

(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
24 mars 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/032835 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 9/6571 (2006.01) C07B 43/08 (2006.01)
C07F 9/6574 (2006.01)

Gad [IL/NL]; Hugo de Vrieslaan 97, NL-2341NV Oegstgeest (NL). MIKHEL, Igor [RU/RU]; Yachromskaya Str., house 8, flat 8., Moscow, 127 411 (RU).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/062755

(74) Mandataire : CHATELAN, Florence; CRTL, 85 avenue des Frères Perret, F-69192 Saint Fons (FR).

(22) Date de dépôt international :
31 août 2010 (31.08.2010)

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0956428 18 septembre 2009 (18.09.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

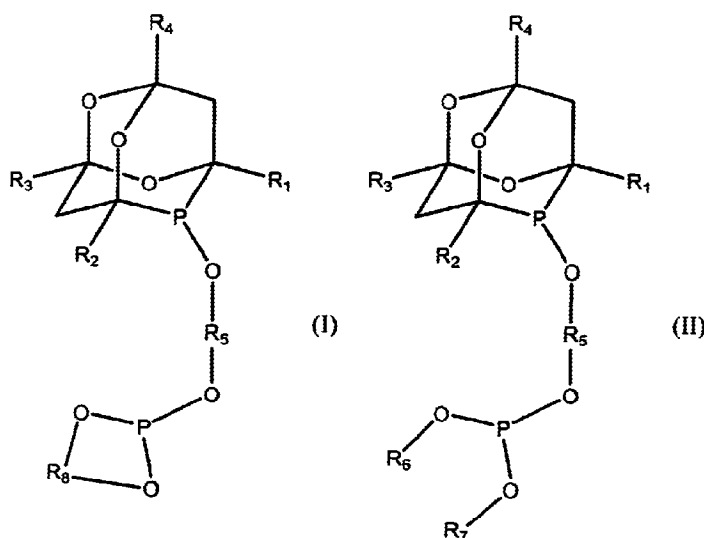
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MASTROIANNI, Sergio [FR/FR]; 39, rue Félix Jacquier, F-69006 Lyon (FR). PRINGLE, Paul [GB/GB]; 18 Vyvyan Terrace Clifton, Bristol BS8 3DG (GB). MALDONADO, Ana [VE/FR]; 88 bis, rue de Canteloup, F-33170 Gradignan (FR). ROTHENBERG,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS, CATALYTIC SYSTEMS INCLUDING SAID COMPOUNDS, AND HYDROCYANATION METHOD USING SAID CATALYTIC SYSTEMS

(54) Titre : COMPOSES ORGANOPHOSPHORES, SYSTEMES CATALYTIQUES COMPRENANT CES COMPOSES ET PROCEDE D'HYDROCYANATION UTILISANT CES SYSTEMES CATALYTIQUES



(57) Abstract : The present invention relates to organophosphorus compounds belonging to the phosphinite-phosphite family, to catalytic systems including a metal element forming a complex with said phosphinite-phosphite compounds, and to hydrocyanation methods implemented in the presence of such catalytic systems.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des composés organophosphorés appartenant à la famille des phosphinites-phosphites, les systèmes catalytiques comprenant un élément métallique formant un complexe avec ces composés phosphinites-phosphites et les procédés d'hydrocyanation mis en œuvre en présence de tels systèmes catalytiques.



WO 2011/032835 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

Publiée :

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

**COMPOSES ORGANOPHOSPHORES, SYSTEMES CATALYTIQUES COMPRENANT CES
COMPOSES ET PROCEDE D'HYDROCYANATION UTILISANT CES SYSTEMES
CATALYTIQUES**

5 [001] La présente invention concerne des composés organophosphorés appartenant à la famille des phosphinites-phosphites, leur utilisation dans des systèmes catalytiques et les procédés de synthèse de composés organiques utilisant ces systèmes catalytiques, notamment les procédés d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

10 [002] La réaction d'hydrocyanation est, par exemple, décrite dans le brevet français n° 1 599 761 qui concerne un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur comprenant du nickel et un ligand organophosphorés, un triarylphosphite. Cette
15 réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

[003] Quand un solvant est utilisé, il s'agit de préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

20 [004] Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsénites ou les antimonites.

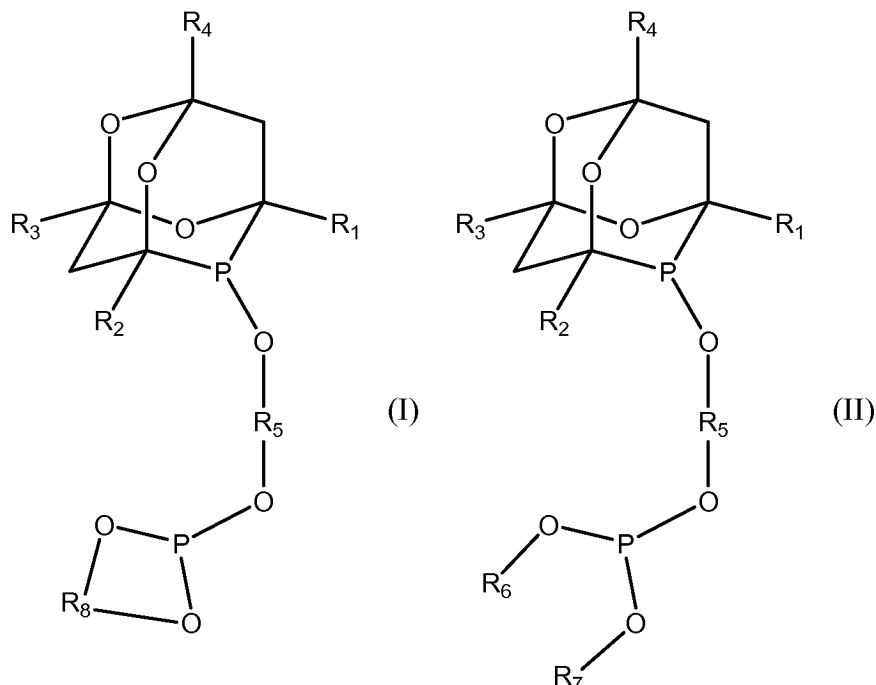
[005] La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

25 [006] De nombreux autres systèmes catalytiques ont été proposés comprenant généralement des composés organophosphorés appartenant à la famille des phosphites, phosphonites, phosphinites et phosphines. Ces composés organophosphorés peuvent comprendre un atome de phosphore par molécule et sont qualifiés de ligands monodentates, ou plusieurs atomes de
30 phosphore par molécules, ils sont alors appelés ligands pluridentates. Plus particulièrement de nombreux ligands contenant deux atomes de phosphore par molécule (ligand bidentate) ont été décrits dans de nombreux brevets.

