

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 536**

51 Int. Cl.:

C07C 313/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010 E 10718143 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2429990**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ésteres de ácidos fluoroalcanosulfínicos**

30 Prioridad:

04.05.2009 FR 0902136

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.05.2013

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie-Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

BUISINE, OLIVIER

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 404 536 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 de preparación de ésteres de ácidos fluoroalcanosulfónicos

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de ésteres de ácidos fluoroalcanosulfónicos.

La invención se dirige más particularmente a la preparación de ésteres de ácido trifluorometanosulfónico denominado habitualmente "ácido triflínico".

10 Los ésteres alquílicos o aromáticos de ácido triflínico, denominados frecuentemente mediante el término "triflinato", son productos descritos en la bibliografía.

Se han propuesto diferentes procedimientos para la síntesis de dichos ésteres.

15 Uno consiste en hacer reaccionar un alcohol con una forma activada del ácido triflínico (cloruro o fluoruro).

Así, Sauer Dennis T. et Shreeve Jeanne M. [*Inorganic Chemistry* (1971), 10(2), 358 - 362] han descrito la adición de metanol a fluoruro de trifluorometanosulfinilo.

20 Igualmente, la adición de etanol a cloruro de triflinilo se describe en medio básico por Hendrickson James B. et Skipper Paul L. [*Tetrahedron* (1976), 32 (14), 1627 - 35].

En estos dos ejemplos, el resto trifluorometanosulfinilo desempeña una función electrófila y puede ser generado *in situ*.

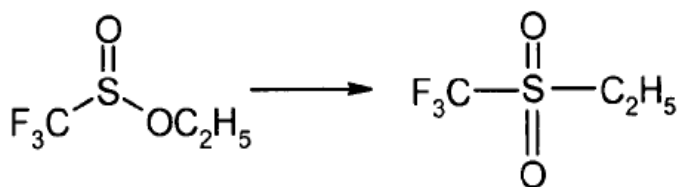
25 Billard T., Greiner A. et Langlois B. [*Tetrahedron* (1999), 55, 7243-50] describieron la activación de triflinato de sodio mediante oxiclorigenato de fósforo en acetato de etilo. La adición de fenol conduce al éster fenílico de ácido triflínico $F_3C-SO-OPh$ con un rendimiento de 73%.

30 Otra vía de acceso está basada en el principio del ataque nucleofílico de un ion triflinato sobre un agente de alquilación.

La reacción de triflinato de potasio y cloruro de etilo [Hendrickson James B., Giga Aziz, Wareing James, *J. Amer. Chem. Soc.* (1974), 96, 2275] no conduce al triflinato de etilo $F_3C-SO-OC_2H_5$ sino principalmente al producto de S-

35 alquilación, es decir, a una sulfona de fórmula $F_3C-SOO-C_2H_5$.
Para acceder a un triflinato de alquilo, se ha propuesto [Hendrickson, James et al, loc. cit.] hacer reaccionar triflinato de potasio con p-nitrobenzenosulfonato de isopropilo. Además de la utilización de un reactivo poco habitual, el rendimiento obtenido en triflinato de isopropilo varía entre 23 y 66%.

40 La dificultad de obtener un triflinato de alquilo consiste también en que los triflinatos de alquilo tienen la capacidad de ser isomerizados en sulfona [Hendrickson, James et al, loc. cit.] como se ilustra mediante la reacción siguiente:

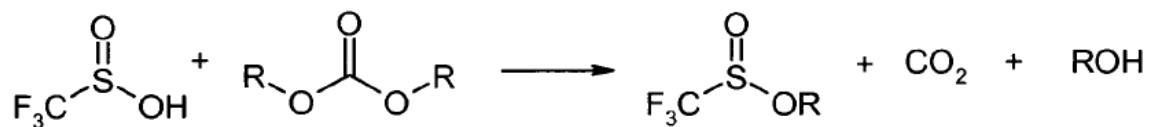


45 El solicitante se propone suministrar un procedimiento que permita obtener ésteres de ácido triflínico evitando los inconvenientes anteriormente citados.

50 Se ha encontrado ahora, y constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento de preparación de un éster de ácido fluoroalcanosulfónico, caracterizado porque comprende la reacción de un ácido fluoroalcanosulfónico con un carbonato orgánico, que conduce a la formación de un éster de ácido fluoroalcanosulfónico y dióxido de carbono, que se elimina en el transcurso de la reacción.

