

(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
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/057210 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 65/00, 51/42, 63/24, 63/26, 63/04, 53/126

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00189

(22) Date de dépôt international :
17 janvier 2002 (17.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00759 19 janvier 2001 (19.01.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant : SIMAFEX [FR/FR]; 16, avenue des Fours à
Chaux, F-17230 Marans (FR).

(72) Inventeurs: DEPERNET, Dominique; 29, impasse des
Cyprès, F-17000 La Rochelle (FR). FRANCOIS, Bruno;
7, route de la Flotte, F-17410 Saint Martin de Ré (FR).

(74) Mandataire : BLOT, Philippe; Cabinet Lavoix, 2, place
d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: STABILISED O-iodoxybenzoic acid compositions and preparation method

(54) Titre : COMPOSITIONS STABILISÉES D'ACIDE O-iodoxybenzoïque et leur procédé de préparation

(57) Abstract: The invention concerns compositions containing for one o-iodoxybenzoic acid mole from 0.5 to 4 moles: of a aliphatic acid of formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, wherein n ranges between 8 and 20; a benzenecarboxylic acid of formula (I) wherein R represents H, CH_3 , COOH; or mixtures thereof.

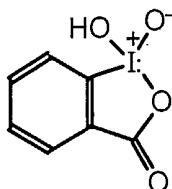
(57) Abrégé : Compositions qui contiennent pour une mole d'acide o-iodoxybenzoïque de 0,5 à 4 moles: d'un acide aliphatique de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, dans laquelle n est compris entre 8 et 20; d'un acide benzèncarboxylique de la formule (I) dans laquelle R représente H, CH_3 , COOH; ou de leurs mélanges.



WO 02/057210 A1

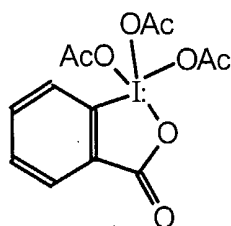
Compositions stabilisées d'acide o-iodoxybenzoïque et leur procédé de préparation

L'invention concerne des compositions stabilisées d'acide o-iodoxybenzoïque, ou IBX, de formule



et leur procédé de préparation.

Ce dérivé d'iode hypervalent est le précurseur du 1,1,1-triacétoxy-1,1-dihydro-1,2-benzodioxol-3(1H)-one ou periodinane de Dess-Martin, de formule



décrit pour la première fois dans J. Org. Chem. 1983, 48, 4155-4156 comme oxydant doux et sélectif d'alcools primaires et secondaires en composés carbonylés.

Malgré cette importante propriété, les risques encourus lors de la manipulation de ce réactif et celle de son précurseur, l'IBX, entravent leur mise dans le commerce et même leur utilisation en synthèse chimique, au-delà du stade du laboratoire.

Ces 2 composés se décomposent violemment comme mentionné par J.B. Plumb et D.J. Harper dans Chemical and Engineering News p3 16 Juillet 1990 ou dans J. Org. Chem. 1993, 58, 2899, article dans lequel un procédé amélioré de préparation du periodinane de Dess-Martin à partir de l'IBX est décrit.

L'IBX peut être préparé par oxydation de l'acide 2-iodobenzoïque notamment par KBrO_3 dans l'acide sulfurique, procédé classique plusieurs fois perfectionné, ou par l'Oxone®, constituée de $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, comme décrit dans J. Org. Chem. 1999, 64, 4537-4538. Les auteurs de cet article récent confirment que l'IBX obtenu est un solide cristallin, blanc, qui explose même très pur.

La demanderesse a elle-même vérifié que le periodinane de Dess-Martin se décompose violemment à sa température de fusion et que l'IBX, même humidifié avec de l'eau ou de l'acide acétique, présente des propriétés explosives, quand il est soumis à l'action de la chaleur selon la méthode A14 de la Directive 92/69/CEE.