[007] Toutefois, la recherche de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en
35 activité catalytique qu'en stabilité est toujours entreprise pour améliorer l'économie générale du procédé.

[008] Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant une bonne activité catalytique notamment dans les réactions d'hydrocyanation.

- 5 [009] A cet effet, la présente invention propose des composés organophosphorés appartenant à la famille des phosphinites-phosphites, ces composés organophosphorés correspondant à l'une des formules générales (I) et (II):

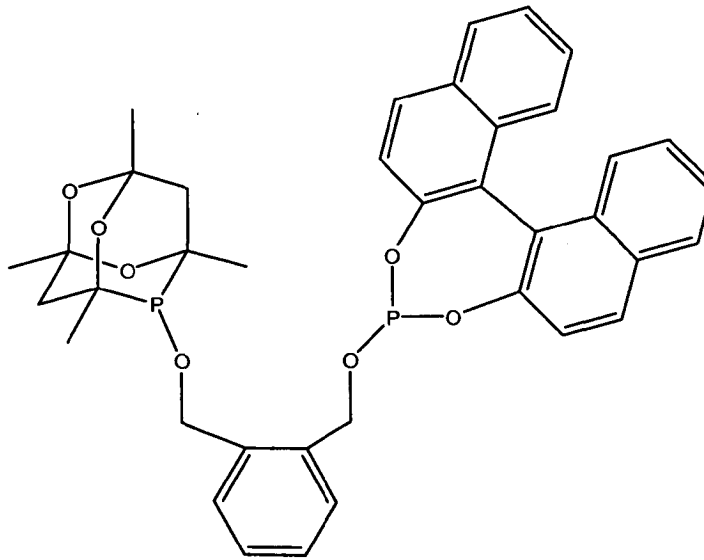


10

dans lesquelles :

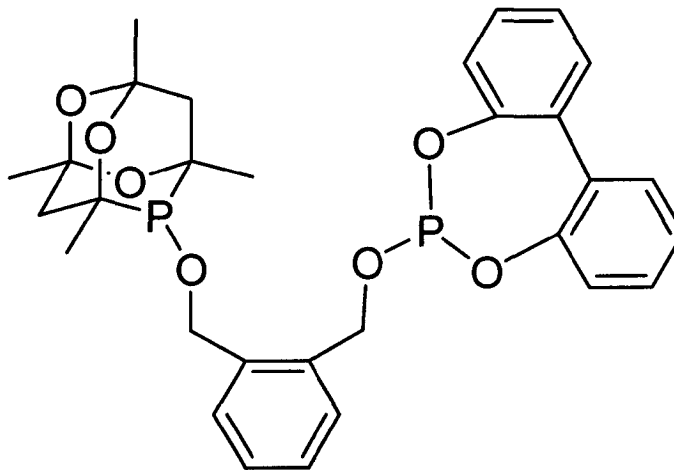
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 et R_7 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant contenir des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupement nitrile ou un groupement halogénoalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone
- 15 - R_5 et R_8 identiques ou différents représentent un radical aliphatique linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant contenir des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou reliés entre eux
- 20

[011] Comme composés de formule générale (I) ou (II) préférés de l'invention, on peut citer les composés de formules suivantes :