55 Según un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, se realiza la preparación de un éster de ácido triflínico mediante reacción de ácido triflínico y un carbonato de dialquilo.

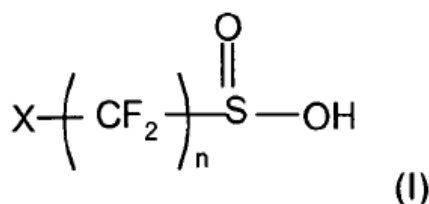
Se proporciona a continuación el esquema de reacciones del procedimiento de la invención para facilitar la comprensión de la invención sin no obstante asociar el alcance de la invención, en el cual: (R representa un grupo alquilo)



5 De acuerdo con el procedimiento de la invención, se efectúa una reacción de trans-esterificación que conduce a la obtención de un triflinato de alquilo, dióxido de carbono y un alcohol procedente del carbonato orgánico.

Según una variante preferida del procedimiento de la invención, la eliminación del dióxido de carbono a medida que se forma, favorece la obtención del éster de ácido fluoroalcanosulfínico.

10 El procedimiento de la invención se aplica más particularmente a los ácidos fluoroalcanosulfínicos que responden a la fórmula siguiente:



15 en dicha fórmula:

- X representa un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor,

- n representa un número entre 1 y 8.

20 La invención trata más particularmente de ácidos perfluoroalcanosulfínicos que responden a la fórmula (I), en la que X es un átomo de flúor.

En la fórmula (I), x varía entre 1 y 8 pero preferentemente es igual a 1.

25 Como ejemplos preferidos de ácidos fluoroalcanosulfínicos, se pueden citar:

- ácido difluorometanosulfínico,

30 - ácido trifluorometanosulfínico,

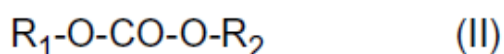
- ácido perfluorobutanosulfínico,

- ácido perfluorooctanosulfínico.

35 La invención es adecuada para la preparación de ésteres de ácido trifluorometanosulfínico o ácido triflínico.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se hace reaccionar ácido fluoroalcanosulfínico con un carbonato orgánico.

40 Los carbonatos orgánicos que intervienen en el procedimiento de la invención responden más particularmente a la fórmula general siguiente:



45 en dicha fórmula:

- R₁ representa:

50 · un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene 1 a 6 átomos de carbono,

· un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono,

ES 2 404 536 T3

- un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono sustituido con al menos uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,
 - un grupo fenilo,
- 5
- un grupo fenilo sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,
- 10
- R₂ representa:
 - un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene 1 a 6 átomos de carbono,
 - un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono,
- 15
- un grupo cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o uno o dos átomos de halógenos,
 - un grupo fenilo,
- 20
- un grupo fenilo sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógeno,
 - R₁ y R₂ pueden formar conjuntamente un grupo alquileo que tiene 2 a 6 átomos de carbono.
- 25
- Aunque R₁ puede ser diferente de R₂, es deseable, por motivos de simplificación, que R₁ sea igual a R₂
- Como ejemplos de grupos R₁ y R₂ se pueden citar grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo o isopropilo: el grupo ciclohexilo; el grupo fenilo; un grupo fenilo sustituido en orto y orto' con un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo o con un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 30
- El la fórmula (II), R₁ y R₂ pueden formar un grupo alquileo, preferentemente un grupo etileno o propileno.
- Como ejemplos de carbonatos orgánicos se pueden citar: carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de fenilo y de terc-butilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno.
- 35
- En la lista anteriormente citada, se esogen preferentemente carbonato de dimetilo o de dietilo.
- La cantidad de carbonato orgánico utilizado, expresada con respecto al ácido fluoroalcanosulfínico, es generalmente al menos igual a la cantidad estequiométrica.
- 40
- Por tanto, la relación entre el número de moles de carbonato orgánico y el número de moles de ácido fluoroalcanosulfínico varía ventajosamente entre 1 y 2 y se sitúa preferentemente entre 1 y 1,2.
- 45
- La presencia de agua en el medio de reacción influye sobre el rendimiento de reacción. Por tanto, es preferible que el procedimiento de la invención se realice en condiciones anhidras. Es preciso controlar que los reactivos sean anhidros. Puede ser tolerada una cantidad de agua hasta aproximadamente 1% en peso en el medio.
- 50
- La temperatura de la reacción se escoge de manera que sea suficiente para permitir la realización de la reacción de trans-esterificación y evitar la reacción de isomerización competitiva.
- La temperatura de la reacción se escoge preferentemente entre 0 y 100°C y, preferentemente, entre 60 y 95°C.
- 55
- La reacción se realiza ventajosamente bajo presión atmosférica.
- Pueden ser utilizadas también presiones ligeramente inferiores o superiores.
- Se realiza la reacción preferentemente bajo atmósfera de un gas inerte que puede ser nitrógeno o un gas noble, preferentemente argón: el nitrógeno es preferido particularmente debido a su coste reducido.
- 60
- Desde un punto de vista práctico, el procedimiento según la invención es sencillo de llevar a cabo.
- Los diferentes reactivos pueden ser introducidos en cualquier orden.
- 65
- De manera preferida, se prefiere introducir progresivamente el ácido por fracciones o continuamente sobre el carbonato orgánico.