Il était donc souhaitable de trouver un moyen de stabiliser l'acide o-iodoxybenzoïque dès sa préparation afin de permettre son utilisation en synthèse organique sans risques majeurs.

Le sorbitol, proposé il y a 50 ans dans US 2,566,592 comme agent stabilisant de l'IBX et de ses sels de calcium et d'ammonium pour permettre leur utilisation en thérapeutique, ne paraît pas réellement efficace et surtout ne peut convenir lorsque l'IBX doit être mis en œuvre dans une réaction d'oxydation d'alcools.

La demanderesse a maintenant trouvé d'autres agents stabilisants de l'IBX, qui n'entravent pas son utilisation comme agent oxydant, et la composition constituée d'une quantité convenable d'au moins un de ces agents et d'IBX n'explose plus sous l'action d'un choc ou d'une élévation importante de température de telle sorte que ce periodinane pourra être utilisé plus largement en synthèse, particulièrement à la place du réactif de Dess-Martin.

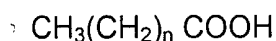
M. Frigerio, M. Santogostino, S. Sputore et G. Palmisano ont rapporté dans J. Org. Chem. 1995, 60, 7272-7276 que l'IBX dont l'insolubilité dans de nombreux solvants organiques et dans l'eau limitait l'utilisation, avait en solution dans le diméthylsulfoxyde des propriétés oxydantes comparables à celles du réactif de Dess-Martin, sans présenter la sensibilité à l'humidité de ce dernier, rapportée notamment dans J. Org.Chem. 1994, 59, 7549-7552.

A titre d'exemple de cette utilisation, on peut citer outre les réactions décrites par M. Frigerio et coll., celles résultant des travaux de K.C. Nicolaou et coll., décrits notamment dans Angew. Chemie, Int. Ed. 2000, 39, 625-628 et 2525-2529 ou pour des anilides dans Angew. Chemie 2000, 112(3), 639-642.

5 On a maintenant constaté que ces réactions pouvaient être effectuées dans d'autres solvants aprotiques polaires que le diméthylsulfoxyde avec les compositions stabilisées de l'invention, notamment dans le tetrahydrofuranne ou la N-méthyl pyrrolidone.

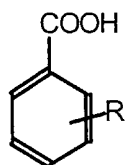
10 La présente invention concerne les compositions stabilisées d'acide o-iodoxybenzoïque qui contiennent pour 1 mole d'acide o-iodoxybenzoïque de 0,5 à 4 moles d'un agent stabilisant choisi parmi

- les acides aliphatiques de formule I



15 dans laquelle n est compris entre 8 et 20 et de préférence égal à 14 ou 16, ou leurs mélanges,

- les acides benzènegarboxyliques de formule II



dans laquelle R représente H, CH₃, COOH

20 ou leurs mélanges

- ainsi que les mélanges d'acides de formule I et II.

25 On préfère les compositions dans lesquelles, il y a de 1 à 2,5 moles d'agent stabilisant par mole d'acide o-iodoxybenzoïque, et mieux de 1,8 à 2,2 moles, afin d'assurer une stabilisation maximale sans augmenter exagérément les coûts.

Parmi les acides de formule II, on préfère les acides benzoïque, toluïques, isophtalique et téréphtalique et parmi eux les acides de points de fusion supérieurs à 200°C comme l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique,

température généralement admise comme étant celle à laquelle l'IBX explose spontanément.

5 Néanmoins, les mélanges d'acide benzoïque ou d'acide o-toluique ou d'un de leurs mélanges d'une part et d'acide isophtalique ou d'acide téréphtalique ou d'un de leurs mélanges d'autre part, à raison de 25 à 75% en mole du monoacide dans le mélange et mieux de 45 à 55% donnent des compositions stabilisées qui n'explosent pas sous l'action d'un choc ou de la chaleur.

10 On préfère les compositions d'acide iodoxybenzoïque contenant à titre d'agent stabilisant un ou plusieurs composés de formule II.

