

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 926 078**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 00061**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 D 471/04** (2006.01), C 07 D 215/40, 211/82 //  
C 08 F 4/42

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.01.08.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 10.07.09 Bulletin 09/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés : Division demandée le 25/04/08 béné-  
ficiant de la date de dépôt du 04/01/08 de la  
demande initiale n° 08 00061.

⑦① Demandeur(s) : *IFP* — FR.

⑦② Inventeur(s) : RANGHEARD CLAUDINE, OLIVIER  
BOURBIGOU HELENE et PRORIOU DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **NOUVEAUX COMPOSES ORGANIQUES AZOTES UTILISABLES COMME PRECURSEURS DE COMPOSITION  
CATALYTIQUE.**

⑤⑦ La présente invention décrit de nouveaux composés  
organiques azotés obtenus en faisant réagir un composé X  
de type pyridine substituée comprenant au moins une fonc-  
tion cétone avec un composé Y appartenant à la famille des  
amino-quinoléines et de leurs dérivés. Lesdits composés or-  
ganiques peuvent être utilisés comme précurseurs dans  
une composition catalytique.

FR 2 926 078 - A1



## DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne de nouveaux composés organiques azotés  
5 ayant des applications comme ligand de métaux de transition. Lesdits composés  
peuvent être utilisés pour la catalyse en particulier pour la dimérisation, la co-  
dimérisation, l'oligomérisation ou la polymérisation des oléfines.

## ART ANTÉRIEUR

10

Les  $\alpha$ -oléfines linéaires, spécialement celles qui contiennent de 4 à 20 atomes  
de carbone, possédant des débouchés variés en fonction de la longueur de leur  
chaîne carbonée. Par exemple, les oléfines C4 à C8 sont principalement utilisées  
comme co-monomères pour la fabrication de polyéthylènes basse densité (LLDPE),  
15 les C8 à C14 comme intermédiaires dans l'industrie des lubrifiants et les C8-C18  
pour la fabrication des détergents. Ces oléfines connaissent une forte croissance  
économique. La plupart des procédés industriels de production d' $\alpha$ -oléfines sont des  
procédés d'oligomérisation de l'éthylène catalysés par des complexes des métaux de  
transition.

20

On assiste donc depuis plusieurs années à une recherche incessante pour  
trouver de nouveaux ligands dans le domaine de la catalyse homogène pouvant  
conduire à des systèmes plus sélectifs, plus actifs et éventuellement recyclables, et  
ceci notamment pour la polymérisation ou l'oligomérisation de l'éthylène. Les ligands  
25 azotés de type bis-imino-pyridines ou imino-pyridines ont suscité un intérêt  
particulier, en particulier pour leurs propriétés stériques et électroniques modulables  
et pour leur coordination de façon tridente ou bidente sur les métaux de transition.  
L'article publié récemment (Chem. Rev. 2007, 107, 1745-1776) présente les derniers  
développements réalisés autour de cette famille de ligands.

30

De façon surprenante, nous avons découvert de nouveaux composés  
organiques azotés pouvant être utilisés dans le domaine de la catalyse homogène.

## RÉSUMÉ DE L'INVENTION

35

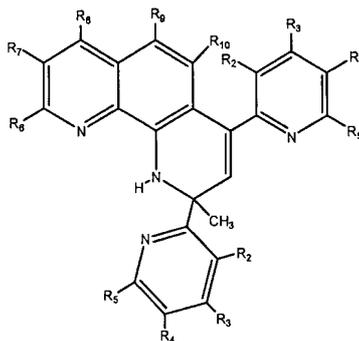
La présente invention concerne de nouveaux composés organiques azotés  
présentant un fort potentiel pour des applications en catalyse homogène, obtenus en

faisant réagir un composé X de type pyridine substituée avec un composé Y de type amino-quinoléine.

## DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

5

La présente invention décrit le composé organique azoté A utilisable comme ligand en catalyse homogène ayant la formule générale suivante :



10

dans laquelle  $R_2$  à  $R_{10}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, des groupements alcoxy, aryloxy ou amino, un halogénure.

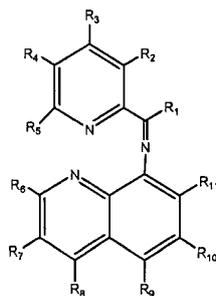
15

Dans le composé A, les groupements  $R_2$  à  $R_{10}$ , identiques ou différents, peuvent également représenter des radicaux organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des halogénures, par exemple un fluorure, ou des groupements comportant au moins un hétéroatome tel que un oxygène, un azote, un soufre, un phosphore ou un silicium. Ces hétéroéléments peuvent être contenus dans des cycles alkyles saturés ou insaturés ou aromatiques.

20

La présente invention décrit le composé organique azoté B utilisable comme ligand en catalyse homogène ayant la formule générale suivante :

25



produit B

dans laquelle  $R_1$  à  $R_{11}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, des groupements alcoxy, aryloxy ou amino, un halogénure,  $R_1$  étant différent du radical méthyle.

