

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 977**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/307** (2006.01)  
**C07C 69/63** (2006.01)  
**C07B 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05809249 .5**  
96 Fecha de presentación: **04.10.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1797028**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación estereoselectivo de una molécula fluorada quiral**

30 Prioridad:  
**04.10.2004 FR 0410450**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.04.2012**

73 Titular/es:  
**RHODIA CHIMIE  
40, RUE DE LA HAIE COQ  
93300 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:  
**LOPEZ, Joseph;  
RAJOHARISON, Gérard y  
FERLUT, Jean-Serge**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 377 977 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación estereoselectivo de una molécula fluorada quiral

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de moléculas fluoradas quirales, en especial moléculas fluoradas que poseen un átomo de flúor llevado por un carbono asimétrico de configuración (R) o (S), situado en posición  $\alpha$  (alfa) con respecto a un grupo éster o cetona. La invención se refiere, en particular, a la preparación de (R)-2-fluoropropionato de metilo (R2F).

Estos compuestos son productos interesantes industrialmente, en especial como intermedios para la síntesis de agentes de protección de plantas o de insecticidas.

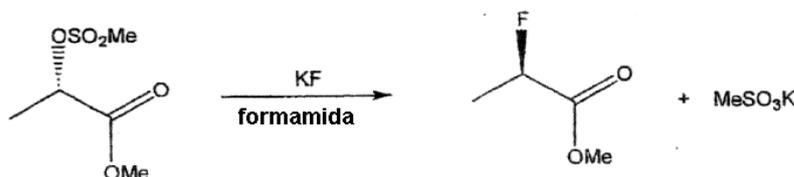
10 La patente de EE.UU. No. 3.100.225 describe un procedimiento de preparación de compuestos orgánicos que contienen flúor, por descomposición térmica del compuesto fluorosulfito correspondiente, en presencia de una amina terciaria. Este documento no enseña un procedimiento estereoselectivo.

El documento DE 4131242 describe una vía de síntesis estereoselectiva de R2F, en la que intervienen las dos etapas siguientes:

- etapa de sulfometilación :



- etapa de intercambio por KF :



Esta vía de acceso al R2F actúa bien desde el punto de vista químico pero presenta un inconveniente importante : la generación de cantidades grandes de efluentes con un coste de tratamiento muy elevado.

20 Los autores de la presente invención, por consiguiente, se han marcado como objetivo poner a punto un procedimiento nuevo de acceso estereoselectivo a estas moléculas fluoradas, con un rendimiento satisfactorio, partiendo de reactivos poco costosos, y poco generador de efluentes.

25 Los autores han conseguido poner a punto un procedimiento que satisface este objetivo y que permite conducir a productos ópticamente activos, de configuración determinada, que poseen, en especial, una pureza óptica igual o superior a 95%.

La invención tiene, por tanto, por objeto un procedimiento de preparación estereoselectivo de una molécula fluorada quiral, en el que.

30 (i) se introduce en un reactor una molécula que comprende un grupo C\*-OSOF (denominado en lo sucesivo compuesto fluorosulfito);  
 (2i) se lleva a cabo una descomposición térmica de esta molécula en presencia de un catalizador nucleófilo;  
 (3i) se recupera la molécula fluorada producida, que comprende un grupo C\*-F de configuración inversa con respecto al grupo C\*-OSOF de partida;

Por nucleófilo se entiende un catalizador que presenta un átomo susceptible de donar un par de electrones. Conviene bien los compuestos que comprenden un átomo de nitrógeno terciario, las fuentes del anión fluoruro, y las mezclas o los complejos de ellos,

- 5 El catalizador puede ser una amina terciaria, por ejemplo, el catalizador puede ser escogido entre: trietilamina, diisopropilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, metildibutilamina, metildiciclohexilamina, etildiisopropilamina, N,N-dietilciclohexilamina, piridina, 4-dimetilaminopiridina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-n-butilpiperidina, 1,2-dimetilpiperidina, N-metilpirrolidina, 1,2-dimetilpirrolidina, dimetilalanilina, picolina, y sus mezclas.

Igualmente se pueden utilizar amidas o formamidas que comprenden un nitrógeno terciario, tales como, por ejemplo, la dimetilformamida o la dimetilacetamida.

