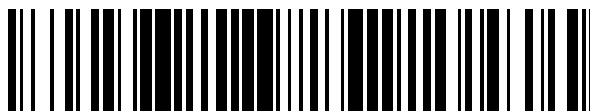


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 068**

51 Int. Cl.:  
**G08C 17/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10165041 .4**  
96 Fecha de presentación: **07.06.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2261875**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Procedimiento para la fluoración de un compuesto que comprende un grupo halosulfonilo o dihalosulfonilo**

30 Prioridad:  
**12.06.2009 FR 0953943**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.08.2012**

73 Titular/es:  
**Stempin, Eric**  
**2, place de l'Europe**  
**33600 Pessac , FR**

72 Inventor/es:  
**Beudin, Vincent y**  
**Fournier, Franck**

74 Agente/Representante:  
**Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 386 068 T3

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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fluoración de un compuesto que comprende un grupo halosulfonilo o dihalosulfonilo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener compuestos fluorados que se pueden utilizar en particular como electrolitos.

Se han estudiado ampliamente las baterías de litio en las que el ánodo está constituido por una hoja de litio metálico o por una aleación de litio, y que funcionan mediante la circulación de iones de litio entre los electrodos. Sin embargo, su desarrollo se ha visto obstaculizado por el hecho de que, cuando se cargan, se produce un depósito de litio metálico de naturaleza dendrítica que puede ocasionar cortocircuitos, lo que puede provocar una explosión del sistema. Este riesgo se ha eliminado sustituyendo el ánodo de litio de aleación de litio por un ánodo constituido por un material carbonoso en el que los iones de litio se pueden introducir de un modo reversible. Este nuevo tipo de baterías de litio, denominadas baterías "de iones de litio", se utiliza ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles. El electrolito de dichas baterías comprende por lo menos una sal de litio en disolución en un disolvente orgánico que puede ser un líquido polar aprótico (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, un carbonato de dialquilo) opcionalmente soportado por un soporte plástico poroso, un polímero polar [por ejemplo, poli(óxido de etileno) reticulado] o un disolvente líquido gelificado con un polímero. La sal de litio desempeña un papel importante en el funcionamiento de la batería. La sal más ampliamente utilizada es el  $\text{LiPF}_6$  que permite obtener electrolitos líquidos que presentan una conductividad superior a  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Presenta, sin embargo, una estabilidad térmica limitada, lo que provoca la formación de  $\text{LiF}$  y  $\text{HF}$ , provocando dicho  $\text{HF}$  una descomposición del electrolito que puede ocasionar una explosión de la batería. Se había previsto la sal de litio de bis (trifluorometanosulfonil)imida para reemplazar el  $\text{LiPF}_6$ , pero adolece del inconveniente de provocar la despasivación de colector de corriente de aluminio del cátodo.

25 A continuación se ha estudiado la utilización de imiduros o metiluros que presentan grupos aceptores de electrones  $\text{FSO}_2$  o  $\text{F}_2\text{PO}$  (WO95/26056). Dichas sales permiten obtener electrolitos más conductores que sus homólogos que comprenden grupos perfluoroalquilo en lugar de átomos de flúor y producen una corrosión muy inferior a la de los colectores de aluminio. La utilización de un imiduro o metiluro que comprende grupos  $\text{FSO}_2$  o  $\text{F}_2\text{PO}$  permite mantener de este modo el nivel bajo de corrosión que se observa con el  $\text{LiPF}_6$  al mismo tiempo que se mejora la estabilidad térmica con respecto a la de  $\text{LiPF}_6$ .