Se lleva el medio de reacción a la temperatura deseada, manteniendo el medio de reacción bajo agitación.

5 En el transcurso de la reacción, hay una formación de dióxido de carbono que es eliminado en el transcurso de la reacción.

Según un modo de realización preferida de la invención, el dióxido de carbono es eliminado a medida que se forma.

10 El dióxido de carbono liberado puede ser eventualmente atrapado mediante una solución básica, por ejemplo, mediante su introducción en una columna de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

La duración de la reacción varía entre 2 y 20 horas, preferentemente entre 5 y 10 horas.

15 Al final de la reacción, se obtiene el éster de ácido fluoroalcanosulfínico y el alcohol, que corresponde al carbonato orgánico de partida.

20 El éster de ácido fluoroalcanosulfínico es recuperado a partir de este medio según técnicas clásicas de separación, particularmente mediante destilación, preferentemente bajo una presión reducida que varía, por ejemplo, entre 5 y 200 mbar o bien mediante cristalización.

El procedimiento de la invención se realiza ventajosamente en un aparato capaz de resistir la corrosión del medio de reacción.

25 Con este fin, se escogen materiales para la parte en contacto con el medio que reacción que resistan a la corrosión, como aleaciones basadas en molibdeno, cromo, cobalto, hierro, cobre, manganeso, titanio, circonio, aluminio, carbono y wolframio comercializados bajo las marcas HASTELLOY® o aleaciones de níquel, cromo, hierro, manganeso con aditivos de cobre y/o molibdeno comercializados bajo la denominación INCONEL® y, más particularmente, las aleaciones HASTELLOY C 276 o INCONEL 600, 625 o 718.

30 Se pueden escoger igualmente aceros inoxidable, como aceros austeníticos [Robert H. Perry et al, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Edition (1984), páginas 23-44] y, más particularmente, los aceros inoxidable 304, 304 L, 316 ó 316 L. Se utiliza un acero que tenga un contenido de níquel como máximo de 22% en peso y, preferentemente, comprendido entre 6 y 20% y más preferentemente comprendido entre 8 y 14%.

35 Los aceros 304 y 304 L tienen un contenido de níquel que varía entre 8 y 12% y los aceros 316 y 316 L tienen un contenido de níquel que varía entre 10 y 14%. Se usan más particularmente los aceros 316 L.

40 Se pueden usar también aceros vitrificados con adición eventual de inhibidores de corrosión como, por ejemplo, sílice o ácido bórico.

El conjunto de las diferentes etapas del procedimiento de la invención se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua.

45 El procedimiento de la invención es particularmente interesante ya que presenta numerosas ventajas.

Se trata de un procedimiento sencillo y económico que no conduce a la formación de sulfona.

50 Se proporcionan a continuación ejemplos de realización de la invención. Estos ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y sin carácter limitativo.

En los ejemplos, se define el grado de conversión y el rendimiento obtenido.

55 El grado de conversión (GC) corresponde a la relación entre el número de sustrato (ácido trifluorometanosulfínico) transformado y el número de moles de sustrato (ácido trifluorometanosulfínico) empleados.