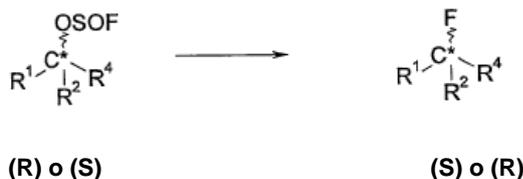
- 10 También pueden ser utilizados los derivados de urea tales como las ureas sustituidas con grupos alquilo, por ejemplo, la tetrametilurea.

Como fuente del anión fluoruro se pueden citar los fluoruros básicos tales como KF, los fluoruros de amonio cuaternario, por ejemplo el fluoruro de tetrabutilamonio, los fluoruros de fosfonio, por ejemplo el fluoruro de tetrabutilfosfonio, y sus mezclas..

- 15 Asimismo pueden ser empleados los complejos del tipo HF/amina terciaria, tales como (HF)/piridina ó (HF)<sub>n</sub>/Et<sub>3</sub>N, estando comprendido n entre 1 y 10.

En un modo de realización preferido, el catalizador es la piridina.

En especial, se efectúa la reacción siguiente (I) → (II):



20

precisándose que en las fórmulas anteriores,

25

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> representan, cada uno, o bien un átomo de hidrógeno, o bien un grupo alquilo, alquenoilo o alquinilo, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, un grupo arilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COR<sup>5</sup>, -SOR<sup>5</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, siendo n un número entero comprendido, de preferencia, entre 1 y 12, en cuyas fórmulas R<sup>5</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, o alquinilo, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, cicloalquilo, alquilcicloalquilo o arilo, en especial arilo sustituido y pudiendo R<sup>1</sup>, además, formar un heterociclo, aromático o no, que comprende en reemplazo de uno o varios átomos de carbono uno o varios heteroátomos escogidos entre oxígeno, azufre o nitrógeno; y
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son todos diferentes.

- 30 Se lleva a cabo o bien la reacción siguiente (Ia) → (II a):

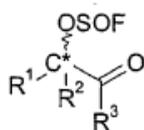


o bien la reacción siguiente (Ib) → (IIb):



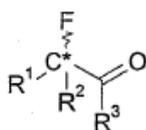
Según un modo de realización preferido, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una molécula fluorada que posee un átomo de fluor llevado por un carbono asimétrico de configuración dada, situado en posición  $\alpha$  con respecto a un grupo cetona o éster, procedimiento en el que:

- 5 (i) se introduce en un reactor un compuesto que comprende un grupo fluorosulfito de configuración dada, sobre el C\* que lleva el grupo fluorosulfito, de fórmula (III)



(R o S)

- 10 (2i) se lleva a cabo la descomposición térmica del compuesto fluorosulfito en presencia de un catalizador nucleófilo, de preferencia un catalizador que comprende un átomo de nitrógeno terciario,  
 (3i) se recupera la molécula fluorada producida, de configuración inversa, de fórmula (IV)



(S o R)

precisándose que:

- 15 - R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo, alqueniilo o alquinilo, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, un grupo arilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COR<sup>5</sup>, -SOR<sup>5</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, en cuyas fórmulas n es un número entero comprendido, de preferencia, entre 1 y 12, siendo R<sup>5</sup> hidrógeno o un grupo alquilo, alqueniilo o alquinilo pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, cicloalquilo, alquilcicloalquilo o arilo, en especial arilo sustituido; pudiendo R<sup>1</sup>, además, formar un heterociclo, aromático o no, que comprende en reemplazo de uno o varios átomos de carbono, uno o varios heteroátomos escogidos entre oxígeno, azufre o nitrógeno;
- 20 - R<sup>2</sup> representa hidrógeno o un grupo que responde a la definición dada para R<sup>1</sup>;
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son diferentes;
- R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un grupo R<sup>6</sup> u -OR<sup>6</sup>, escogiéndose R<sup>6</sup> entre la lista dada para R<sup>5</sup>; pudiendo ser R<sup>6</sup> y R<sup>1</sup> idénticos o diferentes.
- 25 En la invención, los grupos alquilo, alqueniilo y alquinilo pueden comprender de 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos arilo, cicloalquilo, y alquilcicloalquilo pueden comprender de 3 a 8 átomos de carbono, de preferencia de 5 a 6 átomos de carbono. Los heterociclos pueden comprender de 3 a 8 átomos en el ciclo, de preferencia de 5 a 6 átomos,
- 30 R<sup>2</sup> puede representar, especialmente, hidrógeno.
- R<sup>3</sup> puede representar, especialmente, -OR<sup>6</sup>
- R<sup>1</sup> puede ser, especialmente, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de preferencia de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, por ejemplo, metilo.
- R<sup>6</sup> puede ser, especialmente, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de preferencia de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, por ejemplo, metilo