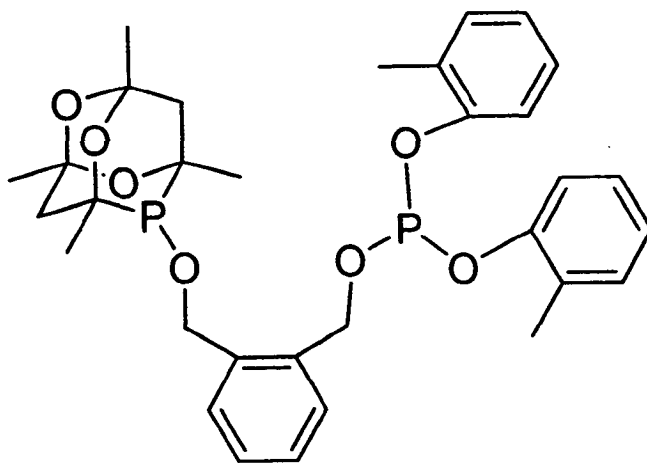
Ligand A

5



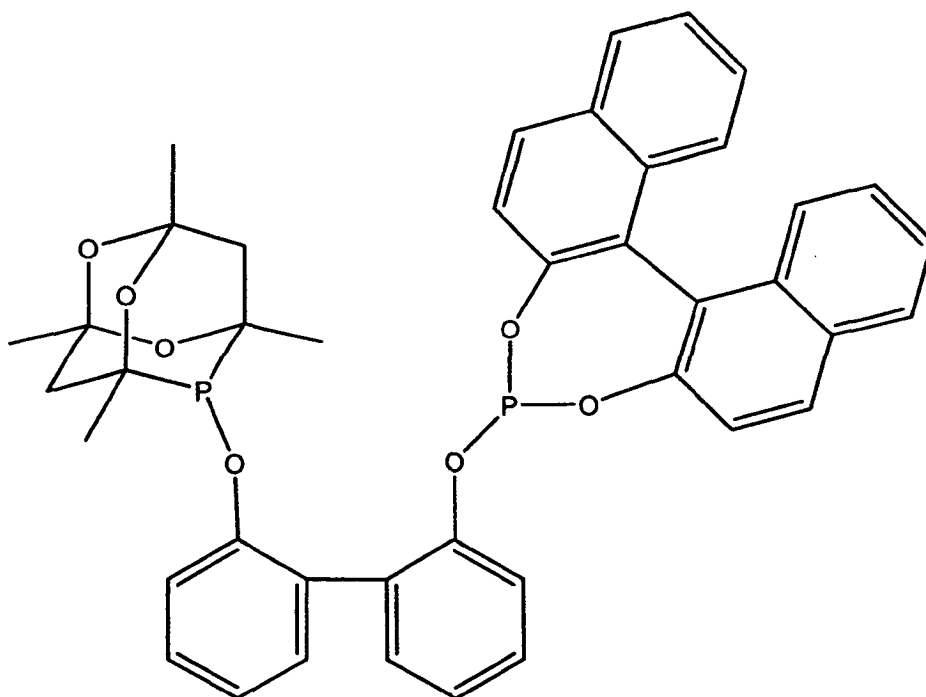
Ligand B

10

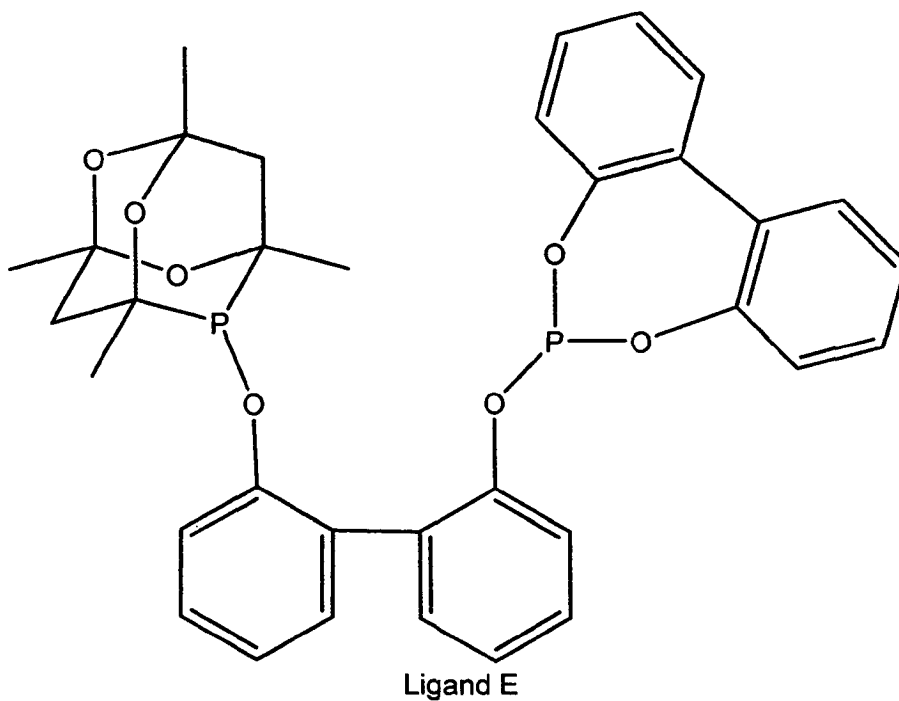


Ligand C

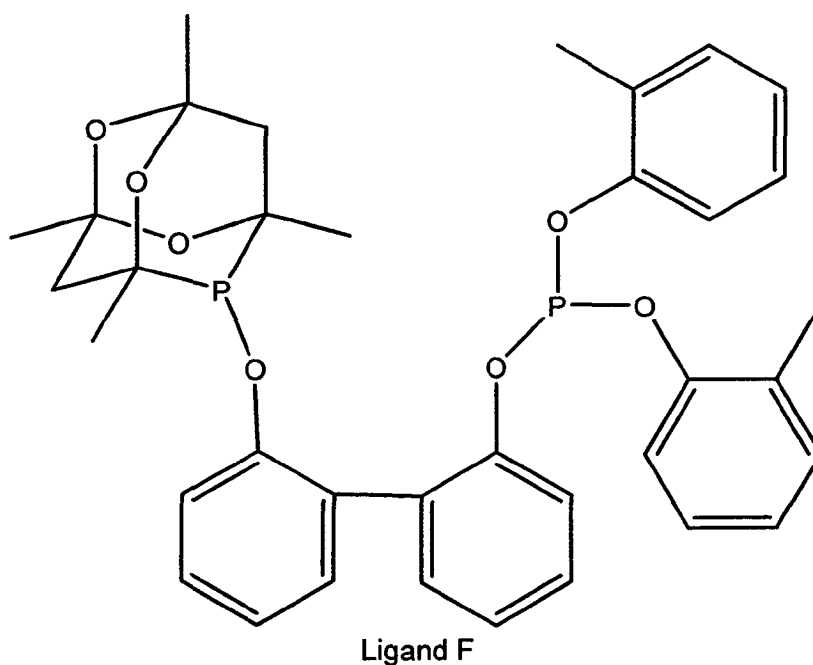
5



Ligand D

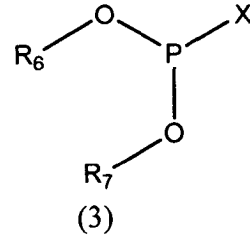
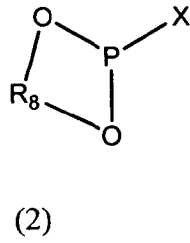
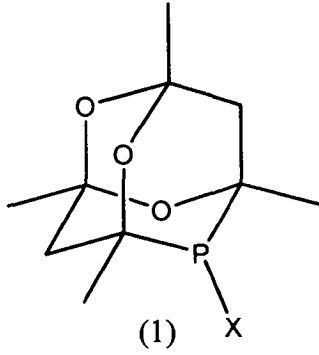


5



10

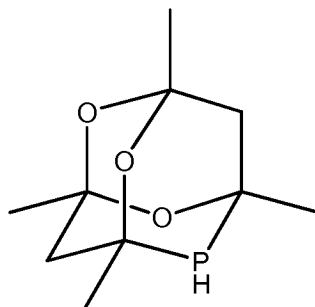
[012] La présente invention propose également un procédé de préparation de ces composés, selon lequel on fait réagir un composé obtenu par réaction du composé de formule OH-R₅-OH avec un composé organoalcalin, avec un composé CgPX de formule (1) ci-dessous avec X qui représente un atome d'halogène d'une part, et avec un organophosphite halogéné correspondant au reste phosphite relié à R₅ dans les formules générales I et II, de formule (2) ou (3) d'autre part.



[013] Avantageusement on fait réagir dans un premier temps le composé obtenu par
réaction du composé de formule OH-R₅-OH avec un composé organoalcalin, avec un composé
5 CgPX de formule (1), puis on fait réagir le produit de réaction avec l'organophosphite halogéné

correspondant au reste phosphite relié à R5 dans les formules générales I et II, de formule (2) ou (3) dans un second temps.

[014] En effet les composés de l'invention peuvent être préparés à partir de composés appelés ci-après CgPH de formule suivante :



[015] Ces composés CgPH sont décrits dans l'article scientifique publié dans la revue ORGANOMETALLICS vol 27, N° 13 p 3215-3224 de 2008 : « General Routes to Alkyl Phosphotriadamantane Ligands » de Joanne H. Downing et al, ainsi que leur procédé de synthèse.