Se han descrito diversos procedimientos para la preparación de imiduros o metiluros que comprenden por lo menos un grupo  $\text{FSO}_2$  o  $\text{F}_2\text{PO}$ . Por ejemplo, la bis(fluorosulfonil)imida ( $\text{FSO}_2)_2\text{NH}$  e pueden preparar haciendo reaccionar el ácido fluorosulfónico  $\text{FSO}_3\text{H}$  con urea  $\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$ . La imida se aísla a continuación mediante el tratamiento de la mezcla de reacción con  $\text{NaCl}$  en diclorometano, seguido por destilación del ácido puro. [Appel & Eisenhauer, *Chem. Ber.* 95, 246-8, 1962]. La toxicidad y el carácter corrosivo del  $\text{FSO}_3\text{H}$  constituyen, sin embargo, un gran inconveniente.

40 Otro procedimiento comprende hacer reaccionar  $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$  con  $\text{AsF}_3$ . El ácido  $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$  se aísla a continuación tratando la mezcla de la reacción con  $\text{NaCl}$  en diclorometano [Ruff y Lustig, *Inorg. Synth* 1968, 11, 138-43]. El inconveniente de este procedimiento radica, en particular, en el alto costo del  $\text{AsF}_3$ , en su toxicidad y en el riesgo de contaminar el compuesto obtenido.

45 En el caso de los derivados fosforilados, un proceso para la preparación de  $\text{LiN}(\text{POF}_2)_2$  comprende hacer reaccionar  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  con  $\text{POF}_3$ . La eliminación del  $\text{Me}_3\text{SiF}$  volátil permite obtener directamente al producto esperado [Fluck y Beuerle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412(1), 65-70, 1975]. La desventaja de este método radica en el coste del derivado de sililo y en la utilización de  $\text{POF}_3$  gaseoso y tóxico.

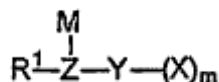
50 Se conoce la preparación de un compuesto de flúor a partir del compuesto halogenado correspondiente mediante una reacción de intercambio de halógeno con la colaboración de un haluro iónico, tal como por ejemplo  $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$ , o un fluoruro orgánico, tal como el fluoruro de tetra-n-butilamonio. La reacción es una sustitución nucleófila que tiene lugar preferentemente en un disolvente polar aprótico. La reacción de intercambio se ve favorecida por la presencia de un catalizador de transferencia de fase, seleccionado por ejemplo a partir de sales de amonio cuaternario, éteres corona, sales de piridinio y sales de fosfonio cuaternario. Dicho procedimiento se ha realizado con  $\text{KF}$  en particular para obtener monofluoroalcanos,  $\alpha$ -fluoroésteres, fluoroésteres, fluoruros de acilos, fluoruros de sulfonilos, respectivamente a partir de los monohaloalcanos,  $\alpha$ -haloésteres, haloésteres, haluros de acilo o haluros de sulfonilo correspondientes. [A. Basbour, *et al.*, en M. Stacy y coed., *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 3, Butterworks, Washington, D.C. 1963, p. 181-250].

60 Los presentes inventores han descubierto ahora que, sorprendentemente, el proceso de intercambio halógeno - flúor se podría utilizar para la fluoración de diversos compuestos que comprenden por lo menos un grupo halosulfonilo o dihalofosforilo unido a un átomo que comprende por lo menos un sustituyente muy aceptor de electrones y, opcionalmente, un hidrógeno ácido.

65

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la fluoración de un compuesto que comprende por lo menos un grupo halosulfonilo o dihalofosforilo en el que el halógeno es distinto de un átomo de flúor y por lo menos un grupo muy aceptor de electrones, en particular con el objetivo de preparar los compuestos correspondientes que comprenden por lo menos un grupo fluorosulfonilo o difluorofosforilo.

El procedimiento de fluoración según la presente invención consiste en hacer reaccionar, opcionalmente en un disolvente, un agente fluorante con un compuesto (I) que comprende un sustituyente halosulfonilo en el que el halógeno es distinto de flúor. Se caracteriza porque el agente fluorante es un fluoruro iónico de un catión monovalente y porque el compuesto (I) corresponde a la fórmula siguiente:



en la que:

- M representa H, un metal alcalino, un grupo fosfonio cuaternario o un grupo amonio cuaternario;
- Z representa CR<sup>2</sup>, N o P;
- Y representa SO<sub>2</sub> y m es 1, o Y es PO y m es 2;
- R<sup>1</sup> representa un grupo aceptor de electrones que presenta un parámetro σ<sub>P</sub> de Hammett superior a 0,4;
- R<sup>2</sup> representa un grupo carbonado y/o aceptor de electrones;
- X representa un halógeno distinto del flúor.

