.

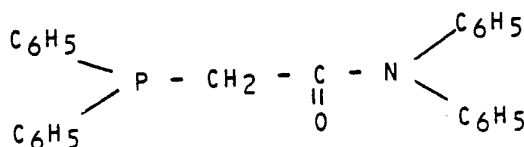


On fait réagir une solution aqueuse (50ml) de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{N}(\text{Ph})\text{N}=\text{C}(\text{Me})]\text{Na}$ (obtenu dans l'exemple 5) (0,412g, 1,00mmol) avec 1ml d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc est filtré, lavé à l'éther éthylique puis séché sous vide. (0,360g, 92%).

^1H NMR (CDCl_3) : δ 1,74 (s, 3H, Me), 7,18-7,80 (15H, aromatic H), 11,26 (OH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : δ + 29,4 (s) ppm.

Exemple 7 : Synthèse de la diphényl N,N-(diphényl)-carbamoylméthylphosphine, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NPh}_2$



On verse goutte à goutte 17,8ml (28,4mmol) d'une solution 1,6M de n-BuLi-hexane dans une solution de diisopropylamine (2,874g, 28,4mmol) dans 100ml de tétrahydrofurane (THF) sec maintenue à -78°C. Après deux heures, on ajoute lentement à ce mélange une solution préalablement refroidie à -78°C de N,N-diphénylacétamide (6,023g, 20,0mmol) dans du THF (50ml). On obtient ainsi un solide blanc en suspension dans le THF. Le mélange est agité pendant deux heures en maintenant la température à -78°C ; puis on ajoute une solution de diphénylchlorophosphine (6,266g, 28,4mmol) dans du THF (50ml), portée à -78°C. La solution claire est agitée pendant 15 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec et l'huile ainsi obtenue est traitée avec 100ml de toluène chaud. Après filtration de la suspension, on obtient une solution jaune pâle qui, après évaporation à sec, conduit à une huile. Après dissolution de cette huile dans le minimum de toluène, puis précipitation avec du pentane on obtient un solide blanc. La recristallisation de ce dernier dans l'éthanol conduit à un produit analytiquement pur. On obtient ainsi 10,440g (26,40mmol, 93%).

Ir (KBr) : 1658 F ($\nu(\text{C=O})$) cm^{-1} .

^1H RMN (CDCl_3) : δ 3,20 (s, 2H, PCH_2 , $^2\text{J}(\text{PH})=0$ Hz), 7,14-7,45 (20H, H aromatiques) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) : 36,39 (d, PCH_2 , $\text{J}(\text{PC})=20$ Hz), 126,35-169,99 (C arom.), 169,90 (d, CO, $^2\text{J}(\text{PC})=9$ Hz).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) : -13,5 (s) ppm.

Analyse centésimale expérimentale : C : 78,90 ; H : 5,48 ; N : 3,42.

Analyse centésimale théorique pour $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NOP}$ ($\text{M}_\text{R}=395,44$) : C : 78,97 ; H : 5,61 ; N : 3,54.

F : 132-133°C.

Exemple 8 : Synthèse du sulfure de diphényl-N,N-(diphényl)carbamoylméthylphosphine, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NPh}_2$.

On fait réagir une solution de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NPh}_2$ (3,950g, 10,00mmol) obtenu dans l'exemple 7 dans du toluène (100ml) avec du soufre fleur (0,320g, 10,00mmol). La solution est chauffée pendant 2min à environ 60°C. Après quelques instants, un précipité blanc apparaît. Celui-ci est filtré et séché sous vide. On obtient ainsi 3,500g (8,19mmol ; 82%) d'un produit analytiquement pur.

IR (KBr) : 1665 F ($\nu(\text{C}=\text{O})$) cm^{-1} .

^1H RMN (CDCl_3) : δ 3,74 (d, 2H, PCH_2 , $^2\text{J}(\text{PH})=14$ Hz), 7,11-7,95 (20H, H aromatiques) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NRMN (CDCl_3) : δ 41,0 (s) ppm.

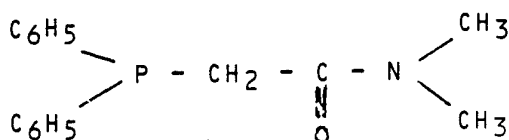
Analyse centésimale expérimentale : C, 73,1 ; H, 5,3 ; N, 4,0 ; S, 7,4.

Analyse centésimale théorique pour $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NOPS}$ ($M_R=427,51$) : C : 73,05 ; H : 5,19 ; N : 3,28 ; S : 7,50.