[016] Les composés CgPH sont transformés en composés CgPX, dans laquelle X représente un atome d'halogène, de préférence le brome, par réaction avec l'halogène moléculaire dans un solvant organique tel que le dichlorométhane.

[017] Les composés CgPX peuvent ensuite être mis en réaction avec un composé obtenu par réaction d'un composé hydroxylé correspondant au reste R5 des formules générales I et II avec un composé organocalcin, de préférence organolithien, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane.

[018] Le composé ainsi obtenu peut ensuite être mis en réaction avec un organophosphite halogéné correspondant au reste phosphite relié à R5 dans les formules générales I et II, de préférence un chlorophosphite.

[019] Des détails et informations complémentaires sur les procédés de fabrication des composés de formules I et II seront donnés dans les exemples ci-après.

[020] Selon un autre objet de l'invention, les composés organophosphorés de formules (I) ou (II) sont utilisés pour la fabrication de système catalytique par association avec un élément métallique pour former un complexe. Globalement, la composition de ces systèmes catalytiques peut être représentée par la formule générale (III) (cette formule ne correspond pas à la structure des composés et complexes présents dans le système catalytique):



dans laquelle:

5 M est un métal de transition

L_f représente au moins un ligand organophosphoré de formule (I) ou (II)

t représente un nombre compris entre 1 et 10 (bornes incluses)

10 [021] Les métaux M qui peuvent être complexés sont de manière générale tous les métaux de transition des groupes 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b et 8 de la Classification périodique des éléments, telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition (1970-1971)" de The Chemical Rubber Company.

15 [022] Parmi ces métaux, on peut citer plus particulièrement les métaux pouvant être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation. Ainsi on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure. Le nickel est l'élément préféré pour l'hydrocyanation des oléfines et des nitriles insaturés.

20 [023] La préparation des systèmes catalytiques comprenant des composés de formule générale (I) ou (II) peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi, par exemple le nickel, avec une solution du composé organophosphoré de l'invention.

25 [024] Le composé du métal peut être dissous dans un solvant. Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

30 [025] A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

[026] Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit *in situ*.

35 [027] Parmi les composés de métaux M utilisables pour la préparation des complexes organométalliques, notamment quand le métal est le nickel, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les composés suivants du nickel :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel (appelé également $Ni(cod)_2$) et les dérivés contenant des ligands
5 comme le tétrakis (triphényl phosphine) nickel zéro.

- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et
10 alkyl-sulfonates.

[028] Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le BH_4Na , le BH_4K , la poudre
15 de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

[029] Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

[030] Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent. Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (solvant, oléfine).

[031] La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrocyanation d'oléfines, plus particulièrement de dioléfines pour la fabrication de composés nitriles, plus particulièrement de composés dinitriles.
25

[032] Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont des dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et également les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.
30

[033] Les pentène-nitriles peuvent contenir, en plus du pentène-3-nitrile et du pentène-4-nitrile, des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-
35

glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

[034] En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentène-nitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

[035] Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au composé de formule (I) ou (II) seul ou dissous dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition du composé de formule (I) ou (II) et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyaner.

[036] La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyaner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

[037] La quantité de composé de formule (I) ou (II) utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 100 et de préférence de 0,5 à 50.

[038] Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

[039] La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C. Elle peut être réalisée en milieu monophasique.

[040] Le procédé d'hydrocyanation de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

[041] Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de

l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu tel que le procédé Andrussov consistant à faire réagir le méthane avec l'ammoniac et de l'air.

[042] Le cyanure d'hydrogène exempt d'eau est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

[043] Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le composé de formule I ou II, le composé de métal de transition (le nickel), les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

[044] Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés et séparés, par exemple, par distillation.

[045] Avantageusement, la synthèse de dinitriles tels que l'adiponitrile à partir de dioléfines (butadiène) est obtenue en deux étapes successives. La première étape consiste à hydrocyaner une double liaison de la dioléfine pour obtenir un mononitrile insaturé. La seconde étape consiste à hydrocyaner l'insaturation du mononitrile pour obtenir le ou les dinitriles correspondants. Ces deux étapes sont généralement mises en œuvre avec un système catalytique comprenant un complexe organométallique de même nature. Toutefois, les rapports composé organophosphoré/élément métallique et concentration du catalyseur peuvent être différents. En outre, il est préférable d'associer au système catalytique un cocatalyseur ou promoteur dans la seconde étape. Ce cocatalyseur ou promoteur est généralement un acide de Lewis.

[046] L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

[047] Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

[048] On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

[049] Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogénosulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, carboxylates et phosphates.

[050] A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

[051] On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane ou les composés décrits dans la demande de brevet français FR 2926816.

[052] On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

[053] Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

[054] Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

[055] Les mononitriles insaturés mis en œuvre dans cette deuxième étape sont avantageusement des pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

[056] Ces pentène-nitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile.

5 [057] La solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au composé de formule (I) ou (II), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple addition de ces divers constituants dans le milieu
10 réactionnel.

[058] Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du système catalytique décrit précédemment comportant un composé de formule (I) ou (II) et au moins un composé d'un métal
15 de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

[059] Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en
20 œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés. Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène.

[060] Il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de
25 l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins un composé de formule (I) ou (II) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment. Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la
30 réaction d'isomérisation.

[061] On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

35

[062] La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température comprise entre 10°C et 200°C et de préférence entre 60°C et 140°C.

[063] Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite ou légèrement supérieure.

5 [064] Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par mélange du composé de formule (I) ou (II), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de ces divers
10 constituants dans le milieu réactionnel. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de composé de formule (I) ou (II) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

[065] Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut
15 être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être utilisé comme solvant d'extraction, ultérieurement. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

20 [066] Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mise en œuvre avec un système
25 catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

[067] De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de
30 l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mise en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

[068] D'autres détails, avantages de l'invention seront illustrés par les exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif, sans caractère limitatif.