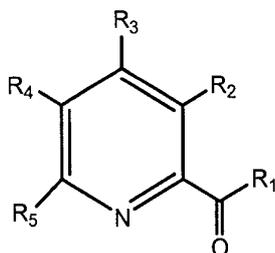
Dans le composé B, les groupements  $R_1$  à  $R_{11}$ , identiques ou différents, peuvent également représenter des radicaux organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des halogénures, par exemple un fluorure, ou des groupements comportant au moins un hétéroatome tel que un oxygène, un azote, un soufre, un phosphore ou un silicium. Ces hétéroéléments peuvent être contenus dans des cycles alkyles saturés ou insaturés ou aromatiques.

La présente invention décrit également le procédé de fabrication des produits A et B comprenant au moins une étape dans laquelle on fait réagir, de préférence dans un solvant, un composé X appartenant à la famille des pyridines substituées comportant au moins une fonction cétone, avec un composé Y appartenant à la famille des amino-quinoléines et de leurs dérivés.

Le procédé selon la présente invention peut également comprendre au moins une étape supplémentaire permettant de réaliser une réaction de substitution de groupements.

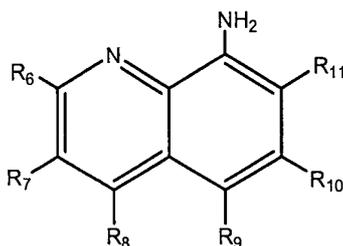
Le composé X répond à la formule générale suivante :

25



30

Le composé Y appartient à la famille des amino-quinoléines et de leurs dérivés. La formule générale correspondante est écrite ci-après :



5

avec  $R_1$  à  $R_{11}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, des groupements alcoxy, aryloxy ou amino, ou les halogénures,  $R_1$  étant différent de l'hydrogène.

10

Le composé X est par exemple la 2-acétylpyridine, 4-méthyl-2-acétylpyridine, 2-bromo-6-acétylpyridine, 6-méthyl-2-acétylpyridine, 2-méthoxy-6-acétylpyridine.

15

Le composé Y est par exemple la 8-aminoquinoléine, ou le 2-méthyl-8-aminoquinoléine.

20

La réaction entre les deux composés X et Y est réalisée de préférence dans un solvant, à une température comprise de préférence entre 20 et 250°C. Les composés X et Y peuvent être introduits dans un ordre quelconque.

25

Les solvants utilisés sont choisis parmi les solvants organiques classiques polaires ou apolaires, protiques ou aprotiques, tels que les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, les solvants nitrés tel que l'acétonitrile, les alcools tels que le méthanol ou l'éthanol. Ces solvants peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ces solvants sont de préférence séchés, par distillation ou par passage sur un adsorbant, avant d'être utilisés.

30

La réaction de X avec Y est de préférence réalisée en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs sont de préférence choisis parmi les acides de Bronsted ou les acides de Lewis.

Les acides de Bronsted sont de type  $H^+X^-$  dans laquelle  $X^-$  représente un anion. Les anions  $X^-$  sont de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate,

tétraalkylborates, hexafluorophosphates, hexafluoroantimonates, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), p-toluènesulfonates, perfluorosulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonates, sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluorosulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanésulfonyle de formule  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ), fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanésulfonyle de formule  $C(CF_3SO_2)_3^-$ ), carboranes, tétraphénylborates et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués.

Les acides de Lewis sont par définition des composés susceptibles d'accepter un doublet d'électrons.

A titre d'exemple, on peut citer les triflates de lanthanides, en particulier le triflate d'ytterbium ( $Yb(OTf)_3$ ), le triflate de scandium.

La réaction entre X et Y peut éventuellement être réalisée en présence d'iode.

La réaction entre les composés X et Y libère de l'eau. L'eau peut être avantageusement piégée durant la réaction en ajoutant un desséchant tel que du tamis moléculaire. Elle peut être également éliminée par distillation azéotropique avec le solvant de la réaction.

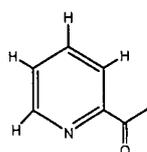
Le rapport molaire entre le composé X et le composé Y est compris entre 10 et 0,1, de préférence entre 5 et 0,2.

Le produit principal obtenu lors de la réaction de X avec Y peut être isolé et purifié selon les méthodes classiques utilisées en chimie organique telles que la précipitation, la cristallisation ou la séparation par chromatographie en phase liquide sur une colonne d'alumine ou de silice.

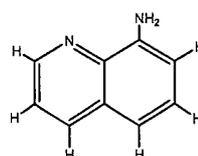
Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

## EXEMPLES

### Exemple 1 :



composé X



composé Y

La condensation de 6,89 g de 2-acétylpyridine (56,9 mmol) et de 4,1 g de 8-aminoquinoléine (28,4 mmol), avec 1,3 mL d'acide formique HCOOH est réalisée dans 75 mL de MeOH anhydre. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 72h.

5 Après évaporation du méthanol sous vide, la cétone est évaporée en tirant sous vide et en chauffant à 60°C. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine pour éliminer la 8-aminoquinoléine, puis sur silice neutre (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 80/20). 2,4 g d'un solide jaunâtre sont obtenus. Le rendement obtenu est de 30%.