15 Il est préférable dans les compositions à base d'agent stabilisant de formule I d'introduire aussi un agent de formule II et on préfère les mélanges d'une part d'acide stéarique ou palmitique ou d'un de leurs mélanges, acides largement répandus, et d'autre part d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique ou d'un de leurs mélanges, à raison de 25 à 75% en mole d'acide gras dans le mélange.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation des compositions de l'invention soit à partir d'IBX déjà isolé soit lors de la synthèse de l'IBX.

20 Pour préparer une composition à partir d'IBX déjà isolé ou pour homogénéiser une composition de l'invention, on réalise une solution ou suspension dans l'eau des sels alcalins, particulièrement de sodium, des acides constituant la composition puis on acidifie jusqu'à insolubilisation totale de la composition.

25 On peut soit ajouter une solution d'un hydroxyde alcalin à la suspension des acides constituants dans l'eau soit ajouter lesdits acides à une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin en quantité suffisante.

30 On peut aussi introduire une quantité convenable de l'un des agents stabilisants de formule I ou II, l'un de ses sels alcalins ou l'un de leurs mélanges dans le milieu dans lequel l'IBX est préparé, de préférence en totalité ou en partie dès le début de la réaction, si l'agent stabilisant n'est pas décomposé dans ce milieu réactionnel. Lorsque l'agent stabilisant est un mélange, l'un des constituants pourra être ajouté en cours de réaction et l'autre avant l'isolement de l'IBX.

L'homme du métier pourra lors de quelques essais préalables déterminer les proportions relatives du ou des agents stabilisants et de l'IBX ainsi que les modes d'introduction de ces agents, en prenant en compte leurs éventuelles réactivités et leurs solubilités relatives dans les milieux réactionnels et de précipitation.

Dans ce qui suit, on décrit des exemples de l'invention et de leur application comme agents oxydants.

La concentration d'IBX dans les compositions obtenues a été déterminée par dosage avec du thiosulfate de sodium, de l'iode libérée lors de l'oxydation de KI par l'IBX présent dans la composition (essai oxydimétrique).

Les essais d'explosivité ont été effectués au laboratoire :

- soit en soumettant au choc d'un marteau, 100 mg d'une composition
- soit en projetant sur une plaque chauffée à 300°C quelques mg de composition ou en chauffant une plaque sur laquelle quelques mg ont été déposés, jusqu'à décomposition.

Exemple 1

a) Préparation d'IBX

On met en suspension 300g d'acide 2-iodobenzoïque dans 3 l d'eau contenant 201g de H₂SO₄ à 96%. Puis, sous agitation à 50°C, on introduit en 30 minutes, 246g de NaBrO₃ dans 1,2 l d'eau. Le milieu est alors maintenu à 65°C pendant 3 heures 30, au cours desquelles se produit un fort dégagement de brome. Après refroidissement à 20°C, l'IBX précipité dans le milieu est isolé avec précaution, lavé avec 1l d'eau et séché sous vide.

Rendement : 95%

100mg de cette poudre soumis à un choc donne un fort dégagement de fumée; sur une plaque chauffante, la poudre explose avec un flash orangé et un fort dégagement de fumée.

b) 10g d'IBX sont mis en suspension dans 60ml d'eau et 2,2g d'acide benzoïque (0,5 équivalent molaire) sont ajoutés avant l'introduction lente sous agitation d'environ 6ml de solution aqueuse de NaOH 10N; jusqu'à dissolution complète. Le milieu est alors acidifié lentement par addition de 6 ml

d'une solution aqueuse d'HCl à 33%. Le précipité formé est isolé par filtration, lavé avec 30ml d'eau et séché à 60°C, sous vide.

Rendement pondéral : 90%

On obtient une composition qui par chauffage donne une épaisse fumée grise mais pas de flamme orangée.