El procedimiento resulta particularmente preferido para los compuestos en los que Z es N.

El procedimiento se realiza ventajosamente a presión atmosférica, a una temperatura inferior a 180 °C. Preferentemente, la temperatura es inferior a 100 °C, más particularmente inferior a 80 °C. La aplicación a una temperatura inferior a la temperatura ambiente tiene como resultado una velocidad de reacción demasiado lenta. El calentamiento de la mezcla de la reacción se puede realizar por medios convencionales. Se puede calentar asimismo utilizando microondas. La agitación del medio de la reacción o la aplicación de ultrasonidos resulta útil para renovar la superficie activa de los reactivos cuando se encuentran en suspensión.

El fluoruro iónico monovalente puede ser un fluoruro alcalino o un fluoruro de un catión onio estable. De entre los metales alcalinos, es ventajoso utilizar KF o CsF. De entre los cationes onio, se prefieren los cationes tetraalquilamonio, tetraalquilsosfonio o dialquilsulfonio. Se prefieren los cationes onio en los que los radicales alquilo (que pueden ser iguales o distintos en un catión onio) presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 12, más particularmente entre 1 y 4. Los fluoruros de onio mencionados anteriormente son interesantes debido a su elevada solubilidad en disolventes orgánicos. Se pueden utilizar, por lo tanto, solos o junto con un fluoruro iónico menos soluble por lo que desempeña entonces el papel de catalizador de transferencia de carga. Cuando el catión M del compuesto (I) es un metal alcalino o un onio tal como se ha definido anteriormente para el fluoruro, resulta ventajoso utilizar un fluoruro de dicho catión M. La utilización de LiF o NaF, aunque proporcionan unas reacciones relativamente lentas, es útil cuando el producto fluorado obtenido a partir del compuesto (I) está destinado a utilizarse como electrolito. Se prefiere utilizar un fluoruro iónico que presente una superficie activa elevada.

La cantidad de fluoruro iónico utilizado con respecto a la cantidad de compuesto (I) es preferentemente superior a la estequiometría. La relación del número de moles de fluoruro con respecto al número de átomos de halógeno a intercambiar del compuesto (I) está comprendida ventajosamente entre 1,1 y 2. Cuando el compuesto (I) es una imida [M es H en la fórmula (I)], dicha relación es preferentemente superior a 2, más preferentemente superior a 3.

El procedimiento de la presente invención resulta particularmente apto para la fluoración de compuestos (I) en los que M es H o un metal alcalino, seleccionado por ejemplo de entre Na, K, Li o Cs. Cuando M es un amonio cuaternario o un fosfonio cuaternario, responde a las fórmulas N(R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>) y P(R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>), respectivamente, en las que los diversos sustituyentes R<sup>i</sup> se seleccionan independientemente entre sí de entre los radicales alquilo, preferentemente que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 a 12, más particularmente entre 1 y 4.

R<sup>1</sup> es un grupo aceptor de electrones que presenta un parámetro σ<sub>P</sub> de Hammett superior a 0,4. Se prefieren particularmente los radicales que presentan un σ<sub>P</sub> superior a 0,5, más preferentemente superior a 0,7. Preferentemente, el radical R<sup>1</sup> no presenta carga positiva en menos de 6 eslabones de Z. Los ejemplos de radicales R<sup>1</sup> comprenden:

- los radicales X'SO<sub>2</sub><sup>-</sup> y (X')<sub>2</sub>PO<sup>-</sup> en los que el grupo X' representa o los dos grupos X' representan independientemente entre sí:
- un halógeno,