10

Les caractérisations sont faites par des méthodes d'analyse de RMN du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C, par spectroscopie IR et par spectroscopie de masse GC/MS.

15 RMN <sup>1</sup>H : δ<sub>H</sub> (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1.90 (s, 3H), 6.17 (d, 1H, *J* 2.3 Hz), 6.95 (d, 1H, *J* 8.6 Hz), 7.00 (s, 1H), 7.11 (ddd, 1H, *J* 7.3, 4.7 et 1.4 Hz), 7.29 (ddd, 1H, *J* 7.6, 4.7 et 1.2 Hz), 7.32 (d, 1H, *J* 8.5 Hz), 7.35 (dd, 1H, *J* 8.2 et 4.35Hz), 7.49 (dt, 1H, *J* 7.9 et 1.1 Hz), 7.59 (dt, 1H, *J* 7.94 et 1.15Hz), 7.62 (td, 1H, *J* 7.5 et 1.9 Hz), 7.76 (td, 1H, *J* 7.65 et 1.2Hz), 8.02 (dd, 1H, *J* 8.3 et 1.8 Hz), 8.60 (dq, 1H, *J* 4.8 et 0.9 Hz), 8.69 (dq, 1H, *J* 4.9 et 0.9 Hz), 8.75 (dd, 1H, *J* 4.2 et 1.7 Hz) ppm ;

20

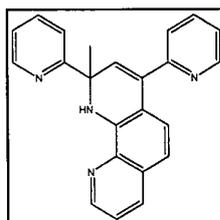
RMN <sup>13</sup>C : δ<sub>C</sub> (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 31.1, 59.1, 113.8, 115.5, 120.3, 121.8, 121.9, 122.7, 123.9, 125.1, 128.9, 130.0, 136.1, 136.5, 136.8, 136.9, 137.7, 140.6, 148.0, 149.61, 149.64, 158.2, 166.6 ppm ;

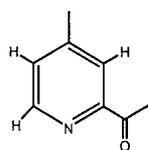
25 IR : 3371, 3048, 2968, 1632 , 1583, 1563, 1508, 1464, 1428, 1378, 1294, 1225, 1100, 1044, 991, 823, 804, 783, 750 cm<sup>-1</sup>.

GC/MS : 350, 335, 272, 256, 167.

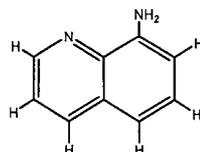
30 La formule développée du produit obtenu A est la suivante :

35



**Exemple 2 :**

composé X



composé Y

- 5 La synthèse est réalisée comme dans l'Exemple 1, à ceci près que l'on utilise 4,00 g de 4-méthyl-2-acétylpyridine (29,6 mmol) et 4,27 g de 8-aminoquinoléine (29,6 mmol).

Ce mélange est mis en solution dans 60 mL de MeOH distillé avec 0,8 mL d'acide formique puis chauffé à reflux pendant 96 heures.

- 10 1,8 g d'un solide jaune vif sont obtenus, ce qui correspond à un rendement de 32%.

Le solide est caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , par IR et spectroscopie de masse.

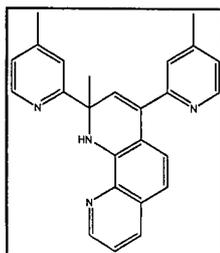
- 15 RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 1.85 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 6.10 (d, 1H,  $J$  2.3 Hz), 6.93 (d, 1H,  $J$  8.6 Hz), 6.96 (m, 1H), 7.12 (dm, 1H,  $J$  5.0 Hz), 7.30-7.40 (m, 4H), 8.01 (dd, 1H,  $J$  8.4 et 1.4 Hz), 8.44 (d, 1H,  $J$  4.9 Hz), 8.52 (d, 1H,  $J$  5.1 Hz), 8.74 (dd, 1H,  $J$  4.2 et 1.7 Hz) ppm ;

- 20 RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 21.2, 21.4, 31.2, 59.1, 113.7, 115.4, 121.2, 121.8, 122.9, 123.7, 124.7, 125.3, 128.9, 129.6, 136.1, 136.4, 137.8, 140.6, 147.9, 148.1, 148.2, 149.31, 149.32, 158.2, 166.4 ppm ;

IR : 3359, 2974, 2921, 2822, 1640, 1599, 1555, 1509, 1467, 1448, 1423, 1378, 1350, 1116, 1090, 1031, 991, 847, 827, 803, 779, 711, 696  $\text{cm}^{-1}$ .

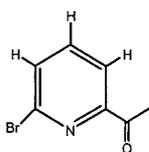
- 25 MS : EI  $m/z$  363, 286, 270, 256, 243, 189, 181.