Según un aspecto particular de la invención, el procedimiento se aplica a los compuestos de fórmula (III) de tipo lactato, en los que R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno y R<sup>3</sup> es -Oalquilo.

- 35 Según una modalidad particular de la invención, R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno y R<sup>3</sup> es -OMe, y la configuración de la molécula fluorada es la configuración (R).

De modo particularmente preferido, la masa de compuesto fluorosulfito (I), de preferencia de fórmula (III), implicada, está sustancial o totalmente exenta de HF y HCl.

- 40 En las condiciones de la invención, la descomposición del compuesto fluorosulfito se lleva a cabo con inversión de la configuración del carbono asimétrico (reacción estereoselectiva)



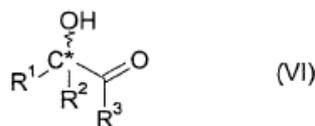
5 Según este modo de puesta en práctica, se introducen generalmente de 1 a 10 equivalentes de HF con respecto al compuesto clorosulfito, de preferencia de 1 a 5 equivalentes. Se prefiere añadir el HF sobre el compuesto clorosulfito. Igualmente se prefiere operar bajo atmósfera inerte, de preferencia, nitrógeno. La presión absoluta es, ventajosamente, suficiente para mantener el HF en estado líquido en las condiciones de temperatura. Esta presión puede estar comprendida, por ejemplo, entre la presión atmosférica y 1 MPa. Asimismo se opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre  $-30$  y  $+50^{\circ}\text{C}$ , de preferencia entre  $-10$  y  $+20^{\circ}\text{C}$ .

Después de introducir el HF líquido, se mantiene, ventajosamente, el medio en agitación a la temperatura deseada durante un período de tiempo suficiente para llevar la reacción a su término., pudiendo variar típicamente este tiempo de 1 a 10 horas según la temperatura de reacción.

10 Con vista a la etapa de descomposición subsiguiente, es preferible eliminar el HF residual y el HCl formado. Esto puede obtenerse, por ejemplo, por barrido con una corriente de nitrógeno (o de otro gas inerte) durante el transcurso de la reacción. El HF y el HCl se eliminan, de preferencia, al final de la reacción, por ejemplo, haciendo pasar una corriente de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), combinando, de preferencia, con un calentamiento del medio a una temperatura que favorezca la eliminación del HF y el HCl disueltos (temperatura, por ejemplo, comprendida entre  $20$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo del orden de  $50^{\circ}\text{C}$ ) durante varias horas. El HF y el HCl pueden ser eliminados igualmente a presión reducida,

El empleo de un disolvente (por ejemplo tal como se ha descrito antes) en esta etapa, no está excluido, quedando entendido que se prefiere operar sin disolvente.

20 El compuesto clorosulfito puede ser obtenido haciendo reaccionar  $\text{SOCl}_2$  con el precursor hidroxilado (VI) correspondiente, que comprende un grupo OH en lugar del grupo OSOCl del compuesto clorosulfito :