· un radical  $R^7CF_2^-$  en el que  $R^7$  es un halógeno distinto de F o un radical carbonado que presenta preferentemente como máximo 15 átomos de carbono;

· un radical perhalogenado  $R_F$ , que presenta preferentemente un número de átomos de carbono inferior o igual a 15, con la fórmula  $R^B(CX^n)_p^-$  en la que:

5 \* cada uno de los  $X^n$  representa independientemente entre sí F, Cl o un radical perfluoroalquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5 (preferentemente 2 átomos de carbono), por lo menos uno de los  $X^n$  es F, encontrándose preferentemente en el carbono enlazado al azufre, siendo p 1 o 2;

10 \*  $R^B$  es un átomo o un radical aceptor de electrones que presenta un  $\sigma_p$  superior a 0 (preferentemente superior a 0,1, más particularmente superior a 0,2), en el que las funciones posibles son inertes en las condiciones de la reacción, por ejemplo un F o perfluoroalquilo que presenta como máximo 8 átomos de carbono;

15 \* diversos radicales que presentan un  $\sigma_p$  superior a 0,4, mencionados en particular en *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, Gerry March, p. 244, tales como por ejemplo  $COOR'$ ,  $COR'$ ,  $SO_2R'$ ,  $PO(R')_2$  o  $PO(OR')_2$  en los que  $R'$  es preferentemente un radical alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 15 o un radical arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 20.

En una forma de realización preferida,  $R^1-$  representa un radical  $X'SO_2-$  o  $(X')_2PO-$  tal como se ha definido anteriormente

20 El sustituyente  $R^2$  representa un radical carbonado y/o aceptor de electrones; Cuando  $R^2$  es un radical electrófilo, se selecciona ventajosamente de entre el radical nitrilo y los radicales definidos anteriormente para  $R^1$ . Cuando  $R^2$  es un grupo carbonado, se selecciona preferentemente de entre los radicales que presentan un número de átomos de carbono comprendidos entre 1 y 20.

25 Cuando el compuesto (I) es líquido a la temperatura de la reacción y el fluoruro iónico es soluble en dicho compuesto líquido, no es necesario añadir un disolvente al medio de la reacción.

Cuando los dos reactivos se encuentran en forma sólida, la reacción se realiza en un disolvente líquido. El disolvente es aprótico cuando M es distinto de H.

30 Cuando se pretende la solvatación del catión del reactivo fluoruro monovalente, se utiliza preferentemente un disolvente que presenta un número dador comprendido entre 10 y 30, preferentemente entre 20 y 30. El índice dador de un disolvente representa el valor  $-\Delta H$ , siendo  $\Delta H$  la entalpía (en kcal/mol) de la interacción entre el disolvente y el pentacloruro de antimonio en una disolución diluida de diclorometano [Véase Christian Reinhardt, *Solvent and solvent effects in Organic Chemistry* WCH, p. 19, 1988].

35 Los disolventes que proporcionan buenos resultados pueden ser en particular amidas, comprendiendo las amidas con un carácter particular, tales como las ureas tetrasustituidas y las lactamas monosustituidas. Las amidas son, preferentemente, sustituidas (disusituidas por las amidas ordinarias). Se pueden mencionar, por ejemplo, los derivados de la pirrolidona tales como la N-metilpirrolidona, la N,N-dimetilformamida, o la N,N-dimetilacetamida. Otra categoría particularmente interesante de disolventes está constituida por los éteres, simétricos o asimétricos, abiertos o no, comprendiendo los distintos derivados de éteres de glicol tales como los glimes, por ejemplo el diglime. De este modo, los disolventes más adecuados, en función de su coste y de sus propiedades se seleccionan ventajosamente de entre los éteres (comprendiendo los éteres cíclicos tales como el THF o los éteres polifuncionales tales como los glimes), o de entre las amidas que no presentan hidrógeno ácido, tal como la DMF o las N,N'-dialquilalquilenureas entre las que se pueden mencionar la DMEU (N,N'-dimetiletilenurea) o la DMPU (N,N'-dimetilpropilenurea). Se pueden mencionar asimismo la N-metilpirrolidona y las ureas cíclicas peralquiladas en nitrógenos (por ejemplo, la DMEU o la DMPU).