La formule développée du produit obtenu A est la suivante :

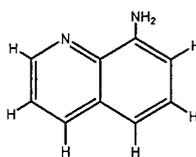


30

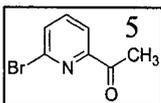
35

**Exemple 3 :**

composé X



composé Y

Synthèse de la 2-bromo-6-acétylpyridine (composé X) :

12,5 mL d'une solution de *n*-BuLi 1,6 M dans l'hexane (20 mmol) sont ajoutés à  $-78^{\circ}\text{C}$  à une solution de 4,70 g de 2,6-dibromopyridine (20 mmol) dans 100 mL d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est laissé à froid pendant 30 min. 2 mL de N,N-diméthylacétamide sont ajoutés à froid ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) pendant 1h puis laissés remonter à température ambiante. Le milieu réactionnel est neutralisé avec 25 mL d'une solution aqueuse de HCl 1M. La phase aqueuse est extraite avec  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x20 mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec de la saumure (3x20 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées puis évaporées sous vide. Le produit brut est recristallisé dans un mélange  $\text{Et}_2\text{O}$  /  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  (1/2). 1,18 g de solide orange sont obtenus soit un rendement de 28%.

15

$\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 2.66 (s, 3H), 7.37 (dd, 1H, *J* 7.9 et 1.5 Hz), 7.72 (dd, 1H, *J* 7.9 et 7.0 Hz), 7.96 (dd, 1H, *J* 7.0 et 1.5 Hz) ppm.

Réaction de la 2-bromo-6-acétylpyridine avec la 8-aminoquinoléine :

20

0,5 g de 2-bromo-6-acétylpyridine (2,5 mmol), 0,36g de 8-aminoquinoline (2,5 mmol) sont dissous dans 4,25 mL de méthanol fraîchement distillé. 0,05mL d' $\text{HCOOH}$  sont ajoutés et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 jours. Le précipité apparu est filtré puis lavé au MeOH à froid puis séché sous vide. 0,35g (0,68 mmol) de solide jaune pure sont obtenus, ce qui correspond à un rendement de 54%.

25

30  $\text{RMN } ^1\text{H}$  :  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 1.89 (s, 3H), 6.13 (d, 1H, *J* 2.3 Hz), 6.87 (s, 1H), 7.00 (s, 1H, *J* 8.7 Hz), 7.27-7.33 (m, 2H), 7.39 (dd, 1H, *J* 8.4 et 4.2 Hz), 7.43-7.54 (m, 4H), 7.63 (t, 1H, *J* 7.7Hz), 8.05 (dd, 1H, *J* 8.3 et 1.7 Hz), 8.76 (dd, 1H, *J* 4.2 et 1.7 Hz) ppm ;

$\text{RMN } ^{13}\text{C}$  :  $\delta_{\text{C}}$  (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 30.5, 59.1, 114.5, 114.8, 119.5, 122.1, 122.9, 124.6, 126.4, 127.2, 129.4, 130.2, 135.5, 136.2, 137.7, 139.4, 139.6, 140.3, 141.8, 142.2, 148.2, 159.0, 168.1 ppm ;

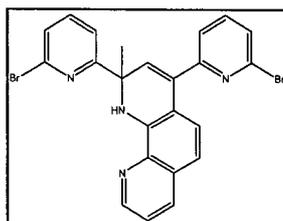
IR : 3370, 3064, 1635, 1576, 1548, 1508, 1465, 1441, 1417, 1402, 1375, 1363, 1223, 1184, 1164, 1151, 1119, 1090, 1046, 1019, 986, 922, 848, 823, 797, 770, 746, 705, 696, 668  $\text{cm}^{-1}$ .

5

MS : EI  $m/z$  508, 493, 413, 350, 270.

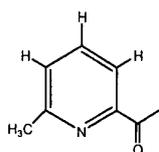
La formule développée du produit obtenu A est la suivante :

10

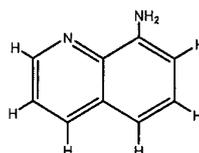


15

#### Exemple 4 :



composé X



composé Y

- 20 La condensation de 1,95 g de 6-méthyl-2-acétyl-pyridine (14,4 mmol) et de 2,08 g de 8-aminoquinoléine (14,4 mmol), avec 0,4 mL d'acide formique  $\text{HCOOH}$  est réalisée dans 30 mL de MeOH anhydre. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 96 h. Après évaporation du méthanol sous vide, le produit brut est purifié sur une colonne de silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acétate d'éthyle 95/5). 0,8 g d'un solide jaune vif sont
- 25 obtenus (rendement 17%).

- 30 RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 1.87 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 6.12 (d, 1H,  $J$  2.3 Hz), 6.93 (d, H,  $J$  8.7 Hz), 6.94 (s, 1H), 6.97 (dt, 1H,  $J$  7.5 et 0.75 Hz), 7.15 (dm, 1H,  $J$  7.7 Hz), 7.27 (dm, 1H,  $J$  7.3 Hz), 7.29-7.38 (m, 3H), 7.50 (t, 1H,  $J$  7.7 Hz), 7.64 (t, 1H,  $J$  7.7 Hz), 8.01 (dd, 1H,  $J$  8.2 et 1.7 Hz), 8.75 (dd, 1H,  $J$  4.2 et 1.8 Hz) ppm ;

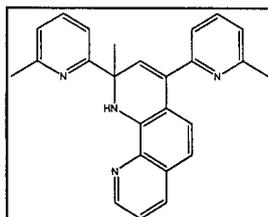
RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta_{\text{C}}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 24.69, 24.72, 31.1, 59.1, 113.7, 115.6, 117.1, 120.9, 121.4, 121.7, 122.1, 125.3, 128.9, 129.9, 136.1, 136.3, 137.1, 137.7, 140.6, 147.9, 157.7, 158.36, 158.49, 165.9 ppm ;

IR : 3373, 3055, 2965, 2920, 1733, 1637, 1586, 1572, 1511, 1478, 1456, 1384, 1256, 1225, 1167, 1124, 1099, 1063, 996, 856, 818, 806, 798, 752, 703  $\text{cm}^{-1}$ .