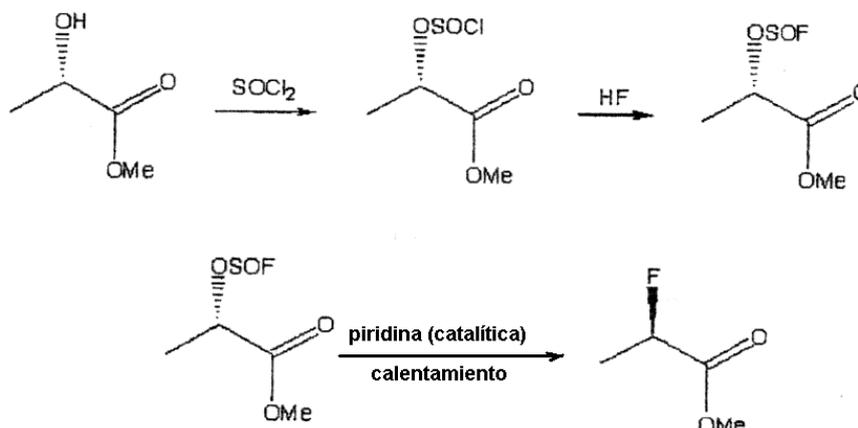
teniendo  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  en esta fórmula los mismos significados que en las fórmulas (III) y (IV).

25 Se opera ventajosamente, con una cantidad de  $\text{SOCl}_2$  comprendida entre 1 y 10 equivalentes de  $\text{SOCl}_2$  con respecto al precursor hidroxilado, de preferencia entre 1 y 2 equivalentes. La temperatura está comprendida ventajosamente, entre  $-30$  y  $+50^{\circ}\text{C}$ , de preferencia entre  $-10$  y  $+20^{\circ}\text{C}$ . En la práctica se prefiere verter progresivamente (típicamente, en 1 a 10 horas) el precursor sobre una base de  $\text{SOCl}_2$ . Asimismo, se prefiere operar haciendo pasar una corriente de nitrógeno. La base de cloruro de tionilo se agita, preferentemente, durante la adición del precursor y después se mantiene ventajosamente esta agitación durante el período de terminación (típicamente, 1 a 10 horas)

30 El empleo de un disolvente (por ejemplo, tal como se ha descrito antes) en esta etapa, no está excluido, entendiéndose que se prefiere operar sin disolvente.

Estos procedimientos de producción de fluorosulfito, por una parte, y de clorosulfito, por otra, pueden ser empleados con el objeto de obtener el conjunto de los compuestos fluorosulfitos de fórmula (I), partiendo del clorosulfito o del precursor hidroxilado que corresponde al compuesto de fórmula (I) retenido.

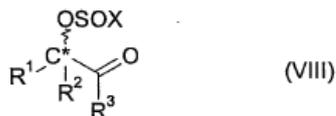
35 Según un modo de realización particular, se lleva a cabo el encadenamiento de las reacciones que siguen, que permite producir el (R)-2-fluoropropionato de metilo:



El encadenamiento de reacciones puede llevarse a cabo en el mismo reactor o en reactores diferentes.

Diferentes vías de acceso a los compuestos fluorosulfito y, en particular, a los compuestos fluorosulfito (III), pueden ser consideradas. Entre ellas se puede citar la vía que comprende las etapas siguientes:

- 5 (i) con un compuesto de fórmula (VI) tal como se ha definido anteriormente, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (VII)  $\text{SOX}_2$ , en la que las X representan átomos de halógeno, idénticos o diferentes, escogidos de preferencia, entre Cl, Br y F, para obtener un compuesto halogenosulfito de fórmula (VIII) de igual configuración



- 10 (2i) cuando una X o las X son diferentes de F, se hace reaccionar el compuesto (VIII) con HF para obtener el compuesto fluorosulfito de fórmula (III).

Cuando las X son Cl en la fórmula (VII), se reconocen las etapas sucesivas precursor hidroxilado  $\rightarrow$  compuesto clorosulfito  $\rightarrow$  compuesto fluorosulfito, descritas en detalle anteriormente.