50 El disolvente puede ser asimismo nitrometano.

Puede resultar interesante añadir al medio de la reacción un catalizador de transferencia de fase para mejorar el rendimiento de la reacción. Dicha adición resulta particularmente útil cuando la reacción se realiza en un disolvente no polar o poco polar. Como ejemplo de catalizador de transferencia de fase, se pueden citar las sales de amonio cuaternario, los éteres corona, las sales de piridinio, las sales de fosfonio cuaternario. La adición de un catalizador de transferencia de fase pretende subsanar una solubilidad relativamente baja del fluoruro iónico alcalino utilizado. Un fluoruro iónico muy soluble que se puede utilizar como reactivo fluorante en el procedimiento de la presente invención, se puede utilizar como catalizador de transferencia de fase cuando se asocia un fluoruro de reactivo con una solubilidad baja. Se pueden mencionar, a título de ejemplo, los fluoruros de onio y fluoruro de cesio.

60 Los compuestos (I) se pueden preparar mediante procedimientos de la técnica anterior. Un imiduro se puede preparar mediante la acción sobre la imida correspondiente de una sal cuya forma ácida sea volátil en las condiciones de la reacción. Por ejemplo, la acción de un hidruro alcalino en un medio prótico permite obtener un imiduro anhidro. Resulta asimismo posible hacer reaccionar un compuesto de alcohólo metálico, por ejemplo el butil-litio, en una imida, para obtener la imida correspondiente y un alcano que sea volátil si se trata un alcano inferior. Es posible asimismo obtener un imiduro a partir de la imida correspondiente mediante el intercambio con un carboxilato de un peso molecular suficientemente bajo para que el ácido carboxílico correspondiente sea volátil.

La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, que no son limitativos en modo alguno.

#### Ejemplo 1

5 Se introdujeron en un reactor 3,556 g (137,1 mM) de LiF en 5 ml de nitrometano. A continuación se agitó durante 18 h en presencia de perlas de vidrio. Tras ello se añadió gota a gota con agitación una disolución de 4,907 g (0,22926 mM) de bis(clorosulfonyl)imida en 5 ml de nitrometano, que corresponde a una relación molar de LiF/imida de aproximadamente 6. Se dejó continuar la reacción durante la noche. Se decantó un residuo sólido y la disolución sobrenadante se recuperó para el análisis por RMN de flúor.

10 El análisis demostró la presencia de singuletes de flúor con distintos desplazamientos químicos y con distintas alturas de los picos:

Desplazamiento químico	altura del pico	especie
56,6	1	FSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
50,8	78,4	(SO <sub>2</sub> F) (SO <sub>2</sub> Cl) NH
54,5	12,7	SO <sub>2</sub> F
35,3	53,3	FSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

15 La reacción se continuó durante dos semanas, se obtuvieron distintas alturas máximas, siendo el principal componente el bis(flurosulfonyl)imiduro de litio pretendido.

#### Ejemplo 2

20 Se disolvieron 4,111 g (19,205 mM) de bis(clorosulfonyl)imida en 5 ml de nitrometano. Con agitación continua, se añadieron 6,549 g (155,97 mM) de NaF finamente dividido, a 0 °C. La relación molar NaF/imida era de aproximadamente 8. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se agitó en presencia de 3 perlas de vidrio durante 60 h. Tras la decantación, el análisis de la RMN de flúor de la disolución clara sobrenadante demostró la presencia del producto pretendido

#### Ejemplo 3

30 Se dispusieron 4,361 g (75,06 mM) de KF en suspensión en 5 ml de nitrometano, a continuación se introdujo, con agitación continua, una disolución de 3,176 g (14,84 mM) de bis(clorosulfonyl)imida en 3 ml de nitrometano. La relación molar KF/imida era de aproximadamente 5.