Spectre de masse (E.I.) : 427 (M^+ , 43%).

F : 197-198°C.

Exemple 9 : Synthèse de la diphényl-N,N-(diméthyl)-carbamoylméthylphosphine, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$.



30

On verse goutte à goutte 50,0ml (80,0mmol) d'une solution 1,6M de n-BuLi-hexane dans une solution de diisopropylamine (8,095g, 80,0mmol) dans

35

200ml de tétrahydrofurane (THF) sec maintenue à -78°C. Après 30min, on ajoute lentement à ce mélange une solution préalablement refroidie à -78°C de N,N-diméthylacétamide (6,023g, 20,0mmol) dans du THF (50ml). Le mélange est agité pendant une heure et demie en maintenant la température à -78°C ; puis on ajoute une solution de diphénylchlorophosphine (17,652g, 80,0mmol) dans du THF (50ml), portée à -78°C. La solution est agitée pendant 15 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec et l'huile ainsi obtenue est traitée avec environ 150ml de toluène chaud. Après filtration de la suspension, du pentane est additionné à la solution. La recristallisation du précipité beige obtenu dans de l'éthanol conduit à un produit analytiquement pur. On obtient ainsi 20,873g (76,97mmol, 96%).

F : 97-98°C.

^1H NMR (CDCl_3) : δ 7,51-7,26 (10 H, aromatiques H), 3,17 (s, 2H, PCH_2 , $^2\text{J}(\text{PH})=0$ Hz), 2,95 (s, 3H, NMe), 2,89 (s, 3H, NMe).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : δ -18,4 (s).

IR (KBr) : 1632 s ($\nu(\text{C}=\text{O})$) cm^{-1} .

Analyse centésimale expérimentale : C : 71,28 ; H : 6,79 ; N : 5,04.

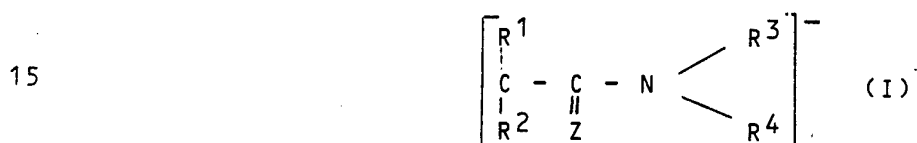
Analyse centésimale théorique pour $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOP}$ ($M_R=271,18$) : C : 70,84 ; H : 6,64 ; N : 5,16.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénioamide, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'un anion dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acéto-

5 tosélénioamide par enlèvement d'un proton sur l'atome de carbone situé en position α par rapport à l'atome de carbone du groupe amide, thioamide ou sélénioamide, avec un halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénioamide répond à la formule :



dans laquelle Z représente O, S ou Se, et R¹, R², R³ et R⁴ qui peuvent être identiques ou

20 différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique ou aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes

25 choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore et d'azote, ou

- dans laquelle R¹ et R³ forment ensemble avec



un hétérocycle saturé ou insaturé comportant éventuellement d'autres hétéroatomes, et/ou
- dans laquelle R² et R⁴ forment ensemble avec



un hétérocycle saturé ou insaturé comportant éventuellement d'autres hétéroatomes.

10 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine répond à la formule :

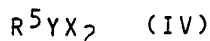


20 dans laquelle

- Y représente P, As ou Sb,
 - X représente un atome d'halogène choisi parmi Cl, Br et I, et
 - R⁵ et R⁶ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 28 atomes de carbone, un groupe aryloxy de 6 à 28 atomes de carbone, ou un groupe hydrocarboné, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique ou aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore et d'azote, ou
- 30 dans laquelle R⁵ et R⁶ forment ensemble

avec Y un hétérocycle monocyclique ou bicyclique ayant de 2 à 3 atomes de carbone dans chaque cycle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine répond à la formule :



10 dans laquelle R^5 , Y et X ont les significations données dans la revendication 3.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine répond à la formule :



20 dans laquelle Y et X ont les significations données dans la revendication 3.