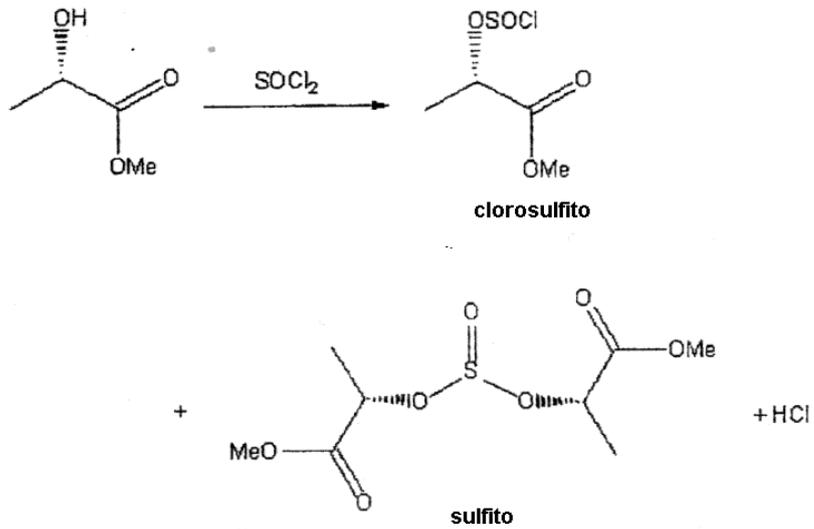
- 15 Cuando las X son F en la fórmula (VII), el compuesto fluorosulfito se obtiene en una sola etapa a partir del precursor hidroxilado (VI).

Con  $\text{SOFCI}$ , se obtiene, esencial y directamente, el compuesto fluorosulfito.

En el modo de realización de obtención del compuesto fluorosulfito (III) haciendo intervenir  $\text{SOX}_2$ , representando X un halógeno distinto de F o Cl, se puede precisar que se emplean las mismas condiciones de operación que para la vía que utiliza  $\text{SOCl}_2$  y después HF.

- 20 La invención será descrita ahora con más detalle con ayuda de la descripción de modos de realización indicados a título de ejemplos no limitativos

**Etapa 1 : Formación del compuesto clorosulfito**

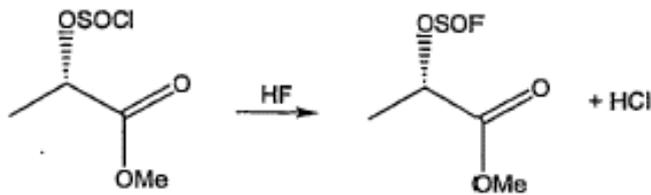


5 100 g de  $\text{SOCl}_2$  (2 equivalentes) se colocan en el reactor a  $20^\circ\text{C}$ . Se vierten 43,8 g de (S)-lactato de metilo en 1 hora, con agitación, y barrido con corriente de nitrógeno. El HCl desprendido se recoge en una solución acuosa de sosa.

8 horas después del final del vertido el medio presenta la composición molar que sigue, determinada mediante RMN (el  $\text{SOCl}_2$  residual no ha sido valorado)

- lactato de metilo residual: 0,1 % (TT = 99,9 %)
- clorosulfito: 89,5 % (rendimiento = 80,9 %)
- sulfito : 10,5 %.

**Etapa 2 : Obtención del compuesto fluorosulfito**



15 **Etapa 3 : Descomposición del compuesto fluorosulfito**



Las etapas 2 y 3 son encadenadas a partir de la solución de compuesto clorosulfito preparada en la etapa 1.

5 La fluoración se lleva a cabo a 10°C, en 6 horas, con 1,5 equivalentes de HF con respecto al compuesto clorosulfito introducido. Después de limpieza a 50°C durante 15 horas por barrido con una corriente de nitrógeno, se introduce una cantidad de piridina que representa 1,5 % en moles con respecto al clorosulfito inicial. Seguidamente la temperatura del reactor se lleva a 140°C y se mantiene en este nivel durante 3 horas. Mientras dura la descomposición la presión en el reactor se regula en 0,2 MPa. A continuación se enfría el medio, se añade diclorometano y después se llevan a cabo 2 lavados con agua. El análisis cuantitativo y el análisis quiral se efectúan por cromatografía en fase gaseosa.

En estas condiciones el rendimiento de fluoropropionato de metilo es 47 % con respecto al compuesto clorosulfito empleado.