Exemple 2

On introduit 30g d'acide 2-iodobenzoïque dans une solution de 109g d'Oxone dans 390ml d'eau. Le milieu réactionnel hétérogène est maintenu sous agitation à 70°C pendant 2 heures au cours desquelles il épaisse. On ajoute alors 18g d'acide benzoïque et on laisse refroidir le mélange jusqu'à température ambiante, 20°C environ. Le précipité est isolé, lavé avec 100ml d'eau et séché sous vide à 60°C.

Rendement : 90%

La composition obtenue qui contient 1,2 mole de stabilisant par mole d'IBX est stable au choc et au chauffage dans les essais habituels; elle se décompose en produisant une fumée grise, mais pas de flamme orangée, lorsqu'on pratique l'essai à la chaleur sur 500mg.

Exemple 3

On introduit 30g d'acide 2-iodobenzoïque dans une solution de 92g d'Oxone dans 300ml d'eau. Après 2 heures à 70°C on ajoute 18g d'acide o-toluïque et filtre le milieu revenu à 20°C. Après lavage du solide avec 100ml d'eau et séchage, on obtient une poudre qui est décomposée par la chaleur sans explosion.

Exemple 4

On ajoute 50g d'acide 2-iodobenzoïque et 37g d'acide isophtalique dans une solution de 153g d'Oxone dans 500ml d'eau. Le milieu hétérogène est maintenu 2 heures à 70°C puis il est refroidi jusqu'à température ambiante avant filtration. Le précipité est lavé à l'eau puis mis en suspension dans 800ml d'eau avant l'addition de 60ml environ d'une solution aqueuse de NaOH 10N, pour dissoudre les acides. Une composition selon l'invention

homogénéisée est ensuite précipitée par acidification du milieu, par addition de 60ml d'une solution aqueuse de HCl à 33%. Après lavage à l'eau et séchage, on obtient 80g de composition stable, qui n'explose pas par élévation de température mais fond en noircissant.

5

Exemple 5

On ajoute 10g d'acide stéarique dans une suspension de 10g d'IBX dans 60ml d'eau avant d'introduire goutte à goutte, 8ml de solution aqueuse de NaOH 10N pour salifier les acides. Le milieu hétérogène est alors acidifié par addition de 8 ml d'une solution aqueuse de HCl à 33% avant l'isolement de la phase solide par filtration. La composition obtenue après lavage avec 30ml d'eau et séchage n'explose pas à la chaleur.

10

Exemple 6

On introduit 32g d'acide 2-iodobenzoïque et 32g d'acide stéarique dans une solution de 117g d'Oxone et 490ml d'eau. Après 2 heures à 70°C le milieu est traité comme précédemment; la composition isolée généralement n'explose pas à la chaleur.

15

Exemple 7

On introduit 280g d'acide 2-iodobenzoïque, 187g d'acide isophtalique et 151g d'acide benzoïque dans 1014g d'Oxone dans 4600ml d'eau. Après 2 heures à 70°C et traitement habituel, on isole 605g de composition stable à la chaleur qui contient 46% en poids d'IBX, déterminé par oxydimétrie.

20

25

Exemple 8

On utilise les mêmes proportions de réactifs que dans l'exemple précédent mais on n'introduit l'acide benzoïque et l'acide isophtalique qu'après l'oxydation au cours du refroidissement du milieu, vers 35°C. La composition isolée par filtration est ensuite homogénéisée. Elle est mise en suspension dans 4100ml d'eau et 440ml de solution aqueuse de NaOH 10N sont ajoutés; la solution obtenue de pH 7 est ensuite acidifiée à 78°C par addition lente de 440ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 33%. La composition

30

isolée après filtration, lavage avec 500ml d'eau et séchage sous vide contient 45% en poids d'IBX (oxydimétrie). Elle est stable au choc et n'explose pas par chauffage.

5 - Exemple 9

On opère comme dans l'exemple 8 mais en remplaçant l'acide benzoïque par un équivalent molaire d'acide stéarique. On obtient ainsi une composition non explosive qui contient 38% en poids d'IBX.