35 Se calentó la mezcla de la reacción y se agitó el reactor con perlas de vidrio durante 14 h. A continuación se añadieron 3,49 g (60,034 mM) de KF reciente y se agitó de nuevo durante 18 h. La disolución adquirió un color naranja intenso. Tras la decantación de las partículas sólidas, se realizó el análisis de RMN flúor que demostró que el producto principal presentaba un desplazamiento químico (singulete) de 51,6 ppm que corresponde a la transformación del 99% del producto inicial. El producto principal obtenido es el bis(flurosulfonyl)imiduro de potasio.

40 Se ha realizado el procedimiento de este ejemplo en tres ensayos adicionales, utilizando en lugar de bis(clorosulfonyl)imida,  $\Phi$ SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>Cl, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>Cl y (ΦSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHSO<sub>2</sub>Cl, respectivamente, y se observó la formación predominante de los siguientes compuestos:  $\Phi$ SO<sub>2</sub>NKSO<sub>2</sub>F (a partir de  $\Phi$ SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>Cl), CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NKSO<sub>2</sub>F (a partir de CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>Cl) y (ΦSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CKSO<sub>2</sub>F a partir de (ΦSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHSO<sub>2</sub>Cl.

#### Ejemplo 4

45 Se dispersaron 4,421 g (29,104 mM) de CsF en 2 ml de nitrometano, agitando con perlas de vidrio. Mientras se agitaba, se añadió gota a gota con agitación una disolución de 2,243 g (10,480 mM) de bis(clorosulfonyl)imida en 5 ml de nitrometano. La relación molar CsF/imida era de aproximadamente 3. Tras un período de reacción de 72 horas seguido de agitación durante 6 horas, el análisis de flúor RMN del sobrenadante demostró las siguientes líneas:

50

Desplazamiento químico	altura del pico	especie
56,5	15,5	FSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
52,1	48,3	(SO <sub>2</sub> F) (SO <sub>2</sub> Cl) N <sup>-</sup>
51,9	225	[N(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>

Por lo tanto, parece que el 80% de la imida inicial se convirtió en una bis(flurosulfonyl)imida.

55

**Ejemplo 5**

5 Mediante un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 3, se hizo reaccionar la bis(diclorofosforil)imida con KF. Se verificó la transformación del material inicial con un rendimiento del 90% y la formación predominante de bis(difluorofosforil)imida de potasio.

La bis(difluorofosforil)imida se pueden preparar siguiendo el procedimiento descrito por Riesel et al., [Riesel, Pfuetzner & Herrmann, *Z. Chem.* 23(9), 344-5, 1983].

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 La presente lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque la recopilación de las referencias se ha realizado muy cuidadosamente, no se pueden descartar errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad en este sentido.

**Documentos de patente citados en la descripción**

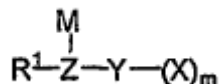
- 10 • WO 9526056 A [0003]

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

- APPEL ; EISENHAUER. *Chem. Ber.*, 1962, vol. 95, 246-8 [0004]
- RUFF ; LUSTIG. *Inorg. Synth*, 1968, vol. 11, 138-43 [0005]
- FLUCK ; BEUERLE. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, vol. 412 (1), 65-70 [0006]
- A. BASBOUR et al. *Advances in Fluorine Chemistry*. Butterworths, 1963, vol. 3, 181-250 [0007]
- GERRY MARCH. *Advanced Organic Chemistry*. 244 [0016]
- CHRISTIAN REINHARDT. *Solvent and solvent effects in Organic Chemistry*. WCH, 1988, 19 [0021]
- RIESEL, PFUETZNER ; HERRMANN, *Z. Chem.*, 1983, vol. 23 (9), 344-5 [0037]