El rendimiento (RR) corresponde a la relación entre el número de moles de producto formados (éster de ácido trifluorometanosulfínico) y el número de moles de sustrato (ácido trifluorometanosulfínico) empleados.

60 Ejemplo

En un reactor de vidrio de 20 ml se introducen 13,4 g de ácido trifluorometanosulfínico (0,1 mol).

Se añaden 5,9 g de carbonato de dietilo (0,05 moles) y se lleva la mezcla a 90°C durante 10 horas.

65 Al final de la reacción el conjunto se lleva a temperatura ambiente (20°C).

ES 2 404 536 T3

El análisis ^{19}F RMN del medio de reacción en bruto indica un grado de transformación de 49% en triflinato de etilo.

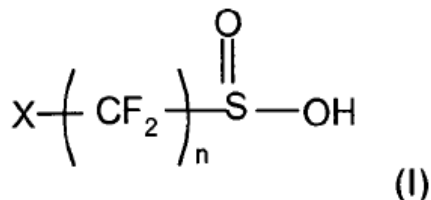
El reactor es rematado con una columna Vigreux y el conjunto se lleva a una temperatura de 58°C bajo una presión de 175 mbares.

5 Se recoge una fracción de destilación (9 g) a 38°C que es una fracción de líquido incoloro que contiene 89% en peso de trifluorometanosulfinato de etilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un éster de un ácido fluoroalcanosulfínico, caracterizado porque comprende la reacción de un ácido fluoroalcanosulfínico con un carbonato orgánico, que conduce a la formación de un éster de ácido fluoroalcanosulfínico y dióxido de carbono que es eliminado en el transcurso de la reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fluoroalcanosulfínico responde a la fórmula siguiente:



en dicha fórmula:

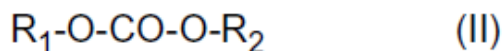
- X representa un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor,

- n representa un número entre 1 y 8.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido fluoroalcanosulfínico es ácido difluorometanosulfínico, un ácido perfluoroalcanosulfínico, preferentemente ácido trifluorometanosulfínico, ácido perfluorobutanosulfínico o ácido perfluorooctanosulfínico.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido fluoroalcanosulfínico es ácido trifluorometanosulfínico.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carbonato orgánico responde a la fórmula general siguiente:



en dicha fórmula:

- R₁ representa:

· un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene 1 a 6 átomos de carbono,

· un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono,

· un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,

· un grupo fenilo,

· un grupo fenilo sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,

- R₂ representa:

· un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene 1 a 6 átomos de carbono,

· un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 6 átomos de carbono,

· un grupo cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,

· un grupo fenilo,

· un grupo fenilo sustituido con uno a tres grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono y/o con uno o dos átomos de halógenos,

- R₁ y R₂ pueden formar conjuntamente un grupo alquileo que tiene 2 a 6 átomos de carbono.

- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el carbonato orgánico responde a la fórmula (II), en la que los grupos R₁ y R₂ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo o isopropilo; un grupo ciclohexilo; un grupo fenilo; un grupo fenilo sustituido en orto y orto' con un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo o con un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o los grupos R₁ y R₂ forman un grupo alquileo, preferentemente un grupo etileno o propileno.
- 10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el carbonato orgánico es carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de fenilo y de terc-butilo, carbonato de etileno o carbonato de propileno.
- 15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el carbonato orgánico es carbonato de dimetilo o de dietilo.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cantidad de carbonato orgánico utilizada, expresada con respecto al ácido fluoroalcanosulfínico es tal que la relación entre el número de moles de carbonato orgánico y el número de moles de ácido fluoroalcanosulfínico varía entre 1 y 2 y se sitúa preferentemente entre 1 y 1,2.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción se realiza en condiciones anhidras.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la temperatura de la reacción se escoge entre 0 y 100°C, preferentemente entre 60 y 95°C.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción se realiza bajo presión atmosférica y bajo atmósfera de un gas inerte.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el dióxido de carbono es eliminado a medida que se forma
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el éster de ácido fluoroalcanosulfínico es recuperado a partir del medio obtenido que comprende el éster del ácido fluoroalcanosulfínico y el alcohol, mediante destilación o bien mediante cristalización.