35

EXEMPLES

Abréviations utilisées

- Ph : radical phényle
- Cod: cyclooctadiène

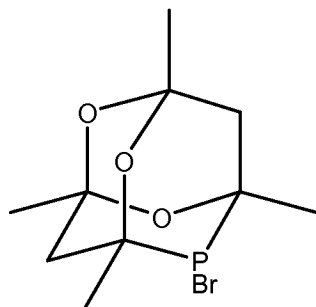
- Ni(Cod)₂ : bis(1,5-cyclooctadiène)nickel
- 3PN: 3-pentènenitrile
- AdN: Adiponitrile
- ESN: éthylsuccinonitrile
- 5 - MGN: méthylglutaronitrile
- DN : composés dinitriles (AdN, MGN ou ESN)
- TIBAO: tetraisobutyldialuminoxane
- RR(DN): rendement réel de dinitriles correspondant au rapport du nombre de moles formées de dinitriles sur le nombre de moles de 3PN engagé
- 10 - Linéarité (L): rapport du nombre de moles d'AdN formées sur le nombre de moles de dinitriles formées (somme des moles d'AdN, ESN et MGN)

Les composés suivants: 3PN, Ni(Cod)₂, ZnCl₂, TIBAO, BPh₃, anhydride diphénylborinique (Ph₂BOPh₂), sont des produits connus et disponibles commercialement.

15

Exemples 1 à 3 : Préparation des ligands A à C :

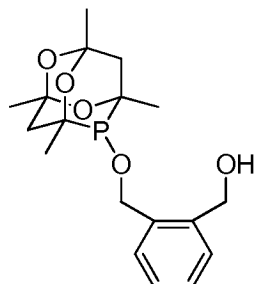
Dans une première étape, une solution de Br₂ (3,5158g, 0,022 mol) dans CH₂Cl₂ (30 ml) est ajoutée pendant 30 minutes à une solution de CgPH (4,3243 g, 0,02 mol) dans 60 ml de dichlorométhane (CH₂Cl₂) à 0°C et agitée à cette température pendant 30 minutes, puis pendant
20 une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé et un solide légèrement jaune est obtenu (CgPBr). RMN ³¹P δ 53,5 (dans CH₂Cl₂) :



Composé CgPBr

25 Dans une deuxième étape, une solution de butyle lithium (BuLi) dans l'hexane (1,6 M, 0,01 mol, 6,25 ml) est ajoutée lentement à une solution de 1,2-benzène(diméthanol) (2,0725 g, 0,015 mol) dans le tétrahydrofurane (THF) (50 ml) à 0°C. Le mélange est porté lentement à température ambiante et agité pendant 1 heure. Une solution de CgPBr (2,9511 g, 0,01 mol) dans le THF (50 ml) est ensuite ajoutée lentement à la suspension ci-dessus à 0° C pendant 30 minutes et le
30 mélange est agité pendant 3 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé, le solide

obtenu est dissous dans CH_2Cl_2 (50 ml) et 50 ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec 50 ml de CH_2Cl_2 et l'ensemble des phases organiques est séché sur Na_2SO_4 , filtré et le solvant est évaporé. Le composé CgP-OH (voir sa formule ci-dessous) est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme solvant un mélange acétate d'éthyle/hexane (1/6 en volume) sous pression d'azote.



Composé CgP-OH

Quantité obtenue : 2,89 g (rendement 82%)

RMN ^{31}P δP 87,9 (CDCl_3)

10

Fabrication du ligand A

De la 1-Méthylpyrrolidin-2-one (0,01 g, 0,1 mmol) est ajoutée à un mélange de R-Binaphthol (1,00 g, 0,00349 mol) et de PCl_3 (5 ml) sous agitation. Le mélange est chauffé à reflux pendant 10 minutes puis, à température ambiante, tous les composés volatiles sont évaporés sous vide. Du toluène (20 ml) est ajouté et le solvant est évaporé sous vide pour éliminer les traces de PCl_3 et le composé binaphtholchlorophosphite obtenu est séché sous vide (0,067 mbar) pendant 1 heure.

15

Une solution de composé CgP-OH (1,2206 g, 0,03464 mol) et de NEt_3 (1 ml, 0,7260 g, 0,00717 mol) dans le THF (50 ml) est ajoutée lentement à une solution de binaphtholchlorophosphite synthétisé ci-dessus, dans le THF (40 ml) à 0°C et le mélange est agité pendant 3 heures. A température ambiante, la suspension est ensuite filtrée, le gâteau lavé avec du THF (2*20 ml) et la solution est évaporée. Le composé est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme solvant un mélange acétate d'éthyle/hexane (1/15 en volume) sous pression d'azote.

20

25 Quantité obtenue : 1,09 g (rendement 47,1 %)

RMN ^{31}P δP 140,6; 140,2 et 86,9; 86,4 (CD_2Cl_2)

Fabrication du ligand B

De la 1-Méthylpyrrolidin-2-one (0,01 g, 0,1 mmol) est ajoutée à un mélange de biphénol (1,0000 g, 0,00537 mol) et de PCl_3 (5 ml) sous agitation. Le mélange est chauffé à reflux pendant 10 minutes puis, à température ambiante, tous les composés volatiles sont évaporés sous vide. Du toluène (20 ml) est ajouté et le solvant est évaporé sous vide pour éliminer les traces de PCl_3 et le composé biphénolchlorophosphite obtenu est séché sous vide (0,067 mbar) pendant 1 heure.

30

Une solution de composé CgP-OH (1,7977 g, 0,00510 mol, 95%) et de NEt_3 (1,5 ml, 0,0107 mol) dans le THF (50 ml) est ajoutée lentement à une solution de biphénolchlorophosphite, synthétisé ci-dessus, dans le THF (40 ml) à 0° C et le mélange est agité pendant 3 heures. A température ambiante, la suspension est ensuite filtrée, le gâteau lavé avec du THF (2*20 ml) et la solution est évaporée. Le composé est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme solvant un mélange acétate d'éthyle/héxane (1/15 en volume) sous pression d'azote.

Quantité obtenue : 2,11 g (rendement 72,9 %)

10 RMN ^{31}P δP 139,0 et 85,9 (CD_2Cl_2)

Fabrication du ligand C

De la 1-Méthylpyrrolidin-2-one (0,01 g, 0,1 mmol) est ajoutée à un mélange d'ortho-cresol (10,8138 g, 0,1 mol) et de PCl_3 (6,8666 g, 0,05 mol) sous agitation. Le mélange est chauffé à reflux pendant 10 minutes puis, à température ambiante, tous les composés volatiles sont évaporés sous vide et le résidu est distillé sous vide (0,33 mbar, point d'ébullition 130-135°C) pour obtenir le bis-(o-tolyl)chlorophosphite.