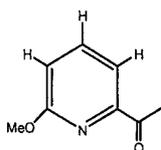
5 MS : EI  $m/z$  363, 286, 270, 256, 243, 189, 181.

La formule développée du produit obtenu A est la suivante :

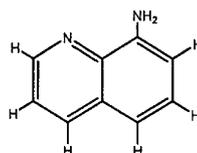
10



15 **Exemple 5 :**

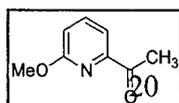


composé X



composé Y

Synthèse de la 2-méthoxy-6-acétylpyridine :



5,1 mL d'une solution de n-BuLi 1,6 M dans l'hexane (8,14 mmol) sont ajoutés à  $-78^{\circ}\text{C}$  à une solution de 1 mL (8,16 mmol). Le milieu réactionnel est laissé remonter à température ambiante pendant

30 min. 0,81 mL de N,N-diméthylacétamide sont ajoutés à  $-78^{\circ}\text{C}$  et le milieu réactionnel est agité à froid pendant 30 min puis laisser remonter à température ambiante. Le milieu réactionnel est neutralisé avec 1 mL d'une solution aqueuse de HCl 1M. La phase aqueuse est extraite avec  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x10mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec de la saumure (3x10 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées puis évaporées sous vide. 1,03 g (6,08 mmol) de solide beige sont obtenus (rendement : 84%).

25  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 2.65 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.93 (dd, 1H,  $J$  7.3 et 0.9 Hz), 7.58  
30 (dd, 1H,  $J$  6.7 et 0.9 Hz), 7.71 (dd, 1H,  $J$  8.8 et 7.3 Hz) ppm.

Réaction de la 2-méthoxy-6-acétylpyridine avec la 8-aminoquinoléine :

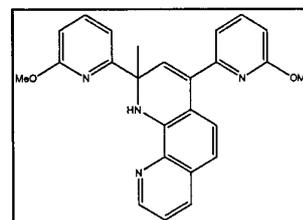
0,5 g de 2-méthoxy-6-acétylpyridine (3,3 mmol), 0,47g de 8-aminoquinoléine (3,3 mmol) sont dissous dans 5,6 mL de méthanol fraîchement distillé. 0,07 mL d'HCOOH sont ajoutés et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 jours puis évaporé sous vide. L'huile brune obtenue est purifiée par colonne chromatographique flash sur silice (éluant: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100% puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt, 80/20). Un solide pur est obtenu. RMN <sup>1</sup>H : δ<sub>H</sub> (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1.88 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.93(s, 3H), 6.23 (d, 1H, J 2.3 Hz), 6.52 (dd, 1H, J 8.3 et 0.6 Hz), 6.74 (dd, 1H, 8.2 et 0.6 Hz), 6.95 (d, 1H, J 8.6 Hz), 7.07 (m, 3H), 7.35 (dd, 1H, J 7.4 et 4.3 Hz), 7.41-7.51 (m, 2H), 7.66 (dd, 1H, J 8.3 et 7.3 Hz), 8.01 (dd, 1H, J 8.3 et 1.6 Hz), 8.73 (dd, 1H, J 4.2 et 1.7 Hz) ppm ;

RMN <sup>13</sup>C : δ<sub>C</sub> (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 31.0, 53.5, 53.6, 58.6, 108.8, 109.8, 112.5, 113.9 (2C), 116.5, 121.2, 125.4, 128.8, 129.9, 136.0, 136.2, 139.3, 139.5 (2C), 141.0, 147.9, 155.9, 163.8, 164.0, 164.6ppm.

IR : 3384, 2972, 2945, 1630, 1575, 1477, 1461, 1430, 1254, 1053, 797 cm<sup>-1</sup>.

SM : EI *m/z*: 410, 395, 302, 286, 258.

La formule développée du produit obtenu A est la suivante :



20

**Exemple 6 :**

25

1,5 g (2,94 mmol) de produit A obtenu selon l'Exemple 3 et 0,21 g (0,18 mmol) de tétrakispalladium (0) sont dissous dans 12 mL de toluène. Une solution dégazée de 1,25 g (11,8 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 6 mL d'eau distillée et 0,86 g (7,0 mmol) d'acide phényl boronique sont ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24h.

30

Puis 4,5 mL d'une solution aqueuse à 20% de NH<sub>3</sub> diluée dans 30mL d'une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50mL), les phases organiques réunies sont lavées avec de la saumure, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées sous vide. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique flash (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100%). m : 1,56g.