10 Exemple 10

On introduit dans une solution de 695 g d'Oxone dans 2,8 litres d'eau, 200 g d'acide o-iodobenzoïque et 133 g d'acide isophtalique. Le milieu est maintenu 3 heures sous agitation à 70°C puis on y ajoute à 40°C une solution de 128 g de benzoate de sodium dans 500 ml d'eau. Après refroidissement à 15 20°C, on filtre le précipité, le lave avec 700 ml d'eau et le sèche en étuve ventilée à 60°C pour obtenir 420 g de composition d'IBX stabilisée.

Exemple d'application n° 1

Dans une solution de 1,6g de farnésol dans 40ml de diméthylsulfoxyde, on 20 introduit en 15 minutes par petites fractions 5g de la composition préparée à l'exemple 7, en maintenant la température entre 20°C et 25°C. Après 2 heures sous agitation, la solution est versée dans 100ml d'hexanes (essence G) et on sépare le précipité qui est lavé à l'eau puis à l'essence G. Les phases organiques sont concentrées sous vide et le résidu obtenu est purifié par 25 chromatographie sur 25g de silice R60 Merck® pour séparer le reste d'agent stabilisant du farnesal obtenu; l'élution est réalisée avec l'essence G puis son mélange avec l'acétate d'éthyle (9/1-v/v). Le farnésal pur est isolé avec 85% de rendement.

30 Exemple d'application n° 2

a) Dans le diméthylsulfoxyde

On ajoute par petites fractions 16g de la composition préparée comme à l'exemple 8 en 15 minutes, en maintenant la température entre 20°C et

25°C, dans 35ml de diméthylsulfoxyde contenant 4,8g de benzoïne. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 200ml d'eau et 60ml d'acétate d'éthyle. Le précipité formé est éliminé et la phase organique concentrée sous vide. Le résidu solide est recristallisé dans 20ml d'éthanol. On obtient le benzile avec 78% de rendement.

b) Dans le tétrahydrofurane

On ajoute par petites fractions 8,35 g de composition stabilisée préparée comme à l'exemple 10 dans une solution de 2,5 g de benzoïne dans 40 ml de tétrahydrofurane à 20°C, puis on maintient le mélange sous agitation à 50°C pendant 6 heures. A 20°C, le milieu est introduit en agitant dans 100 ml d'eau et 60 ml de toluène ; on neutralise alors la phase aqueuse par addition d'une solution de NaOH 5N, filtre l'insoluble et sépare la phase organique. Après lavage par 60 ml d'eau et évaporation du solvant, on obtient 2 g de la dicétone attendue (spectre RMN conforme).

c) Dans la N-méthylpyrrolidone

On opère comme dans le tétrahydrofurane pour obtenir après traitement 2,6 g du produit attendu.

Exemple d'application n°3

On ajoute par petites fractions en maintenant la température vers 20°C, en 15 minutes, 30,6 g de la composition de l'exemple 10 à une solution de 4,7 g de 3-pyridylméthanol dans 70 ml de diméthylsulfoxyde et on maintient le milieu sous agitation pendant 2 heures avant de le verser sur 150 ml d'eau et 60 ml d'acétate d'éthyle. Après neutralisation de la phase aqueuse et séparation du précipité, la phase organique est séparée et amenée à sec. On obtient 4,2 g de la 3-pyridyl carboxaldéhyde attendue (RMN conforme).

Exemple d'application n° 4

On met en suspension 10,6 g d'IBX stabilisé préparé comme à l'exemple 10 dans 60 ml de N-méthylpyrrolidone à 20°C et on ajoute, goutte à goutte, 2 g de cyclooctanol en maintenant la température entre 20°C et 25°C. Après 2 heures d'agitation, on verse le milieu dans un mélange de 130 ml d'eau et 80 ml de toluène ; le pH de la phase aqueuse est amené vers 7 par addition de

NaOH aqueux et la phase organique après séparation de l'insoluble formé et de la phase aqueuse est concentrée pour donner 1,4 g de cyclooctanone pure (RMN et CPG).