Une solution de composé CgP-OH (1,5535 g, 0,0044088 mol, 92%) et de NEt_3 (1,34 mL, 0,0096 mol) dans le THF (30 mL) est ajoutée lentement à une solution de bis-(o-tolyl)chlorophosphite (1,345 g, 0,00479 mol) dans le THF (40 ml) à 0° C et le mélange est agité pendant 3 heures. A température ambiante, la suspension est ensuite filtrée, le gâteau lavé avec du THF (25 ml) et la solution est évaporée. Le composé est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme solvant un mélange acétate d'éthyle/héxane (1/20 en volume) sous pression d'azote.

25 Quantité obtenue : 1,91 g (rendement 72,8 %).

RMN ^{31}P δP 129,4 et 86,3 (CD_2Cl_2)

30

Exemples 4 à 12 : Hydrocyanation du 3-PN en AdN

Le mode opératoire général utilisé est le suivant :

35 Sous atmosphère d'argon, dans un tube de verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement :

- le ligand (0,5 mmol, 2 équivalents en P)
- 1,21 g (15 mmol, 30 équivalents) de 3PN anhydre
- 138 mg (0,5 mmol, 1 équivalent) de $\text{Ni}(\text{cod})_2$

- acide de Lewis (voir tableau pour quantité)

Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection le pousse seringue est arrêté. Le mélange est refroidi à température ambiante, dilué à 5 l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

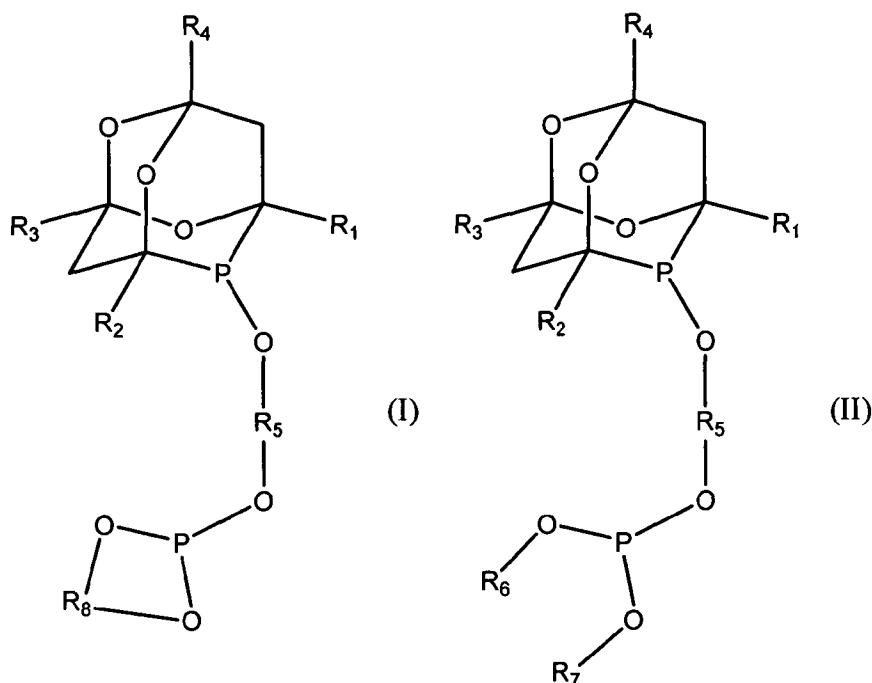
Tableau

10

exemple	ligand	Acide de Lewis	Acide de Lewis/Ni (molaire)	Linéarité	RR (DN)
4	A	ZnCl ₂	1	78,1	37
5	A	Ph ₂ BOBPh ₂	0,5	86,5	8,5
6	A	TIBAO	0,5	75,7	21,5
7	B	ZnCl ₂	1	79,4	31
8	B	Ph ₂ BOBPh ₂	0,5	84,7	10
9	B	TIBAO	0,5	73	14
10	C	ZnCl ₂	1	75	30
11	C	Ph ₂ BOBPh ₂	0,5	80,9	7,2
12	C	TIBAO	0,5	73,2	24,7

REVENDICATIONS

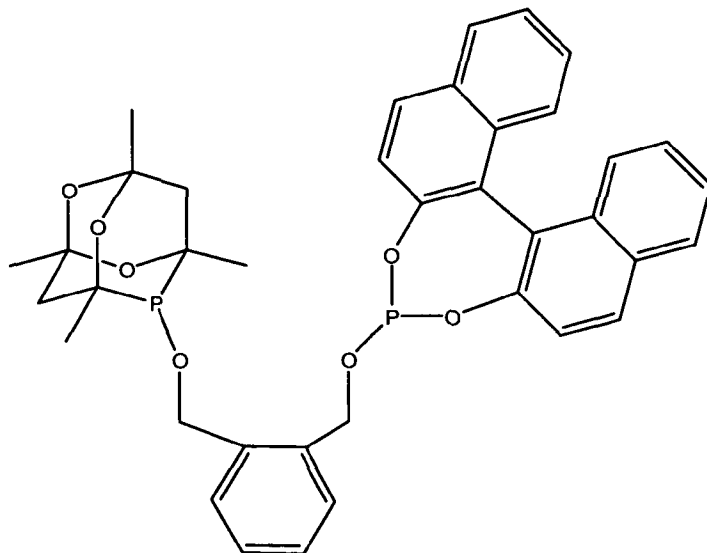
1. Composés organophosphorés appartenant à la famille des phosphinites-phosphites
 5 caractérisé en ce qu'ils correspondent à l'une des formules générales (I) ou (II):



10 dans lesquelles :

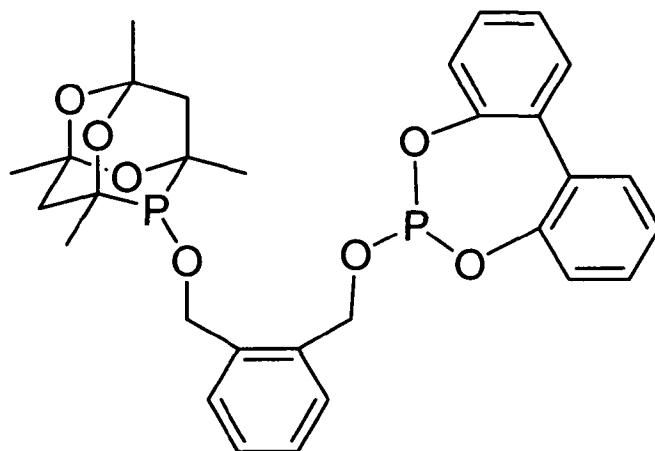
- R₁, R₂, R₃, R₄, R₆ et R₇, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant contenir des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupement nitrile ou un groupement halogénoalkyle
 15 ayant 1 à 12 atomes de carbone
- R₅ et R₈ identiques ou différents représentent un radical aliphatique linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant contenir des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant
 20 comprendre des hétéroatomes ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou reliés entre eux