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fluoración de un compuesto (I) que comprende por lo menos un grupo halosulfonilo o dihalosforilo en el que el halógeno es distinto de un átomo de flúor y por lo menos un grupo muy aceptor de electrones, que comprende hacer reaccionar, opcionalmente en un disolvente, un agente fluorante con dicho compuesto, **caracterizado porque** el agente fluorante es un fluoruro iónico de un catión monovalente y **porque** el compuesto (I) corresponde a la fórmula siguiente:



- en la que:
- M representa H, un metal alcalino, un grupo fosfonio cuaternario o un grupo amonio cuaternario;
  - Z representa CR<sup>2</sup>, N o P;
  - Y representa SO<sub>2</sub> y m es 1, o Y es PO y m es 2;
  - R<sup>1</sup> representa un grupo aceptor de electrones que presenta un parámetro σ<sub>p</sub> de Hammett superior a 0,4;
  - R<sup>2</sup> representa un grupo carbonado y/o aceptor de electrones;
  - X representa un halógeno distinto del flúor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza a presión atmosférica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza a una temperatura inferior a 180 °C.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el fluoruro iónico monovalente es KF o CsF.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el fluoruro iónico monovalente es un fluoruro de tetraalquilamonio, de tetraalquilsulfonio o de dialquilsulfonio.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** los grupos alquilo del catión de fluoruro monovalente presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 12.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación del número de moles de fluoruro con respecto al número de átomos de halógeno a intercambiar del compuesto (I) es superior a 1.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación del número de moles de fluoruro con respecto al número de átomos de halógeno a intercambiar del compuesto (I) se encuentra comprendida entre 1,1 y 2.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación del número de moles de fluoruro con respecto al número de átomos de halógeno a intercambiar del compuesto (I) es superior a 2 cuando M es H.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** M representa H, un metal alcalino, un amonio cuaternario N(R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>) o un fosfonio cuaternario P(R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>), seleccionándose los distintos sustituyentes R<sup>i</sup> independientemente entre sí de entre los radicales alquilo que presentan preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 a 12.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catión M es idéntico al catión de fluoruro monovalente.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sup>1</sup> es un grupo aceptor de electrones que presenta un parámetro σ<sub>p</sub> de Hammett superior a 0,7.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> son un radical X'SO<sub>2</sub>- o (X')<sub>2</sub>PO- en el que X' representa:
- un halógeno,
  - un radical R<sup>7</sup>CF<sub>2</sub>- en el que R<sup>7</sup> es un halógeno distinto de F o un radical carbonado;
  - un radical perhalogenado R<sub>F</sub>, que corresponde a la fórmula R<sup>8</sup> (CX''<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- en la que:
    - \* cada uno de los X'' representa independientemente entre sí F, Cl o un radical perfluoroalquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5, siendo F por lo menos uno de los X'', siendo p 1 o 2;
    - \* R<sup>8</sup> es un átomo o un radical aceptor de electrones que presenta un σ<sub>p</sub> superior a 0, cuyas funciones eventuales son inertes en las condiciones de la reacción.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** R<sup>7</sup> es un radical carbonado que presenta por lo menos 15 átomos de carbono.



15. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** por lo menos uno de los X<sup>n</sup> representa un radical perfluoroalquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5.
- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** por lo menos uno de los X<sup>n</sup> representa un átomo de F transportado por el carbono enlazado con el azufre.
17. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** R<sup>8</sup> es un radical perfluoroalquilo que presenta por lo menos 8 átomos de carbono.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sup>1</sup> representa un radical COOR', COR', SO<sub>2</sub>R', PO(R')<sub>2</sub> o PR(OR')<sub>2</sub> en el que R<sup>n</sup> es un radical alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 15 o un radical arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 20.
- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sup>2</sup> es un radical nitrilo o un radical carbonado que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza en un disolvente aprótico.
- 20 21. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente es nitrometano
22. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza en un disolvente seleccionado de entre las amidas sustituidas o sin sustituir y los éteres simétricos o no, cíclicos o no.
- 25 23. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el medio de la reacción comprende un catalizador de transferencia de fase.