35

Rendement : 44%.

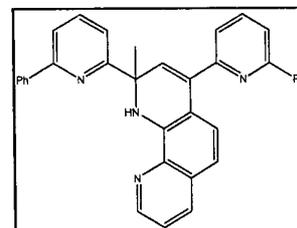
RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 2.01 (s, 3H), 6.37 (d, 1H,  $J$  2.2Hz), 6.99 (d, 1H,  $J$  8.6Hz), 7.22 (bs, 1H), 7.36-7.60(m, 11H), 7.69-7.85 (m, 3H), 8.02-8.12 (m, 5H), 8.8 (dd, 1H,  $J$  4.2 et 1.5Hz) ;

5 RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta_{\text{C}}$  (75MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 31.3, 59.3, 114.0, 115.9, 118.4, 118.8, 119.2, 121.8, 122.4, 125.4, 127.3, 128.9, 128.9, 129.0, 129.2, 129.3, 130.3, 136.1, 136.7, 137.8, 137.9, 139.7, 141.2, 148.0, 156.5, 156.7, 158.1, 166.5 ppm.

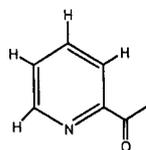
10 IR : 3360, 3058, 2964, 1633, 1587, 1564, 1508, 1468, 1441, 1379, 1260, 1158, 1092, 1061, 1026, 989, 814, 800, 760, 692, 659  $\text{cm}^{-1}$ .

SM : EI  $m/z$ : 502, 487, 348, 243.

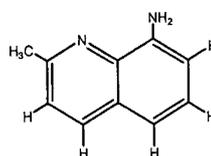
15 La formule développée du produit obtenu A est la suivante :



### Exemple 7 :



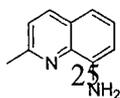
composé X



composé Y

20

Synthèse de la 2-méthyl-8-aminoquinoléine (composé Y) Ziessel, R.; Weibel, N.; Charbonnière, L. S. *Synthesis* **2006**, *18*, 3128-3133 :



2,110 g de 8-nitroquinaldine (11,19 mmol) sont dissous dans 34 mL de HI (57% aq). Le mélange réactionnel est chauffé à 90°C pendant 2h. A température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé avec 150 mL d'une solution aqueuse saturée de  $\text{NaHCO}_3$ . La phase aqueuse est extraite avec AcOEt (3x50 mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution aqueuse saturée de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2x50 mL) puis par de la saumure (2x50 mL). Les phases organiques sont séchées  $\text{MgSO}_4$ , filtrées puis évaporées sous vide. Le produit brut est purifié par colonne chromatographique flash sur silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  100%). 1,251 g de solide beige sont obtenus. Rendement : 89%.

30

$\delta_H$  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) 2.69 (s, 3H), 4.96 (bs, 2H,  $NH_2$ ), 6.88 (dd, 1H,  $J$  7.4 et 1.3 Hz), 7.09 (dd, 1H,  $J$  8.1 et 1.3 Hz), 7.25 (m, 2H), 7.96 (d, 1H,  $J$  8.4 Hz); RMN  $^{13}C$  :

$\delta_C$  (75MHz,  $CD_2Cl_2$ ) 25.0, 109.8, 115.6, 122.2, 126.4, 127.0, 136.0, 137.8, 143.7, 156.3 ppm ;

5 IR : 3467, 3385, 3343, 2365, 3048, 2917, 1616, 1595, 1563, 1507, 1475, 1431, 1373, 1344, 1323, 1284, 1274, 1243, 1137, 1080, 1032, 828, 794, 744, 715, 692  $cm^{-1}$ .

SM : EI  $m/z$ : 158, 131, 103.

10 Réaction de la 2-acétylpyridine avec la 2-méthyl-8-aminoquinoléine :

1 g de 2-méthyl-8-aminoquinoline (6,32 mmol), 1,42 mL de 2-acétylpyridine et quelques gouttes d' $HCOOH$  sont dissous dans 10mL de MeOH fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 jours à reflux. Le milieu réactionnel est ensuite évaporé sous vide. Le produit brut est ensuite purifié par colonne chromatographique flash sur silice (éluant :  $CH_2Cl_2/AcOEt$ , 90/10 puis  $AcOEt$  100%).  
15 0,823 mg d'un solide jaune marron sont obtenus, soit un rendement de 43%.