2. Composés selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'ils sont choisis dans le groupe comprenant les composés de formules suivantes :

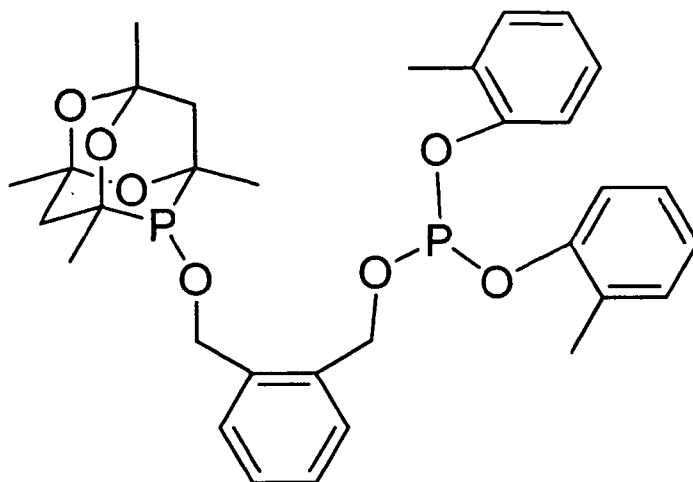


Ligand A

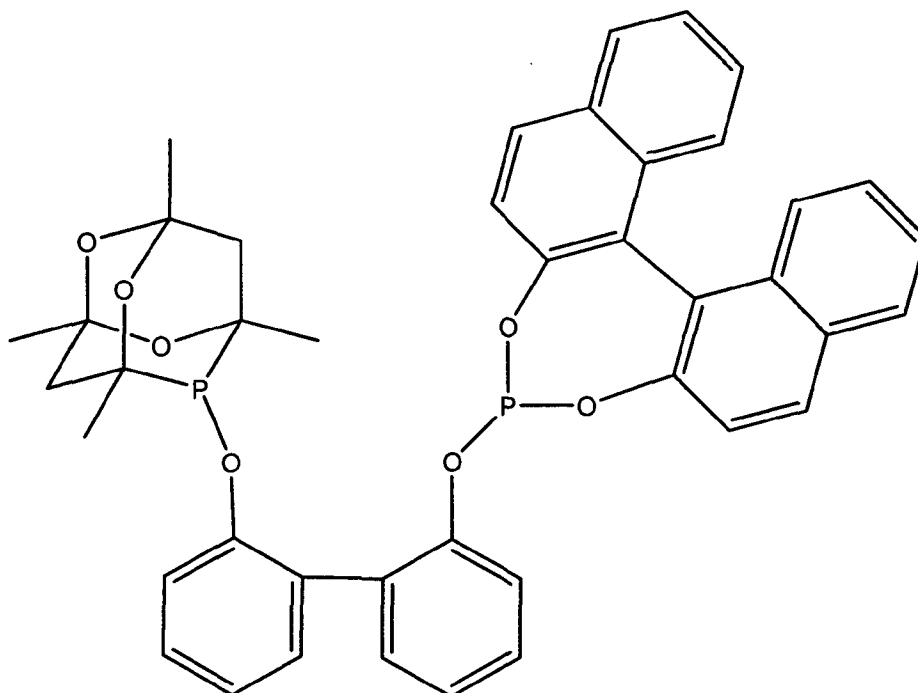
5



Ligand B

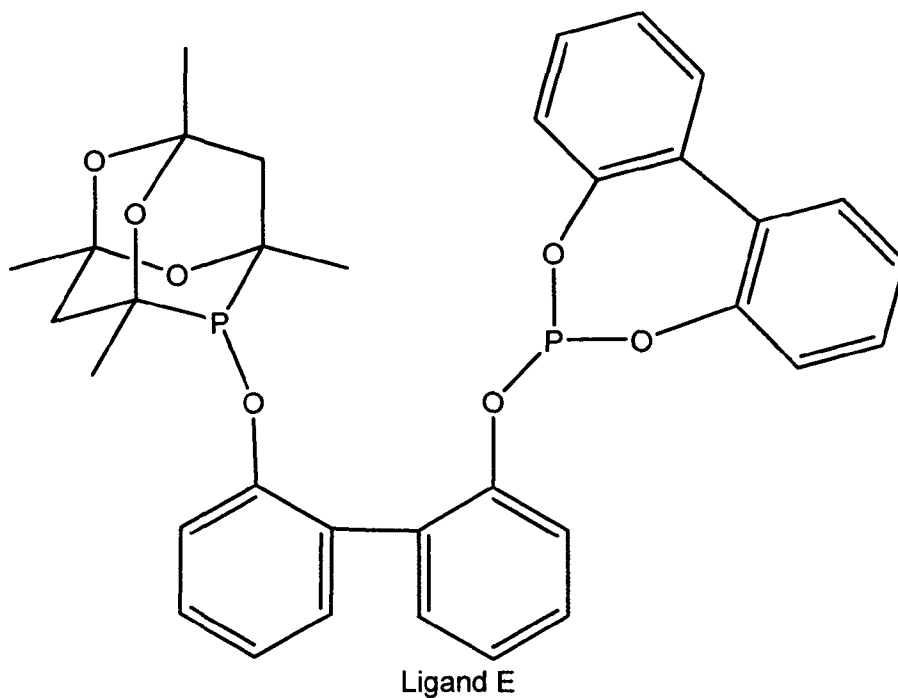


Ligand C

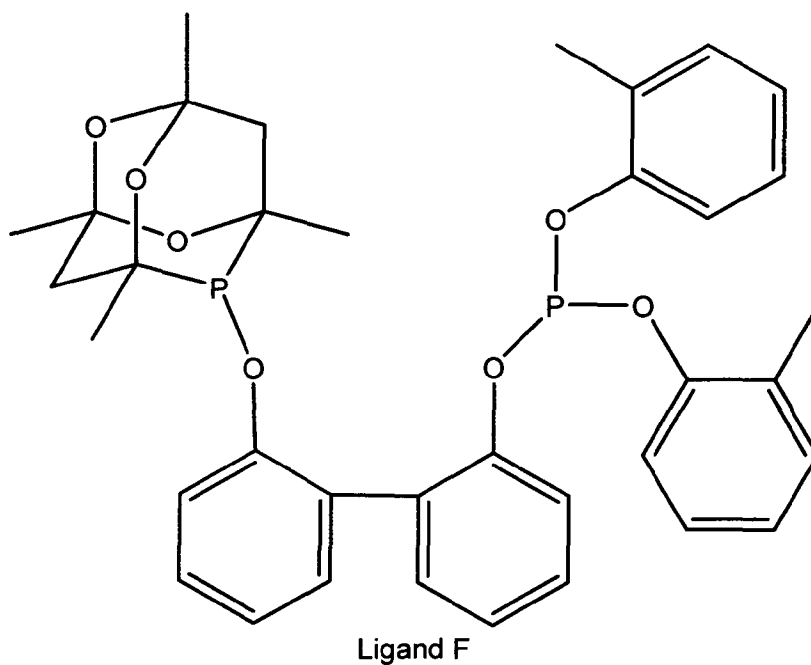


Ligand D

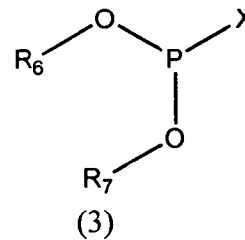
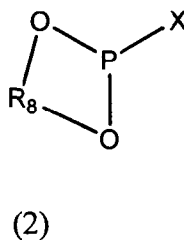
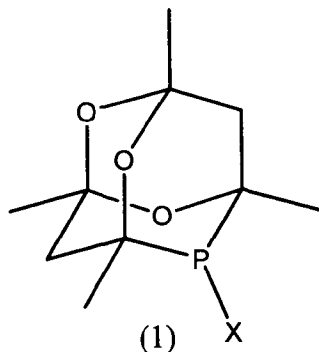
5



5



- 10 3. Procédé de préparation de composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on
 fait réagir un composé obtenu par réaction du composé de formule $\text{OH-R}_5\text{-OH}$ avec un
 composé organoalcalin, avec un composé CgPX de formule (1) ci-dessous avec X qui
 représente un atome d'halogène d'une part, et avec un organophosphite halogéné
 correspondant au reste phosphite relié à R_5 dans les formules générales I et II, de formule (2)
 15 ou (3) d'autre part



4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on fait réagir dans un premier temps le composé obtenu par réaction du composé de formule OH-R₅-OH avec un composé organoalcalin, avec un composé CgPX de formule (1), puis on fait réagir le produit de réaction avec l'organophosphite halogéné correspondant au reste phosphite relié à R₅ dans les formules générales I et II, de formule (2) ou (3) dans un second temps
5. Système catalytique comprenant un élément métallique formant un complexe avec un composé organophosphoré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le complexe correspond à la formules générale (III) suivante :



dans laquelle:

M est un métal de transition

L_f représente au moins un ligand organophosphoré de formule (I) ou (II)

t représente un nombre compris entre 1 et 10 (bornes incluses)

6. Système catalytique selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'élément métallique M est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.
7. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un système catalytique selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que l'élément métallique est le nickel.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une insaturation éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation

éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

- 5 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyaner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de composés organosphosphorés utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ces composés rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 100.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que les composés à insaturation éthyléniques sont des composés nitriles à insaturation éthyléniques et que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins un phosphinite-phosphite de formule (I) ou(II) et un cocatalyseur
- 15 consistant en au moins un acide de Lewis.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares
- 30 comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprotium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges, les composés organométalliques.
- 35 14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en