5 Exemple d'application n° 5

En appliquant le même mode opératoire que précédemment on obtient avec 87 % de rendement la menthone à partir de L-menthol.

10 Exemple d'application n° 6

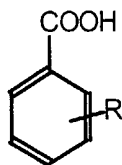
En appliquant le mode opératoire de l'exemple 4, on obtient avec 86% de rendement la 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde à partir de l'alcool 3,4,5-triméthoxy benzylique ou l'adamantanone avec 52 % de rendement à partir d'adamantanol.

REVENDEICATIONS

- 5 1) Composition stabilisée d'acide o-iodoxybenzoïque qui contient pour 1 mole d'acide o-iodoxybenzoïque de 0,5 à 4 moles d'un agent stabilisant choisi parmi les acides aliphatiques de formule I



- 10 et les acides benzèncarboxyliques de formule II



dans laquelle R représente H, CH₃, COOH
ou leurs mélanges.

15

- 2) Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'agent stabilisant est un acide de formule I dans laquelle n est égal à 14 ou 16 ou un de leurs mélanges.

20

- 3) Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'agent stabilisant est un acide de formule II ou un de leurs mélanges.

- 4) Composition selon la revendication 3 dans laquelle l'agent stabilisant est l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique ou leurs mélanges.

25

- 5) Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'agent stabilisant est un mélange d'acide benzoïque ou d'acide o-toluique ou d'un de leurs mélanges d'une part et d'acide isophtalique, d'acide téréphtalique ou d'un de leurs mélanges d'autre part, à raison de 25 à 75 % en mole de monoacide dans l'agent stabilisant.

30

6) Composition selon la revendication 5 dans laquelle l'agent stabilisant est un mélange d'acide benzoïque et d'acide isophtalique, à raison de 45% à 55% en mole de monoacide dans l'agent stabilisant.

5

7) Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'agent stabilisant est un mélange d'acide stéarique, d'acide palmitique ou d'un de leurs mélanges d'une part et d'acide isophtalique, d'acide téréphtalique ou d'un de leurs mélanges d'autre part, à raison de 25% à 75% en mole de monoacide dans l'agent stabilisant.

10

8) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui contient de 1 à 2,5 moles d'agent stabilisant par mole d'acide o-iodoxybenzoïque.

15

9) Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 qui consiste à faire une solution ou une suspension aqueuse des sels alcalins de l'acide o-iodoxybenzoïque et de l'agent stabilisant en proportions convenables, puis à acidifier avant d'isoler la composition précipitée.

20

10) Procédé de préparation d'une composition stabilisée d'acide o-iodoxybenzoïque selon l'une des revendications 1 à 8 qui consiste à introduire l'agent stabilisant ou l'un de ses sels alcalins dans le milieu réactionnel de synthèse de l'acide o-iodoxybenzoïque.

25

11) Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel l'acide o-iodoxybenzoïque est préparé par action de 2KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4 sur l'acide o-iodobenzoïque.

30

12) Procédé selon la revendication 11 dans lequel on introduit l'agent stabilisant en totalité ou en partie dès le début de la synthèse.

13) Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel l'acide o-iodoxybenzoïque est préparé par action de NaBrO_3 et H_2SO_4 sur l'acide o-iodobenzoïque.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/00189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C07C65/00	C07C51/42 C07C63/24 C07C63/26 C07C63/04
	C07C53/126	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C07C	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 566 592 A (CARL ASCHNER THOMAS) 4 September 1951 (1951-09-04) the whole document -----	1,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *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		Date of mailing of the international search report
31 May 2002		06/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2566592	A	04-09-1951	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De... Internationale No

PCT/FR 02/00189

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2566592	A	04-09-1951	AUCUN