RMN  $^1H$  :  $\delta_H$  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) 1.89 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 6.12 (d, 1H,  $J$  2.3 Hz), 6.89 (d, 1H,  $J$  9.3 Hz), 6.93 (bs, 1H), 7.12 (ddd, 1H,  $J$  7.2, 4.7 et 1.5 Hz), 7.23 (t, 2H,  $J$  7.2 Hz), 7.28 (ddd, 1H,  $J$  7.6, 4.8 et 1.2 Hz), 7.47 (dt, 1H,  $J$  7.8 et 1.1 Hz), 7.56-7.66 (m, 2H), 8.75 (td, 1H,  $J$  7.7 et 1.9 Hz), 7.90 (d, 1H,  $J$  8.4 Hz), 8.60 (ddd, 1H,  $J$  4.7, 1.7 et 0.9 Hz), 8.67 (ddd, 1H,  $J$  4.9, 1.9 et 1.0 Hz) ppm ;

RMN  $^{13}C$ :  $\delta_C$  (75MHz,  $CD_2Cl_2$ ) 25.9, 30.8, 59.1, 113.8, 115.5, 120.4, 121.9, 122.6,  
20 122.7, 123.9, 124.1, 136.2, 136.5, 136.8, 136.9, 137.0, 140.0, 149.6 (2C), 156.9, 158.4, 166.8 ppm ;

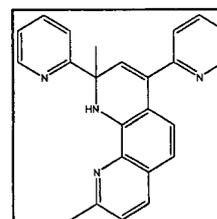
IR : 3373, 3051, 2964, 2921, 1633, 1602, 1584, 1564, 1552, 1516, 1646, 1429, 1385, 1369, 1259, 1090, 1044, 1019, 993, 835, 785, 746, 706, 687  $cm^{-1}$ .

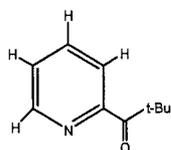
30

SM : EI  $m/z$ : 364, 349 , 286.

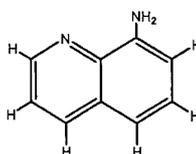
La formule développée du produit obtenu A est la suivante :

35



**Exemple 8 :**

composé X



composé Y

5

Dans un ballon surmonté d'un Dean-Stark modifié pour récupérer le solvant le plus  
 lourd dont le réservoir est rempli de tamis moléculaire 3 Å, on met 0,85 g (5,2 mmol)  
 de 2,2-diméthyl-1-pyridin-2-ylpropan-1-one, 1,12 g (7,77 mmol) de 8-  
 10 aminoquinoléine, 15 mL de toluène sec et 76 mg (0,4 mmol) d'acide *p*-toluène  
 sulfonique. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 jours à 150°C. Le solvant est  
 ensuite évaporé en tirant sous vide. La 8-aminoquinoléine est éliminée par colonne  
 chromatographique sur alumine (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt, 80/20). Le produit cristallise  
 dans la cétone de départ. Les cristaux sont lavés au *n*-pentane puis tirés sous vide  
 15 pour sécher le produit. 0,53g d'un solide presque translucide sont obtenus  
 (rendement : 35%).

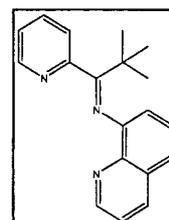
RMN <sup>1</sup>H : δ<sub>H</sub> (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1.41 (s, 9H), 6.70 (dd, 1H, *J* 7.3 et 1.45 Hz), 6.81 (dt,  
 1H, *J* 7.8 et 1.15Hz), 6.93 (ddd, 1H, *J* 7.9, 5.0 et 1.2Hz), 7.12-7.24 (m, 2H), 7.28-7.40  
 (m, 2H), 7.27 (dm, 1H, *J* 7.3Hz), 8.02 (dd, 1H, *J* 8.4 et 1.74 Hz), 8.41 (ddd, 1H, *J* 5.0,  
 20 1.8 et 1.2 Hz) ppm ;

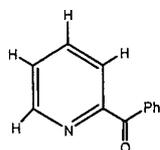
RMN <sup>13</sup>C : δ<sub>C</sub> (75MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 28.7, 40.7, 118.3, 121.4, 122.4, 122.5, 126.5, 128.9,  
 135.3, 135.9, 141.4, 148.5, 149.3, 149.6, 157.2, 178.7 ppm ;

25 IR : 3037, 2929, 1644, 15814, 1560, 1496, 1477, 1462, 1426, 1391, 1363, 1311,  
 1251, 1217, 1079, 1056, 1033, 1002, 986, 830, 809, 791, 756, 721 cm<sup>-1</sup>.

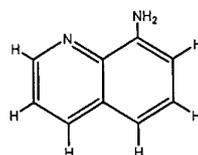
GC/MS : 232, 205, 155, 128, 101, 78, 57

30 La formule développée du produit obtenu B est la suivante :



**Exemple 9 :**

composé X



composé Y

5

Dans un ballon surmonté d'un Dean-Stark modifié pour récupérer le solvant le plus lourd dont le réservoir est rempli de tamis moléculaire 3Å, on met 1,48 g (8,08 mmol) de 2-benzoylpyridine, 1,17 g (8,11 mmol) de 8-aminoquinoléine, 25 mL de toluène sec et 122,3 mg (0,64 mmol) d'acide p-toluène sulfonique. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 jours à 150°C. Le solvant est ensuite évaporé en tirant sous vide. La 8-aminoquinoléine est éliminée par colonne chromatographique sur alumine (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt, 80/20). Le produit obtenu est solubilisé dans 30 mL de méthanol et 120 mL de *n*-heptane sont rajoutés. Les solvants sont évaporés par distillation azéotropique éliminer le méthanol et faire précipiter le produit désiré.