présence d'un catalyseur comportant au moins un composé de formule (I) ou (II) et au moins un composé d'un métal de transition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/062755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F9/6571 C07F9/6574 C07B43/08
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)
C07F C07B

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, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HORIUCHI ET AL: TETRAHEDRON: ASYMMETRY, vol. 8, no. 1, 1997, pages 57-63, XP002582694, tables 1, 2	1-14
A	WO 2004/103948 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; DRENT EIT [NL]; ERNST RENE [NL]; JAGER WILLEM) 2 December 2004 (2004-12-02) table I exemple 15 example 1	1-14

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 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 7 February 2011	Date of mailing of the international search report 16/02/2011
--	--

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 Eberhard, Michael
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/062755

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JONATHAN PAUL HOPEWELL: "New directions in phospha-adamantane chemistry", A THESIS SUBMITTED TO THE UNIVERSITY OF BRISTOL IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN THE SCHOOL OF CHEMSITRY, FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF BRISTOL, GB, 1 August 2009 (2009-08-01), pages I-XV,1, XP008127653, compounds (2.24), (2.39),(4.8)-(4.12) -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/062755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004103948	A1	02-12-2004	
		BR PI0410471 A	30-05-2006
		CA 2526348 A1	02-12-2004
		EP 1625109 A1	15-02-2006
		JP 2007502315 T	08-02-2007
		KR 20060015274 A	16-02-2006
		US 2006235241 A1	19-10-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/062755

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F9/6571 C07F9/6574 C07B43/08 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) C07F C07B		
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, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HORIUCHI ET AL: TETRAHEDRON: ASYMMETRY, vol. 8, no. 1, 1997, pages 57-63, XP002582694, tableaux 1, 2	1-14
A	----- WO 2004/103948 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; DRENT EIT [NL]; ERNST RENE [NL]; JAGER WILLEM) 2 décembre 2004 (2004-12-02) tableau I exemple 15 exemple 1 ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "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 7 février 2011	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/02/2011	
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 Eberhard, Michael	

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	<p>JONATHAN PAUL HOPEWELL: "New directions in phospha-adamantane chemistry", A THESIS SUBMITTED TO THE UNIVERSITY OF BRISTOL IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN THE SCHOOL OF CHEMSITRY, FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF BRISTOL, GB, 1 août 2009 (2009-08-01), pages I-XV,1, XP008127653, composés (2.24), (2.39),(4.8)-(4.12) -----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/062755

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004103948	A1	02-12-2004	
		BR PI0410471 A	30-05-2006
		CA 2526348 A1	02-12-2004
		EP 1625109 A1	15-02-2006
		JP 2007502315 T	08-02-2007
		KR 20060015274 A	16-02-2006
		US 2006235241 A1	19-10-2006