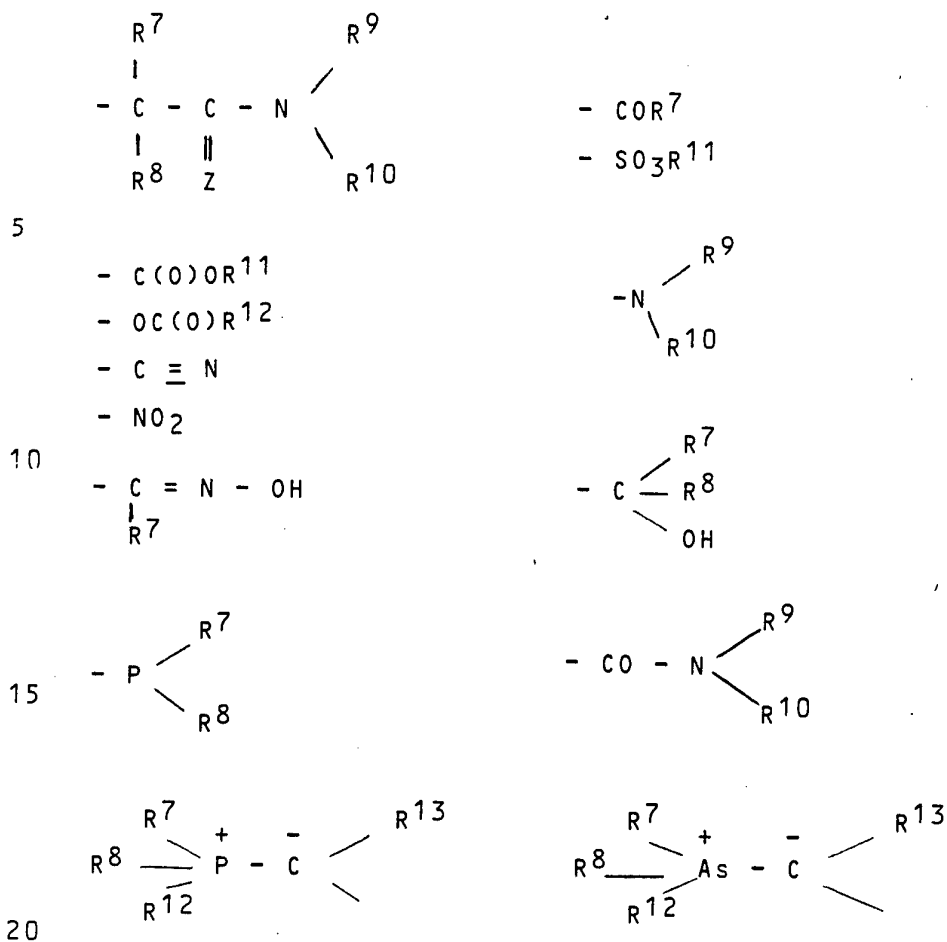
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que X représente un atome de chlore.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le ou les substituants de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et/ou R^6 sont choisis dans le groupe comprenant les atomes d'halogène, les groupes alkyle, alkoxy et aryle, et les groupes de formule :

30

35

30



dans lesquelles

- Z représente O, S ou Se ;
- R⁷ et R⁸ qui peuvent être identiques ou différents,

25 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcoxy ;
- R⁹ et R¹⁰ qui peuvent être identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle,
- 30 - R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou M_{1/v} avec M représentant un métal et v étant la valence du métal M, et

35

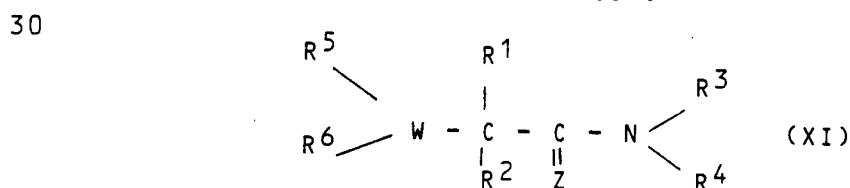
-R¹² et R¹³ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcoxy.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on prépare l'anion dérivé d'acétoamide, d'acétothioamide ou d'acétosélénioamide par réaction d'un acétoamide, d'un acétothioamide ou d'un acétosélénioamide comportant au moins un atome d'hydrogène acide sur le carbone en position alpha par rapport à l'atome de carbone du groupe amide, thioamide ou sélénioamide, avec une base.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la base est choisie parmi les amidures de lithium, les amidures de potassium, les alcoolates alcalins, les phénolates alcalins, l'hydruure de sodium, l'hydruure de potassium, les amines organiques, les bases minérales telles que LiOH, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ et Ca(OH)₂, Ag₂CO₃, CuCO₃.Cu(OH)₂.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on soumet ensuite le dérivé obtenu par réaction de l'anion avec l'halogénure de phosphine, d'arsine ou de stibine à une étape d'oxydation, de sulfuration ou de séléniuration pour former l'oxyde, le sulfure ou le séléniure de phosphine, d'arsine ou de stibine correspondant.