10

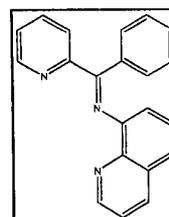
15 1,3 g de solide jaune sont obtenus (rendement : 52%)

IR : 3053, 1641, 1582, 1563, 1494, 1466, 1429, 1379, 1367, 1311, 1244, 1073, 1054, 1027, 993, 958, 829, 792, 764, 754, 740, 723, 713, 638, 616, 599, 583 cm<sup>-1</sup>.

GC/MS : 309, 231, 205, 181, 154, 128, 101, 77, 51

20

La formule développée du produit obtenu B est la suivante :

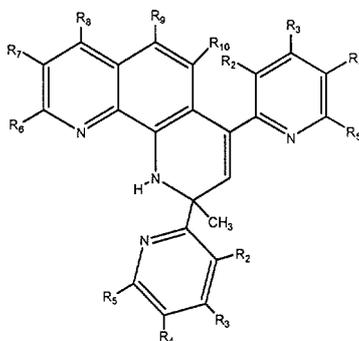


## REVENDEICATIONS

1. Composé organique azoté utilisable comme ligand précurseur en catalyse homogène caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :

5

Formule A :



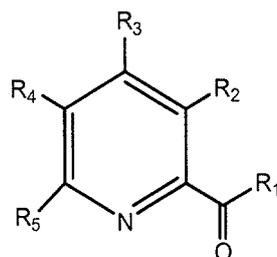
10 dans laquelle  $R_2$  à  $R_{10}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, des groupements alcoxy, aryloxy ou amino, ou les halogénures.

15 2. Composé selon la revendication précédente caractérisé en ce que les groupements  $R_2$  à  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des halogénures, par exemple un fluorure, ou des groupements comportant au moins un hétéroatome tel que un oxygène, un azote, un soufre, un phosphore ou un silicium, lesdits hétéroéléments pouvant être contenus dans des cycles alkyles saturés ou insaturés ou aromatiques.

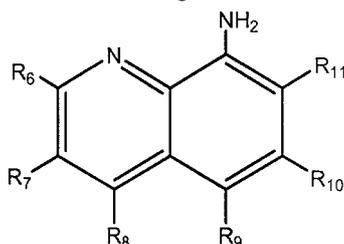
20

3. Procédé de fabrication du produit A selon l'une des revendications 1 ou 2  
25 comprenant au moins un étape dans laquelle on fait réagir, de préférence dans un solvant, un composé X appartenant à la famille des pyridines substituées comportant au moins une fonction cétone, avec un composé Y appartenant à la famille des amino-quinoléines et de leurs dérivés, ledit composé X répondant à la formule générale suivante :

30



et ledit composé Y répondant à la formule générale



5

dans lequel  $R_1$  est le radical méthyle  $\text{CH}_3$  et  $R_2$  à  $R_{11}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, des groupements alcoxy, aryloxy ou amino, ou les halogénures.

10

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la température est comprise de préférence entre 20 et 250°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4 dans lequel la réaction entre le composé X et le composé Y se fait dans un solvant choisi parmi les solvants organiques classiques polaires ou apolaires, protiques ou aprotiques, tels que les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, les solvants nitrés tel que l'acétonitrile, les alcools tels que le méthanol ou l'éthanol, seuls ou en mélange.

20

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la réaction entre le composé X et le composé Y est réalisée en présence d'un catalyseur choisi parmi les acides de Bronsted ou les acides de Lewis.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'eau libérée pendant la réaction entre les composés X et Y est piégée durant la réaction en ajoutant un desséchant tel que du tamis moléculaire ou éliminée par distillation azéotropique avec le solvant de la réaction.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport molaire entre le composé X et le composé Y est compris entre 10 et 0,1, de préférence entre 5 et 0,2.

5

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le produit principal obtenu lors de la réaction de X avec Y est isolé et purifié par précipitation, cristallisation ou séparation par chromatographie en phase liquide sur une colonne d'alumine ou de silice.

10



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 705360  
FR 0800061

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	JIE ET AL: "Iron(II) complexes ligated by 2-imino-1,10-phenanthrolines: Preparation and catalytic behavior toward ethylene oligomerization" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 269, no. 1-2, 3 avril 2007 (2007-04-03), pages 85-96, XP022015761 ISSN: 1381-1169 Scheme I -----	1-9	C07D471/04 C07D215/40 C07D211/82 C08F4/42
A	EP 0 816 385 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 7 janvier 1998 (1998-01-07) * page 2, ligne 30 - page 2, ligne 52 * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C07D C08F
A	US 6 730 788 B1 (HELQUIST PAUL [US]) 4 mai 2004 (2004-05-04) * colonne 9, ligne 43 - colonne 12, ligne 47 * -----	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 août 2008		Usuelli, Ambrogio	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0800061 FA 705360**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-08-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0816385      A	07-01-1998	CN      1171405 A	28-01-1998
		DE      69710130 D1	14-03-2002
		DE      69710130 T2	29-08-2002
-----			
US 6730788      B1	04-05-2004	AUCUN	
-----			