10 La pureza óptica, expresada como enantiómero (R), es 96,3%.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de preparación estereoselectivo de una molécula fluorada quiral, en el que:

- (i) se introduce en un reactor un compuesto fluorosulfito que comprende un grupo C\*-OSOF;  
 (2i) se lleva a cabo una descomposición térmica de esta molécula en presencia de un catalizador nucleófilo;  
 (3i) se recupera la molécula fluorada producida que comprende un grupo C\*-F de configuración inversa con respecto al grupo C\*-OSOF de partida;

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la reacción que sigue:



precisándose que en las fórmulas anteriores,

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> representan, cada uno, o bien un átomo de hidrógeno, o bien un grupo alquilo, alquenoilo, o alquinilo, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, un grupo arilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COR<sup>5</sup>, -SOR<sup>5</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, siendo n un número entero comprendido, de preferencia, entre 1 y 12, y siendo R<sup>5</sup> hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo o alquinilo, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, cicloalquilo, alquilcicloalquilo y arilo, en especial, arilo sustituido; pudiendo, además, R<sup>1</sup> formar un heterociclo, aromático o no, que comprende en reemplazo de uno o varios átomos de carbono, uno o varios heteroátomos escogidos entre oxígeno, azufre o nitrógeno; y
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son todos diferentes.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que se lleva a cabo la reacción que sigue :

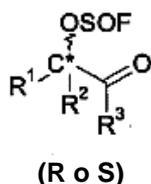


4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se lleva a cabo la reacción que sigue.

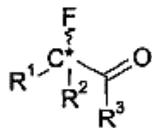


5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, para preparar una molécula fluorada que posee un átomo de flúor llevado por un carbono asimétrico de configuración (R) o (S), situado en posición α con respecto a un grupo éster o cetona, en el que:

- (i) se introduce en un reactor un compuesto fluorosulfito de configuración dada sobre el C\* que lleva el grupo fluorosulfito, de fórmula (III):



- (2i) se lleva a cabo la descomposición térmica del compuesto fluorosulfito en presencia de un catalizador nucleófilo,  
 (3i) se recupera la molécula fluorada producida, de configuración inversa, de fórmula (IV)



(S o R)

5 precisándose que :

- 10 - R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo, alqueno o alquino, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, un grupo arilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COR<sup>5</sup>, -SOR<sup>5</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, siendo n un número entero comprendido, de preferencia, entre 1 y 12, y siendo R<sup>5</sup> hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno o alquino, pudiendo ser estos grupos lineales o ramificados, cicloalquilo, alquilcicloalquilo y arilo, en especial, arilo sustituido; pudiendo, además, R<sup>1</sup> formar un heterociclo, aromático o no, que comprende en reemplazo de uno o varios átomos de carbono, uno o varios heteroátomos escogidos entre oxígeno, azufre o nitrógeno;
- 15 - R<sup>2</sup> representa hidrógeno o un grupo que responde a la definición dada para R<sup>1</sup>;
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son diferentes; y
- R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un grupo R<sup>6</sup> u -OR<sup>6</sup>, con R<sup>6</sup> escogido entre la lista dada para R<sup>5</sup>, pudiendo ser R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>1</sup> idénticos o diferentes.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que R<sup>3</sup> representa -OR<sup>6</sup>.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el que R<sup>6</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de preferencia de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, por ejemplo, metilo.

8.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno y R<sup>3</sup> es -Oalquilo, de preferencia -OMe.

9.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>2</sup> representa hidrógeno.

25 10.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de preferencia de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, por ejemplo, metilo.

11.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es un compuesto que comprende un átomo de nitrógeno terciario, un origen de anión fluoruro, o una mezcla o un complejo de estos.

30 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador es escogido entre trietilamina, diisopropilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, metildibutilamina, metildiciclohexilamina, etildiisopropilamina, N,N-dietilciclohexilamina, piridina, 4-dimetilaminopiridina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-n-butilpiperidina, 1,2-dimetilpiperidina, N-metilpirrolidina, 1,2-dimetilpirrolidina, dimetilanilina, picolina, y sus mezclas.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador es escogido entre las amidas y las formamidas que comprenden un nitrógeno terciario, los derivados de urea, los fluoruros básicos, los fluoruros de amonio y los fluoruros de fosfonio.