11. Dérivé d'acétoamide, d'acétosélénioamide ou d'acétothioamide de formule :



dans laquelle

1) Z représente O, S ou Se ;

2) W représente Y ou YZ' avec Y représentant P, As ou Sb et Z' représentant O, S ou Se et étant identique ou différent de Z ;

3) R⁵ et R⁶ qui peuvent être identiques ou différents, 5
représentent un atome d'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 28 atomes de carbone, un groupe aryloxy de 6 à 28 atomes de carbone, ou un groupe hydrocarboné, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique ou 10
aromatique, de 1 à 28 atomes de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore et d'azote, ou
dans laquelle R⁵ et R⁶ forment ensemble 15
avec Y un hétérocycle monocyclique ou bicyclique ayant de 5 à 7 atomes de carbone dans chaque cycle,

4) R¹ et R³ forment ensemble avec

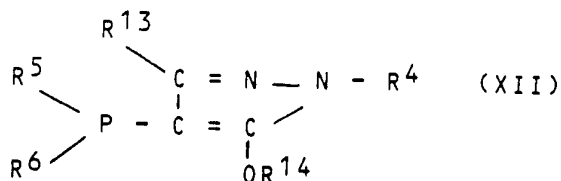


un hétérocycle saturé et/ou insaturé comportant éventuellement d'autres hétéroatomes ; et

25 5) R² et R⁴ qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié, cyclique ou aromatique, de 1 à 28 atomes 30
de carbone, comprenant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre, de phosphore et d'azote ;

et leurs tautomères.

12. Dérivé d'acétoamide selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



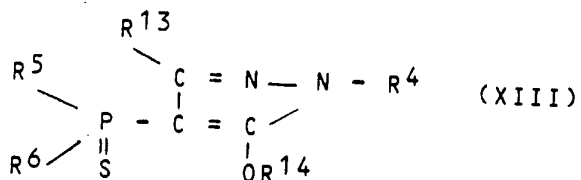
dans laquelle

R^4 , R^5 et R^6 ont les significations données dans la revendication 11,

R^{13} est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle, et

R^{14} représente un atome d'hydrogène ou M_1/v avec M étant un métal et v représentant la valence du métal M .

13. Dérivé d'acétoamide de formule :



dans laquelle

R^4 , R^5 , R^6 , R^{13} et R^{14} ont les significations données dans la revendication 12.

14. 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-onato sodium.

15. Sulfure de 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-onato sodium.

16. Sulfure de 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazoline-4-diphénylphosphino-5-ol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 93/01198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07F9/50 C07F9/70 C07F9/90 C07F9/53 C07F9/6503

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SU,A,457 707 (MOSCOW LOMONOSOV UNIVERSITY) 25 January 1975 see the whole document ---	1-9
X	US,A,5 157 153 (AN-HSIANG WU) 20 October 1992 see the whole document ---	1-9
A	GB,A,2 141 123 (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGESZETI TERMELEK GYARA RT) 12 December 1984 see the whole document	1-9
X	see page 2, line 59 - page 3, line 26 ---	10
A	EP,A,0 404 250 (AKZO N.V.) 27 December 1990 see the whole document -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

23 February 1994

Date of mailing of the international search report

01.03.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 93/01198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU-A-457707		NONE	
US-A-5157153	20-10-92	NONE	
GB-A-2141123	12-12-84	DE-A- 3418088	22-11-84
		FR-A- 2547584	21-12-84
		JP-A- 60056990	02-04-85
EP-A-0404250	27-12-90	JP-A- 3074394	28-03-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 93/01198

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 5 C07F9/50 C07F9/70 C07F9/90 C07F9/53 C07F9/6503

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SU,A,457 707 (MOSCOW LOMONOSOV UNIVERSITY) 25 Janvier 1975 voir le document en entier ---	1-9
X	US,A,5 157 153 (AN-HSIANG WU) 20 Octobre 1992 voir le document en entier ---	1-9
A	GB,A,2 141 123 (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGESZETI TERMELEK GYARA RT) 12 Décembre 1984 voir le document en entier	1-9
X	voir page 2, ligne 59 - page 3, ligne 26 ---	10
A	EP,A,0 404 250 (AKZO N.V.) 27 Décembre 1990 voir le document en entier -----	1-10

☐ 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

23 Février 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01.03.94

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslier, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au...membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 93/01198

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
SU-A-457707		AUCUN	
US-A-5157153	20-10-92	AUCUN	
GB-A-2141123	12-12-84	DE-A- 3418088	22-11-84
		FR-A- 2547584	21-12-84
		JP-A- 60056990	02-04-85
EP-A-0404250	27-12-90	JP-A- 3074394	28-03-91