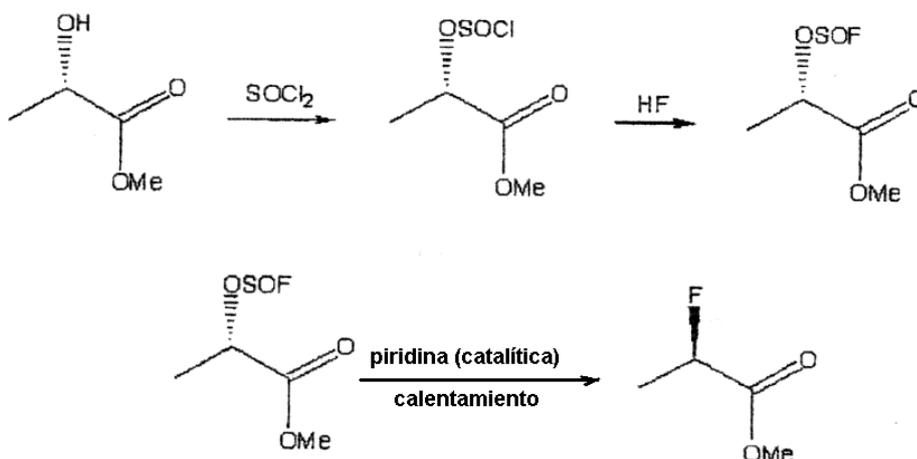
35 14.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador es la piridina.

15.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la masa de compuesto fluorosulfito introducida está sustancial o totalmente desprovista de HF y HCl.

16.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es introducido en el compuesto fluorosulfito, y después se aumenta la temperatura entre 60 y 180°C, de preferencia entre 100 y 150°C.

40 17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se añade progresivamente el compuesto fluorosulfito en el seno de un disolvente llevado a una temperatura comprendida entre 60 y 180°C, de preferencia entre 100 y 150°C, estando presente el catalizador en el disolvente o habiéndose añadido con el compuesto fluorosulfito o después de éste.

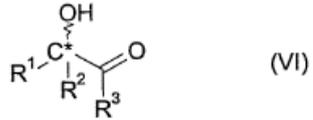
- 18.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de catalizador empleada está comprendida entre 0,1 y 10 % en moles con respecto al compuesto fluorosulfito, de preferencia entre 0,1 y 2 % en moles.
- 5 19.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se opera bajo una presión comprendida entre 5 kPa y 1 MPa, de preferencia entre 0,1 y 1 MPa.
- 20.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto fluorosulfito se obtiene haciendo reaccionar HF con el compuesto clorosulfito correspondiente que comprende un grupo OSOCl en lugar del grupo OSOF.
- 10 21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, en el que se introducen de 1 a 10 equivalentes de HF con respecto al compuesto clorosulfito, de preferencia de 1 a 5 equivalentes.
- 22.- Un procedimiento según la reivindicación 20 ó 21, en el que se añade el HF sobre el compuesto clorosulfito.
- 23.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 22, en el que se opera bajo atmósfera inerte.
- 24.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 23, en el que se opera a una temperatura comprendida entre -30 y +50°C, de preferencia entre -10 y +20°C.
- 15 25.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 24, en el que se elimina HF y HCl al final de la reacción entre el HF y el compuesto clorosulfito.
- 26.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 25, en el que el compuesto clorosulfito se obtiene haciendo reaccionar SOCl<sub>2</sub> con el precursor hidroxilado correspondiente, que comprende un grupo OH en lugar del grupo OSOCl del compuesto clorosulfito.
- 20 27.- Un procedimiento según la reivindicación 26, en el que se opera con una cantidad de SOCl<sub>2</sub> comprendida entre 1 y 10 equivalentes de SOCl<sub>2</sub> con respecto al precursor hidroxilado, de preferencia entre 1 y 2 equivalentes.
- 28.- Un procedimiento según la reivindicación 26 ó 27, en el que se opera a una temperatura comprendida entre -30 y +50°C, de preferencia entre -10 y +20°C.
- 25 29.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 28, en el que se vierte progresivamente el precursor sobre una base de SOCl<sub>2</sub>.
- 30.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 29, en el que se opera con barrido por nitrógeno.
- 31.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 26 a 30, en el que se lleva a cabo el encadenamiento de reacciones que sigue:



32.- Un procedimiento según la reivindicación 31, en el que este encadenamiento de reacciones se lleva a cabo en el mismo reactor o en reactores diferentes.

33.-Un procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el compuesto fluorosulfito (III) se obtiene haciendo reaccionar  $\text{SOF}_2$  con el precursor hidroxilado de fórmula (VI):

5



teniendo  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  los mismo significados que para las fórmulas (III) y (IV).